

竹的纤维素提取·诱导和葡萄糖化的研究

王卫东^{1,3}, 史正春^{2,3}, 计海峰¹, 下茂 徹朗³ (1. 吉林化工学院化工与材料工程学院, 吉林吉林 132022; 2. 沈阳化工研究院测试评估中心, 辽宁沈阳 110071; 3. 鹿儿岛大学工学部, 日本鹿儿岛 890-0065)

摘要 [目的]以竹材为原料制备葡萄糖,为竹基生物资源的高效转化和利用提供有益的参考。[方法]采用热化学液化法提取竹纤维素、经乙酰化诱导、酸水解和精制等过程制备葡萄糖。[结果]产物通过¹H NMR 推定为α型和β型葡萄糖混合物(总收率为24.3%),酸水解反应的最佳温度应在100℃左右。[结论]该方法简单易行,可操作性强。

关键词 竹;分离;诱导;酸水解;葡萄糖

中图分类号 S795 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2013)11-04865-02

Study on Extraction and Derivatization of Cellulose from Bamboo and Glucose Production

WANG Wei-dong et al (College of Chemical and Materials Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin, Jilin 132022)

Abstract [Objective] With bamboo as raw material to prepare glucose, provide a useful reference for efficient conversion and use of bamboo-based biological resources. [Method] Glucose was prepared by the process of acetylated induction, acid hydrolysis and refining following with the extraction of bamboo cellulose by the method of thermo chemical liquefaction. [Result] The product WAS inferred to a glucose mixture of α- glucose and β- glucose by ¹H NMR (total yield 24.3%). The best temperature of the acid hydrolysis reaction is 100 °C or so. [Conclusion] This method is simple and good operability.

Key words Bamboo; Separation; Induction; Acid hydrolysis; Glucose

树木主要由纤维素(30%~50%)、半纤维素(20%~30%)和木质素(20%~30%)组成,其中植物纤维资源是自然界中比较丰富的可再生资源^[1]。热化学液化是一种较为有效的植物纤维转化利用方法,它可将难溶、难熔的天然高分子纤维原料液化成为具有一定活性基团的可利用的低分子物质^[2-5]。近年来,人们已成功地从稻草^[6]、绿霉^[7]和麦

秸^[8]的纤维素中水解提取葡萄糖。该研究以竹材特别是竹材剩余物(下脚料)竹粉(纤维素含量约为35.7%^[9])为研究对象,通过碱液处理,提取其中的纤维素成分,经乙酰化诱导获得中间体纤维素乙酸酯,最后经酸水解合成葡萄糖(图1),旨在实现竹基生物资源的高效转化和利用。

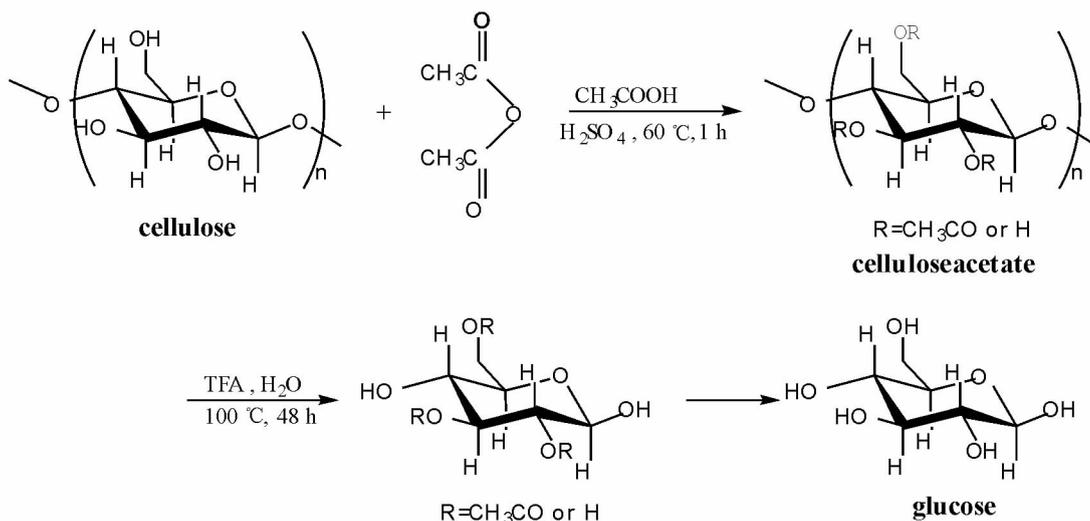


图1 葡萄糖的合成路线

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 原材料.竹粉,由日本鹿儿岛工业技术中心提供,产地为日本鹿儿岛。

1.1.2 主要试剂.NaOH、无水乙醇、硫酸、醋酸,由日本和光纯药生产;乙酸酐三氟乙酸(TFA)、二氯甲烷,由日本关东化学生产。

作者简介 王卫东(1968-),男,吉林珲春人,副教授,博士,从事应用化学研究,E-mail:wangweidong1968@hotmail.com。

收稿日期 2013-04-02

1.1.3 主要仪器.JNM-GSX400 MHz 型核磁共振谱仪(日本电子生产);DMSO-d₆ 为溶剂,TMS 为内标;Rigaku D/max-2200 型 X 线粉末衍射仪(日本理学生产)。

1.2 方法

1.2.1 竹纤维素提取.在乙醇浸泡处理除去油分和污物的0.35~1.41 mm 竹粉 15.0 g(收率 92%)中,加入 3% NaOH 120 ml,110 °C 下搅拌 1 h 后,过滤、用蒸馏水(约 1 300 ml)洗净至 pH 7,100 °C 干燥 48 h,相同的方法再进行 2 次,3 次竹粉的合计质量损失为 32%。

1.2.2 竹纤维素的乙酰化.3% NaOH 处理后的竹粉(粒

径 < 0.25 mm) 2.00 g 中加入乙酸酐(乙酰化诱导剂) 10.0 g、醋酸(溶剂) 36.0 g 和硫酸(催化剂) 0.42 g, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 N_2 保护下, 搅拌反应 1 h 后, 加入 1.52 g 蒸馏水和 3.60 g 醋酸后, 使之稳定, 再加入 800 ml 蒸馏水后静止沉淀, 最后经过滤、干燥获得纤维素乙酸酯 2.92 g, 收率 82%。

1.2.3 葡萄糖的合成。在“1.2.2”所得纤维素乙酸酯 0.50 g 中加入 5.0 g 三氟乙酸和 45 ml 蒸馏水, $100\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 N_2 保护下, 搅拌、回流反应 48 h 后, 过滤, 减压除溶剂, 获得茶色粘稠物(粗葡萄糖) 0.26 g, 收率 83%。

1.2.4 葡萄糖的精制。在所得粗葡萄糖 0.26 g 中加入 30 ml 蒸馏水和 30 ml 二氯甲烷, 用分液漏斗萃取除去产物中葡萄糖的分解物和不纯物, 减压浓缩, 水相中获得精葡萄糖 0.15 g, 收率 57%。至此, 从竹粉到葡萄糖的总收率为 24.3%。

2 结果与分析

2.1 处理后竹粉的粉末 X 线回折(XRD)分析 处理前和 3% NaOH 浸泡处理后的竹粉 XRD 分析结果见图 2。图 2 显示二者均在 2θ 为 15.0° 、 22.5° 附近出现了纤维素晶体的特征峰, 特别是处理后的特征峰更加清晰, 这是由于碱液浸泡后已除去竹粉中半纤维素和木质素的缘故。

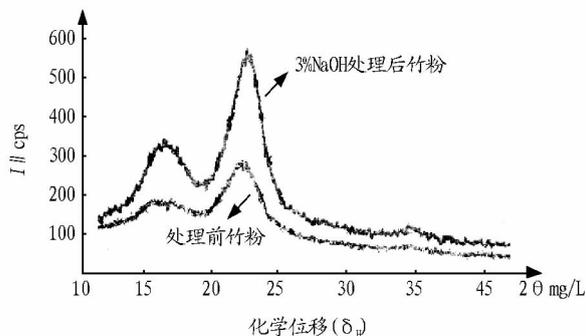


图2 处理前和碱液浸泡处理后竹粉的 XRD

2.2 中间体纤维素乙酸酯的 NMR 分析 NMR 的光谱分析结果显示乙酰基氢的化学位移在 $1.95\sim 2.13$ mg/L 内, 其余次甲基氢的化学位移在 $3.56\sim 5.20$ mg/L 内, 这与市售品测量值相吻合(图 3), 表明纤维素在乙酰化过程中生成了中间体纤维素乙酸酯。同时, 从乙酰基氢和次甲基氢化学位移的峰值可推算置换度为 3, 表明纤维素单体的 3 个羟基全部被乙酰化。

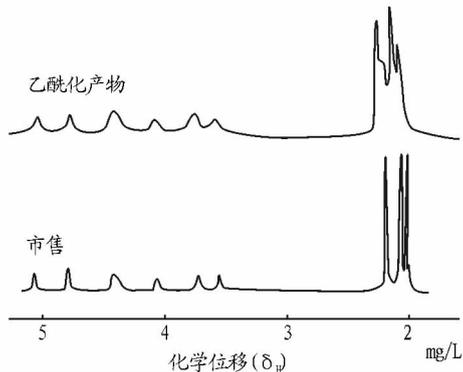


图3 纤维素乙酸酯的¹H NMR

2.3 葡萄糖的 NMR 分析 NMR 的光谱在 $3.00\sim 4.00$ 、 4.56 、 5.23 mg/L 的化学位移表明目标产物的生成, 同时在 4.56 、 5.23 mg/L 的化学位移又表明目标产物为 α 型和 β 型葡萄糖 1:1 混合物, 这与市售品测量值相一致(图 4)。

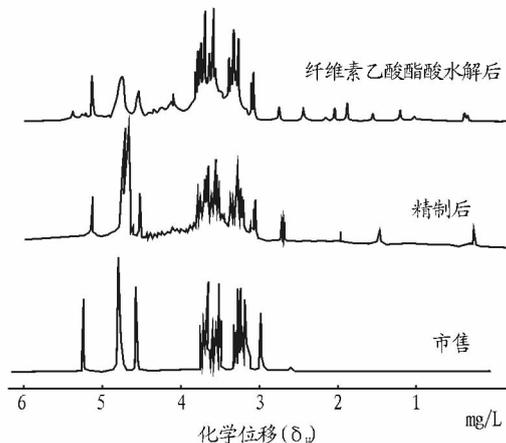


图4 葡萄糖的¹H NMR

2.4 碱液浓度和竹粉的粒径对竹纤维素提取的影响 为了考察碱液浓度对竹纤维素提取的影响, 采用“1.2.1”的方法, 分别对 2 种不同粒径竹粉($0.35\text{ mm} <$ 竹粉粒径 < 1.41 mm 和竹粉粒径 < 0.25 mm) 进行了 1%、3% 和 4% NaOH 浸泡条件下的竹纤维提取进行实验研究(图 5)。实验结果表明随着 NaOH 浓度的提高, 半纤维素和木质素的去除率将增大; 竹粉尺寸越小, 碱液处理时, 反应比表面积增大, 半纤维素和木质素的去除更容易; 在竹粉粒径小于 0.25 mm, NaOH 浓度为 4% 的条件下, 竹粉的质量损失高达 47%, 这意味着该条件下, 竹粉中绝大部分的半纤维素和木质素已被去除。

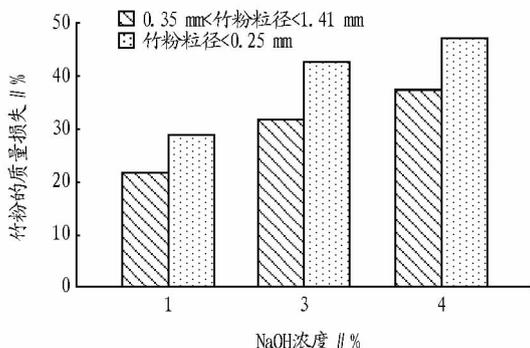


图5 不同条件下竹粉质量损失

2.5 酸水解温度对葡萄糖化的影响 在“1.2.3”葡萄糖的合成过程中, 要严格控制反应温度, 实验结果表明反应温度低于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下不能生成目标产物, 而反应温度过高, 生成的葡萄糖会分解, 故由纤维素乙酸酯到葡萄糖的酸水解反应的最佳温度应在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。

3 结论

该研究以竹材为原料, 经纤维素成分提取、乙酰化诱导、酸水解和精制, 合成的葡萄糖为 α 型和 β 型葡萄糖混合物, 总收率为 24.3%; 碱液浓度和竹粉的尺寸均对竹纤维的提取

(下转第 4880 页)

必要。

林渔农复合型是在河湖水网地带发展起来的一种经营方式,在待开发的湖滩地上开沟作垛,垛面栽树,林下间作农作物,沟内养鱼和种植水生作物,形成了特殊的立体开发形式。李连庆^[6]等认为在里下河地区水位较高的地方应该以苏柳无性系为主要树种,以池杉、中山杉、落羽杉等耐涝性强的树种作为辅助树种,其中杉树是较为理想的丰产林。这些耐涝树种可以保持水土,并且有效降低水体中的富余养分,改善小气候环境,为鱼、蟹等提供良好的栖息地,促进其生长。反之,淤泥可以成为树木、林间作物等有机肥,促进树木和作物的生长。这种良性循环既能改善环境,又有较高的经济效益。

3.4 苏南丘陵地区的农林复合经营 苏南地区工业非常发达,城市建设和道路等基础设施占地面积大,耕地面积少,再加上人口众多,因此土地资源异常紧张。此外,丘陵地区水土流失等一直是困扰着人们的问题。因此,在苏南丘陵地区进行复合经营,不仅能够解决一部分土地资源需求矛盾,而且能够改善该地区脆弱的生态环境,创造比单一农业经营模式更高的经济效益。

3.4.1 林果和经济作物。丘陵地区历来是林果和经济作物进行农业综合开发的重点地区。干旱季节,表土有效水含量低,调动下层蓄水为上层作物根系吸收利用是水分有效利用的方法之一。实践证明,推行农林复合系统,林木可以利用其强大的根系吸取深层贮水,树干在雨季可减少地表径流,树冠可降低雨强,减弱溅蚀,增加蓄水。而在旱季,复合系统中的树冠遮荫覆盖和阻挡风速,既可减少地表蒸发失水,保持土壤水分,又可增加地面的相对湿度,降低温度^[7]。大多数果林为落叶阔叶林,苏南丘陵地区森林枯落物的蓄水量由大到小为:落叶阔叶林、常绿阔叶林、火炬松林、毛竹林^[8]。因此,在苏南地区进行林果和经济作物复合经营,果林不仅能够为经济作物提供充足的水分,并且其枯落物经分解后是优良的有机肥。同时,对经济作物的精耕细作,能够有效地改善林地土壤质量,促进其熟化、肥沃。

3.4.2 林牧复合。牧草对林分的影响:在幼林地或疏林地

种植牧草(特别是豆科牧草),能显著地促进林分的生长,提高郁闭度,缩短郁闭时间,增加乔木的总根量和根系总长度,提高林地的生产力。林分对牧草的影响:在天然草牧场栽种乔木防护林后,发现草种资源发生变化,优质牧草的种类增加。林牧复合的生态效益表现为:提高光能利用率;调整土壤温度;改善林内环境;改善土壤肥力状况;提高表土的抗冲刷能力^[9]。傅反生^[10]等认为,在苏南丘陵地区引入紫花苜蓿(豆科)的生态条件、社会条件、市场条件已经具备,这为苏南丘陵地区发展林牧复合模式提供了良好的条件。

4 小结

该文在对江苏省林业发展及农林复合经营现状进行研究的基础上,指出农林复合经营的作用不仅要体现在经济效益上,更要体现在生态效益上。进一步结合江苏省的实际情况,提出了与杨树和银杏有关的复合经营模式,以及适合在里下河地区、苏南丘陵地区进行的农林复合经营模式。这几种生态型农林复合经营模式可以兼顾经济效益和生态效益,为江苏省部分地区在农林复合经营模式的选择上提供一定的指导意义。

参考文献

- [1] 李思刚,蒋婷婷,王奕.江苏省森林资源二类调查消长动态变化分析[J].华东森林经理,2011,25(4):40-41.
- [2] 马晓国,熊向阳,张福生.江苏农业发展实证研究[J].数学的实践与认识,2009,39(5):97-102.
- [3] 鲍志富,芮孔美,甘玉英.不同复合经营模式对杨树立木蓄积生长和早期经济效益的影响[J].现代农业科技,2007(4):8-9.
- [4] 吴仲祥,周梅,周青梅.如东县海堤林业资源经济生态效益的研究[J].中国园艺文摘,2010(8):53-54.
- [5] 魏勇,康宏兴,李杰,等.海岸带不同复合农林系统的养分状况[J].南京林业大学学报,2003,27(6):13-17.
- [6] 李连庆,曹文元,王玉龙,等.里下河低湿地适生树种调查及造林技术初步研究[J].江苏林业科技,2012,39(2):33-36.
- [7] 石华,唐永良.复合农林休闲轮作制的研究[C]//红壤生态系统研究(第五集).北京:中国农业科技出版社,1998:220-229.
- [8] 张增信,闵俊杰,闫少锋,等.苏南丘陵森林枯落物含水量及其影响因素分析[J].水土保持通报,2011,31(1):6-10.
- [9] 张久海,安树青,李国旗,等.林牧复合生态系统研究述评[J].中国草地,1999(4):52-60.
- [10] 傅反生,吉沐祥,胡跃高,等.紫花苜蓿在苏南丘陵山区的适应性分析[J].江苏农业科学,2006(6):315-317.

(上接第4866页)

起到一定的影响;由纤维素乙酸酯到葡萄糖的酸水解反应的最佳温度应在100℃左右。

参考文献

- [1] 方红霞,潘健,吴强林,等.竹基剩余物高值转化技术与材料化学应用[J].现代化工,2020,30(1):78-81.
- [2] KOBAYASHI M, ASANAO T, KAJIVAMA M, et al. Analysis on residue formation during wood liquefaction with polyhydric alcohol[J]. Wood Science and Technology, 2004, 50:407-414.
- [3] LEE S H, TERAMOTO Y, SHUAUSHU N. Acid-catalyzed liquefaction of waste paper in the presence of phenol and its application to Novolak-type

- phenolic resin[J]. Applied Polymer Science, 2002, 83:1473-1481.
- [4] ZHANG Q H, ZHAO G J, JIE S J. Liquefaction and product identification of main chemical compositions of wood in phenol[J]. Forestry Studies in China, 2005, 7(2):31-37.
- [6] 朱圣东,吴元欣,喻子牛,等.微波预处理稻草糖化工艺研究[J].林业化学与工业,2005,25(1):112-114.
- [7] 飯塚堯介.ウッドケミカルの最新技術[M].日本:シーエムシー出版,2000.
- [8] SASAKI M, ADSCHIRI T, ARAI K. Fractionation of sugarcane bagasse by hydrothermal treatment[J]. Bioresource Technology, 2003, 86(3):301-304.
- [9] 徐春燕,马富英,王锦锦,等.生物预处理竹子对纤维糖化的影响[J].林业科学,2008,44(10):168-172.