

棉花秸秆超声波碱预处理研究

王 华¹, 许红霞², 周大云², 王延琴², 匡 猛², 杜双奎^{1*}, 杨伟华²

(1.西北农林科技大学食品科学与工程学院, 陕西 杨凌 712100; 2.中国农业科学院棉花研究所 棉花生物学国家重点实验室, 河南 安阳 455000)

摘 要:为了缓解能源危机, 充分利用棉花秸秆制备燃料乙醇, 采用超声波辅助碱处理方法对棉花秸秆进行预处理。通过单因素试验和 Box-Behnken 试验, 分析超声波辅助碱预处理因素对处理效果的影响规律, 建立预处理时间、氢氧化钠浓度、液固比与纤维素、木质素含量之间的回归关系, 据以优化工艺条件。结果表明, 所建回归模型显著, 具有预测意义。各因素对棉花秸秆预处理效果影响主次顺序为处理时间>氢氧化钠浓度>液固比, 超声波辅助碱预处理棉花秸秆的优化条件为超声波功率 420 W、氢氧化钠浓度 3.5%、处理时间 90 min、液固比 21:1, 处理后秸秆中纤维素含量达 58.02%, 比原秸秆提高了 45.60%。处理前后棉花秸秆结构 SEM 观察, 显示超声波辅助碱预处理可以溶出大量半纤维素和部分木质素, 并且有效打破木质纤维素的结晶结构, 具有显著效果。

关键词:棉花秸秆; 稀碱; 超声波; 参数优化

中图分类号: X712 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2013)02-0400-07 doi:10.11654/jaes.2013.02.027

Study of Ultrasonic-assisted Alkali Pretreatment on Cotton Stalk

WANG Hua¹, XU Hong-xia², ZHOU Da-yun², WANG Yan-qin², KUANG Meng², DU Shuang-kui^{1*}, YANG Wei-hua²

(1.College of Food Science and Engineering, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2.Institute of Cotton Research of CAAS, State Key Laboratory of Cotton Biology, Anyang 455000, China)

Abstract: Suitable pretreatment is essential for increasing the utilization rate of cotton stalk in ethanol production. Ultrasonic wave was used together during the pretreatment of cotton stalk using alkali solution and the conditions were optimized. The single-factor design and the Box-Behnken design were used to arrange the experiments and analyze the obtained data. Regression models were established to express the influences of treating time, sodium hydroxide concentration, and liquid to solid ratio on the contents of cellulose and lignin in the treated cotton stalk. The obtained models were significant in the tests, indicating its capability in predicting results. The tested factors showed influence on the contents of cellulose and lignin in the treated stalks following the order of treating time>sodium hydroxide concentration>liquid to solid ratio. The optimum conditions for the highest cellulose content and the lowest lignin content were obtained at ultrasonic power 420 W, sodium hydroxide 3.5%, processing time 90 min, and liquid to solid ratio 21:1. The resulted cellulose content in the treated cotton stalk under the optimum conditions was 58.02%, being 45.60% higher than the original value. Images of Scanning Electronic Microscopy showed that most hemicellulose and part of lignin were dissolved out of the stalk during the pretreatment and thus the crystalline structure was efficiently broken. Overall, application of ultrasonic wave showed remarkable effect on the alkali pretreatment of cotton stalk.

Keywords: cotton stalk; dilute alkali; ultrasonic; parameters optimization

化工能源的紧缺以及所造成的越来越严重的环境污染, 迫使人们寻找一种可再生的绿色替代能源。生物质能是一种将太阳能转化为化学能贮存于化学

键中的可再生能源, 包括人或动物的代谢物、生活废弃物、木材及其制品、农业废弃物如小麦秸秆、玉米秸秆、稻草秸秆、棉花秸秆等^[1]。这种生物质能可以通过化学或生物学方法以生物燃料如生物乙醇、生物柴油、沼气等形式加以利用。

我国棉花产量居世界首位, 约占世界棉花总产量的 1/4^[2]。据统计, 2007 年仅新疆棉花的种植面积就达 171.3 万 hm², 棉秆产量超过 1000 万 t^[3], 这在满足人

收稿日期: 2012-08-17

基金项目: 国家棉花产业技术体系项目(CARS-18)

作者简介: 王 华(1987—), 女, 陕西铜川人, 硕士研究生, 主要从事农副产品资源开发与利用研究。

E-mail: wangju-nhua871029@126.com

* 通信作者: 杜双奎 E-mail: dushuangkui@nwsuaf.edu.cn

们对棉花需求的同时也引起了大量棉花秸秆处置问题。由于棉花秸秆中也含有大量纤维素,与玉米秸秆相似,所以可以经过适当的预处理、水解、发酵转化为燃料乙醇^[4],是一种经济的燃料乙醇制备原料。

棉花秸秆较粗,纤维密实,必须通过预处理破坏其结构以利于木质纤维素快速高效地水解成可发酵性糖^[5]。目前,对纤维原料进行预处理的方法主要有蒸汽爆破法^[6]、稀酸处理^[7]、碱处理^[8]、超声波处理^[9]等,已在小麦、玉米、稻草秸秆的预处理方面取得了较好的效果^[6-9]。在棉花秸秆预处理方面,邓辉等^[10]采用碱处理与微波相结合的方法,可使棉花秸秆中木质素、半纤维素分别降低 61.31%、44.78%,处理后秸秆进行酶水解,水解率可达 20.05%;Parameswaran Binod 等^[11]对棉花秸秆采用特制设备进行高温高压预处理,发现在一定的压力下,用 4%的 NaOH 于 180 ℃处理棉花秸秆 45 min,可以使水解率达到 96%。超声波是一种穿透能力极强的声波,在液体介质中容易产生空化作用,空化是集中声场能量并迅速释放的过程。当空化泡崩溃时,在极短时间内在空化泡周围的极小空间可以产生高温高压,并伴有强烈的冲击波和高速的射流,借助这种机械冲击作用以及空化微射流效应对木质纤维原料表面的冲击、剪切,可以有效破坏其结构层^[12-13]。目前国内外有关棉花秸秆采用超声波与化学方法相结合的研究较少。

本研究借助超声波的特殊性质,以棉花秸秆为原料,采用超声波结合碱的方法,以处理后秸秆失重率、纤维素含量、木质素含量为试验指标,采用响应面设计对超声波辅助碱预处理棉花秸秆的工艺参数进行分析,优化工艺条件,以期为棉花秸秆预处理提供理论依据和参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

棉花秸秆来自中国农业科学院棉花研究所试验农场,风干、粉碎,过 40 目筛,备用。其水分含量为

7.30%,纤维素含量为 39.85%,木质素含量为 23.92%。对照用小麦秸秆来自杨凌周边,水分含量为 6.62%,纤维素含量为 43.24%,木质素含量为 20.52%。

1.2 试剂及仪器

氢氧化钠、硝酸、无水乙醇、苯等试剂均为分析纯。

JSM-6360LV 型扫描电子显微镜,日本电子株式会社;KQ-700DE 型数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;UVmini-1240 紫外-可见分光光度计,日本岛津公司;TDL-5-A 低速台式大容量离心机,上海安亭科学仪器厂;DHG-9146A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司;ZKJ-1001 型循环水真空抽气泵,上海嘉鹏科技有限公司;索氏抽提器、水浴锅等。

1.3 试验方法

1.3.1 棉花秸秆超声波辅助碱预处理方法

称取粉碎后的棉花秸秆粉 2.000 g,按试验设计液固比(mL:g)加入一定浓度的氢氧化钠溶液,搅拌均匀,在试验设计的超声功率下处理一定时间,离心,并用蒸馏水将滤渣洗至中性,于 60 ℃烘干至恒重,得超声波-碱处理棉花秸秆样品,称重,计算失重率。测定处理后的棉花秸秆纤维素、木质素含量。

(1)单因素试验设计

以超声波辅助碱处理时的预处理时间、氢氧化钠浓度、液固比、超声波功率为试验因素,设计水平范围为预处理时间 15~90 min、氢氧化钠浓度 1.0%~3.0%、液固比 10:1~45:1 和超声波功率 280~700 W,研究不同因素对棉花秸秆纤维素含量、失重率的影响规律。

(2)Box-Behnken 试验设计

在单因素试验的基础上,确定超声波功率为 420 W,选取氢氧化钠浓度、处理时间及液固比为考察因子,分别以 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 表示,因素水平编码见表 1。

1.3.2 秸秆组分测定

水分测定采用 105 ℃恒重法^[14]。

(1)纤维素含量^[15]

准确称取 1.000 0~1.050 0 g 试样(G_1)置于洁净

表 1 因素水平编码

Table 1 Code and level of factors

编码变量 Coding variables X_i	自然变量 Natural variables Z_i		
	氢氧化钠浓度 Sodium hydroxide concentration Z_1 /%	处理时间 Treatment time Z_2 /min	液固比 Liquid to solid ratio Z_3 /(mL:g)
上水平 Upper level 1	3.5	90	25
零水平 Zero level 0	2.5	60	17.5
下水平 Lower level -1	1.5	30	10
编码公式 Coded formula	$X_1=(Z_1-2.5)/1.0$	$X_2=(Z_2-60)/30$	$X_3=(Z_3-17.5)/7.5$

的 250 mL 磨口锥形瓶中,加入 25 mL 20%硝酸乙醇溶液,装上回流冷凝管于沸水浴中加热 1 h,在预先恒重的玻璃砂芯滤器中小心倾倒出上清液,真空抽滤,将滤渣小心移回原锥形瓶中,重复上述操作数次,直至纤维变白为止。最后将锥形瓶中全部内容物移入玻璃砂芯滤器,抽真空过滤,先用 10 mL 硝酸乙醇溶液洗涤残渣,再用热水洗涤至洗液用甲基橙试剂检验不显酸性,最后用 10 mL 乙醇分 2 次洗涤残渣,将残渣于 105 ℃烘干至恒重(G_2)。

纤维素含量= $\frac{G_2}{G_1} \times 100\%$

(2)木质素含量^[15]

准确称取 1.000 0~1.050 0 g 试样(A_1)于索氏抽提器中,沸水浴中用乙醇-苯混合液抽提 3 h,风干后移入 100 mL 烧杯,加入 15 mL 72%的硫酸,充分搅拌后在 20 ℃放置 2.5 h,然后用 300 mL 蒸馏水分 6 次洗涤移入 500 mL 锥形瓶中,装上回流冷凝管于沸水浴中加热 2 h,在预先恒重的玻璃砂芯滤器中抽真空过滤,将滤饼用热水洗涤至洗液加入 10%CaCl₂ 不浑浊为止,然后于 105 ℃干燥至恒重(A_2)。

木质素含量= $\frac{A_2}{A_1} \times 100\%$

1.3.3 棉花秸秆微观结构观察

分别取少量的原秸秆粉和处理秸秆粉固定在扫描电镜的样品台上,并进行喷金处理。经过短暂干燥后,用扫描电子显微镜观察并拍摄具有代表性的秸秆结构。

1.3.4 统计处理

采用 DPS9.5 作邓肯氏多重比较,用 Design-Expert 7.0 作响应面分析。

2 结果与讨论

2.1 预处理条件的确定

2.1.1 处理时间

固定液固比为 25:1,氢氧化钠浓度 2%,超声波功率 560 W,处理时间对棉花秸秆失重率及纤维素含量的影响结果见表 2。

由表 2 可以看出,随着处理时间的延长,失重率、纤维素含量均有增大趋势,在 60 min 后二者变化幅度降低,处理间的失重率、纤维素含量差异不明显,但均显著高于未处理秸秆($P<0.05$)。这是由于超声波在介质中传播时存在正负压强的交替周期,随着超声时间的延长,介质分子长时间处于交替的挤压和离散状态,大大削弱了分子间作用力,也使部分化学键被破

表 2 处理时间对棉花秸秆失重率及纤维素含量的影响

Table 2 Influence of processing time on weight loss and cellulose content of cotton stalk

时间 Time/min	失重率 Weight loss/%	纤维素含量 Cellulose content/%
15	25.35±0.97c	50.43±1.01c
30	29.78±1.28b	52.61±0.90bc
45	29.00±1.20b	54.02±0.89ab
60	34.93±2.06a	56.55±1.86a
75	32.56±1.52a	55.58±1.10a
90	33.61±0.85a	55.02±0.75ab
未处理 Untreated	0d	39.85±0.42d

注:数据后不同字母表示差异显著($P<0.05$)。

Note:The different letters show significant difference($P<0.05$).

坏,碱液充分渗透,增强了对半纤维素和木质素的溶解作用,造成秸秆总重量损失,纤维素相对含量增大^[16]。在预处理时间为 60 min,棉花秸秆处理效果较理想,失重率大,纤维素含量高。

2.1.2 氢氧化钠浓度

固定液固比为 35:1,处理时间 30 min,超声波功率 560 W,氢氧化钠浓度对棉花秸秆失重率及纤维素含量的影响结果见表 3。

表 3 氢氧化钠浓度对棉花秸秆失重率及纤维素含量的影响

Table 3 Influence of sodium hydroxide concentration on weight loss and cellulose content of cotton stalk

氢氧化钠浓度 Sodium hydroxide concentration/%	失重率 Weight loss/%	纤维素含量 Cellulose content/%
1.0	26.53±1.03c	51.80±0.76ab
1.5	27.70±0.74bc	53.29±0.63a
2.0	29.70±0.98ab	53.37±0.96a
2.5	30.41±0.78a	53.08±0.98a
3.0	30.17±1.18a	50.42±1.02b
未处理 Untreated	0d	39.85±0.42c

注:数据后不同字母表示差异显著($P<0.05$)。

Note:The different letters show significant difference($P<0.05$).

由表 3 可以看出,当 NaOH 浓度小于 2.0%时,随着 NaOH 浓度的增加,失重率、纤维素含量明显增大;当 NaOH 浓度大于 2.0%时,失重率、纤维素含量变化缓慢且趋于平稳。分析原因:一方面由于 NaOH 可以破坏木质素的结构,并且打破木质素和其他糖类之间的连接键,使部分木质素溶解;另一方面,半纤维素上一些阻碍酶解的乙酰基和糠醛酸等通过碱处理被去除掉,这样使得处理后秸秆重量明显下降,而纤维素含量明显提高,显著高于未处理^[17]。从成本低、污染轻

等方面考虑,确定 NaOH 浓度选取 2.0%,此时有较高的纤维素含量。

2.1.3 液固比

固定处理时间 30 min,氢氧化钠浓度 2%,超声波功率 560 W,液固比对棉花秸秆失重率及纤维素含量的影响结果见表 4。

表 4 液固比对棉花秸秆失重率及纤维素含量的影响

Table 4 Influence of liquid to solid ratio on weight loss and cellulose content of cotton stalk

液固比 Liquid to solid ratio(V/W)	失重率 Weight loss/%	纤维素含量 Cellulose content/%
10:1	28.72±0.76b	52.07±0.96ab
15:1	29.78±0.51ab	51.04±1.82b
25:1	30.41±0.28a	54.12±0.98a
35:1	29.85±0.43ab	51.22±1.01b
45:1	30.00±1.12ab	52.51±0.87ab
未处理 Untreated	0c	39.85±0.42c

注:数据后不同字母表示差异显著($P<0.05$)。

Note:The different letters show significant difference($P<0.05$).

由表 4 可以看出,当液固比为 25:1 时,失重率、纤维素含量均高于其他处理,所有处理的失重率、纤维素含量显著高于未处理。这可能由于秸秆在碱性溶液中会发生润胀,特别当液固比较小时,溶液黏性增大,超声波较难发生空化^[18],超声波扰动作用不明显,NaOH 溶液对木质素的溶解能力下降。当液固比增大时,由于超声波随着传播距离的增加而衰减,水分子所获得的能量下降,使得超声波对大分子的破坏力下降,从降低成本角度来看,液固比不宜过大,故选择液固比 25:1 为宜。

2.1.4 超声波功率

固定液固比为 35:1,处理时间 30 min,氢氧化钠浓度 2%,超声波功率对棉花秸秆失重率及纤维素含量的影响结果见表 5。

由表 5 可以看出,超声波功率对失重率、纤维素含量均有影响,各处理失重率、纤维素含量显著高于未处理。这可能是因为在相同的处理时间下,随着超声波功率的增大,其对纤维原料的外部结构形态的破坏作用就越强,纤维素表面和内部的结构受到损伤,形态结构变得破碎、松散,表面积增加,也就有利于碱液的接触与渗透,从而增强了半纤维素和木质素的溶出,使得处理秸秆总重量减少,纤维素含量增大。这与王洋等^[19]研究的超声波辅助温和碱/氧化法对小麦秸秆进行预处理的结果一致。超声波功率大于 420 W 时各处理间无显著差异,确定超声波功率为 420 W。

表 5 超声波功率对棉花秸秆失重率及纤维素含量的影响

Table 5 Influence of ultrasonic power on weight loss and cellulose content of cotton stalk

超声波功率 Ultrasonic power /W	失重率 Weight loss/%	纤维素含量 Cellulose content/%
280	27.94±0.58b	50.09±0.97b
420	29.59±0.41ab	52.70±0.85a
560	29.68±0.43a	52.07±1.03ab
630	28.62±0.88ab	51.09±1.12ab
700	28.71±1.01ab	51.67±0.85ab
未处理 Untreated	0c	39.85±0.42c

注:数据后不同字母表示差异显著($P<0.05$)。

Note:The different letters show significant difference($P<0.05$).

2.2 Box-Behnken 设计试验结果分析

以氢氧化钠浓度、处理时间及液固比作为试验因素,设计 Box-Behnken 试验,试验方案及结果见表 6。

2.2.1 回归模型的建立

对表 6 数据进行多元回归拟合,得纤维素含量(Y_1)、木质素含量(Y_2)对氢氧化钠浓度(X_1)、处理时间(X_2)、液固比(X_3)回归模型为:

$$Y_1 = 55.32 + 1.15X_1 + 1.71X_2 + 0.27X_3 - 0.15X_1X_2 + 0.59X_1X_3 - 0.21X_2X_3 + 0.12X_{12} - 0.56X_{22} - 0.68X_{32}$$

$$Y_2 = 22.60 + 0.18X_1 - 0.56X_2 - 0.17X_3$$

由表 7 回归模型检验可以看出,模型概率 P 分别为 0.018 2、0.019 1,均小于 0.05,模型显著,而失拟项

表 6 试验设计与结果

Table 6 Design and results of experimental

试验号 No.	X_1 / %	X_2 / min	X_3	纤维素含量 Cellulose content Y_1 /%	木质素含量 Lignin content Y_2 /%
1	-1	-1	0	51.36	23.33
2	1	-1	0	54.09	23.56
3	-1	1	0	55.97	22.24
4	1	1	0	58.09	21.75
5	-1	0	-1	53.94	22.61
6	1	0	-1	54.94	23.02
7	-1	0	1	53.39	21.91
8	1	0	1	56.75	23.26
9	0	-1	-1	52.38	23.47
10	0	1	-1	55.32	21.95
11	0	-1	1	53.26	22.27
12	0	1	1	55.37	22.24
13	0	0	0	55.09	22.28
14	0	0	0	53.85	23.21
15	0	0	0	55.36	22.78
16	0	0	0	56.63	22.39
17	0	0	0	55.68	21.99

表 7 回归模型的方差分析
Table 7 Analysis of variance for regression model

响应变量 Response variable	变异来源 Source of variation	平方和 Sum of squares	自由度 Degree of freedom	均方 Mean square	F 值 F value	P 值 P value
纤维素 Cellulose	模型 Model	39.66	9	4.41	5.43	0.018 2
	残差 Residual	5.68	7	0.81		
	失拟项 Lack of fit	1.63	3	0.54	0.53	0.682 8
	纯误差 Pure error	4.05	4	1.01		
木质素 Lignin	模型 Model	2.99	3	1.00	4.74	0.019 1
	残差 Residual	2.74	13	0.21		
	失拟项 Lack of fit	1.84	9	0.20	0.91	0.585 2
	纯误差 Pure error	0.90	4	0.22		

检验 P 分别为 0.682 8、0.585 2, 均大于 0.05, 不显著, 表明所建回归模型可用来分析和预测超声波辅助碱预处理棉花秸秆工艺参数。由表 8 回归系数显著性检验结果可知, 一次项 X_1 、 X_2 对纤维素含量的影响高度显著, 一次项 X_2 对木质素含量的影响高度显著, 其余各项的影响均不显著。两个模型中 X_1 、 X_2 、 X_3 回归系数绝对值大小顺序均为 $X_2 > X_1 > X_3$, 所以影响超声波辅助碱处理效果的因素主次顺序为 $X_2 > X_1 > X_3$, 即处理时间 > 氢氧化钠浓度 > 液固比。

以上分析表明, 在一定程度上增大氢氧化钠浓度及延长处理时间有利于木质素和半纤维素的溶出, 导致棉花秸秆纤维素含量相对增大。处理秸秆的木质素含量与原秸秆之间差异不显著, 这可能是因为棉花秸秆木质素含量高达 23.92%, 远高于小麦秸秆(8%~15%)^[20]和玉米秸秆(约 17%)^[21], 秸秆较硬, 结构紧密, 难以在低浓度碱液、低功率超声波下被溶解、破坏所

致^[22]。Varga 等^[23]研究指出, 10%NaOH 溶液高压预处理玉米秸秆 1 h 可使其木质素去除率达 95%, 如此高的去除效率除了与高压及长时间处理有关外, 还取决于较高的 NaOH 浓度。本研究各处理棉花秸秆的木质素含量减少不明显, 可能与试验因素的水平值较低(NaOH 浓度最大仅为 3.5%)有关。处理后秸秆纤维素含量升高与大部分半纤维素被溶解出有关。

2.2.2 优化条件的确定

对回归模型分析得优化工艺条件为 $X_1=1$ 、 $X_2=1$ 、 $X_3=0.47$, 即氢氧化钠浓度为 3.5%、处理时间 90 min、液固比 21:1 时, 预处理后棉花秸秆中的纤维素含量达 57.74%, 木质素含量为 22.14%。对优化工艺条件进行验证, 其预处理后棉花秸秆的纤维素、木质素含量分别为 58.02%、21.75%, 与理论预测值没有显著差异。在相同条件下对小麦秸秆进行处理, 其纤维素、木质素含量测定结果如表 9。可以看出, 小麦秸秆处理

表 8 模型回归系数显著性检验
Table 8 Significance test of regression coefficient

响应变量 Response variable	变异来源 Source of variation	平方和 Sum of squares	自由度 Degree of freedom	均方 Mean square	F 值 F value	P 值 P value	显著性 Significance
纤维素 Cellulose	X_1	10.61	1	10.61	13.07	0.008 6	**
	X_2	23.34	1	23.34	28.76	0.001 0	**
	X_3	0.60	1	0.60	0.74	0.416 8	
	$X_1 X_2$	0.093	1	0.093	0.12	0.744 4	
	$X_1 X_3$	1.39	1	1.39	1.72	0.231 5	
	$X_2 X_3$	0.18	1	0.18	0.22	0.656 2	
	X_{12}	0.057	1	0.057	0.070	0.798 8	
	X_{22}	1.31	1	1.31	1.61	0.244 5	
	X_{32}	1.95	1	1.95	2.40	0.165 1	
木质素 Lignin	X_1	0.27	1	0.27	1.29	0.276 8	
	X_2	2.49	1	2.49	11.82	0.004 4	**
	X_3	0.23	1	0.23	1.11	0.311 9	

注: * 差异显著($P < 0.05$), ** 差异极显著($P < 0.01$)。
Note: * Significant difference($P < 0.05$), ** High significant difference($P < 0.01$).

表 9 棉花秸秆验证试验结果与小麦秸秆相同处理的对比

Table 9 Cotton stalks verifying test results and contrast to wheat straw

棉花秸秆 Cotton stalk	纤维素含量 Cellulose content/%	木质素含量 Lignin content/%	小麦秸秆 Wheat straw	纤维素含量 Cellulose content/%	木质素含量 Lignin content/%
处理前 Pre treatment	39.85±0.42	23.92±0.30	处理前 Pre treatment	43.24±0.98	20.52±0.78
处理后 Post treatment	58.02±1.05	21.75±0.43	处理后 Post treatment	71.05±1.24	8.94±0.52

后木质素下降幅度很大,达到 56.43%,与曾晶等^[20]研究结果一致,表明针对不同的纤维秸秆,其超声波辅助碱处理的效果是有明显差异的,这与秸秆本身结构、组成等有关。

2.3 棉花秸秆的微观结构

利用扫描电子显微镜对超声波辅助碱预处理前后棉花秸秆结构进行观察,结果如图 1 所示。从图 1A 可以看出,未经处理的棉花秸秆结构比较紧密、工整,纤维素束紧密的排列在一起,无定形的半纤维素镶嵌于其中。而经过预处理后的棉花秸秆(图 1B)表面不完整,原本坚实的纤维表面出现裂纹和孔洞,有分层、蜕皮现象出现,纤维素、半纤维素和木质素所形成的相互包裹的复杂结构遭到破坏,使大部分原来包裹于内部的纤维裸露。这是由于超声波对秸秆外部形态及微观结构的影响主要是空化作用,而空化是聚集声场能量并瞬间释放的一个极其复杂的物理过程^[24]。在较大超声波功率(420 W)下,棉花秸秆受到较大的声波强度及空化泡崩溃时高温高压的冲击,严重破坏了秸秆的结构形态,使其变得松散,有利于稀碱溶液有效地渗入秸秆内部,破坏其致密结构,脱去秸秆中的半纤维素、木质素及表面的蜡质成分,有效降低纤维素的聚合度及结晶性,使更多的纤维素暴露出来,增加

了与纤维素酶的接触面积,从而提高酶解效率。

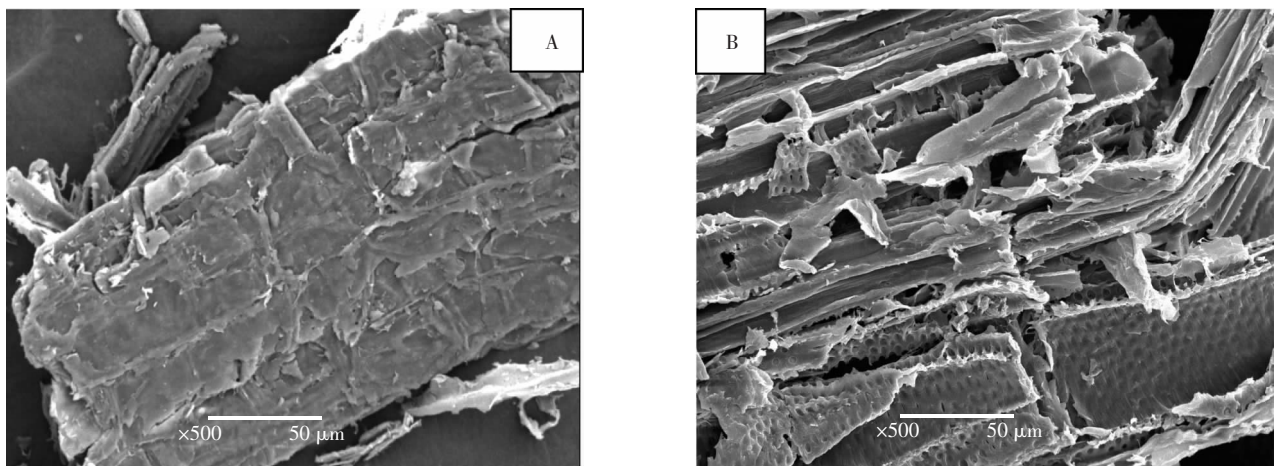
3 结论

棉花秸秆含有丰富的粗蛋白、氮、磷及纤维素等,有着很大的开发利用潜力。目前,棉花秸秆主要用于造纸、制板材、农牧业、化工、新能源等方面。而在新能源开发利用方面还处于起步阶段,主要用于可燃气体和沼气,这主要是由于棉花秸秆含有大量的木质纤维素,木质化程度高,不利于液体燃料的高效率生产,所以本文对棉花秸秆制备液体燃料(生物乙醇)的前期超声波辅助碱预处理条件进行了研究。

采用单因素试验和 Box-Behnken 设计试验对超声波辅助碱预处理棉花秸秆条件进行研究,结果表明:

(1)超声波辅助碱预处理棉花秸秆时,处理时间和氢氧化钠浓度对处理后秸秆中纤维素含量影响极显著,而处理时间对处理后秸秆中木质素含量有极显著影响,各因素对秸秆预处理效果的影响主次顺序为处理时间>氢氧化钠浓度>液固比。

(2)超声波辅助碱预处理棉花秸秆的优化工艺条件为氢氧化钠浓度 3.5%、处理时间 90 min、液固比为 21:1,预处理后秸秆中纤维素含量达 58.02%,纤维素含量提高了 45.60%,木质素含量为 21.75%。虽然棉



A 未处理棉花秸秆;B 处理棉花秸秆

A Untreated cotton stalk;B Treated cotton stalk

图 1 棉花秸秆中微观结构的 SEM 图(×500)

Figure 1 Scanning electron micrograph(SEM) of raw cotton stalk(A) and pretreated cotton stalk(B) at 500× magnification

花秸秆纤维素含量显著提高,但木质素去除率不明显,这可能与试验超声波频率偏小有关。后期应考虑增大超声频率,调整氢氧化钠浓度,以提高木质素的去除效果。

(3)SEM 图片表明超声波辅助碱预处理可以有效打破纤维素的结晶结构,溶出大部分的半纤维素和部分木质素,处理效果明显。

参考文献:

- [1] McKendry P. Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2002, 83:37-46.
- [2] 李金霞, 卞科, 许斌, 等. 棉秆资源特性及其在农业上的应用[J]. *河南农业科学*, 2007(1):46-49.
LI Jin-xia, BIAN Ke, XU Bin, et al. Cotton stalk properties and its agricultural utilization[J]. *Journal of Henan Agricultural Sciences*, 2007(1): 46-49.
- [3] 宗望远, 袁巧霞, 丁羽, 等. 新疆棉花秸秆气化技术应用现状与建议[J]. *塔里木大学学报*, 2008, 20(4):91-94.
ZONG Wang-yuan, YUAN Qiao-xia, DING Yu, et al. Actuality and suggestion on gasifying cotton stalk in Xinjiang[J]. *Journal of Tarim University*, 2008, 20(4):91-94.
- [4] Schell D J, Farmer J, Newman M, et al. Dilute sulfuric acid pretreatment of corn stover in pilot-scale reactor—investigation of yields, kinetics, and enzymatic digestibilities of solids[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2003, 105:69-85.
- [5] Chang V, Holtzaple M. Fundamental factors affecting biomass enzymatic reactivity[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2000, 84-86: 5-37.
- [6] Karr W E, Holtzaple M T. The multiple benefits of adding non-ionic surfactant during the enzymatic hydrolysis of corn stover[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1998, 59:419-427.
- [7] Laser M, Schulman D, Aien S, et al. A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol[J]. *Bioresources Technology*, 2002, 81:33-44.
- [8] Chang V S, Nagwani M, Holtzaple M T. Lime pretreatment of crop residues bagasse and wheat straw [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 1998, 74:135-159.
- [9] 唐爱民. 超声波预处理对速生材木浆纤维结构的影响[J]. *声学技术*, 2000, 19(2):78-85.
TANG Ai-min. Studies on the structure changes of fast-growing wood fiber treated by ultrasonic wave[J]. *Technical Acoustics*, 2000, 19(2): 78-85.
- [10] 邓辉, 李春, 李飞, 等. 棉花秸秆糖化碱预处理条件优化[J]. *农业工程学报*, 2009, 25(1):208-212.
DENG Hui, LI Chun, LI Fei, et al. Optimized conditions for saccharification of cotton stalk by alkali pretreatment[J]. *Transactions of the CSAE*, 2009, 25(1):208-212.
- [11] Binod P, Kuttiraja M, Archana M, et al. High temperature pretreatment and hydrolysis of cotton stalk for producing sugars for bioethanol production [J]. *Fuel*, 2012, 92(1):340-345.
- [12] Sun R C. Comparative study of lignins isolated by alkali and ultrasound-assisted alkali extractions from wheat straw[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2002, 9(2):85-93.
- [13] Masanao Imai, Kohei Ikari, Suzuki I. High-performance hydrolysis of cellulose using mixed cellulase species and ultrasounds pretreatment[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2004, 17:79-83.
- [14] 中华人民共和国国家技术监督局.GB/T 2677.2.造纸原料水分的测定[S]. 北京:中国标准出版社, 1994.
State Bureau of Technical Supervision of the People's Republic of China. GB/T2677. 2. Fibrous raw material—Determination of moisture content[S]. Beijing:China Standard Press, 1994.
- [15] 刘书钗.制浆造纸分析与检测[M]. 北京:化学工业出版社, 2003: 17-31.
LIU Shu-chai. Pulp and paper analysis and detection[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003:17-31.
- [16] Huang C L. Revealing fiber angle wood sections by ultrasonic treatment [J]. *Wood and Fiber Science*, 1995, 27(1):49-54.
- [17] Chandra R P, Bura R, Mabey W E, et al. Substrate pretreatment: The key to effective enzymatic hydrolysis of lignocelluloses? [J]. *Advances in Biochemical Engineering—Biotechnology*, 2007, 108:67-93.
- [18] Balasubramaniam R. Thermo capillary and buoyant bubble motion with variable viscosity[J]. *International Journal of Multiphase Flow*, 1998, 24(4):679-683.
- [19] 王洋, 王振斌, 王世清, 等. 超声波辅助温和碱/氧化法进行小麦秸秆预处理的方法[J]. *江苏农业学报*, 2010, 26(2):308-314.
WANG Yang, WANG Zhen-bin, WANG Shi-qing, et al. Ultrasound assisted mild alkaline/oxidative pretreatment of wheat straw[J]. *Jiangsu Journal of Agricultural Sciences*, 2010, 26(2):308-314.
- [20] 曾晶, 龚大春, 田毅红, 等. 碱法-酶法处理麦秆木质纤维素的工艺研究[J]. *农产品加工*, 2007, 10:7-9.
CENG Jing, GONG Da-chun, TIAN Yi-hong, et al. Study on the process of pretreatment and hydrolysis of lignocellulosic wheat straw through alkali-enzymatic method[J]. *Academic Periodical of Farm Products Processing*, 2007, 10:7-9.
- [21] 陈尚钊, 勇强, 徐勇, 等. 稀酸预处理对玉米秸秆纤维组分及结构的影响[J]. *中国粮油学报*, 2011, 26(6):13-19.
CHEN Shang-yan, YONG Qiang, XU Yong, et al. Effects of dilute acid pretreatment on fibre components and structure of corn stover [J]. *Journal of Chinese Cereals and Oils Association*, 2011, 26(6):13-19.
- [22] Sun Y, Cheng J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2002, 83(1):1-11.
- [23] Varga E, Scengyel Z, Recaey K. Chemical pretreatments of corn stover for enhancing enzymatic digestibility[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2002, 98-100:73-87.
- [24] 冯若, 李化茂. 声化学及其应用[M]. 合肥:安徽科学技术出版社, 1992:84-88.
FENG Ruo, LI Hua-mao. Sonochemistry and its application [M]. Hefei: Anhui Science and Technology Press, 1992:84-88.
- [25] Rebecca A, Silverstein, Ye Chen, et al. A comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks [J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(16):3000-3011.