

玉米秸秆稀酸水解时糠醛形成原因及影响因素

江滔^{1,2}, 路鹏¹, 李国学^{1*}

(1. 中国农业大学资源与环境学院, 北京 100193; 2. 乐山师范学院化学与生命科学学院, 乐山 614004)

摘要: 该文通过试验研究了玉米秸秆在稀酸水解过程中糠醛类物质的产生规律和主要影响因素。试验结果表明: 己糖转化为羟甲基糠醛的反应是水解液中糠醛类物质产生的主要原因, 而戊糖向糠醛的转化率较低。影响水解液中糠醛类物质浓度最大的因素是还原糖浓度, 在所有系列试验中糠醛浓度同还原糖浓度均显著相关; 水解时间对水解液中糠醛类物质浓度有显著影响, 糠醛浓度随着水解时间的增加而升高; 稀硫酸 0.5%~2.5% 浓度的范围内能够有效提高己糖向羟甲基糠醛的转化效率; 而固含物和水解温度在试验条件下对糠醛类物质的产生没有显著影响。

关键词: 稀酸水解, 玉米秸秆, 糠醛, 羟甲基糠醛

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2009.07.034

中图分类号: TK6

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2009)-7-0185-05

江滔, 路鹏, 李国学. 玉米秸秆稀酸水解时糠醛形成原因及影响因素[J]. 农业工程学报, 2009, 25(7): 185-189.

Jiang Tao, Lu Peng, Li Guoxue. Formation cause and influencing factors of furfurals during the dilute acid hydrolysis of corn stalks[J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(7): 185-189. (in Chinese with English abstract)

0 引言

近年来随着能源危机的日益严重, 各国科学家对纤维素水解发酵制乙醇的方法进行了大量的研究^[1-3], 但是乙醇的产量和产率都不是太理想, 其中一个重要原因是水解产生的单糖在高温和酸性条件下转化为甲酸、乙酸、糠醛类物质和苯系化合物等发酵抑制物^[4-5]。糠醛类物质包括糠醛和羟甲基糠醛, 糠醛由木糖等戊糖在高温条件下脱去一个水分子形成; 羟甲基糠醛由葡萄糖、半乳糖等己糖脱去一个水分子而成。两者化学、生物学性质非常类似, 通过分光光度法测定时不能将二者区分开, 所以统称为糠醛类物质(若无特别说明本文中的糠醛均代表糠醛类物质)。有研究表明, 水解过程中产生的糠醛类物质对碳同化过程中产生的糖醇解酶, 如己糖激酶、葡萄糖磷酸异构酶具有抑制作用^[6], 从而影响到乙醇发酵。目前, 在发酵抑制物的研究中对抑制物去除方法探索相对较多^[7-8], 而对水解过程中抑制物产生规律的研究较少。并且研究主要集中在乙酸等低分子有机酸^[9], 对糠醛类物质的研究相对较少。本文分别从水解时间、水解温度、稀酸浓度、还原糖浓度等方面入手, 以鲜和风干玉米秸秆为对象, 研究了纤维素类物质稀酸水解过程中, 糠醛类抑制物产生的规律和主要影响因素。

1 材料与方法

1.1 材料

玉米秸秆: 取自中国农业大学试验田, 采后一组立即杀青(鲜样), 一组自然风干(干样)。经测定鲜秸秆的组成为(干基): 还原糖浓度10.86%, NDF(中性洗涤纤维)51.25%; NDF组成: 半纤维素42.51%, 纤维素50.79%, 木质素6.29%。风干秸秆组成为(干基): 还原糖含量6.63%, NDF64.06%; NDF组成: 半纤维素37.27%, 纤维素53.82%, 木质素8.02%。

1.2 仪器

752N 分光光度计(上海精密科学仪器有限公司); 170 电子天平(德国 Sartorius); TDL-40B 离心机(美国 Anke 公司); DK-S28 电热恒温水浴锅(上海森信实验仪器有限公司); 12 L 手提式高压蒸气灭菌锅(上海博迅实业有限公司)。

1.3 水解试验设计

研究在不同条件下, 水解液中糠醛类物质浓度和还原糖浓度的变化趋势。试验水平设置见表1。

1.4 测定方法

1.4.1 糠醛类物质测定方法—紫外分光光度法

糠醛、羧甲基糠醛在 272 nm 处紫外吸收无杂峰, 吸收强度与其浓度成正比, 不必加入任何显色剂和对其他试剂作处理, 就能取得较理想的结果。同时, 溶液中硫酸与其他试剂也不会对结果产生明显干扰^[10]。

1.4.2 还原糖测定方法——DNS 法

还原糖在碱性条件下加热被氧化成糖酸及其他产物, 3,5-二硝基水杨酸则被还原为棕红色的3-氨基-5-硝基水杨酸。在一定范围内, 还原糖的量与棕红色物质颜色的深浅成正比关系^[11]。

收稿日期: 2008-11-25 修订日期: 2009-02-22

基金项目: “十五”国家科技攻关课题(2004BA 516A 03); “985 工程”农业资源及其高效利用创新平台; 乐山师范学院科研基金。

作者简介: 江滔(1981—), 男, 博士研究生, 研究方向: 固体废弃物资源化。北京 中国农业大学资源与环境学院, 100193。

Email: runzejiang@yahoo.cn

*通信作者: 李国学, 教授, 博士生导师, 研究方向: 固体废弃物处理与资源化。北京 中国农业大学资源与环境学院, 100193。Email: ligx@cau.edu.cn

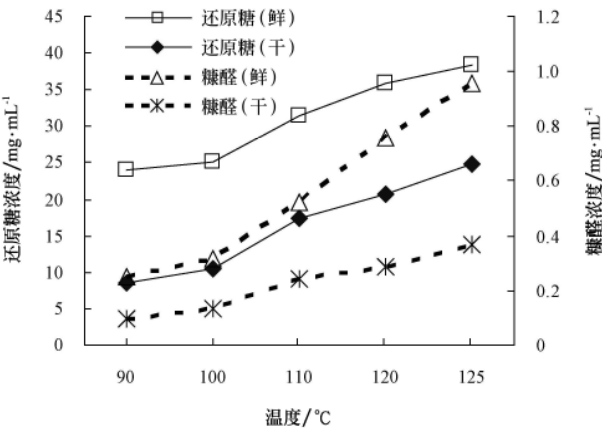
表 1 水解试验水平设置
Table 1 Design of hydrolysis experiments

试验因素	水平设置							试验条件			
	1	2	3	4	5	6	7	水解温度	水解时间	稀酸浓度	固含物质量分数
水解温度/℃	90	100	110	120	125				60	1	10
水解时间/min	10	20	30	40	60	90		120		1	10
稀酸浓度/%	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	120	60		10
固含物质量分数/%	5	7.5	10	12.5	15			120	60	1	

2 结果与分析

2.1 水解温度对糠醛浓度的影响

图 1 是鲜玉米秸秆和风干玉米秸秆水解液中糠醛浓度随温度变化的曲线图。如图 1 所示，无论是鲜秸秆还是风干秸秆，其水解液中的糠醛浓度都随着温度的上升而增加。对水解液中的糠醛浓度和温度、糠醛浓度和还原糖浓度分别作相关性分析（见表 2），结果显示水解液中糠醛浓度和温度、还原糖浓度均为显著相关，其 p 值均为 0（保留小数点为 3 位，下同）。



注：水解时间 60 min，稀酸浓度 1%，固含物质量分数 10%

图 1 水解液中糠醛和还原糖浓度随温度变化曲线

Fig.1 Variations of the concentrations of furfural and reducing sugar in the hydrolysate with temperature

表 2 糠醛浓度同温度的偏相关分析

Table 1 Partial correlation analysis between the concentration of furfural and temperature

项目	参数	A		B	还原糖浓度 /mg · mL ⁻¹ (控 B)	温度 /℃ (控 A)
		还原糖浓度 /mg · mL ⁻¹	温度 /℃			
糠醛浓度 (鲜)	r	0.990	0.970	0.737	0.129	
	p	0	0	0.003	0.660	
糠醛浓度 (干)	r	1.000	0.980	0.930	-0.070	
	p	0	0	0	0.812	

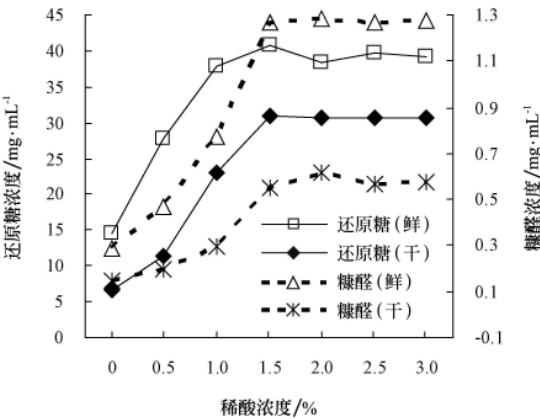
注： r 为相关性系数。

水解液中的糠醛是由还原糖转化而来的，而水解液中还原糖浓度则随水解温度的上升而增加，所以通过上述分析不能确定水解温度的升高是否能增加还原糖向糠醛的转化效率。为了进一步明确导致糠醛浓度上升的因素，分别以温度和还原糖浓度为控制变量，对结果进行

偏相关分析。分析结果显示当以还原糖作为控制变量的时候，水解液中糠醛浓度与温度的相关性系数都很小， p 值均大于 0.05。而当以温度作为控制变量的时候，水解液中的糠醛浓度和还原糖浓度的相关性非常显著， p 值为 0。因此，在本试验条件下，影响糠醛浓度变化的主要原因是水解液中还原糖浓度的变化；而温度在试验的范围以内对糠醛的产生影响不大。有研究表明，木糖转化为糠醛的最佳温度为 170~180℃，当温度低于 150℃时糠醛转化率很低^[12]。

2.2 稀酸浓度对糠醛浓度的影响

图2是水解液中糠醛浓度与稀酸浓度的关系图。从图中可以看出，随着稀酸浓度的增加，水解液中糠醛的浓度也迅速上升，当稀酸浓度超过1.5%后，糠醛的浓度基本保持在一个固定的水平。这种变化趋势与还原糖随温度变化的趋势很类似。以稀酸浓度为控制变量，做糠醛浓度和还原糖浓度的偏相关分析，结果如表3所示，无论是鲜秸秆还是风干秸秆，二者均显著相关。而当以还原糖为控制变量，做糠醛浓度和稀酸浓度的偏相关分析时得到2组不同的结果：对于鲜秸秆，相关系数 $r=0.72$ ， $p=0$ ，极显著相关；而对于风干秸秆 $r=0.33$ ， $p=0.15$ ，不相关。造成这种差异的原因是风干秸秆的水解还原糖中己糖所占比例（20%左右）远低于鲜秸秆（50%），而己糖转化为羟甲基糠醛在稀酸条件下更为容易，戊糖转化为糠醛的反应需要更高的温度和更高的酸浓度^[12]。在无酸条件下，玉米秸秆水解液的还原糖中戊糖所占比例超过 90%^[13]，而当稀酸浓度超过0.5%，水解还原糖中己糖含量逐渐增加。在稀酸浓度为0.5%~2.5%浓度范围内，以



注：水解温度 120℃，水解时间 60 min，固含物质量分数 10%

图 2 水解液中糠醛和还原糖浓度随稀酸浓度变化曲线

Fig.2 Variations of the concentrations of furfural and reducing sugar in the hydrolysate with acid concentration

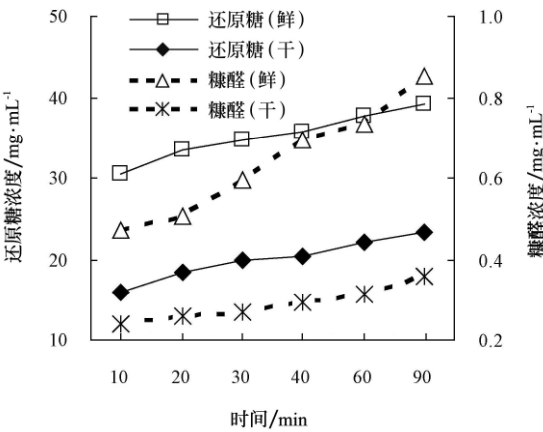
还原糖为控制变量，再做糠醛浓度和稀酸浓度的偏相关分析，二者相关系数为 $r=0.83$ ， $p=0.02$ ，稀酸浓度和糠醛浓度表现为显著相关。这表明：在试验浓度范围内，稀酸浓度的增加能够促进水解液中糠醛浓度增加，其原因是酸浓度的增加提高了己糖向羟甲基糠醛的转化效率。但由于稀酸浓度的增加并没有有效地提高戊糖转化为糠醛的效率，所以在己糖含量较低的系列试验中稀酸浓度对试验结果的影响并不显著。

表 3 糠醛浓度同稀酸浓度的偏相关分析
Table 3 Partial correlation analysis between the concentration of furfural and the concentration of dilute acid

项目	参数	A 还原糖浓度 /mg · mL ⁻¹	B 稀酸浓度 /mg · mL ⁻¹	还原糖浓度 /mg · mL ⁻¹ (控 B)	稀酸浓度 /mg · mL ⁻¹ (控 A)
糠醛浓度 (鲜)	<i>r</i>	0.900	0.900	0.690	0.720
	<i>p</i>	0	0	0	0
糠醛浓度 (干)	<i>r</i>	0.940	0.880	0.720	0.330
	<i>p</i>	0	0	0	0.150

2.3 水解时间对糠醛浓度的影响

图 3 是鲜秸秆和风干秸秆水解液中还原糖浓度和糠醛浓度随时间变化的曲线图。从图中可以看出，随着时间的增加，鲜秸秆和风干秸秆水解液中糠醛浓度均逐步升高。同前面一样，对试验结果进行偏相关分析。当以还原糖作为控制变量时，水解时间和糠醛浓度的相关性分析结果显示二者显著相关， p 值分别为 0.013 和 0。水解时间能够显著影响水解液中的糠醛浓度，减少水解时间能够有效减少水解液中抑制物的形成。



注：水解温度 120℃，稀酸浓度 1%，固含物质量分数 10%

图 3 水解液中糠醛浓度随水解时间变化曲线
Fig.3 Variations of the concentration of furfural in the hydrolysate with hydrolysis time

与前面结论不同的是，当以时间作为控制变量时，糠醛浓度和还原糖浓度之间的相关性为不显著。其原因是，在高温、稀酸条件下，水解产生的糠醛、羟甲基糠醛还会进一步转化为甲酸和乙酰丙酸^[14]，而在不同时间条件下其转化率存在较大差异，影响最终糠醛的浓度。而另外 3 组试验，均在同一时间下进行水解反应，糠醛类物质的继续转化率相同。所以，时间对糠醛类抑制物

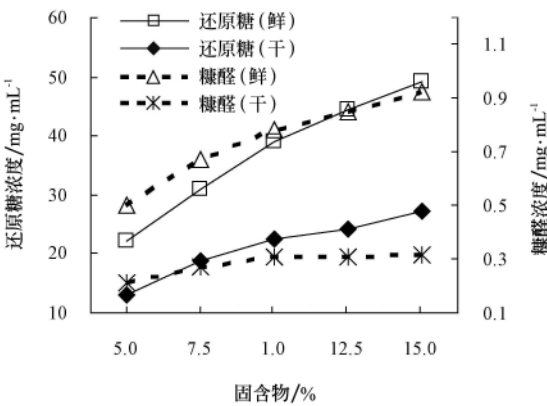
的产生有显著影响，过长的水解时间不但不能明显增加水解效率，而且还会导致大量糠醛类抑制物及其衍生物的产生。

表 4 糠醛浓度同时间的偏相关分析
Table 4 Partial correlation analysis between the concentration of furfural and hydrolysis time

项 目	参 数	A 还原糖浓度 /mg · mL ⁻¹	B 水解时间 /mg · mL ⁻¹	还原糖浓度 /mg · mL ⁻¹ (控 B)	时间 /mg · mL ⁻¹ (控 A)
糠醛浓度 (鲜)	<i>r</i>	0.939	0.954	0.366	0.586
	<i>p</i>	0	0	0.149	0.013
糠醛浓度 (干)	<i>r</i>	0.941	0.986	0.217	0.880
	<i>p</i>	0	0	0.404	0

2.4 固含物对糠醛浓度的影响

图 4 是水解液中糠醛浓度与固含物的关系图。从图中可以看出，随着固含物的增加，水解液中糠醛浓度迅速上升。但是鲜秸秆和风干秸秆的上升趋势有所区别：鲜秸秆的上升趋势一直保持在一个比较高的水平，而风干秸秆水解液中糠醛的含量则在固含物超过 10%后，保持稳定。其原因是：对于风干秸秆，随着固含物含量的增加，水解液中 H^+ 的活性降低，进而使葡聚糖、葡甘露聚糖的水解效率降低^[15]，因此水解液中的己糖含量并未增加。导致水解液中还原糖含量增加的最不稳定的木聚糖在高温条件下释放。而由于鲜秸秆中含有一定量的运输态蔗糖（在高温条件下不稳定），因此随着固含物的增加，水解液中的己糖浓度也逐渐增加，糠醛浓度也继续增加。



注：水解温度 120℃，水解时间 60 min，稀酸浓度 1%

图 4 水解液中糠醛浓度随固含物变化曲线
Fig.4 Variations of the concentration of furfural in the hydrolysate with solid concentration

表 5 糠醛浓度与固含物的偏相关分析
Table 5 Partial correlation analysis between the concentration of furfural and the solid concentration

项目	参 数	A 还原糖浓度 /mg · mL ⁻¹	B 固含物	还原糖浓度 /mg · mL ⁻¹ (控 B)	固含物 (控 A)
糠醛浓度 (鲜)	<i>r</i>	0.995	0.980	0.887	-0.417
	<i>p</i>	0	0	0	0.138
糠醛浓度 (干)	<i>r</i>	0.960	0.899	0.836	-0.518
	<i>p</i>	0	0	0	0.058

以固含物为控制变量,进行糠醛浓度同还原糖含量的偏相关分析,结果显示,鲜秸秆和风干秸秆水解液中的糠醛浓度和还原糖浓度的相关性均为极显著, p 值均为0。而在以还原糖浓度为控制变量的条件下,做糠醛浓度与固含物的偏相关分析结果显示,无论是鲜秸秆还是风干秸秆其 r 值均小于0,固含物同糠醛含量之间的关系为负相关,即固含物的增加使还原糖转化为糠醛类物质的效率下降。其原因是高固含物导致水解液中的 H^+ 的活性降低,降低了己糖向羟甲基糠醛转化的效率。其原理与玉米秸秆稀酸水解过程中,固含物的增加导致水解效率下降相同^[15]。但由于 p 值均大于0.05,所以其相关性并不显著。

3 结论和讨论

1) 在玉米秸秆稀酸水解过程中,还原糖浓度和糠醛浓度显著相关,还原糖浓度是影响水解液中糠醛类物质浓度的重要因素。其中,己糖转化为羟甲基糠醛的反应占据主导,而戊糖转化为糠醛的反应在试验条件下转化率较低,因此水解液中的己糖含量成为影响水解液中糠醛含量的最主要因素。由于鲜秸秆水解液中的还原糖含量尤其是己糖含量更高,因此鲜秸秆水解液中的糠醛含量要远远高于风干秸秆。

2) 水解时间能够显著影响还原糖向糠醛转化的效率,时间越长,转化效率越高。因此缩短水解时间不但能节约能源,还能有效抑制还原糖的损失和发酵抑制物的产生。

3) 稀酸浓度亦能显著影响还原糖向糠醛转化的效率,其主要原因是,稀酸浓度的增加使己糖转化为羟甲基糠醛的效率增加。但是在试验的条件下增加稀酸浓度并不能提高戊糖转化为糠醛的效率。

4) 在本试验条件下,温度对抑制物的产生没有显著影响,但是由于温度的上升能够增加水解液中还原糖的浓度和己糖的含量,因此,随着温度的增高,水解液中糠醛类抑制物的浓度也逐渐增加。

5) 虽然随着固含物的增加水解液中的 H^+ 的活性降低,但由己糖向羟甲基糠醛转化的反应在低 H^+ 浓度条件下就能实现,所以固含物对糠醛类物质的形成不产生显著影响。

[参 考 文 献]

- [1] Sun Y, Jiayang C. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review[J]. *Bioresource Technology*, 2002, 83: 1—11.
- [2] Soderstrom J. Two-step steam pretreatment of softwood by dilute H_2SO_4 impregnation for ethanol production[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2003, 24: 475—486.
- [3] Zhu Shengdong, Wu Yuanxin, Yu Ziniu, et al. Comparison of three microwave/chemical pretreatment processes for enzymatic hydrolysis of rice straw[J]. *Biosystems Engineering*, 2006, 93(30): 279—283.
- [4] 路鹏, 江滔, 李国学. 木质纤维素乙醇发酵研究中的关键

- 点及解决方案[J]. *农业工程学报*, 2006, 22(9): 237—239.
- Lu Peng, Jiang Tao, Li Guoxue. Key points of ethanol fermentation of lignocellulose and resolving methods[J]. *Transactions of the CSAE*, 2006, 22(9): 237—239. (in Chinese with English Abstract)
- [5] Martin C, Jonsson L J. Comparison of the resistance of industrial and laboratory strains of *Saccharomyces* and *Zygosaccharomyces* to lignocellulose-derived fermentation inhibitors[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2003, 32(3): 855—858.
- [6] Helle S, Cameron D, Lam Janet. Effect of inhibitory compounds found in biomass hydrolysates on growth and xylose fermentation by genetically engineered strain of *S. cerevisiae*[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2003, 33(6): 786—792.
- [7] 薛珺, 蒲欢, 孙春宝. 纤维素稀酸水解产物中发酵抑制物的去除方法[J]. *纤维素科学与技术*, 2004, 12(3): 48—52.
- Xue Jun, Pu Huan, Sun Cunbao. Methods of the elimination of the inhibitors in the lignocellulosic hydrolysates[J]. *Journal of cellulose science and technology*, 2004, 12(3): 48—52. (in Chinese with English Abstract)
- [8] Hisashi M, Herbert D, Markus N, et al. Detoxification of wood hydrolysates with wood charcoal for increasing the fermentability of hydrolysates[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2003, 32: 396—400.
- [9] 李雪雁, 赵华. 酒精发酵副产物对酵母菌生长的影响[J]. *酿酒*, 2001, 28(6): 58—60.
- Li Xueyan, Zhao Hua. By-products of ethanolic fermentation effect on the growth of *Saccharomyces cerevisiae*[J]. *Liquor Making*, 2001, 28(6): 58—60. (in Chinese with English Abstract)
- [10] 许汉英, 赵晓君. 分光光度法测定白酒中的中的糠醛[J]. *应用化学*, 1997, 14(3): 84—86.
- Xu Hanying, Zhao Xiaojun. Spectrophotometric determination of furfural in liquor[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 1997, 14(3): 84—86. (in Chinese with English Abstract)
- [11] 齐香君, 苟金霞, 韩戎君, 等. 3,5-二硝基水杨酸比色法测定溶液中还原糖的研究[J]. *纤维素科学与技术*, 2004, 12(3): 17—19.
- Qi Xiangjun, Gou Jinxia, Han Xujun, et al. Study on measuring reducing sugar by DNS reagent[J]. *Journal of Cellulose Science and Technology*, 2004, 12(3): 17—19. (in Chinese with English Abstract)
- [12] 李凭力, 李加波, 解利昕, 等. 木糖制备糠醛的工艺[J]. *化学工业与工程*, 2007, 24(6): 525—527.
- Li Pingli, Li Jiabo, Xie Lixing, et al. Technology of furfural production from xylose[J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2007, 24(6): 525—527. (in Chinese with English Abstract)
- [13] Mosier N. Optimization of pH controlled liquid hot water pretreatment of corn stover[J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96: 79—86.
- [14] Palmqvist E, Hahn H B. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates inhibitors and mechanisms of inhibition[J]. *Bioresource Technology*, 2000, 74: 25—33.

- [15] 江滔, 路鹏, 李国学. 玉米秸秆稀酸水解糖化法影响因子研究[J]. 农业工程学报, 2008, 24(7): 175—180.
Jiang Tao, Lu Peng, Li Guoxue. Influencing factors in

saccharification of corn stover by dilute sulfuric acid hydrolyzing method[J]. Transactions of the CSAE, 2008, 24(7): 175—180. (in Chinese with English abstract)

Formation cause and influencing factors of furfurals during the dilute acid hydrolysis of corn stalks

Jiang Tao^{1,2}, Lu Peng¹, Li Guoxue^{1*}

(1. College of Resources and Environment Sciences, China Agricultural University, Beijing 100193, China;

2. Department of Chemistry and Biology, Leshan Normal College, Leshan 614004, China)

Abstract: The formation regularity of the furfurals and main influencing factors during the dilute acid hydrolysis of corn stalks were studied. The results showed that the conversion reaction of hexose into hydroxymethyl furfural was the primary cause of forming the furfurals, and the efficiency of pentose transforming into furfural was lower. The concentration of reducing sugar was the largest factor which affected the concentration of the furfurals in the hydrolysate, and the concentration of the furfurals significantly correlated with the concentration of reducing sugar in test series. Due to the distinct influence of hydrolysis time on the concentration of the furfurals, the concentration of the furfurals was increased with the increase of hydrolysis time. Moreover, within the concentration range of 0.5%–2.0% of the diluted sulfuric acid, it could improve efficiently the conversion of hexose to hydroxymethyl furfural. Under the experimental conditions, the hydrolysis temperature and solid content had no obvious influence on the formation of the furfurals

Key words: dilute acid hydrolysis, corn straw, furfural, hydroxymethyl furfural