

张发展,李正文,杜 健,等. 木质纤维素乙醇发酵废渣中木质素磺化反应的研究[J]. 江苏农业科学,2013,41(11):324-326.

# 木质纤维素乙醇发酵废渣中木质素磺化反应的研究

张发展<sup>1</sup>, 李正文<sup>2</sup>, 杜 健<sup>2</sup>, 蒋 露<sup>1</sup>, 张红漫<sup>1</sup>

(1. 南京工业大学理学院, 江苏南京 210009; 2. 南京工业大学生物与制药工程学院, 江苏南京 210009)

**摘要:**玉米秸秆生产纤维素乙醇过程中产生大量废渣,其中含有大量木质素。本研究以玉米秸秆乙醇发酵废渣为原料,用  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  对木质素进行磺化工艺处理,研究磺化时间、反应温度、pH 值、催化剂剂量等单因素对磺化度的影响,通过正交试验得出木质素磺化最佳条件为:磺化温度为 90 ℃,反应时间 5 h, pH 值 10.5, 加催化剂  $\text{FeCl}_3$  的量 0.055 g。

**关键词:**木质素;磺化度;木质素磺酸盐;助磨剂

**中图分类号:** S216.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2013)11-0324-02

农作物秸秆纤维主要由纤维素、半纤维素、木质素等有机组分组成。纤维素类物质生产乙醇是当前被公认为最好的生产乙醇路径之一<sup>[1]</sup>。然而在大部分纤维素乙醇生产工艺中,纤维素及半纤维素被转化利用,而木质素被废弃。当前我国每年农林废弃物共约 15 亿 t,具有 3.75 亿 t 的乙醇生产潜力,产生的木质素废渣数量十分巨大<sup>[2-4]</sup>。但迄今为止超过 95% 的纤维素乙醇生产所产生的木质素仍然主要作为工业废弃物,随废水直接排入江河或浓缩后烧掉,这不仅造成资源的很大浪费,同时又污染环境。因此如何开发纤维素乙醇生产过程中产生的木质素残渣的潜在价值具有重大的战略意义。木质素磺酸盐是木质素内部羟基被亚硫酸根取代后的产物。木质素磺酸盐的结构符合水泥助磨剂的要求且有了了一定的研究基础<sup>[5]</sup>。然而目前作为助磨剂的木质素磺酸盐主要来源于造纸工业蒸煮废液中<sup>[6]</sup>,以纤维素乙醇工艺中木质素作为来源进行水泥助磨剂的研究国内外还未有报道。本试验以纤维素乙醇废渣中木质素为原料进行磺化研究,以获得最佳磺化工艺条件<sup>[7]</sup>。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

发酵残渣由中粮(肇东)生化能源有限公司提供,从玉米秸秆蒸爆后酶解发酵制纤维素乙醇废渣中所得;三乙醇胺(TEA)、氢氧化钠、硫酸、盐酸、无水亚硫酸钠、三氯化铁等均作为市售分析纯;氯型 717 阴离子交换树脂和钠型 732 阳离子交换树脂,购自国药集团化学试剂有限公司。

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司);紫外/可见分光光度计(PerkinElmer 公司);pH 计(上海理达仪器厂);Centrifuge 5804R 离心机(德国 Eppendorf 公司);电子天平(精确到 0.1 mg)(德国赛多利斯);DDB-303A 型电导率仪(上海雷磁仪器厂)。

收稿日期:2013-04-18

基金项目:国家自然科学基金(编号:20936002)。

作者简介:张发展(1985—),男,江苏徐州人,硕士,主要从事木质素改性的相关研究工作。E-mail:18914792030@163.com。

通信作者:张红漫,博士,教授,主要从事纤维素乙醇的相关研究工作。E-mail:hmzhang@njut.edu.cn。

### 1.2 试验方法

**1.2.1 木质素磺化反应机理** 亚硫酸盐与木质素侧链上的烯醇式结构进行加成,在侧链上引入了磺酸基。利用传统直接磺化法反应所得产品磺化度不高,且反应磺化温度高,耗时较长。穆环珍等<sup>[8]</sup>在木质素磺化反应中引入一种金属离子盐  $\text{FeCl}_3$  作为接触催化剂,从而使得磺化反应在 90 ℃温和的反应温度下也能进行。反应机理如图 1 所示。

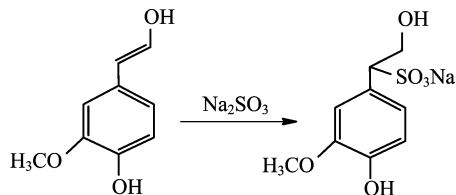


图1 木质素磺化反应机理

**1.2.2 木质素磺化工艺流程** 取 20 g 纤维素乙醇废渣(重量百分比计,木质素含量为 55%)混合于 20 mL 热水中,再加入 10% (质量分数,下同)氢氧化钠溶液使木质素溶解,过滤,在滤液中加入无水亚硫酸钠和 0.1 g 氯化铁,利用氢氧化钠或稀硫酸调节溶液 pH 值至 10.5,控制反应液体积小于 150 mL,转移至 250 mL 三口烧瓶中,在不断搅拌的条件下升温至 80~90 ℃,反应 4 h,得到木质素磺酸钠。

**1.2.3 磺化度的测定** 将反应得到的木质素磺酸钠溶液先通过阴离子交换树脂柱,除去低分子无机酸,然后再通过阳离子交换树脂柱,通过离子交换将其转变为木质素磺酸,用 NaOH 标准溶液滴定测定磺化度<sup>[9]</sup>。具体步骤如下:(1)离子交换树脂的前处理:把阴、阳离子交换树脂分别浸泡在 2 mol/L 的 NaOH 溶液和 2 mol/L 的 HCl 溶液中 12 h,然后用蒸馏水多次洗涤树脂,一直洗涤到 pH 值接近中性为止,然后分别装入不同的离子交换柱中,用蒸馏水洗提,直至流过树脂的蒸馏水呈中性。(2)离子交换:取所需测定的木质素磺酸盐溶液 20 mL 定容为 100 mL,先流经阴离子交换树脂,再流经阳离子交换树脂,以蒸馏水洗提,控制流速 1~2 滴/s,收集流经阴离子交换树脂的洗提液至洗提液呈无色中性。(3)电位滴定:用称重法定量测出上述洗提液的准确浓度( $C_1$ , g/L),取洗提液 50 mL ( $V_1$ ),用 0.05 mol/L NaOH ( $C_2$ ) 标准溶液滴定洗提液,用电导率仪测定滴定过程中溶液电导率的变化,至出现电位突跃时停止滴定,记下此时消耗的 NaOH 溶液的体积

$V_2$  (mL), 按下列公式计算磺酸基含量:

$$\text{磺酸基含量 (mmol/g)} = C_2 \times V_2 \times 103 / C_1 \times V_1。$$

式中:  $C_1$  为样品洗提液的浓度 (g/L);  $V_1$  为样品洗提液的体积 (mL);  $C_2$  为 NaOH 标准溶液的浓度 (mol/L);  $V_2$  为等当点处消耗 NaOH 溶液的体积 (mL)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应温度对磺化效果的影响

固定反应时间为 5 h, 加入催化剂的量为 0.1 g, pH 值约 10.0, 温度分别设定为 70、80、90、100、110 °C。考察反应温度对磺化效果的影响, 得到反应温度与磺化度的关系如图 2。

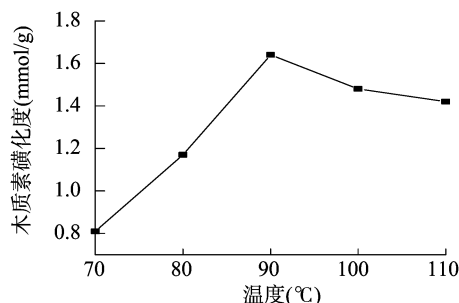


图2 温度对木质素磺化的影响

从反应动力学看, 温度越高越有利于反应的进行。但温度越高, 保持高温所消耗的能源越多, 且木质素在温度超过 100 °C 以后易发生热脆, 在更高温度下还会发生分解并炭化<sup>[10]</sup>。由于温度过高可能会引起木质素磺酸盐的降解, 因此从图 2 中可以看出最佳的反应温度为 90 °C。

### 2.2 pH 值对磺化效果的影响

固定反应时间为 5 h, 加入催化剂的量为 0.1 g, 温度为 90 °C, pH 值分别设定为 5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0、11.0, 得到 pH 值与磺化度的关系如图 3。pH 值对磺化反应的影响很大, pH 值过小不利于磺化反应的进行, 在一定范围内随着 pH 值的升高, 木质素磺化的程度提高, 这是由于析出的木质素颗粒直径逐渐减小, 也就是说反应物分子间接触面积增大, 有利于磺化反应的进行; 然而当 pH 值达到 10.0 之后, 反应体系的碱性增强从而阻碍了木质素进一步磺化, 使木质素磺化度呈下降趋势, 可以看出最佳 pH 值为 10.0 左右。

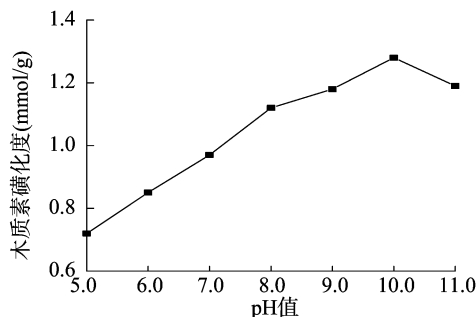


图3 pH值对木质素磺化的影响

### 2.3 催化剂加入量对磺化效果的影响

在反应时间为 5 h、温度为 90 °C、pH 值约为 10.0 的条件下, 考察加入催化剂的量对木质素磺化效果的影响。催化剂加入量分别为 0.025、0.05、0.075、0.1、0.125 g。反应结束后, 测定木质素磺酸钠的磺化度, 所得结果如图 4 所示。

催化剂的加入能改变木质素上的苯环及其侧链上电子云的分布, 从而有助于磺化反应的进行。催化剂对木质素磺化反应的影响分布如图 4 所示。从图 4 中可以看出最佳的催化剂用量为 0.05 g 左右。

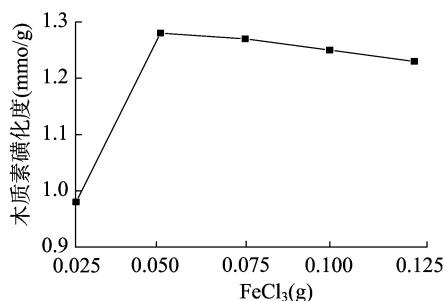


图4 催化剂用量对木质素磺化的影响

### 2.4 正交试验优化最佳工艺条件

根据上述单因素试验结果, 分别选定反应温度、pH 值、催化剂加入量为自变量, 各选定 3 个水平, 以木质素的磺化度作为考察指标, 采用  $L_9(3^3)$  正交表安排正交试验, 反应时间始终维持在 5 h。正交试验的因素及水平见表 1。

表 1 木质素磺化反应正交试验因素水平

水平	温度 (°C)	pH 值	无水 FeCl <sub>3</sub> (g)
1	90	9.5	0.045
2	95	10.0	0.050
3	100	10.5	0.055

正交试验结果见表 2。 $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$  为相应水平所得产率的总和,  $M_1$ 、 $M_2$ 、 $M_3$  分别为  $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$  的平均值,  $R$  为极差。极差  $R$  的大小是衡量试验中影响因素所起作用的大小。极差大的因素意味着它的 4 个级别对于衡量标准所造成的差别较大, 通常是重要因素, 而级差小的因素往往是次要因素。可以看出: (A)  $M_1 > M_3 > M_2$ , (B)  $M_3 > M_2 > M_1$ , (C)  $M_3 > M_1 > M_2$ 。反应温度、pH 值及无水 FeCl<sub>3</sub> 的加入量的极差  $R$  分别为 0.297、0.385、0.151, 其中 pH 值对试验的影响最大, 其次为反应温度和催化剂加入量。各因素的最佳水平组合为  $B_3A_1C_3$ , 即反

表 2 木质素磺化反应  $L_9(3^3)$  正交试验结果

试验序号	温度	pH 值	FeCl <sub>3</sub> 量	磺化度 (mmol/g)
1	1	1	1	1.398
2	1	2	2	1.308
3	1	3	3	1.816
4	2	1	2	0.978
5	2	2	3	1.234
6	2	3	1	1.403
7	3	1	3	1.065
8	3	2	1	1.218
9	3	3	2	1.378
$k_1$	1.517	1.147	1.340	
$k_2$	1.205	1.253	1.221	
$k_3$	1.220	1.532	1.372	
$R$	0.297	0.385	0.151	

陈丽,曾艳霞,沙鸥,等.雪莲果中多种微量元素含量的测定[J].江苏农业科学,2013,41(11):326-328.

# 雪莲果中多种微量元素含量的测定

陈丽<sup>1</sup>,曾艳霞<sup>1</sup>,沙鸥<sup>2</sup>,孙凡<sup>2</sup>

(1.江苏省海洋资源开发研究院,江苏连云港 222005; 2.淮海工学院化工学院,江苏连云港 222005)

**摘要:**采用浓硝酸微波消解雪莲果样品,全谱直读电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)同时测定试样中镉、铬、铜、铅、钡、铁、镍、锰、锌等微量元素含量。该法的相对标准偏差<20%(镍22.4%除外),加标回收率在85.0%~97.9%,方法简单、快速、准确、精密度好。结果表明,雪莲果中镉、铬、铜、铅重金属含量在GB 2762—2005《食品中污染物限量》标准范围内,同时钡、铁、镍、锰、锌含量分别为0.281、1.288、1.044、0.260、0.691mg/kg,表明雪莲果含有丰富的营养。

**关键词:**雪莲果;原子发射光谱;微量元素

**中图分类号:**TS201.2;R284.2

**文献标志码:**A

**文章编号:**1002-1302(2013)11-0326-03

雪莲果(*Smallanthus sonchifolius*)别称菊薯,原产于南美洲安第斯山脉。雪莲果首先被新西兰引入,后来传入日本、巴西、韩国等地<sup>[1-3]</sup>。近年来,我国已在云南、福建、海南、贵州、湖南、湖北、山东、河南、河北9个省引种栽培成功<sup>[4-5]</sup>。

雪莲果的食用部分为块根,外形像番薯,几乎不含淀粉,生食、炒食或煮食均可,口感脆嫩、味甜、爽口,结合了苹果与西瓜的风味,有“地下水果”之称。大量研究报道,雪莲果含有很高的果寡糖(又称为低聚果糖),占干物质的60%~70%。富含的果寡糖具有润肠通便,调理肠胃,降低血糖、血

脂、血压,有效抑制胆固醇和糖尿病,增强机体免疫和防癌等功效。所以,雪莲果很适合现代人食用,特别是心脑血管、消化道疾病患者,属于一种具有时代性的功能食品<sup>[6-11]</sup>。

采用全谱直读电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES法)测定了市售雪莲果中的多种微量元素含量,与其他测定方法相比,ICP-AES法具有准确、快速、检出限低、灵敏度高、线性范围宽、待测元素不受污染等特点。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

样品:购于连云港大润发超市。标准储备液:22种元素混标GBW(E)060671为国家标准溶液(NCS),标准储备液浓度为20mg/L。试剂:高氯酸(优级纯)、浓硝酸(优级纯),国药集团化学试剂有限公司;实验室自制超纯水(Millore-Q装置处理)。

收稿日期:2013-04-28

基金项目:江苏省环保课题(编号:2012010);江苏省连云港市科技计划(编号:CN1208);江苏省高校优势学科建设工程。

作者简介:陈丽(1970—),女,山东兖州人,副教授,研究方向为应用海洋生物学。E-mail:13961380000@163.com。

应温度90℃,pH值10.5,催化剂加入量为0.055g。pH值对磺化反应的影响主要体现在随着pH值的升高,析出木质素颗粒大小在逐渐减小。也就是说,反应物分子的比表面积在不断地增大,这有利于磺化反应的进行。由化学动力学可知,随着温度的升高化学反应速率在不断地加快,但温度越高,一方面高温所消耗的能源较多,另一方面,木质素在温度超过100℃时易发生热脆,在更高温度下还会发生分解并炭化,副反应增多,不利于产物的形成。

综上所述,纤维素乙醇废渣中木质素磺化的最佳工艺条件为:反应温度90℃,pH值10.5,催化剂加入量0.055g,即在此条件下合成的木质素磺酸钠的磺化度最高。

## 3 结论

综上所述,在常压条件下,经过工艺条件因素的正交试验优化,确定纤维素乙醇废渣中木质素的磺化最佳条件为:温度90℃,pH值10.5,催化剂FeCl<sub>3</sub>用量0.055g。

## 参考文献:

[1]曲音波.纤维素乙醇产业化[J].化学进展,2007,19(7):

1098-1108.

[2]文新亚,李燕松,张志鹏,等.酶解木质纤维素的预处理技术研究进展[J].酿酒科技,2006(8):97-100.

[3]王丹,林建强,张萧,等.直接生物转化纤维素类资源生产燃料乙醇的研究进展[J].山东农业大学学报:自然科学版,2002,33(4):525-529.

[4]于斌,齐鲁.木质纤维素生产燃料乙醇的研究现状[J].化工进展,2006,25(3):244-249.

[5]江朝华,蔡安兰,严生,等.高性能水泥助磨剂的研究[J].硅酸盐学报,2001,29(6):507-511.

[6]江朝华,蔡安兰,严生,等.硅酸盐类水泥助磨剂的实验研究[J].硅酸盐通报,2001,20(1):10-13.

[7]李凤起,朱书全.木质素表面活性剂及木质素磺酸盐的化学改性方法[J].精细石油化工,2001(2):15-17.

[8]穆环珍,黄衍初,杨问波,等.碱法蔗渣制浆黑液木质素磺化反应研究[J].环境化学,2003,22(4):377-379.

[9]杨益琴,李忠正.改性木材硫酸盐木质素制备染料分散剂的研究[J].林产化学与工业,2003,23(4):31-36.

[10]刘会基,舒余德.木质素磺化的研究[J].化工时刊,2000(12):7-10.