

何伟,耿莉莉,曾永明,等. 甲酸法分离棉秆木质素的条件优化[J]. 江苏农业科学,2016,44(8):383-385,388.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.08.111

甲酸法分离棉秆木质素的条件优化

何伟,耿莉莉,曾永明,魏婷,周婷婷,张宏喜

(昌吉学院化学与应用化学系,新疆昌吉 831100)

摘要:木质素是自然界唯一能提供可再生芳基化合物的非矿产资源,在石油、煤炭等传统芳香化合物来源供应日益紧张的背景下,木质素的绿色、高效分离和利用研究具有重要意义。作为世界最大产棉国,我国每年副产棉秆近 3 000 万 t,其中大部分棉秆没有得到高效利用。木质素的高效绿色分离是棉秆综合利用的基础。本研究采用甲酸为溶剂对棉秆木质素进行分离研究,首先考察反应温度、甲酸质量分数、固液比和反应时间等因素对棉秆木质素提取率的影响规律;其次采用正交试验进行条件优化,结果表明各影响因素对木质素产率的影响由大到小依次为反应温度、甲酸质量分数、反应时间和固液比。经优化后得到的最佳提取条件为:反应温度 90 ℃、固液比 1 g : 15 mL、反应时间 2 h、甲酸质量分数 80%,在此条件下木质素的产率达到最大值,为 55.7%。

关键词:棉秆;木质素;甲酸法;分离提取;方法优化

中图分类号: O658 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2016)08-0383-03

20 世纪 90 年代以来,随着人类对环境保护和石油资源危机等问题的认识不断深刻,对木质素、纤维素等生物质的开发利用越来越重视^[1]。2006 年 Science 预计美国到 2015 年将有 25% 的化学品来源于生物质^[2]。木质素作为自然界唯一能提供可再生芳基化合物的非石油资源,在自然界含量仅次于纤维素。棉秆是棉花生产中一种主要的副产物,其硬度大,不易腐败,难以当年转化为肥料供植物生长所需。传统处理棉秆的方式主要为就地掩埋、焚烧等方式,这些处理方式不仅浪费资源,还会加剧环境的污染,已经不能满足环保的要求^[3],因此棉秆的开发和综合利用势在必行。棉秆中的主要组分为纤维素(约 45%)、木质素(约 25%)、半纤维素(约 25%)^[4],对三素的高效绿色分离是实现棉秆综合利用的基础。木质素是苯丙烷基高分子化合物,性质稳定、质地坚硬,并与纤维素和半纤维素存在共价键,因而难以分离,是制约棉秆三素分离的瓶颈^[5]。因此,探索棉秆木质素分离的新方法是实现棉秆资源化利用的基础。

木质素的传统分离方法是碱法制浆,此方法以污染大、治理难而受到诟病;而且产品木质素在分离过程中发生了明显的化学改性,产品的活性较低。近年来,有机溶剂法分离木质素成为研究热点^[6-10],该方法的溶剂可循环利用,污染低,不仅能得到造纸用浆,还能得到性能优良的木质素(无硫、高反应活性、低灰分、高纯度)^[11]。

甲酸具有一定的酸性,能有效断裂木质素中的醚键,可在常压和较低温度(80 ℃左右)下提取木质素。与醇类等有机溶剂法相比(温度一般在 200 ℃左右),反应的能耗明显降

低。此外,甲酸可以有效降解半纤维素,得到单糖及其低聚物,有利于半纤维素的同步开发利用。甲酸法提取木质素的残渣,主要为结晶态的纤维素,可进一步开发为食品、医药和化妆品的添加剂^[12-13]。因此,本研究以甲酸作为溶剂,以棉秆为原料,通过试验考察木质素产率与试验条件之间的关系,对试验结果进行分析优化,得到甲酸法提取木质素的最佳条件,为后续研究奠定基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料及试剂

棉秆取自新疆昌吉市榆树沟镇,对应棉花品种为早 26 提高系 998,去杂后晾干,使用前粉碎至 50 目,50 ℃下烘干 2 h 后密封保存待用。98% 硫酸、88% 甲酸、氢氧化钠等药品均为分析纯,天津化玻厂生产。UV-2550 型紫外光谱仪、Affinity-1 型傅立叶红外变换光谱仪等仪器均为岛津公司生产。AVII400 型核磁共振波谱仪为 Bruker 公司制造。

1.2 试验方法

1.2.1 棉秆各组分的测定方法 棉秆中木质素、纤维素、灰分等组分含量的测定方法分别参照酸性纤维洗涤法(ADF 法)、硝酸乙醇法、GB 5009.4—2010《食品安全国家标准食品中灰分的测定方法》等进行。

1.2.2 木质素的提取方法 准确称取 5.0 g 棉秆粉末加入带回流装置的三颈烧瓶内,加入 75 mL 的甲酸溶液,加入适量的催化剂(35% 硫酸),安装好回流冷凝装置,在规定的温度和时间下反应,再将反应后的溶液和固体残渣分离,加入一定量的氢氧化钠,调节溶液的 pH 值至中性,即有木质素的絮状沉淀析出。将上述含有木质素的溶液减压抽滤,用蒸馏水洗涤至中性,在 60 ℃下真空干燥,称量。

1.2.3 木质素的表征方法 (1)紫外光谱分析。将少量木质素样品磨成粉与硫酸钡粉末压片,测定其紫外光谱。(2)红外光谱分析。取少量干燥的木质素固体样品,与溴化钾粉末混合压片,测定其红外光谱。(3)核磁共振波谱分析。取

收稿日期:2015-06-30

基金项目:新疆维吾尔自治区教育厅重点项目(编号:XJEDU20141045);昌吉学院博士启动基金(编号:2013BSQD002)。

作者简介:何伟(1984—),男,新疆昌吉人,博士,讲师,主要从事生物物质的转化与利用研究。E-mail: whe.1209@stu.xjtu.edu.cn。

通信作者:张宏喜,博士,副教授,主要从事木质素的转化利用。

E-mail: cxyjzhx@sina.cn。

何伟,耿莉莉,曾永明,等. 甲酸法分离棉秆木质素的条件优化[J]. 江苏农业科学,2016,44(8):383-385,388.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.08.111

甲酸法分离棉秆木质素的条件优化

何伟,耿莉莉,曾永明,魏婷,周婷婷,张宏喜

(昌吉学院化学与应用化学系,新疆昌吉 831100)

摘要:木质素是自然界唯一能提供可再生芳基化合物的非矿产资源,在石油、煤炭等传统芳香化合物来源供应日益紧张的背景下,木质素的绿色、高效分离和利用研究具有重要意义。作为世界最大产棉国,我国每年副产棉秆近 3 000 万 t,其中大部分棉秆没有得到高效利用。木质素的高效绿色分离是棉秆综合利用的基础。本研究采用甲酸为溶剂对棉秆木质素进行分离研究,首先考察反应温度、甲酸质量分数、固液比和反应时间等因素对棉秆木质素提取率的影响规律;其次采用正交试验进行条件优化,结果表明各影响因素对木质素产率的影响由大到小依次为反应温度、甲酸质量分数、反应时间和固液比。经优化后得到的最佳提取条件为:反应温度 90 ℃、固液比 1 g : 15 mL、反应时间 2 h、甲酸质量分数 80%,在此条件下木质素的产率达到最大值,为 55.7%。

关键词:棉秆;木质素;甲酸法;分离提取;方法优化

中图分类号: O658 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2016)08-0383-03

20 世纪 90 年代以来,随着人类对环境保护和石油资源危机等问题的认识不断深刻,对木质素、纤维素等生物质的开发利用越来越重视^[1]。2006 年 Science 预计美国到 2015 年将有 25% 的化学品来源于生物质^[2]。木质素作为自然界唯一能提供可再生芳基化合物的非石油资源,在自然界含量仅次于纤维素。棉秆是棉花生产中一种主要的副产物,其硬度大,不易腐败,难以当年转化为肥料供植物生长所需。传统处理棉秆的方式主要为就地掩埋、焚烧等方式,这些处理方式不仅浪费资源,还会加剧环境的污染,已经不能满足环保的要求^[3],因此棉秆的开发和综合利用势在必行。棉秆中的主要组分为纤维素(约 45%)、木质素(约 25%)、半纤维素(约 25%)^[4],对三素的高效绿色分离是实现棉秆综合利用的基础。木质素是苯丙烷基高分子化合物,性质稳定、质地坚硬,并与纤维素和半纤维素存在共价键,因而难以分离,是制约棉秆三素分离的瓶颈^[5]。因此,探索棉秆木质素分离的新方法是实现棉秆资源化利用的基础。

木质素的传统分离方法是碱法制浆,此方法以污染大、治理难而受到诟病;而且产品木质素在分离过程中发生了明显的化学改性,产品的活性较低。近年来,有机溶剂法分离木质素成为研究热点^[6-10],该方法的溶剂可循环利用,污染低,不仅能得到造纸用浆,还能得到性能优良的木质素(无硫、高反应活性、低灰分、高纯度)^[11]。

甲酸具有一定的酸性,能有效断裂木质素中的醚键,可在常压和较低温度(80 ℃左右)下提取木质素。与醇类等有机溶剂法相比(温度一般在 200 ℃左右),反应的能耗明显降

低。此外,甲酸可以有效降解半纤维素,得到单糖及其低聚物,有利于半纤维素的同步开发利用。甲酸法提取木质素的残渣,主要为结晶态的纤维素,可进一步开发为食品、医药和化妆品的添加剂^[12-13]。因此,本研究以甲酸作为溶剂,以棉秆为原料,通过试验考察木质素产率与试验条件之间的关系,对试验结果进行分析优化,得到甲酸法提取木质素的最佳条件,为后续研究奠定基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料及试剂

棉秆取自新疆昌吉市榆树沟镇,对应棉花品种为早 26 提高系 998,去杂后晾干,使用前粉碎至 50 目,50 ℃下烘干 2 h 后密封保存待用。98% 硫酸、88% 甲酸、氢氧化钠等药品均为分析纯,天津化玻厂生产。UV-2550 型紫外光谱仪、Affinity-1 型傅立叶红外变换光谱仪等仪器均为岛津公司生产。AVII400 型核磁共振波谱仪为 Bruker 公司制造。

1.2 试验方法

1.2.1 棉秆各组分的测定方法 棉秆中木质素、纤维素、灰分等组分含量的测定方法分别参照酸性纤维洗涤法(ADF 法)、硝酸乙醇法、GB 5009.4—2010《食品安全国家标准食品中灰分的测定方法》等进行。

1.2.2 木质素的提取方法 准确称取 5.0 g 棉秆粉末加入带回流装置的三颈烧瓶内,加入 75 mL 的甲酸溶液,加入适量的催化剂(35% 硫酸),安装好回流冷凝装置,在规定的温度和时间下反应,再将反应后的溶液和固体残渣分离,加入一定量的氢氧化钠,调节溶液的 pH 值至中性,即有木质素的絮状沉淀析出。将上述含有木质素的溶液减压抽滤,用蒸馏水洗涤至中性,在 60 ℃下真空干燥,称量。

1.2.3 木质素的表征方法 (1)紫外光谱分析。将少量木质素样品磨成粉与硫酸钡粉末压片,测定其紫外光谱。(2)红外光谱分析。取少量干燥的木质素固体样品,与溴化钾粉末混合压片,测定其红外光谱。(3)核磁共振波谱分析。取

收稿日期:2015-06-30

基金项目:新疆维吾尔自治区教育厅重点项目(编号:XJEDU2014I045);昌吉学院博士启动基金(编号:2013BSQD002)。

作者简介:何伟(1984—),男,新疆昌吉人,博士,讲师,主要从事生物物质的转化与利用研究。E-mail: whe.1209@stu.xjtu.edu.cn。

通信作者:张宏喜,博士,副教授,主要从事木质素的转化利用。

E-mail: cxyjzhx@sina.cn。

往要略高于索氏提取法结果,这也说明 NMR 法测定数据更为准确。二是索氏提取法测定数据易受测试环境等因素影响,如样品粉碎及干燥程度、滤纸筒高度(不能超过回流弯管,否则乙醚不易穿透样品,使脂肪不能全部提出)、有机溶剂纯度(溶剂中若含有水分,则可能将样品中的糖以及无机物抽出)、烘箱烘干时间(加热时间过长,易引起油脂氧化等,并导致质量增加)等因素。在索氏提取法测定过程中,上述因素均可对测试结果造成误差。由此可见,与索氏提取法相比,NMR 法更为准确、可靠。此外,NMR 法不需要干燥、样品粉碎等过程,不需试剂,用样量小,不对样品形成损害、操作简便、耗时短,测定过程简便、快速(短于 1 min)。因此,NMR 法在今后快速检测芝麻籽粒品质以及进一步开展芝麻油脂形成机理等相关品质研究中具有广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] 马爱萍,邵群,孙志宾,等. 3 种测定大豆种子脂肪含量方法的比较研究[J]. 河南农业科学,2011,40(3):62-64.
- [2] 张钟华,贺青,李正坤. 核磁共振法快速测量大豆含油量[J]. 现代科学仪器,2006(1):6-9.
- [3] Jambunathan R, Raju S M, Barde S P. Analysis of oil content of groundnuts by nuclear magnetic resonance spectrometry[J]. Sci Food Agric,1985,36(3):162-166.
- [4] Pedersen H T, Munck L, Engelsen S B. Low-field ^1H nuclear magnetic resonance and chemometrics combined for simultaneous determi-

nation of water, oil, and protein contents in oilseeds[J]. J Am Oil Chem Soc,2000,77(10):1069-1077.

- [5] Horn P J, Neogi P, Tombakan X, et al. Simultaneous quantification of oil and protein in cottonseed by low-field time-domain nuclear magnetic resonance[J]. J Am Oil Chem Soc,2011,88(10):1521-1529.
- [6] Kotyk J J, Pagel M D, Deppermann K L, et al. High-throughput determination of oil content in corn kernels using nuclear magnetic resonance imaging[J]. J Am Oil Chem Soc,2005,82(12):855-862.
- [7] Robertson J A, Morrison W H. Analysis of oil content of sunflower seed by wide-line NMR[J]. J Am Oil Chem Soc,1979,56(12):961-964.
- [8] Gelbard G, Brès O, Vargas R M, et al. ^1H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol[J]. J Am Oil Chem Soc,1995,72(10):1239-1241.
- [9] GB/T 5512—2008 粮油检验 粮食中粗脂肪含量测定[S]. 北京:中国标准出版社,2009.
- [10] Zhang H, Miao H M, Wang L, et al. Genome sequencing of the important oilseed crop *Sesamum indicum* L. [J]. Genome Biol,2013,14(1):401.
- [11] Li C, Miao H, Wei L, et al. Association mapping of seed oil and protein content in *Sesamum indicum* L. using SSR markers[J]. PloS One,2014,9(8):e105757.
- [12] Lambert J B, Mazzola E P. Nuclear magnetic resonance spectroscopy: an introduction to principles, applications, and experimental methods[J]. Philosophical Studies,1975,28(4):295-296.

(上接第 385 页)

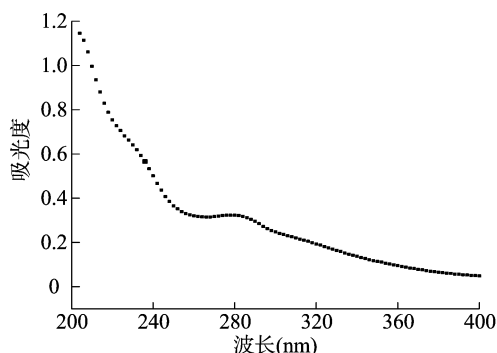


图7 木质素的紫外光谱图示

要因素有反应温度、甲酸浓度、反应时间、固液比。通过单因素多水平试验及正交试验结果分析可知,各因素对木质素产率的影响从大到小依次为反应温度>反应浓度>反应时间>固液比。甲酸法提取棉秆中木质素的最佳条件为:反应温度 90℃、反应时间 3.0 h、甲酸浓度 80%、固液比 1 g:15 mL,在此条件下木质素产率最高,达 55.7%。

参考文献:

- [1] 张勤生,王来来. 木质素及其模型化合物的加氢脱氧反应研究进展[J]. 分子催化,2013,27(1):89-97.
- [2] 马隆龙,王铁军,吴创之,等. 木质纤维素化工技术及应用[M]. 北京:科学出版社,2010:35-46.
- [3] 冯刚,吴永新,地里夏提·艾合买提. 新疆棉秆资源的开发利用[J]. 水利电力机械,2006,28(12):50-52.
- [4] 郭京波,陶宗亚,罗学刚,等. 棉秆的提取利用[J]. 中国棉业科

学,2005(4):45.

- [5] 杨淑惠. 植物纤维化学[M]. 北京:中国轻工业出版社,2004:32-48.
- [6] 赵士举,李鑫,徐翠莲,等. 微波法从麦秸秆中提取木质素研究[J]. 科技导报,2008,26(18):66-68.
- [7] 黄仁亮,苏荣欣,齐威,等. 木质纤维素甲酸预处理及其组分分离[J]. 过程工程学报,2008,8(6):1103-1107.
- [8] Monck H. Ethanol from cellulosic biomass: geoeconomist performance in short middle and long term[J]. Biomass and Bioenergy,2005(28):384-388.
- [9] 邓海波,林鹿,吴真,等. 麦草甲酸不溶木质素的结构研究[J]. 中国造纸学报,2007,22(3):1-4.
- [10] 衣守志,石淑兰,李翠珍. 制浆废液中木质素的分离与利用新进展[J]. 国际造纸,2001,20(6):56-58.
- [11] 张莉,于淑静,张龙. 甲酸-盐酸体系下木质纤维素的组分分离[J]. 纤维素科学与技术,2013,21(1):56-61.
- [12] 袁艳丽,朱春山,张晓渊. 从糠醛渣中提取纤维素的工艺[J]. 化工进展,2013,32(2):466-469.
- [13] Kmdw K. Fraction of herbaceous biomass by ammonia hydrogen percolation treatment[J]. Bioengineering,1992(73):461-465.
- [14] Díaz M J, Alfaro A, García M M, et al. Ethanol pulping from tagasaste (*Chamaecytisus proliiferus* L. F. ssp. palmensis) a new promising source for cellulose pulp[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2004,43(8):1875-1881.
- [15] 廖俊和,罗学刚. 乙酸乙酯法竹材木质素分离技术研究[J]. 林产化工通讯,2004,38(4):19-21.
- [16] 张华. 现代有机波谱分析[M]. 北京:化学工业出版社,2005:282-291.
- [17] 蒋挺大. 木质素[M]. 北京:化学工业出版社,2001:55-73.