

韩浩然,常娟,尹清强,等. 蒸汽爆破和化学处理对玉米秸秆化学成分的影响[J]. 江苏农业科学,2017,45(8):166-168.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.08.047

蒸汽爆破和化学处理对玉米秸秆化学成分的影响

韩浩然,常娟,尹清强,王平

(河南农业大学牧医工程学院,河南郑州 450002)

摘要:为提高玉米秸秆的利用效率,研究了不同预处理方式对玉米秸秆化学成分的影响,并探讨了玉米秸秆爆破处理的最优条件。结果表明,常规 2.0% NaOH 溶液浸泡处理能显著降低玉米秸秆中半纤维素和木质素的含量($P < 0.05$),同时能显著提高纤维素的含量($P < 0.05$)。玉米秸秆经 2% H_2SO_4 溶液预处理后再爆破,可使秸秆中纤维素、半纤维素、木质素含量大幅度降低($P < 0.05$);在压力 2.5 MPa 下,保压 200 s 进行爆破处理,能使秸秆中纤维素、半纤维素、木质素含量分别比对照组减少 26.44%、82.99%、35.12% ($P < 0.05$)。研究结果为玉米秸秆的深加工利用奠定了基础。

关键词:玉米秸秆;化学处理;蒸汽爆破;纤维素;半纤维素;木质素

中图分类号: S816.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)08-0166-03

谷物秸秆是自然界最主要的可再生资源,全世界每年的秸秆产量大约为 70 亿 $t^{[1]}$ 。在中国,农作物秸秆的年产量为 8.42 亿 t ,而且以 1.3% 的速度递增,在农作物秸秆中玉米秸秆所占的比例最大,为 24%^[2]。目前国内秸秆总量中,直接用作饲料和工业生产的量只有 30% 左右,其余被废弃或直接燃烧,这造成了极大的资源浪费和环境污染^[3]。玉米秸秆主要由纤维素、半纤维素、木质素组成,秸秆中的木质素、半纤维素紧密结合形成有序的柱状结构排列在纤维素的周围,使传统的降解纤维素方法,如水解和生物发酵等的效率降低。因此,木质素和半纤维素的降解在纤维的利用中发挥着重要作用^[4]。

在秸秆资源的利用过程中,采用物理或化学方法对秸秆进行预处理,可以破坏秸秆的木质纤维素结构,提高酶或微生物对秸秆的利用效率,使秸秆在水解过程中能够释放出较多的糖类物质^[5]。蒸汽爆破是采用饱和水蒸汽加热原料至一定的压力,然后骤然减至大气压,使秸秆的木质纤维素结构发生破坏的生物质预处理手段。蒸汽爆破和其他预处理方法相比,可以节省能耗和成本,生成较多的可溶性碳水化合物,是秸秆预处理的有效方法之一^[6]。国内外的许多研究表明,蒸汽爆破预处理可以提高秸秆的营养价值和动物对谷物秸秆的消化率^[7-8]。秸秆的化学预处理主要包括酸处理、碱处理、氧化剂处理,是应用较为广泛的秸秆预处理方法。不同的化学预处理方法会造成不同的效果,氧化剂和碱处理能够有效地去除秸秆中的木质素,稀酸预处理能够有效地促进半纤维素转化为糖类物质^[9]。目前,国内外将秸秆爆破处理和化学处理相结合的研究较少。

本研究首先探讨不同的化学处理对玉米秸秆的降解作

用,然后与蒸汽爆破相结合研究其对秸秆化学成分的影响,筛选出经济有效的玉米秸秆预处理方法,为后续微生物发酵提供参考,并为秸秆饲料资源的开发利用和节粮型畜牧业的发展开辟新的途径。

1 材料与方法

1.1 试验材料

玉米秸秆来自河南农业大学农业部能源研究重点实验室,经粉碎机粉碎后,过 20 目筛备用。

1.2 试验设备

秸秆爆破机 QB-200 由河南省鹤壁市正道重机厂生产,最高蒸汽压力为 6 MPa,加热功率为 8 kW,有效爆腔容积为 0.405 L。

1.3 试验方法

1.3.1 原料处理 玉米秸秆的酸碱处理试验分为 7 组,对照组为普通秸秆,试验 1—6 组秸秆分别用浓度为 0.5% H_2SO_4 、1.0% H_2SO_4 、2.0% H_2SO_4 、0.5% NaOH、1.0% NaOH、2.0% NaOH 溶液按照固液比 1:5 浸泡 24 h 后,用蒸馏水冲洗至中性,烘干备用。

酸碱处理玉米秸秆后再爆破试验分为 8 组,对照组为普通秸秆,试验 1 组为常规爆破秸秆,试验 2—7 组分别用浓度为 0.5% H_2SO_4 、1.0% H_2SO_4 、2.0% H_2SO_4 、0.5% NaOH、1.0% NaOH、2.0% NaOH 溶液浸泡 24 h 后的秸秆,在压力 2.8 MPa 下保压 90 s,在 0.008 75 s 内突然释放压力,进行爆破处理,处理后的样品,用 H_2SO_4 和 NaOH 溶液中和至 pH 值为 7.0,70 °C 烘干备用。

玉米秸秆不同爆破参数试验,选用风干的秸秆样品,分别在 1.8、2.0、2.5 MPa 的压力下,保压 200 s,进行爆破试验,爆破后的样品 70 °C 烘干备用。

1.3.2 秸秆理化指标的测定 秸秆成分的测定:各种处理秸秆样品的成分测定采用范氏纤维测定法(Vansoest)^[10]进行。秸秆 pH 值的测定:普通秸秆和蒸馏水按照 1:5 浸泡 24 h,滤纸过滤后,测定滤液的 pH 值;其他秸秆在不同的爆破条件下处理后,直接测定爆破样品的 pH 值。

收稿日期:2016-07-30

基金项目:河南省产学研结合项目(编号:162107000069)。

作者简介:韩浩然(1990—),男,河南荥阳人,硕士研究生,主要从事饲料资源开发利用研究。E-mail:310759242@qq.com。

通信作者:常娟,博士,副教授,研究方向为饲料资源的开发利用, E-mail:changjuan2000@126.com;尹清强,博士,教授,博士生导师,研究方向为饲料资源的开发利用, E-mail:QQZ22@yahoo.com.cn。

2 结果与分析

2.1 常规化学处理对秸秆成分的影响

由表 1 可知,H₂SO₄ 溶液浸泡处理后各组秸秆中的纤维素含量均显著高于对照组($P<0.05$),1.0% H₂SO₄ 溶液处理半纤维素含量显著高于对照组,0.5% H₂SO₄ 溶液处理木质素含量显著高于对照组,这可能与试验各组用酸浸泡,并用蒸馏水冲洗有关。在冲洗过程中将溶于酸碱的部分物质冲洗掉,从而造成不同处理秸秆样品的干物质基础不同所致。另外,随着酸浓度的升高,秸秆中纤维素、半纤维素的含量有增加的趋势,但处理组间均差异不显著($P>0.05$),说明在此浓度范围内酸处理对秸秆的降解无明显不同。但从经济角度考虑,以选择低浓度的酸处理为宜。在碱处理过程中,随着碱浓度的增加,秸秆中纤维素的含量呈上升趋势($P<0.05$),秸秆中木质素、半纤维素含量却显著降低,并显著低于对照组($P<0.05$),这充分说明木质素和半纤维素的密切关系、分解的同步性及与纤维素降解的不同步性。在秸秆的组成物质中木质素、纤维素、半纤维素紧密结合,是限制秸秆利用的主要屏障。何艳峰等分别提取了未经预处理和用 6% NaOH 溶液处理后稻草中的木质素,进行红外光谱、轻质子核磁共振波谱及凝胶渗透色谱等分析,结果表明 6% NaOH 溶液预处理可以明显破坏木质素结构,降低秸秆的平均分子量^[11]。国内外的许多研究也表明,碱处理可以降低秸秆中的木质素、半纤维素含量^[12-13]。本研究取得了与前人一致的结果,可能是碱处理过程中一部分半纤维素被分解,并且木质素在碱的作用下一部分变为可溶性木质素,在冲洗的过程中被除去。从而得出以下结论:常温状态下的酸处理不能提高秸秆中木质纤维成分的降解率,而用 1.0%、2.0% 碱处理更有利于秸秆中半纤维素、木质素的降解。

2.2 物理化学综合处理对秸秆成分的影响

常规爆破(风干样品直接爆破)及酸碱预处理后再进行爆破对秸秆成分的影响见表 2。除 0.5%、1.0% NaOH 溶液处理爆破组外,其余各处理组秸秆中纤维素含量均显著低于对照组($P<0.05$)。常规爆破组秸秆中纤维素含量比对照组降低 26.44% ($P<0.05$),2.0% H₂SO₄ 溶液处理爆破的样品纤维素含量最低,比对照组减少了 52.54% ($P<0.05$)。试验各组秸秆中的半纤维素含量均显著低于对照组($P<0.05$),其中常规爆破组秸秆中的半纤维素含量最低,比对照组减少 82.99% ($P<0.05$)。各爆破处理均显著降低了秸秆中的木

表 1 不同化学处理后秸秆主要成分含量(以干物质为基础)

组别	纤维素含量 (%)	半纤维素含量 (%)	木质素含量 (%)
对照组	43.38 ± 0.63e	24.10 ± 0.46b	9.34 ± 0.15b
0.5% H ₂ SO ₄	50.37 ± 0.39d	26.78 ± 2.58ab	10.67 ± 1.07a
1.0% H ₂ SO ₄	52.14 ± 3.39cd	29.12 ± 2.99a	10.22 ± 0.52ab
2.0% H ₂ SO ₄	54.96 ± 4.63cd	27.67 ± 1.01ab	10.08 ± 0.23ab
0.5% NaOH	56.23 ± 0.83bc	26.99 ± 0.80ab	9.38 ± 0.07b
1.0% NaOH	60.09 ± 0.16b	19.10 ± 0.39c	8.15 ± 0.54c
2.0% NaOH	68.14 ± 0.70a	16.66 ± 0.28c	7.71 ± 0.34c

注:同列数据后不同小写字母表示差异显著($P<0.05$)。下表同。

质素含量($P<0.05$),其中 2.0% H₂SO₄ 溶液处理爆破组秸秆的木质素含量显著低于其余各组($P<0.05$),比对照组降低了 57.07%,常规爆破组秸秆中的木质素含量比对照组降低了 35.12% ($P<0.05$)。

试验中随着酸浓度的增加,爆破后玉米秸秆中纤维素、半纤维素、木质素的含量明显减少;随着碱浓度的增加半纤维素、木质素的含量也明显较少。说明在酸碱预处理爆破中,酸碱浓度的增加有助于木质纤维成分的降解。2.0% H₂SO₄ 溶液预处理爆破组在降低秸秆中半纤维素、木质素方面效果最好,同时也显著降低了秸秆中的纤维素含量。Karimi 等试验结果也表明,稀酸在高温和长时间的水解过程中更容易产生一些酸、醛、酮等不利于后续发酵的物质^[14]。2.0% NaOH 溶液处理组在降低秸秆中木质素含量方面优于常规爆破组,这与常规碱处理能显著降低秸秆中木质素含量的结果相一致,但 2.0% NaOH 溶液预处理爆破组秸秆中的半纤维素含量显著高于常规爆破秸秆组($P<0.05$),并且经酸碱预处理爆破的秸秆,其产物的 pH 值均较低或较高,在后续的微生物发酵中需要添加较多的碱或酸来调整 pH 值,对环境或动物生产会产生负面影响。

风干秸秆样品进行常规爆破处理后,其中半纤维素含量显著低于酸碱处理组 and 对照组($P<0.05$)。其原因可能与酸碱处理组秸秆未经烘干,在蒸汽高压处理及爆破过程中,不利于蒸汽对秸秆细胞壁的冲击及剪切作用,导致酸碱处理组并未表现出明显优于常规爆破组的特性。综合分析表明,2.0% H₂SO₄ 溶液预处理与爆破相结合可显著提高玉米秸秆中纤维素、半纤维素、木质素的降解率,高浓度的酸碱预处理与爆破相结合可明显地提高玉米秸秆中纤维素和木质素的降解率($P<0.05$),这对于秸秆类物质的深加工具有非常重要的意义。

表 2 物理化学综合处理对秸秆成分的影响(以干物质为基础)

组别	纤维素含量 (%)	半纤维素含量 (%)	木质素含量 (%)	pH 值
对照组	43.38 ± 0.63c	24.10 ± 0.56a	9.34 ± 0.12a	6.50
爆破组	31.91 ± 0.47e	4.10 ± 0.86f	6.06 ± 0.03d	4.30
0.5% H ₂ SO ₄ + 爆破	41.44 ± 0.04d	17.25 ± 1.15c	7.89 ± 0.41b	3.50
1.0% H ₂ SO ₄ + 爆破	30.42 ± 0.56f	8.63 ± 1.75e	6.78 ± 0.60c	2.44
2.0% H ₂ SO ₄ + 爆破	20.59 ± 0.42g	5.36 ± 0.57f	4.01 ± 0.06f	1.94
0.5% NaOH + 爆破	44.42 ± 0.21b	20.06 ± 1.13b	6.97 ± 0.36c	9.50
1.0% NaOH + 爆破	45.87 ± 0.82a	14.44 ± 2.35d	6.12 ± 0.41d	10.00
2.0% NaOH + 爆破	41.11 ± 0.89d	7.73 ± 0.31e	4.74 ± 0.21e	12.00

2.3 不同条件爆破处理对秸秆成分的影响

不同压力爆破处理对秸秆成分的影响见表 3。不同压力的爆破处理均显著降低了秸秆中的中性洗涤纤维和酸性洗涤

纤维含量($P<0.05$),并且随着爆破压力的增加,秸秆中的中性洗涤纤维和酸性洗涤纤维含量呈下降趋势。

本试验中,爆破 1 组在较低压力下(1.8 MPa),秸秆中的

纤维素、半纤维素、木质素和对照组相比并没有明显的降低 ($P>0.05$),这与 Zhang 等的结果^[15] 不完全一致。而在相对较高压力下(爆破 2 组、爆破 3 组),秸秆中的中性洗涤纤维、酸性洗涤纤维、纤维素、半纤维素、木质素含量均显著低于爆破 1 组($P<0.05$)。爆破秸秆 2 组中的中性洗涤纤维、半纤维素含量显著高于爆破秸秆 3 组($P<0.05$),其余各成分的含量差异不显著($P>0.05$),说明在 2.0~2.5 MPa 压力下,保压 200 s 进行爆破处理可以显著促进秸秆成分的降解。该结果与 Viola 等研究得出蒸汽爆破提高反刍动物瘤胃消化率的最优条件为 200 ℃、1.2 min 至 200 ℃、3.4 min 的结论^[7] 比较相近。另外,王许涛等的研究结果也表明,爆破后的秸秆厌氧发酵产沼气量最高的压力条件是 2.5 MPa^[16]。

蒸汽爆破的目的是通过打破木质素和有机物质之间的化

学键使较多的碳水化合物释放出来。爆破处理是一个复杂的理化过程,在水解反应的同时伴随着脱水、浓缩等反应,最终导致生物的降解。合理的爆破条件应该保证碳水化合物最少的降解,Moyson 等的研究结果表明,动物对玉米秸秆的消化率随着秸秆中木质素的降低而增加^[17]。本试验中爆破处理的压力越高,秸秆中的木质素就降低越多。因此,2.5 MPa 压力下,保压 200 s 进行爆破使秸秆中的纤维素、半纤维素、木质素比对照组分别减少 26.44%、82.99%、35.12%,更有利于秸秆的降解。

目前,国内外利用蒸汽爆破生产动物饲料大多数处于实验室研究阶段,工业化生产的相关数据和资料较少。本试验选用 2.5 MPa 的压力、保压 200 s 在实际爆破中是可行的,为后续的微生物发酵及在实际生产中的应用奠定了基础。

表 3 不同的爆破参数对秸秆成分的影响(以干物质为基础) %

项目	中性洗涤纤维	酸性洗涤纤维	纤维素	半纤维素	木质素
普通秸秆组	81.64±2.43a	59.23±2.00a	42.58±0.90a	20.03±1.31a	12.58±1.07a
爆破秸秆 1 组	75.88±1.48b	55.48±1.46b	41.40±0.43a	19.37±1.48a	11.83±0.71a
爆破秸秆 2 组	65.10±1.51c	53.21±1.02c	39.12±1.42b	11.89±0.45b	9.51±1.44b
爆破秸秆 3 组	60.94±0.34d	51.12±1.12c	37.80±0.40b	9.92±0.85c	7.97±1.21b

注:爆破秸秆 1 组的爆破条件为压力 1.8 MPa,保压时间 200 s;爆破秸秆 2 组的爆破条件为压力 2.0 MPa,保压时间 200 s;爆破秸秆 3 组的爆破条件为压力 2.5 MPa,保压时间 200 s。

3 结论与讨论

常温状态下,1.0% 和 2.0% NaOH 溶液浸泡处理显著降低了玉米秸秆中半纤维素和木质素的含量。玉米秸秆经 2.0% H₂SO₄ 溶液预处理后再爆破,可使秸秆中纤维素、半纤维素、木质素含量显著降低,为秸秆的深加工利用奠定了基础。在压力 2.5 MPa 下,保压 200 s 进行爆破处理,可显著提高玉米秸秆中纤维素、半纤维素、木质素的降解率。选择该条件在实际爆破中是可行的,为后续微生物发酵及在实际生产中的应用提供了依据。

参考文献:

[1] Sanchez O J, Cardona C A. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(13): 5270-5295.

[2] 毕于运, 高春雨, 王亚静, 等. 中国秸秆资源数量估算[J]. 农业工程学报, 2009, 25(12): 211-217.

[3] Zeng X Y, Ma Y T, Ma L R. Utilization of straw in biomass energy in China[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007, 11(5): 976-987.

[4] Wan C X, Li Y B. Microbial delignification of corn stover by *Ceriporiopsis subvermisporea* for improving cellulose digestibility[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2010, 47(1): 31-36.

[5] Hendriks A, Zeeman G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(1): 10-18.

[6] Alvira P, Tomás-Pejó E, Ballesteros M, et al. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(13): 4851-4861.

[7] Viola E, Zimbardi F, Cardinale M, et al. Processing cereal straws by

steam explosion in a pilot plant to enhance digestibility in ruminants[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(4): 681-689.

[8] Liu J X, Orskov E R, Chen X B. Optimization of steam treatment as a method for upgrading rice straw as feeds[J]. Animal Feed Science and Technology, 1999, 76(3): 345-357.

[9] Taherzadeh M J, Karimi K. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2008, 9(9): 1621-1651.

[10] Van Soest P J, Robertson J B, Lewis B A. Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber, and nonstarch polysaccharides in relation to animal nutrition[J]. Journal of Dairy Science, 1991, 74(10): 3583-3597.

[11] 何艳峰, 李秀金, 方文杰, 等. 氢氧化钠固态预处理对稻草中木质素结构特性的影响[J]. 环境科学学报, 2008, 28(3): 534-539.

[12] Gould J M. Alkaline peroxide delignification of agricultural residues to enhance enzymatic saccharification[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1984, 26(1): 46-52.

[13] Kerley M S, Fahey G C, Berger L L, et al. Effects of treating wheat straw with pH-regulated solutions of alkaline hydrogen peroxide on nutrient digestion by sheep[J]. Journal of Dairy Science, 1987, 70(10): 2078-2084.

[14] Karimi K, Kheradmandinia S, Taherzadeh M J. Conversion of rice straw to sugars by dilute-acid hydrolysis[J]. Biomass and Bioenergy, 2006, 30(3): 247-253.

[15] Zhang L H, Li D, Wang L T, et al. Effect of steam explosion on biodegradation of lignin in wheat straw[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(17): 8512-8515.

[16] 王许涛, 张百良, 宋安东, 等. 蒸汽爆破技术在秸秆厌氧发酵中的应用[J]. 农业工程学报, 2008, 24(8): 189-192.

[17] Moyson E, Verachttert H. Growth of higher fungi on wheat straw and their impact on the digestibility of the substrate[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1991, 36(3): 421-424.