

氨水预处理玉米秸秆糖化工艺条件优化*

李 静^{1,2}, 晏飞来², 徐静静², 刘 新², 金春义², 林胜兰², 杨 力², 马雪娇²

(1. 重庆水利电力职业技术学院, 重庆 402160 ; 2. 西南大学 资源环境学院, 重庆 400716)

摘要 采用氨水预处理的单因素与正交试验, 研究氨水浓度、时间、温度、基质浓度和粒径对玉米秸秆糖化预处理的影响。结果表明, 影响氨预处理玉米秸秆的还原糖得率的主要因素是粒径, 而影响木质素去除率的主要因素是氨水浓度、浸泡时间和浸泡温度, 其最优工艺条件为氨水浓度 15%, 时间 39 h, 温度 40 °C, 基质浓度 162.5 g · L⁻¹, 粒径 0.5 mm。在此条件下的预处理还原糖得率为 3.23%, 木质素去除率为 61.20%。

关键词 玉米秸秆; 氨水; 还原糖得率; 木质素去除率

中图分类号: X7 S2

文献标志码: A

文章编号: 1672-6693(2011)05-0077-04

秸秆是地球上最丰富、最廉价的可再生资源之一, 被认为是重要的生产燃料酒精的后续资源物质^[1], 其中仅玉米秸秆就到达 2 亿 t 以上^[2]。然而, 作为其主要组成成分的纤维素、半纤维素和木质素均是化学性质很稳定的高分子化合物^[3], 不经预处理的秸秆直接进行纤维素酶水解, 糖得率很低, 一般理论得率在 20% 以下^[4]。目前, 国内外开展了玉米秸秆的酸预处理、碱预处理、蒸汽爆破预处理、微波和超声波预处理等研究^[5-9]。在碱预处理中, 氨水预处理是其中一种, 然而, 氨水预处理常用于秸秆饲料化^[10]的前级预处理, 而对氨水预处理玉米秸秆作为乙醇化前处理的报道较少, 特别是其预处理条件的优化报道更少。因而, 本试验研究氨水浓度、浸泡时间、浸泡温度、基质浓度和粒径等因素对氨水预处理玉米秸秆的影响, 并对其预处理条件进行优化, 以期作为玉米秸秆乙醇化工艺提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

玉米秸秆取自重庆北碚区农田, 去除泥沙等杂质, 并用去离子水反复冲洗几次, 风干, 粉碎, 备用。秸秆组成为: 半纤维素 27.9%, 纤维素 40%, 木质素 20%。

1.2 试验方法

1.2.1 各因素对氨水浸泡预处理玉米秸秆的影响
选取氨水浓度、浸泡时间、浸泡温度、基质浓度、粒径 5 个试验因素, 按照表 1 设定的因素条件进行单因

素试验, 其他因素保持不变。称取适量秸秆粉于 150 mL 具塞锥形瓶中, 加入适量氨水, 封紧瓶盖, 放入电热恒温培养箱中, 在设定温度和设定时间下进行浸泡处理。浸泡完毕后, 过滤并水洗残渣至中性, 测定滤液中还原糖含量, 滤渣于 80 °C 下烘至恒重, 测定木质素含量。

表 1 氨水浸泡预处理单因素试验条件表

试验因素	水平设置								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
氨水浓度/%	7.5	10	12.5	15	17.5	20	22.5	25	
浸泡时间/h	6	12	18	24	30	36	42	48	
浸泡温度/°C	15	20	25	30	35	40	45	50	
基质浓度/(g · L ⁻¹)	100	112.5	125	137.5	150	162.5	175	182.5	200
粒径/mm	0.25	0.5	1	1.5	2				

1.2.2 氨水浸泡预处理玉米秸秆工艺条件优化
根据单因素试验结果, 选取氨水浓度、浸泡时间、浸泡温度、基质浓度、粒径 5 个试验因素, 以还原糖得率和木质素去除率为研究对象, 采用 L₁₆(4⁵) 正交试验表进行正交试验(表 2)。

表 2 氨水浸泡预处理正交试验表

水平/因素	氨水浓度 (A)/%	浸泡时间 (B)/h	浸泡温度 (C)/°C	基质浓度 (D)/(g · L ⁻¹)	粒径 (E)/mm
1	12.5	33	30	137.5	0.25
2	15	36	35	150	0.5
3	17.5	39	40	162.5	1
4	20	42	45	175	1.5

* 收稿日期 2011-07-01 网络出版时间 2011-09-17 13:59:00

作者简介 李静, 男, 副教授, 博士, 研究方向为环境科学与工程。

网络出版地址 http://www.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20110917.1359.201105.77_016.html

1.3 测定方法

玉米秸秆和处理残渣成分采用文献[11]的方法测定。

1)将1 g待测样品置于150 mL锥形瓶中,加入70 mL、 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸,然后放入已沸的高压锅中,100 °C保温50 min,过滤至中性,依次用95%乙醇,无水乙醇和丙酮洗涤2次,残渣80 °C烘至恒重W1。

2)将残渣置于150 mL锥形瓶中,加入10 mL冷的72%硫酸室温降解4 h后加入90 mL水,室温过夜,次日用蒸馏水洗残渣至pH 6.5,烘干至恒重W2,则W1-W2即为纤维素含量。

3)将残渣在550 °C马弗炉中灰化,干燥器中平衡重W3。W2-W3即为木质素含量。1-W1为半纤维素含量。

预处理的木质素去除率 = $(W2 - W3) \times 100\%$ 。
还原糖含量采用3,5-二硝基水杨酸法(DNS法)测定^[12]。还原糖得率 = $(S1 \times 0.9 / (m \times c)) \times 100\%$ 式中S1为预处理本身产生的还原糖量,m为预处理物干重,c为秸秆纤维质含量。

2 结果与讨论

2.1 各因素对氨水浸泡预处理玉米秸秆的影响

氨水浸泡预处理是利用木质素能够溶于碱性溶液的特点,脱除木质纤维原料中的木质素,引起木质纤维原料润胀^[11],从而促进原料酶水解的进行。其优点是条件比较温和,所需设备简单,试剂易于回收利用,对纤维素及半纤维素破坏较小。从图1来看,氨水浓度对预处理的影响表现为随着浓度的增加,还原糖得率和木质素去除率呈上升趋势,在氨水浓度15%时,达到最大值,而后还原糖得率和木质素去除率逐渐减小。基质浓度对预处理的影响也表现出相同的趋势(图2),还原糖得率和木质素去除率在基质浓度分别为 $150 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 达到最高。浸泡温度与浸泡时间对预处理的影响表现为还原糖得率与木质素去除率先呈上升趋势(图3、4),后趋于平缓,分别在浸泡温度40 °C和浸泡时间36 h左右时达到最大。秸秆粒径对预处理的影响则表现为还原糖得率和木质素去除率先保持平缓(图5),而后在0.5 mm左右时,呈下降趋势。

2.2 氨水浸泡预处理玉米秸秆工艺条件优化

正交试验直观分析是根据试验指标值极差R值的大小判断影响因素的主次顺序。极差大的因素对试验指标的影响大,为主要因素,极差小的因素对指标的影响小,为次要因素。以还原糖得率为指标的秸秆氨水浸泡预处理各因素主次顺序为粒径

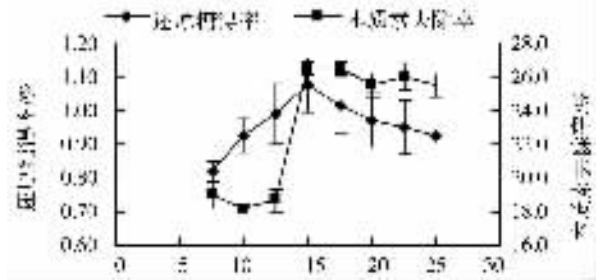


图1 氨水浓度对秸秆浸泡预处理的影响

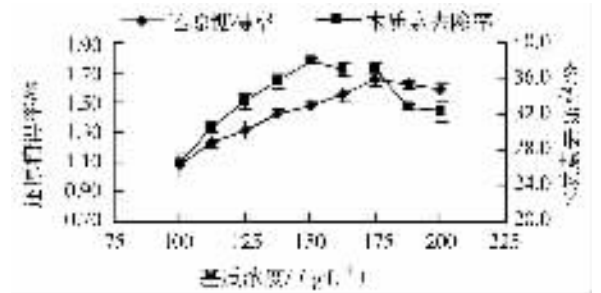


图2 基质浓度对秸秆浸泡预处理的影响

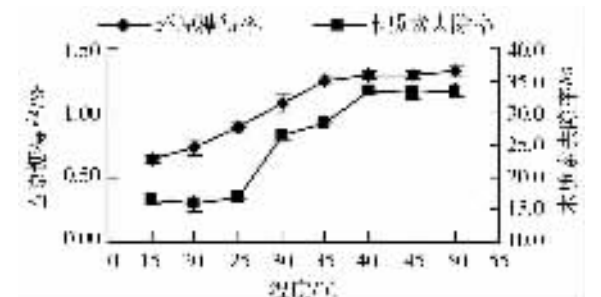


图3 温度对秸秆浸泡预处理的影响

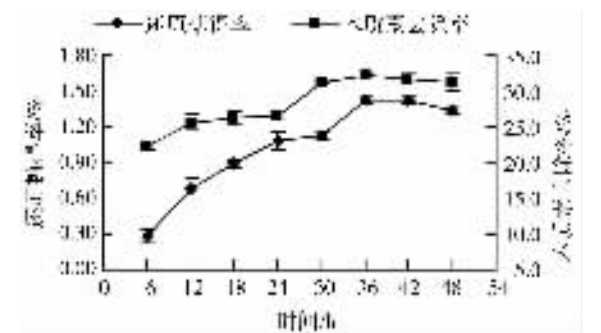


图4 时间对秸秆浸泡预处理的影响

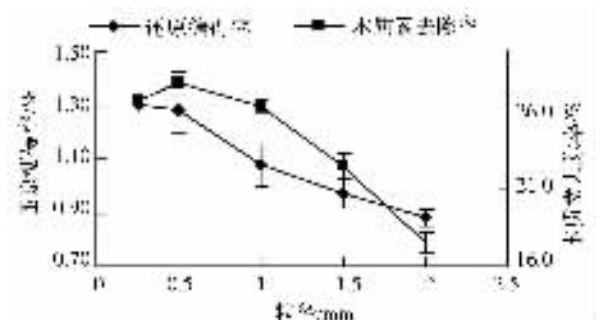


图5 粒径对秸秆浸泡预处理的影响

> 浸泡温度 > 氨水浓度 > 基质浓度 > 浸泡时间(表 3)。从方差分析来看(表 4),粒径对秸秆还原糖得率的影响显著,而其他因素影响均不显著。以木质素去除率为指标的秸秆氨水浸泡预处理各因素主次

顺序为,氨水浓度 > 浸泡时间 > 浸泡温度 > 粒径 > 基质浓度。而氨水浓度、浸泡时间和浸泡温度秸秆是氨水预处理的主要因素。

表 3 氨水浸泡预处理正交设计结果

	氨水浓度/	时间/	温度/	基质浓度/	粒径(<i>E</i>)/	氨水浓度/	时间/	温度/	基质浓度/	粒径/
	%	h	℃	(g · L ⁻¹)	mm	%	h	℃	(g · L ⁻¹)	mm
	还原糖得率/%					木质素去除率/%				
K1	11.71	11.09	11.36	10.70	11.63	186.00	188.50	190.00	208.00	203.50
K2	10.93	10.77	11.53	11.11	11.68	214.50	209.00	202.00	200.50	212.50
K3	10.84	11.09	10.87	11.22	10.41	202.50	213.00	214.00	203.00	204.00
K4	10.76	11.28	10.47	11.20	10.52	211.00	203.50	208.00	202.50	194.00
k ₁	2.93	2.77	2.84	2.68	2.91	46.50	47.13	47.50	52.00	50.88
k ₂	2.73	2.69	2.88	2.78	2.92	53.63	52.25	50.50	50.13	53.13
k ₃	2.71	2.77	2.72	2.80	2.60	50.63	53.25	53.50	50.75	51.00
k ₄	2.69	2.82	2.62	2.80	2.63	52.75	50.88	52.00	50.63	48.50
R	0.24	0.13	0.27	0.13	0.32	7.13	6.13	6.00	1.88	4.63

注: K_i 表示各因素在水平 i 时所对应的试验得到的还原糖得率总和(%) k_i 表示各因素在水平 i 时平均还原糖得率 $k_i = K_i/4$ R 表示极差 $R = k_i(\max) - k_i(\min)$ 。

表 4 方差分析结果

变异来源	平方和	自由度	均方	<i>F</i> 值	显著性	平方和	自由度	均方	<i>F</i> 值	显著性
	还原糖得率/%					木质素去除率/%				
氨水浓度	0.14	3	0.05	4.34	0.13	121.13	3	40.38	15.89	0.024 *
浸泡时间	0.03	3	0.01			86.38	3	28.79	11.33	0.038 *
浸泡温度	0.17	3	0.06	5.25	0.10	78.75	3	26.25	10.33	0.043 *
基质浓度	0.04	3	0.01	1.32	0.41	7.63	3	2.54		
粒径	0.36	3	0.12	10.71	0.041 *	42.88	3	14.29	5.62	0.095
误差	0.03	3	0.01			7.63	3	2.54		
总和	0.75					336.75				

注: 显著水平列标 * 表示因素影响显著。

综上所述,基质浓度(D)根据单因素试验和正交试验合理选取 D_3 ,氨水浓度(A)、浸泡时间(B)和浸泡温度(C)按照木质素去除率最佳条件选取,分别为 A_2 、 B_3 和 C_3 。粒径(E)则根据还原糖得率的最佳值进行选取,故 E_2 。因此,最优组合条件为 $A_2B_3C_3D_3E_2$,即氨水浓度 15%,浸泡时间 39 h,浸泡温度 40 ℃,基质浓度 162.5 g · L⁻¹,粒径 0.5 mm。在此条件下的还原糖得率为 3.23%,木质素去除率为 61.20%。

2)氨水浸泡预处理的最优方案为氨水浓度 15%,浸泡时间 39 h,浸泡温度 40 ℃,基质浓度 162.5 g · L⁻¹,粒径 0.5 mm,此时,还原糖得率和木质素去除率分别为 3.23% 和 61.20%。

参考文献:

[1] 杨颖,田从学. 纤维素酶水解速度影响因素的实验研究 [J]. 攀枝花学院学报 2002, 19(4): 79-81.
 [2] 管小冬. 农作物秸秆资源利用浅析 [J]. 农业工程学报, 2006, 22(1): 104-106.
 [3] 陈慧清. 大米草生产生物柴油和燃料乙醇的初步研究 [D]. 成都: 西南交通大学, 2006.
 [4] Sinitsyn A P, Gusakov A V, Vlasenko E Y. Effect of structural and physico-chemical features of cellulosic substrates on the efficiency of enzymatic hydrolysis [J]. Appl Biochem

3 结论

1)影响氨预处理玉米秸秆的还原糖得率的主要因素是粒径,而影响木质素去除率的主要因素是氨水浓度、浸泡时间和浸泡温度。

- Biotechnol, 1991, 30: 43-59.
- [5] Saha B C, Bothast R J. Pretreatment and enzymatic saccharification of corn fiber[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 1999, 76(2) : 65-77.
- [6] Chen M, Zhao J, Xia M. Enzymatic hydrolysis of maize straw polysaccharides for the production of reducing sugars[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 71(3) : 411-415.
- [7] Teymouri F, Laureano-Perez L, Alizadeh H. et al. Optimization of the ammonia fiber explosion (AFEX) treatment parameters for enzymatic hydrolysis of corn stover[J]. Biore-source Technology, 2005, 96(18) : 2014.
- [8] 李静, 杨红霞, 杨勇, 等. 微波强化酸预处理玉米秸秆乙醇化工艺研究[J]. 农业工程学报, 2007, 23(6) : 199-202.
- [9] 杨勇, 杨红霞, 李静, 等. 超声波强化秸秆乙醇化原料碱预处理效果研究[J]. 西南大学学报: 自然科学版, 2007, 29(7) : 149-152.
- [10] 李日强, 张峰, 张伟峰. 氨化和固态发酵玉米秸秆生产饲料蛋白的研究[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(6) : 1636-1639.
- [11] 潘晓辉. 微波预处理玉米秸秆的工艺研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.
- [12] 崔玲. 超声波与助剂强化玉米秸秆预处理与酶水解的研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2007.

Optimization of Saccharification of Corn Stalks by Ammonia-Pretreatment

LI Jing^{1, 2}, *YAN Fei-lai*¹, *XU Jing-jing*¹, *LIU Xin*¹, *JIN Chun-yi*¹,
*LIN Sheng-lan*¹, *YANG Li*¹, *MA Xue-jiao*¹

(1. Chongqing Water Resources and Electric Engineering College, Chongqing 402160 ;

2. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China)

Abstract : The effects of ammonia concentration, processing time, temperature, substrate concentration, and stalk diameter by ammonia-pretreatment on the saccharification of corn stalks using single factor design and orthogonal design were investigated. The results indicated that the main effect factor on the reducing sugar yield was corn stalks size and the main effect factors on the lignin removal rate was ammonia concentration, time and temperature. The optimum conditions were ammonia concentration 15%, time is 39 h, temperature is 40 °C, substrate concentration is 162.5 g · L⁻¹, and stalk diameter is 0.5 mm with the 3.23% reducing sugar yield and 61.20% lignin removal rate.

Key words : corn stalks ; ammonia ; reducing sugar yield ; lignin removal rate

(责任编辑 欧红叶)