

稻草碱法制浆前酶预处理工艺的研究

蒋 君,薛国新,姚晓红

(浙江理工大学材料与纺织学院,杭州 310018)

摘 要:以稻草为原料,研究采用木聚糖酶预处理过程中时间、温度、pH 值和酶用量等因素对预处理效果的影响。研究得到较适宜的酶预处理工艺条件为:液比 1:20,预处理时间 120 min,预处理温度 50℃,预处理 pH 值为 7,预处理酶用量 80IU/g。预处理过程未对溶出木素和溶出半纤维素的结构造成实质性的破坏,溶出木素的苯环结构和溶出半纤维素的木聚糖单元的六元环结构都得到了保存。

关键词:稻草;酶预处理;溶出木素;溶出半纤维素

中图分类号: TS743.14 **文献标识码:** A

0 引 言

随着石油等不可再生资源的日益紧缺和价格上涨,以及全球对节能减排的共识和环境保护法规的逐步严格化,各国已将研究、开发和利用生物资源提到了重要的议事日程。制浆造纸工业是生物资源的巨大消耗者,引入生物质精炼模式将成为其发展的必然。目前已有多种结合生物质精炼模式^[1]的理论探讨和研究,但尚未有任何一种模式能以准确详实的数据证明其是最合理有效的。

在制浆前对木片进行预处理,提取部分半纤维素用作发酵生产酒精和生产聚合物材料等。预处理后的木片通过化学法制浆获得浆纸产品,而化学法制浆后的黑液可以转化生产木素产品,或回收热能和化学品^[2]。这种思路的目标是实现植物纤维原料的化学组分得到合理利用,并已经得到越来越多研究者的关注和赞同。

本研究基于碱法制浆前进行半纤维素预提取的生物质精炼模式,来考察稻草酶预处理的适宜的工艺条件以及酶预处理过程对溶出木素和溶出半纤维素结构的影响。之所以选择稻草进行研究,主要基于以下两点:a)与木材相比草类原料半纤维素含量较高,灰分含量也较高,一般针叶木半纤维素含量在

26%左右,阔叶木半纤维素为 34%,而草类的半纤维素一般可以达到 40%^[3];木材的灰分含量一般低于 1%,而草类灰分一般在 2%以上,本实验所用的材料稻草,其灰分含量最高,可达 10%~17%以上^[4],显然,稻草本身的高半纤维素含量决定了其比木材更适合在制浆前引入一个预处理来有效利用半纤维素;b)我国是制浆造纸大国,但是由于我国森林覆盖率不高,在造纸浆料中木浆的比例不高;我国浆料中约 50%以上的浆料是废纸浆,剩下的浆料中原生木浆和原生草浆约各占一半^[5];而在这 50%不到的原生浆中又有大量木浆是进口的,可以说我国生产的原生浆中大部分都是草浆。而草类制浆却存在着诸如环境污染严重、碱回收困难^[6]等问题。基于草类制浆在我国的重要性以及其所存在的问题,亟待寻找一个行之有效的方法来改进其制浆效果。

1 实验部分

1.1 实验原料

采用江苏某地稻草为原料,风干后去穗及部分叶,切成长 30~50 mm,置入粉碎机中磨成细末,过筛,筛取能通过 0.38 mm 筛孔(40 目)而不能通过 0.25 mm 筛孔(60 目)的细粉。凉至室温后,称取足量的稻草粉,采用热水进行预处理,处理后将所得原

料进行洗涤,洗涤后风干备用。

所用木聚糖酶为内切 1,4- β -D-木聚糖酶,酶活为 1 000 IU/g,密度约为 1.03 g/mL,适用温度为 40~65℃,适用 pH 值为 6.5~9,诺维信中国总部提供。

1.2 实验方法

本实验采用高液比(1:20)条件下进行,研究预处理时间、预处理温度、预处理 pH 值和预处理酶用量这 4 个因素对预处理效果的影响。实验选用内切 1,4- β -D-木聚糖酶,预处理时间选取 5 个点(30、75、120、165、210 min),预处理温度选取 5 个点(30、40、50、60、70℃),预处理 pH 值选取 5 个点(6、7、8、9、10),酶用量选取 5 个点(40、60、80、100、120 IU/g)。称取一定量的经热水预处理后的稻草粉,分 20 组条件进行实验,实验后将所得原料进行洗涤,洗涤后风干,称量风干原料并测定其水分,计算得率,同时测定这 20 组风干原料中纤维素、灰分、聚戊糖、酸不溶木素 4 个组分的含量,计算各组分保留率,分析 4 个组分保留率的变化规律,优选一种适宜的酶预处理工艺条件。

实验所得预处理液用 0.1 mol/L 的 HCl 进行中和,将预处理液的 pH 值调整到 3.5,产生木素沉淀,沉淀物过滤回收,干燥后标记为 L;滤液用 3 倍体积的 95%乙醇再次进行沉淀,得到半纤维素沉淀物,沉淀物过滤回收,用酸化的 70%乙醇洗涤,干燥后标记为 H。将木素制备物和半纤维素制备物进行红外测定,采用 KBr 盐压片法在 Nicolet 750 型 FTIR 光谱仪上测定样品的 FT-IR 光谱,波数范围在 4 000~400 cm^{-1} 之间。得到谱图后,对其进行分析,探讨预处理方法对溶出木素和溶出半纤维素结构的影响。

1.3 测试分析方法

1.3.1 灰分含量的测定

根据 GB/T2677.3—1993 标准测定。

1.3.2 聚戊糖含量的测定

根据 GB/T2677.9—1994 标准测定。

1.3.3 酸不溶木素含量的测定

根据 GB/T10337—1989 标准测定。

1.3.4 纤维素含量的测定

用硝酸—乙醇纤维素测定方法测定,具体方法参照文献[4]。

2 结果与讨论

2.1 稻草酶预处理工艺条件的研究

本实验采用的木聚糖酶是一种半纤维素酶,在

工业上应用非常广泛。木聚糖酶是具有生物活性的大分子,在不同的环境下,分子链的弯曲形状不同。木聚糖酶主要有以下 3 种:a)外切- β -木聚糖酶,作用于木聚糖和木寡糖的非还原端;b)内切 1,4- β -D-木聚糖酶,优先作用于木聚糖和长链木寡糖的不同位点上;c) β -木糖苷酶,作用于短链木寡糖。其中内切 1,4- β -D-木聚糖酶已经在制浆造纸行业得到了广泛的应用,并实现了商业化生产。它主要应用在纸浆漂白阶段,起辅助漂白的作用,其漂白作用机理是:内切 1,4- β -D-木聚糖酶能够使木素-碳水化合物复合体(lignin-carbohydrate complexes, LCC)结构中的木素-半纤维素连接键断裂,将半纤维素降解为木寡糖和木二糖,使部分 LCC 中木素分子变为小分子溶出,同时未溶出的 LCC 中的木素也被更多地暴露出来,在后续漂白时既有利于残余木素与漂剂的反应又可以节省漂剂的用量。

从以上作用机理可以看出,内切 1,4- β -D-木聚糖酶对溶出半纤维素和木素均有效果,因此,本论文选用内切 1,4- β -D-木聚糖酶,并尝试将这种已经在漂白阶段成熟应用的酶引入到预处理阶段,研究它对稻草进行预处理的效果,并探讨适宜的预处理工艺条件。

2.1.1 预处理时间对酶预处理效果的影响

为了讨论预处理时间对酶预处理效果的影响,探讨不同预处理时间下纤维素、酸不溶木素、聚戊糖和灰分保留率的变化,结果见图 1。

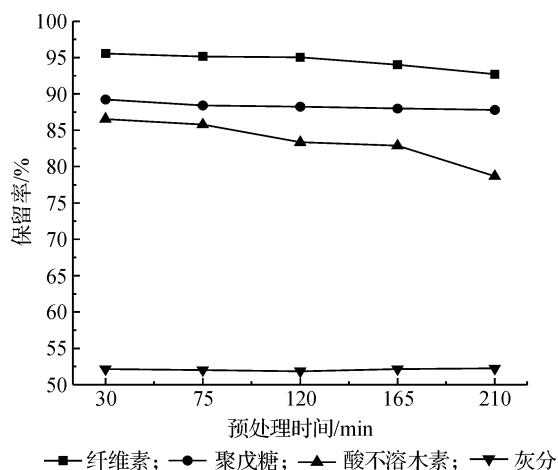


图 1 酶预处理时间对各组分保留率的影响

其余条件:液比 1:20,温度 50℃,pH 值 6,酶用量为 40 IU/g

图 1 可见,各组分保留率在 30~210 min 范围内下降幅度都不大:下降幅度最大的是酸不溶木素,下降了约 8 个百分点;其次是纤维素,下降了近 3 个百分点;再次是聚戊糖,下降了近 1.5 个百分点;最

后是灰分,基本上没有下降,而其曲线的波动应该是实验误差的影响。

比较各组分保留率随预处理时间的变化趋势可以看出:酸不溶木素保留率和聚戊糖保留率的曲线均未出现明显的拐点,而灰分保留率则基本上没有变化,因此只需重点考虑纤维素保留率曲线的下降规律便可。从图1可以看出,纤维素保留率的变化曲线在120 min处出现了一个拐点,保留率的下降速率在120 min以前较慢,过了120 min以后则明显加快。预处理的目的在于脱除木素、半纤维素和灰分的同时尽量保留纤维素,因此不希望预处理过程中纤维素损失过多,所以考虑选择酶预处理的预处理时间为120 min。

2.1.2 预处理温度对酶预处理效果的影响

为了讨论预处理温度对酶预处理效果的影响选择预处理时间120 min,探讨不同预处理温度下纤维素、酸不溶木素、聚戊糖和灰分保留率的变化,结果见图2。

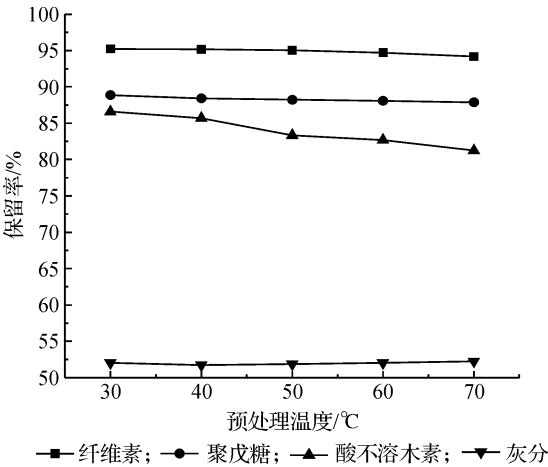


图2 酶预处理温度对各组分保留率的影响

其余条件:液比1:20,时间120 min,pH值6,酶用量为40IU/g

图2可见,各组分保留率在30~70℃范围内下降幅度都不大,除了酸不溶木素保留率下降了约5.5个百分点外,剩下的聚戊糖、纤维素和灰分保留率的下降幅度都只在1个百分点左右,基本上没有下降。

比较各组分保留率随预处理温度的变化趋势可以看出:4个组分保留率的曲线变化都比较平滑,均没有出现明显的拐点,因此在选择预处理温度时,应着重考虑木聚糖酶本身的适用温度范围。已知木聚糖酶的适用温度范围是40~65℃,所以将酶预处理的预处理温度选择在这一温度范围的中间部位:50℃。在这一温度时,反应速率已较大,木素的溶出量也已较多。

2.1.3 预处理pH值对酶预处理效果的影响

为了讨论预处理pH值对酶预处理效果的影响,选用预处理温度50℃,探讨预处理pH值的变化对纤维素、酸不溶木素、聚戊糖和灰分保留率的影响,结果见图3。

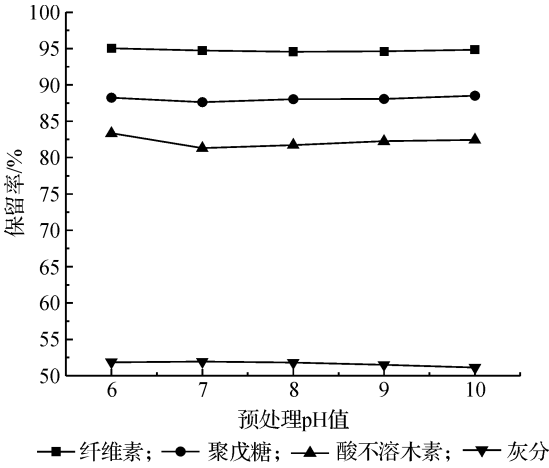


图3 酶预处理pH值对各组分保留率的影响

其余条件:液比1:20,时间120 min,温度50℃,酶用量为40IU/g

图3可见,各组分保留率在pH6~10范围内的下降幅度都不大:下降幅度最大的是酸不溶木素,下降了2.04个百分点,其余的纤维素、聚戊糖和灰分保留率的下降幅度都不到1个百分点,基本上没有下降。因此在选择酶预处理的预处理pH值时,只需着重考虑酸不溶木素保留率的变化情况,其它组分保留率的变化基本上可以忽略不计。

酸不溶木素保留率的变化经历了先下降后上升的过程,在pH值为7附近时达到了最低点。这是由于,在pH值较低时,未能达到木聚糖酶的最适pH值点,此时酶的活性就较低,木素等组分溶出就较少;当pH值在7附近时恰是最适合的点,此时木素溶出最多,保留率也最低;而当pH值超过7继续上升时,又会导致酶活性的降低,从而使木素溶出减少,保留率又升高。所以综合考虑选择酶预处理的pH值为7。

2.1.4 预处理酶用量对酶预处理效果的影响

探讨不同预处理酶用量对纤维素、酸不溶木素、聚戊糖和灰分保留率的影响,结果见图4。

图4可见,在40~120IU/g这一酶用量范围内,随着酶用量的增加,酸不溶木素保留率的下降幅度最大,下降了约5.5个百分点,其次是聚戊糖,下降了约2个百分点,最后是纤维素和灰分。酶用量的增加对纤维素和灰分的溶出基本上没有影响,它们保留率的变化幅度在这一酶用量范围内都小于1个百分点。因此在选择酶预处理预处理的酶用量

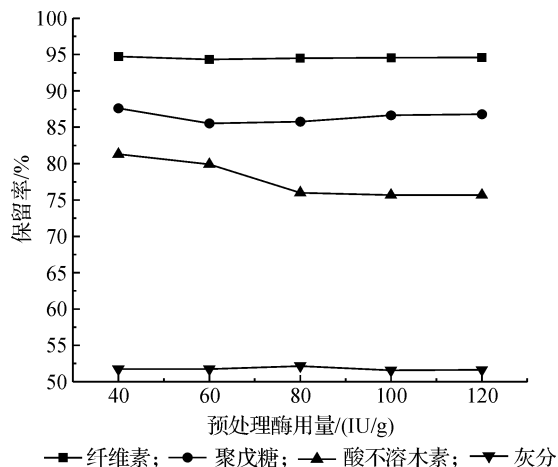


图 4 酶预处理酶用量对各组分保留率的影响

其余条件:液比 1:20,时间 120 min,温度 50℃,pH 值 7

时,应着重考虑酸不溶木素、聚戊糖的变化因素,纤维素和灰分的变化基本上可以忽略不计。

聚戊糖保留率的变化经历了一个先下降后上升的过程,在酶用量 60IU/g 和 80IU/g 时其保留率较低,即此时聚戊糖溶出的较多;当酶用量超过 80IU/g,保留率又开始上升。这可能是聚戊糖的回吸造成的。酸不溶木素保留率的曲线有一个明显的拐点,即 80IU/g 时,酸不溶木素保留率的下降速率在此酶用量以前较快,而过了此时则明显减慢,即木素溶出速率变慢。所以综合考虑选择酶预处理的酶用量为 80IU/g。

2.2 预处理过程对溶出组分结构的影响

2.2.1 预处理过程对溶出木素结构的影响

图 5 为酶预处理液中溶出木素的红外谱图。木素具有苯环结构,木素苯环骨架的伸缩振动会在 1510cm^{-1} 的波数附近出现较强的吸收峰,这是木素苯环的特征吸收峰。从图 5 可以看出,谱线在这一波数位置出现较强的吸收峰,说明木素苯环骨架结构在预处理过程中没有被破坏。在谱线上还可以看出与愈创木基(G 型)和紫丁香基(S 型)有关的吸收峰(分别是 1224cm^{-1} 和 1125cm^{-1} 的波数附近),表明溶出木素中均含有一定量的愈创木基单元和紫丁香基单元,因此可以认为在预处理过程中,稻草木素结构的缩合和变形都很少。

2.2.2 预处理过程对溶出半纤维素结构的影响

图 6 为酶预处理液中溶出半纤维素的红外谱图。稻草半纤维素的特征吸收峰是在 3416cm^{-1} 和 1046cm^{-1} 附近,分别是糖单元中的羟基和醚键(C—O—C)的吸收峰,图中谱线在这两个波数附近都出现了强吸收峰,说明半纤维素的基本结构没有被破坏。在 899cm^{-1} 处出现的吸收峰由木聚糖 C-1

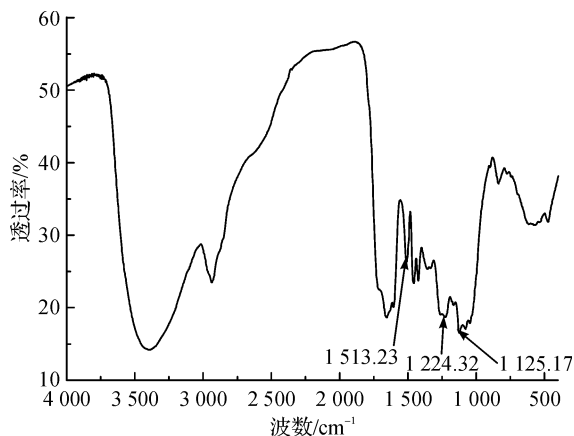


图 5 酶预处理液中溶出木素的红外谱图

基团变形振动产生,这是糖单元之间 β -糖苷键的特征吸收峰。 1000cm^{-1} 和 1170cm^{-1} 之间的谱带是木聚糖的典型吸收峰,其中 1169cm^{-1} 处的弱吸收峰表明稻草半纤维素木聚糖存在阿拉伯糖基侧链。在 1736cm^{-1} 附近出现的峰是由木聚糖侧链上的葡萄糖醛酸基上的 C=O 伸缩振动产生的,表明了木聚糖存在葡萄糖醛酸基侧链。总的来说,酶预处理方法对溶出半纤维素的基本结构未造成破坏,半纤维素的基本结构在溶出过程中基本都得到了保存。

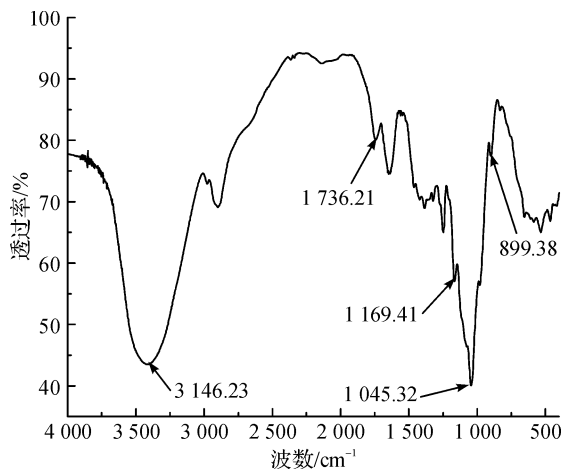


图 6 酶预处理液中溶出半纤维素的红外谱图

3 结 论

a)得到的一组较适宜的稻草酶预处理工艺条件为:液比 1:20,预处理时间 120 min,预处理温度 50℃,预处理 pH 值为 7,预处理酶用量 80IU/g。

b)预处理对溶出木素和溶出半纤维素的基本结构都没造成破坏。红外谱图分析表明:溶出木素的苯环骨架得到了保存;半纤维素的木聚糖单元的六元环结构得到了保存,木聚糖的侧链得到了保存。

参考文献:

[1] Mao C B, Ni Y H. Integrated forest biorefinery: concept and processes[C]//Proceedings of 2nd IPEC Conference. Tianjin: China Light Industry Press, 2008: 123-128.

[2] Van Heiningen A. Converting a kraft pulp mill into an integrated forest biorefinery[J]. Pulp and Paper Canada, 2006, 107(6): 38.

[3] 詹怀宇, 李志强, 蔡再生. 纤维化学与物理[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 43.

[4] 石淑兰, 何福望. 制浆造纸分析与检测[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003: 25-26;35-37.

[5] 王鸿文. 合理利用非木纤维要从木材制浆模式中解脱出来[J]. 中华纸业, 2009, 30(6):10-12.

[6] 李忠正. 合理利用禾草纤维造纸的理论与实践[J]. 江苏造纸, 2007(1): 2-8.

Enzyme Pre-Extraction Before Rice Straw Alkali Pulping

JIANG Jun, XUE Guo-xin, YAO Xiao-hong

(School of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In this study, the effect of enzyme pre-extraction on rice straw alkali pulping properties is investigated. Some parameters which may affect the pre-extraction are optimized, such as pre-extraction temperature, pre-extraction time, pre-extraction pH and enzyme charge. The appropriate conditions for enzyme pre-extraction in this pre-extraction path are obtained as follows: liquid-to-solid ratio is 1 : 20, pre-extraction time is 120 min, pre-extraction temperature is 50℃, pre-extraction pH is 7, enzyme charge is 80 IU/g. The pre-extraction methods have little damage on the basic structure of dissolved lignin and dissolved hemicelluloses. The skeleton of benzene ring of dissolved lignin and the six-membered ring structure of hydroxyl unit of dissolved hemicelluloses has been preserved.

Key words: rice straw; enzyme pre-extraction; structure of dissolved lignin; structure of dissolved hemicelluloses

(责任编辑: 张祖尧)