

# 植物纤维素水解液脱除酚类化合物的研究

王艳辉 张 扬 朱景利 邓立红 马润宇

(北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室,北京 100029)

**摘 要:** 对植物纤维素水解液中抑制木糖醇发酵的酚类进行了脱除研究。研究表明,水解液采用  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  过中和可以脱除水解液中的一部分酚类化合物;对  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  过中和后的水解液分别采用有机溶剂萃取、活性炭和大孔吸附树脂吸附的方法进行深度脱除酚类化合物研究,结果表明 S-8 大孔吸附树脂脱除植物纤维中酚类化合物的性能优于有机溶剂萃取法及活性炭吸附法。优化 S-8 大孔吸附树脂脱除酚类化合物的操作条件,确定理想的脱毒操作条件为:温度 35℃,溶液 pH 值 6.0,时间 8 h,液固质量比 5:1。在该条件下植物纤维水解液通过  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  过中和及 S-8 大孔吸附树脂脱毒,水解液中的多酚化合物的脱除率 > 90%,单酚化合物的脱除率 > 94%。

**关键词:** 植物纤维水解液;脱除酚类化合物;过中和;大孔吸附树脂

**中图分类号:** Q539.3

植物秸秆主要是由纤维素、半纤维素及木质素组成的,利用植物秸秆生产生化产品是当今生物化工领域研究人员面临的主要研究任务之一。利用植物秸秆中的半纤维素水解液发酵生产木糖醇是解决半纤维素利用问题的一个有效途径<sup>[1]</sup>。研究发现水解液中含有的酚类化合物、糠醛和乙酸等副产物能够抑制发酵生产木糖醇<sup>[2]</sup>,使得水解液发酵受到限制。人们尝试利用过中和<sup>[3]</sup>、有机溶剂萃取<sup>[4]</sup>、活性炭吸附<sup>[5-6]</sup>、真空浓缩<sup>[7]</sup>和离子交换<sup>[5-6]</sup>等方法进行脱除水解液中抑制发酵的副产物(毒物)的研究,过中和只能去除少量酚类化合物,处理后水解液直接用于发酵生产木糖醇,木糖醇得率和生产速率较低;有机溶剂萃取对酚类化合物的去除较差,且存在溶剂用量大和残留的问题;活性炭吸附虽能较大程度去除酚类化合物,但由于其吸附选择性较差造成木糖损失较大;真空浓缩只能去除挥发性抑制物,而对酚类化合物没有作用。离子交换具有很好的选择性,能较大程度去除抑制物,同时木糖损失小,但其成本太高。酚类化合物是植物纤维素水解液中难于脱除的毒物,迫切需要找到经济有效的脱除方法。近年来大孔吸附树脂在食品工业、医药等行业中的

应用日益广泛,其原因是大孔树脂来源广、价格低,目前关于大孔树脂应用于生物质生产生化产品的研究还未见文献报道,如果能将大孔树脂应用于植物秸秆水解液脱除水解液中的毒物——酚类化合物,将为利用植物秸秆生产生化产品提供保障。在这样的背景下,本研究进行了大孔树脂在稻秸水解液发酵生产木糖醇过程中水解液的脱毒研究,研究采用两步脱毒方法进行,第一步采用固体  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  过中和水解液,目的是调节水解液的 pH 值,同时起到一定的脱毒作用;第二步采用有机溶剂萃取、活性炭和大孔吸附树脂吸附的方法进行脱毒研究,目的是确定稻秸水解液脱除酚类化合物的有效方法。如果能够成功地开发大孔树脂在利用植物秸秆生产生化产品的水解液中脱除酚类化合物技术,将对生物质的生产生化产品起到促进作用。

## 1 材料与仪器

### 1.1 原材料

稻秸产地湖南邵阳,干燥的稻秸经粉碎机粉碎后备用; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、香草醛、丹宁等化学试剂均为购自北京化学试剂公司的分析纯试剂;木糖标准品购自 Sigma 公司;D3520, D4020, AB-8, S-8 型大孔吸附树脂是南开大学树脂厂产品;GH-87 型活性炭北京光华晶科活性炭有限公司产品。

### 1.2 设备

FW80 微型高速万能试样粉碎机,河北省黄骅市齐家务科学仪器厂生产;YXQ G02 型电热式蒸汽

收稿日期: 2005-05-20

基金项目: 中国石油天然气集团公司石油科技中青年创新基金项目(05E7003)

第一作者: 女,1963 年生,副教授,工学博士

\*通讯联系人

E-mail: yhwang@mail.buct.edu.cn

消毒器 山东新华医疗器械股份有限公司产品;  
TH2-82 型水浴恒温振荡器 常州金城教学仪器厂  
(金坛) 产品; 722 型分光光度计, 北京光学仪器厂  
产品; 日立高效液相分析系统 日本。

## 2 实验及分析方法

### 2.1 水解液脱毒方法

取一定量的粉碎备用的稻秸及 3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  以液固质量比 10:1 的比例置于蒸汽消毒器中, 在 120 的条件下水解 1.5 h, 自然降温到室温后抽滤得水解液。对水解液进行脱毒研究, 水解液脱毒简易工艺流程如图 1 所示。用  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  粉末调秸秆水解液的 pH 值至 10.0~11.0, 4000 r/min 下离心 10 min, 得一次上清液, 将一次上清液用浓  $\text{H}_3\text{PO}_4$  调 pH 值至 5.0~5.5, 4000 r/min 下离心 10 min 得到二次上清液为  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  过中和处理后的水解液。

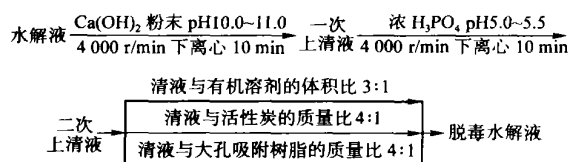


图 1 水解液脱毒工艺流程

Fig. 1 The processes of hydrolysate detoxification

### 2.2 分析方法

木糖浓度的测定: 采用高效液相色谱定量测定木糖含量, 色谱柱为: SS-100Ca<sup>2+</sup> 糖柱 (300 mm × 7.8 mm, MetaChem Technologies Inc.), 进样体积为 5  $\mu\text{L}$ , 流动相为超纯水、流速 0.6 mL/min, 柱温 80  $^{\circ}\text{C}$ 。

酚类化合物浓度的测定<sup>[8]</sup>: 采用可见分光光度计进行测定, 测定时单酚化合物以香草醛为标准品, 多酚化合物以丹宁为标准品, 绘制香草醛和丹宁的标准曲线。测定方法是取 25 mL 待测样, (30 ± 2) 下, 快速加入 0.5 mL 丹宁-木质素试剂及 5 mL 碳酸钠-酒石酸钠试剂, 放置 30 min 后, 测定溶液在 700 nm 处的吸光值。根据吸光度值及香草醛和丹宁的标准曲线得待测样中单酚化合物和多酚化合物的浓度。

## 3 结果与讨论

### 3.1 有机溶剂、活性炭和大孔吸附树脂脱毒比较

对  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  过中和处理后的水解液进行有机溶剂、活性炭和大孔吸附树脂深度脱毒研究, 实验在室温、脱毒剂用量与工艺流程图相同的条件下进行,

实验结果如表 1 所示。

表 1 几种脱毒方法对水解液中酚类化合物和木糖浓度的影响

Table 1 Concentration of phenolic compounds and xylose in the detoxified hydrolysates

脱毒方法	/ g L <sup>-1</sup>		
	单酚化合物	多酚化合物	木糖
水解液	2.486	1.284	12.30
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1.889	1.085	12.25
正己烷	1.559	0.976	12.19
乙酸乙酯	0.771	0.713	12.05
氯仿	1.327	0.898	12.12
活性炭	-	-	5.01
D3520	0.384	0.239	10.33
D4020	0.328	0.222	10.23
AB-8	0.300	0.179	10.11
S-8	0.218	0.153	9.97

从表 1 可知有机溶剂对酚类化合物去除效果乙酸乙酯 > 氯仿 > 正己烷, 因为酚类化合物属于极性化合物, 从有机溶剂极性来看, 乙酸乙酯 > 氯仿 > 正己烷, 实验结果符合相似相溶原理。乙酸乙酯单酚和多酚脱除率分别为 59.18% 和 34.29%; 有机溶剂对木糖浓度影响较小, 采用有机溶剂萃取方法脱毒过程中木糖的损失小于 2%; 活性炭对单酚和多酚的脱除率可以达 100%, 但木糖损失较大, 高达 59.10%; 大孔吸附树脂对酚类化合物去除效果 S-8 > AB-8 > D4020 > D3520, 大孔吸附树脂对酚类化合物的脱除效果都比较好, 去除率超过 77%, 其中 S-8 对单酚和多酚去除率分别达到 88.46% 和 85.90%; 大孔树脂脱毒木糖损失不超过 19%, 其中 S-8 型大孔树脂的脱毒效果最好, 故实验对 S-8 大孔吸附树脂水解液脱毒进行了详细的研究。

### 3.2 S-8 大孔吸附树脂脱毒条件优化

实验考察 S-8 大孔吸附树脂脱毒操作条件变化对脱除酚类化合物的影响, 为尽量不损失木糖, 研究过程以木糖与酚类化合物质量浓度比  $\gamma$  衡量脱毒效果, 优化脱毒操作条件。

3.2.1 温度对 S-8 大孔吸附树脂脱毒的影响 在  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  处理后的水解液中以液固质量比 20:1 加入 S-8 大孔吸附树脂, 脱毒时间为 60 min, 分别在温度 25, 35, 45, 55, 65 和 75  $^{\circ}\text{C}$  下考察温度对 S-8 大孔吸附树脂脱除酚类和木糖损失的影响, 实验结果如图 2 所示。

从图 2 中可以看出, 随着温度的升高, 酚类化合

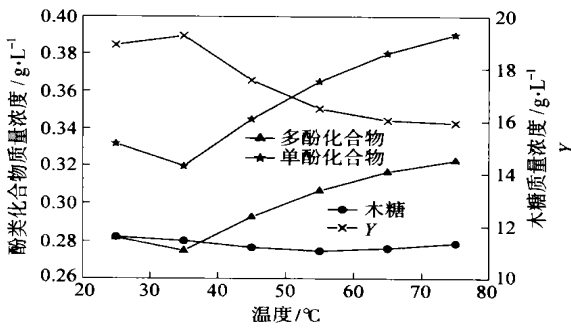


图 2 S-8 大孔吸附树脂脱毒随温度的变化

Fig. 2 The influence of temperature on detoxification effect of S-8 macroporom adsorption resin

物和木糖的浓度先减小后增大。因为 S-8 树脂吸附属于物理吸附,吸附热较小,在温度较低时,随着温度升高有利于吸附的进行,当温度达到一定时,再增加温度,随着温度的升高,吸附物的溶解度逐渐增大,不利于吸附的进行。35 时的 Y 最大,故 S-8 大孔吸附树脂脱毒温度为 35。

3.2.2 S-8 大孔吸附树脂脱毒溶液的酸碱度对脱毒的影响 在 Ca(OH)<sub>2</sub> 处理后的水解液中以液固质量比 20 : 1 加入 S-8 大孔吸附树脂,脱毒时间为 60 min,在室温条件下考察溶液 pH 值变化对 S-8 大孔吸附树脂脱除酚类和木糖损失的影响,实验结果如图 3 所示。

实验结果表明酚类化合物和木糖浓度随着溶液 pH 值的变化而变化,溶液 pH 值影响吸附物的解离程度,从而影响吸附过程,吸附剂存在一个最适吸附的溶液 pH 值,当溶液 pH 值为 6.0 时 Y 最大,故 S-8 大孔吸附树脂脱毒的溶液 pH 值为 6.0。

3.2.3 时间对 S-8 大孔吸附树脂脱毒性能的影响 在 Ca(OH)<sub>2</sub> 处理后的水解液中以液固质量比 20 : 1

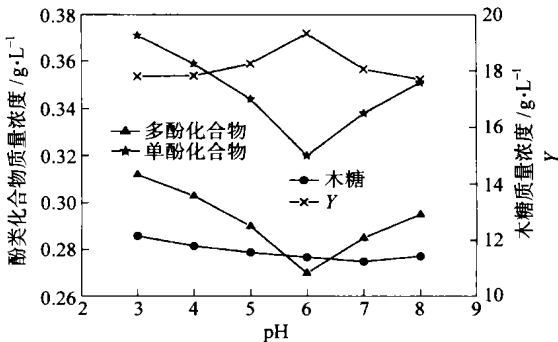


图 3 S-8 大孔吸附树脂脱毒随溶液 pH 值的变化

Fig. 3 The influence of pH on detoxification effect of S-8 macroporom adsorption resin

加入 S-8 大孔吸附树脂,水解液 pH 值为 6.0,室温条件下考察吸附时间变化对 S-8 大孔吸附树脂脱除酚类和木糖损失的影响,实验结果如图 4 所示。

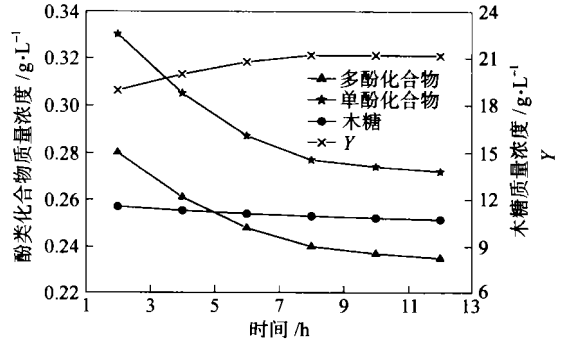


图 4 S-8 大孔吸附树脂脱毒随时间的变化

Fig. 4 The influence of reaction time on detoxification effect of S-8 macroporom adsorption resin

从图 4 可知,随着脱毒时间的延长,脱毒后水解液中酚类化合物和木糖浓度逐渐减小,并趋于平缓。因为树脂上存在一定数量的吸附位点,随着吸附的进行树脂上越来越多的吸附位点被占据,吸附速度逐渐降低,当树脂达到吸附饱和时,溶液中吸附物的浓度基本保持不变。脱毒 8h 后 Y 达到最大,故 S-8 大孔吸附树脂脱毒的时间为 8 h。

3.2.4 液固质量比对 S-8 大孔吸附树脂脱毒影响

Ca(OH)<sub>2</sub> 处理后的水解液,在室温下脱毒 60 min,考察液固质量比变化对 S-8 大孔吸附树脂脱毒效果的影响,实验结果如图 5 所示。

从图 5 中可以看出,随着液固质量比的增大,脱毒后水解液中酚类化合物和木糖浓度逐渐增大,并趋于缓和。由物料平衡可知随着液固质量比的增大,单位吸附液体积中被吸附物质的量减小,所以处理后吸附质浓度逐渐增加。尽管液固质量比 5 : 1

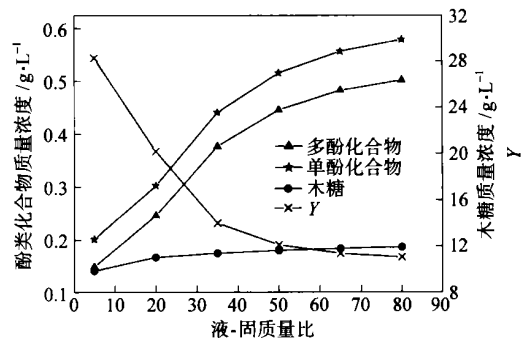


图 5 S-8 大孔吸附树脂脱毒随液固质量比的变化

Fig. 5 The influence of liquid to solid ratio on detoxification effect of S-8 macroporom adsorption resin

时,树脂对木糖的吸附较多,使木糖损失较大,但此时树脂对酚类抑制物的吸附远大于对糖的吸附,所以  $Y$  较高。液固质量比 20:1 时,虽然糖的损失减小,但此时对酚类抑制物的吸附效果明显减弱, $Y$  降低。液固质量比 5:1 时  $Y$  最大。故 S-8 大孔吸附树脂脱毒的理想液固质量比为 5:1。

#### 4 结论

稻秸水解液采用  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  过中和可以脱除一部分酚类化合物,大孔吸附树脂可以对  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  过中和处理后的水解液进行深度脱毒,S-8 大孔吸附树脂优于其他树脂;S-8 大孔吸附树脂脱毒的最佳操作条件是:温度 35℃,溶液 pH 值 6.0,液固质量比 5:1,脱毒时间 8 h;在最佳条件下  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  过中和与 S-8 大孔吸附树脂对水解液中多酚化合物和单酚化合物的总脱除率分别达到 90.6% 和 94.3%,木糖的总损失率为 16.6%;大孔吸附树脂在利用植物秸秆生产生化产品的水解液脱除酚类化合物方面具有很好的应用前景。

#### 参 考 文 献

- [1] 唐峰,曾健智,何成新,等.半纤维素水解物生物转化生产木糖醇[J].生物工程学报,2000,16(3):304-307.
- [2] 孙昆山,吴绵斌,夏黎明.利用可再生纤维素资源生物转化生成木糖醇的研究进展[J].食品与发酵工业,2001,27(9):74-78.
- [3] Roberto I C, Mancilha I M, de Souza C A, et al. Evaluation of rice straw hemicellulose hydrolysate in the production of xylitol by candida guilliermondii[J]. Biotechnology Letters, 1994, 16(11): 1211-1216.
- [4] Costa Queiroz R H, Melchior E, de Souza A M, et al. Xylitol production from eucalyptus wood hydrolysates extracted with organic solvents[J]. Process Biochemistry, 1997, 32(7): 599-604.
- [5] Canilha L, Silva J, Solenzal A I N. Eucalyptus hydrolysate detoxification with activated charcoal adsorption or ion-exchange resins for xylitol production[J]. Process Biochemistry, 2004, 39(12): 1909-1912.
- [6] Carvalheiro F, Duarte L C, Lopes S, et al. Evaluation of the detoxification of brewery's spent grain hydrolysate for xylitol production by Debaryomyces hansenii CCM1 941 [J]. Process Biochemistry, 2005, 40(3): 1215-1223.
- [7] Rodrigues R C L B, das Gracis A, Felipe M, et al. Response surface methodology for xylitol production from sugarcane bagasse hemicellulosic hydrolyzate using controlled vacuum evaporation process variables[J]. Process Biochemistry, 2003, 38: 1231-1237.
- [8] 美国公共卫生协会.水和废水标准检验法[M].张曾译.北京:中国建筑工业出版社,1978.

## Study of the removal of phenolic compounds from lignocellulosic hydrolysate

WANG Yan-hui ZHANG Yang Zhu Jing-li DENG Li-hong MA Run-yu

(The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The removal of phenolic compounds inhibiting the fermentation of hydrolysate in the production of xylitol has been studied. The results show that some phenolic compounds in the hydrolysate can be removed by overliming with calcium hydroxide. The hydrolysate obtained by overliming with calcium hydroxide is subsequently treated with organic solvents, activated charcoal and macroporous adsorption resins. The results show that the detoxification effect of an S-8 macroporous adsorption resin is better than that of organic solvents, activated charcoal or other macroporous adsorption resins. The optimized detoxification conditions for the S-8 macroporous adsorption resin are temperature of 35℃, pH 6.0, reaction time 8h, and liquid to solid ratio (mass ratio) 5:1. The extent of removal of polyphenolic and monphenolic compounds in the hydrolysate obtained by overliming with calcium hydroxide followed by treatment with S-8 macroporous adsorption resin is above 90% and 94% respectively.

**Key words:** lignocellulosic hydrolysate; removal of phenolic compounds; overliming; macroporous adsorption resin