

氧化预处理对香蕉秸秆性质和结构的影响

刘研萍,袁彧,陈丽萍,尹晓彤,李秀金,邹德勋
(北京化工大学 环境科学与工程系,北京 100029)

摘要: 文章利用 1% 的过二硫酸钾、过硫酸铵以及过硫酸钠对香蕉秸秆进行预处理,研究预处理后还原糖浓度和 VFAs 随时间的变化,分析研究 3 种过硫酸盐预处理对香蕉秸秆结构的变化。结果表明 3 种过硫酸盐预处理后,还原糖产量均有提高,且在第 12 h 达到峰值,过二硫酸钾预处理后的香蕉秸秆还原糖产量最高,达到 $7341.79 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; VFAs 浓度在 16 h 均有明显提高,过二硫酸钾处理效果最佳,在第 20 h 达到最高值 $743.93 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。过硫酸盐预处理对纤维素、半纤维素和木质素有较高的破坏作用,纤维表面和细胞壁受到破坏,孔洞增加;过硫酸钠效果最佳,纤维素和木质素降解率分别达到 48.48% 和 30.19%。过硫酸盐预处理可以增加香蕉秸秆的可生物降解性。

关键词: 预处理; 过硫酸盐; 香蕉秸秆

中图分类号: S216.4; X712 文献标志码: A 文章编号: 1000-1166(2019)01-0054-06

Effects of Different Persulfate Pretreatments on the Properties and Structure of Banana Straw / LIU Yan-ping, YUAN Yu, CHENG Li-ping, YIN Xiao-tong, LI Xiu-jin, ZOU De-xun / (Department of Environmental Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Banana straw was pretreated respectively by adding potassium peroxydisulfate, ammonium persulfate and sodium persulfate with a concentration of 1%. The changes of reduced sugar concentrations and VFAs with time after pretreatment were investigated and the banana straw structure after pretreatment was studied as well. The results showed that the yields of reduced sugar all increased after the 3 kind of persulfate pretreating, and they reached the peak at 12 h. Potassium peroxydisulfate pretreatment obtained the highest reduced sugar yield, reaching $7341.79 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The VFAs concentration was significantly increased at 16 h after pretreatment and the potassium peroxydisulfate was the best, reaching the highest value of $743.93 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ at the 20 h. The persulfate pretreatment had a high destructive effect on cellulose, hemicellulose and lignin, the surface and cell walls of the fiber were damaged and the pores increased, the effect of sodium persulfate was the best, and the degradation rates of cellulose and lignin reached 48.48% and 30.19%.

Key words: pretreatment; persulfate; banana straw

香蕉秸秆是我国热带地区大宗农作物秸秆之一,根据联合国粮农组织(FAO)统计,2016年我国年产香蕉总量达到 1237 万 t,根据香蕉茎叶废弃物/香蕉产量的重量比值为 2.4^[1],则每年可产生 2969 万 t 的香蕉秸秆废弃物。目前大多数香蕉秸秆未得到合理有效的利用,造成了环境污染和资源浪费,也制约了香蕉产业的发展^[2]。

香蕉秸秆富含大量碳水化合物^[3],可以作为厌氧发酵的原料。但由于香蕉秸秆还有大量的纤维素和半纤维素等成分致密的结构,使得微生物无法快速高效利用其中的有机质进行厌氧发酵^[4]。所以

通过一定方法的预处理可以提高产气效果。目前针对香蕉秸秆的预处理大多是物理法和化学法, Li^[5]等人研究了不同粒径对于香蕉秸秆厌氧消化的产甲烷影响,发现 20 mm 粒径的香蕉秸秆在 37℃ 厌氧消化中甲烷产率达到 $347 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VS}$ 。裴培^[6]研究了粉碎预处理对香蕉秸秆厌氧消化的影响,发现纤维长度在 2.70 cm 时,沼气产气率为 $340.12 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VS}$ 。化学预处理方法大多为酸处理和碱处理,氧化预处理因为 O_3 和 H_2O_2 的成本较高而很少受到重视^[7]。王翀^[8]对比了 4 种不同酸碱的预处理方法,发现 NaOH 在 30℃ 处理香蕉秸秆 7 d 后,其甲烷产率最

收稿日期: 2018-11-28

项目来源: 国家科技支撑计划(2015BAD21B03)

作者简介: 刘研萍(1972-),女,河北省固安人,副教授,研究方向为固体废物处理与资源化利用, E-mail: liushuihan@163.com

通信作者: 邹德勋, E-mail: zoudx@mail.buct.edu.cn

高,达到 $343.8 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\text{VS}$ 。

本文旨在探究过硫酸盐预处理对于香蕉秸秆的影响,在常温常压下进行预处理,通过考察预处理后 pH 值、氧化还原电位、VFA 以及还原糖浓度的变化观察氧化预处理的效果。筛选出合适的预处理时间。通过观察预处理前后的可见红外光谱图,电镜和纤维素含量,为香蕉秸秆进一步转化为生物质能源提供一定理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

香蕉秸秆取自海南省三亚市,成熟期采集,采集后自然风干,过粉碎机(YSW-180)粉碎后过 20 目筛备用。表 1 为实验所用香蕉秸秆性质。

表 1 实验所用香蕉秸秆原料性质 (%)

TS	含水率	纤维素	半纤维素	木质素
93.61	6.39	25.62	20.27	11.28

预处理所用试剂为过二硫酸钾,过硫酸铵和过

硫酸钠,3 种试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 香蕉秸秆的过硫酸盐预处理

在前期研究基础上,室温下将质量分数为 1% (相当于香蕉秸秆干物质质量)的 3 种不同过硫酸盐预处理试剂(过二硫酸钾,过硫酸铵和过硫酸钠)添加到香蕉秸秆中,用去离子水将物料含水率调到 87.5%。将混匀的物料加入密封袋中。放置 4,8,12,16,20,24,36 和 48 h。将香蕉秸秆中液体挤出保存在 4℃ 冰箱中,剩余固体部分放入烘箱后烘至恒重。测定预处理的纤维素、半纤维素和木质素。

1.2.2 分析方法

分析项目见表 2。

香蕉秸秆的表面形态结构采用 Hitachi S-4700 型号电镜扫描(SEM)仪在样品镀金后进行结构观察。预处理前后香蕉秸秆的官能团变化采用 FTIR 分析仪分析(仪器型号为 Nicolet 8700,样品经过 KBr 压片,分辨率为 4 cm^{-1} ,波数范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$)。

表 2 主要项目分析方法

分析项目	分析方法	主要仪器	参考标准
TS	重量法	烘箱 坩埚	CJ/T 313-2009
VS	重量法	马弗炉 坩埚	CJ/T 313-2009
pH 值	玻璃电极法	多功能 pH 计(Mettler Toledo-Seven Multi)	CJ/T 99-1999
氧化还原电位	玻璃电极法	多功能 pH 计(Mettler Toledo-Seven Multi)	—
还原糖	DNS 法	恒温水浴锅,紫外可见分光光度计(540nm)	参考文献 ^[9]
sCOD	重铬酸钾法	消解仪,紫外可见分光光度计(540nm)	GB11914-89
纤维素、半纤维素和木质素	Van Soest 法	全自动纤维素分析仪(ANKOM 2000i)	参考文献 ^[10]
VFA _s	气相色谱法	GC 2014 (Shimadzu)	—

2 结果与讨论

2.1 预处理对 pH 值和氧化还原电位的影响

图 1 显示了过硫酸盐预处理中 pH 值随时间的变化。由图 1 和图 2 可知,预处理过程中,过二硫酸钾、过硫酸铵和过硫酸钠的预处理料液和不添加过硫酸盐的空白组的 pH 值范围变化趋势一致,在 16 h 时下降至最低值,然后又逐渐上涨至 6.6 附近。过硫酸铵的 pH 值预处理 16 h 时降到最低值 5.75。过二硫酸钾和过硫酸钠 pH 值最低值分别是 5.88 和 5.84。而空白组的最低 pH 值为 6.48。

预处理过程中,过二硫酸钾、过硫酸铵和过硫酸钠的预处理料液的氧化还原电位变化范围分别是: $1.4 \sim 65.35$, $-1.6 \sim 71.95$, $2.3 \sim 67.05$, 而空白对

照组的氧化还原电位波动范围是 $1.5 \sim 28.1$ 。图 3 表明各处理组的氧化还原电位变化趋势相似,预处理前 16 h 氧化还原电位值不断上升,预处理 16 h 后呈现下降的趋势。

2.2 预处理对还原性糖浓度的影响

预处理过程中还原糖的含量变化如图 3 所示。香蕉秸秆在 3 种不同过硫酸盐预处理后,还原糖浓度有明显的提升,在预处理 12 h 时的还原糖浓度均达到最高,且过二硫酸钾处理效果最好,达到 $7341.79 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。过硫酸钠和过硫酸铵预处理所产生的还原糖浓度最大值分别为 $6387.68 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $6478.26 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。相比于空白组还原糖浓度的最高值 $4812.04 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,通过添加 1% 过二硫酸钾将还原糖浓度提高了 52.57%。16 h 后,还原糖浓度迅

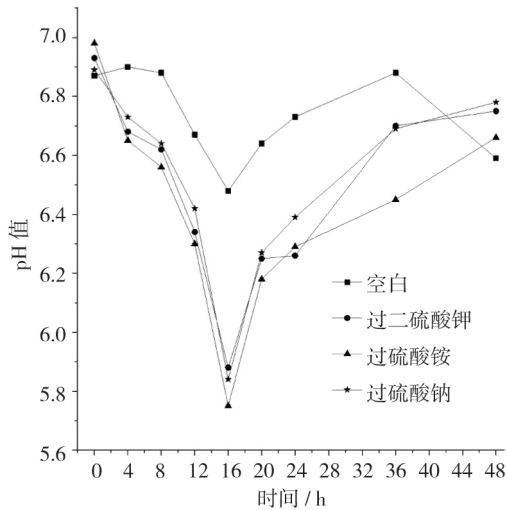


图1 香蕉秸秆预处理过程中pH值变化

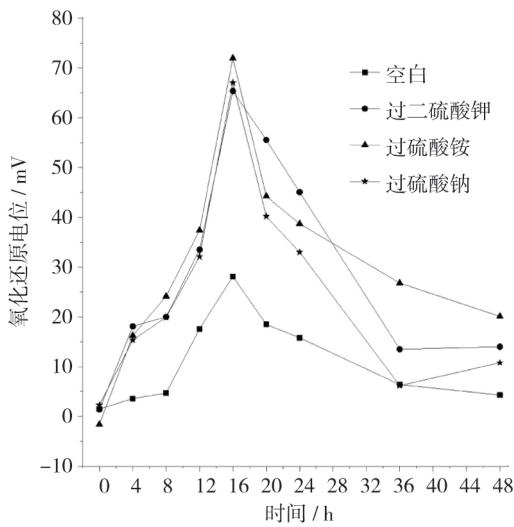


图2 香蕉秸秆预处理过程中氧化还原电位的变化

速下降,可能是还原糖进一步被水解,到24 h 还原糖浓度基本保持不变。还原糖的产生是由于纤维素、半纤维素以及木质素之间的共价键(醚键、酯键、苯基糖苷键以及缩醛键)被破坏,转化成可溶于水的有机物。使得香蕉秸秆的还原糖含量在前12 h 上升,之后由于添加过氧化物的氧化作用使得还原糖进一步被分解氧化,形成 VFAs。

2.3 预处理对 VFAs 的影响

图4~图6为不同浓度过硫酸盐预处理香蕉秸秆的 VFAs 的变化情况,从图4~图6可以看出,添加过二硫酸钾的 TVFA 含量在第12 h 开始出现上升趋势,而添加过硫酸铵和过硫酸钠的 TVFA 则是在第16 h 才开始上升。经过二硫酸钾预处理所产生的 TVFA 在第20 h 达到峰值 743.93 mg·L⁻¹,而添

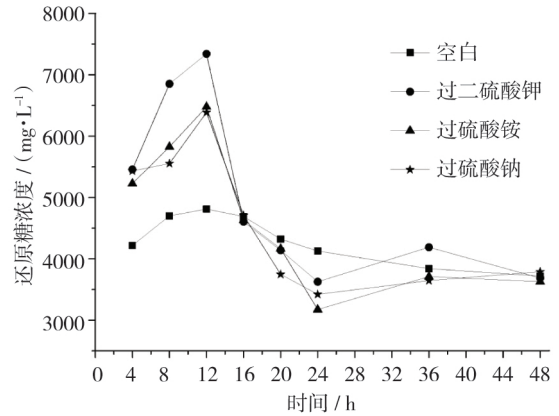


图3 香蕉秸秆预处理过程中还原糖浓度的变化情况

加过硫酸铵和过硫酸钠的 TVFA 最大值分别为 705.66 mg·L⁻¹和 647.53 mg·L⁻¹。这也与 VFAs 的数据相吻合,即大部分还原糖被水解为乙酸等小分子物质,也更有助于后续的厌氧消化。20 h 以后3组 TVFA 浓度均呈现下降趋势。每组实验的乙酸均在 TVFA 的 57% 以上。在厌氧发酵过程中,乙酸相比其他有机物更有利于厌氧细菌的新陈代谢^[11]。

综合考虑,选取16 h 为最佳预处理时间,并对3组不同过氧化预处理16 h 的香蕉秸秆做结构分析。

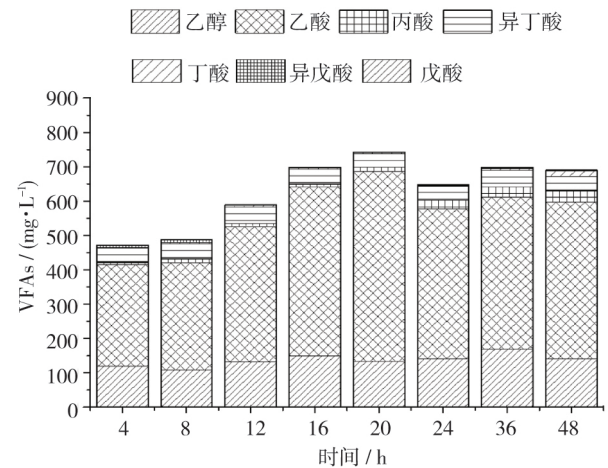


图4 过二硫酸钾处理对香蕉秸秆 VFAs 浓度的影响

2.4 预处理对香蕉秸秆结构的影响

2.4.1 纤维素、半纤维素和木质素变化

不同过硫酸盐预处理16 h 和未经预处理的香蕉秸秆的纤维素、半纤维素和木质素含量以及降解率如表3所示。未经预处理的香蕉秸秆组成分别为纤维素(25.62%),半纤维素(20.27%)和木质素(11.28%)。经过3种过硫酸盐预处理,香蕉秸秆中纤维素、半纤维素和木质素有不同程度的降低。其中过硫酸钠预处理效果最好,其纤维素比未预处理

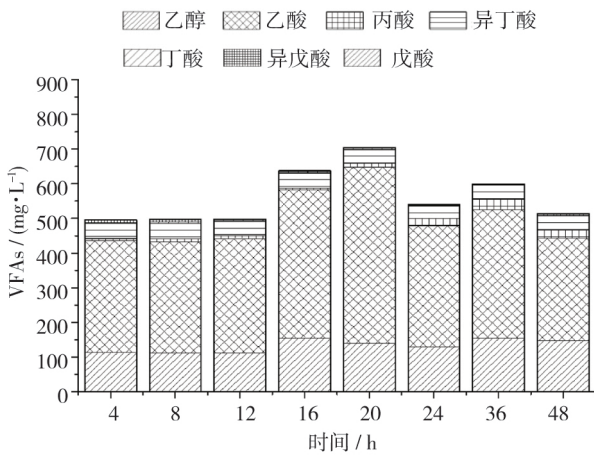


图5 过硫酸铵预处理对香蕉秸秆 VFAs 浓度的影响

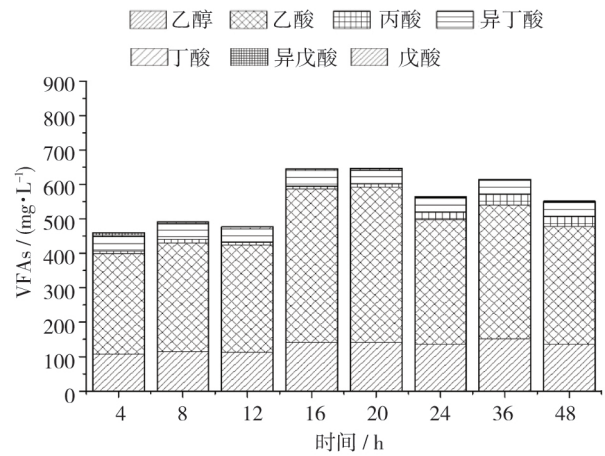


图6 过硫酸钠预处理对香蕉秸秆 VFAs 浓度的影响

表3 香蕉秸秆预处理前后纤维素物质的变化情况

组别	纤维素含量	降解率	半纤维素含量	降解率	木质素含量	降解率
处理前	25.62	—	20.27	—	11.28	—
过二硫酸钾	16.60	35.20	15.64	22.84	8.08	28.38
过硫酸铵	18.85	26.43	17.70	12.68	8.63	23.49
过硫酸钠	13.20	48.48	15.13	25.35	7.87	30.19

理的减少了 48.48%，半纤维素比未预处理的减少了 25.35%，木质素比未预处理减少了 30.19%。可见 3 种过硫酸盐对于香蕉秸秆预处理都有明显效果，能够降解纤维素、半纤维素和木质素。结合预处理对还原糖产量的提高效果，过硫酸盐预处理可以将纤维素、半纤维素和木质素分解，成为更容易被微生物降解利用的还原糖，能够在后续的厌氧消化中提高香蕉秸秆的产甲烷潜能。

2.4.2 红外光谱分析

红外光谱主要用于鉴定有机官能团和无机物、分子结构的推导以及定量分析等。在香蕉秸秆的原料分析中，红外光谱可用于对纤维素、半纤维素和木质素作定性分析，也可用于定量分析。香蕉秸秆预处理前后红外光谱分析见图 7。

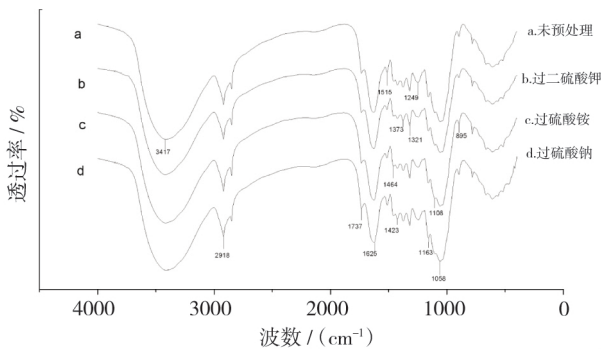


图7 香蕉秸秆预处理前后的 FTIR 分析

香蕉秸秆的红外光谱特征吸收峰归属如表 4 所示。

香蕉秸秆预处理前后的 FTIR 如图 8 所示。1249 cm^{-1} 、1321 cm^{-1} 、1515 cm^{-1} 和 895 cm^{-1} 处的吸收峰为表征木质素的特征吸收峰，过硫酸盐的预处理后，吸收强度降低，说明木质素的秸秆被破坏。1625 cm^{-1} 处代表芳香环 C=O 伸缩振动峰，预处理后三组吸收峰都有所减少。

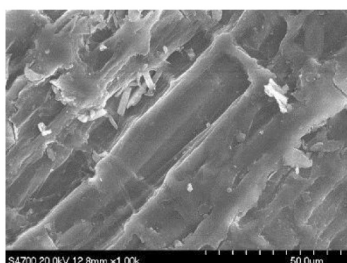
3427 cm^{-1} 处表征 O-H 伸缩振动峰，1056 cm^{-1} 处表征 C=O 伸缩振动和无机物的 Si-O 伸缩振动，895 cm^{-1} 处表征 β -葡萄糖苷键环振动，过硫酸盐预处理后吸收强度下降，说明过硫酸盐可以降解纤维素和半纤维素的无定形区。1423 cm^{-1} 处的 C-H 反伸缩振动峰，经过 3 种过硫酸盐预处理后，峰宽均有减少，表明纤维素中无定型比例减小^[13]。

2.4.3 SEM 分析

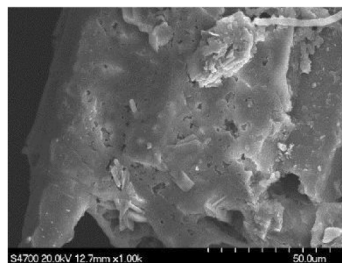
香蕉秸秆预处理前放大 1 千倍的微观结构图如图 8 所示。未处理的香蕉秸秆表面光滑，结构致密无破损。可以清晰看见香蕉秸秆表面存在的条纹状物质，表面香蕉秸秆表面被蜡质层、灰分、木质素和胶类等非纤维素物质包裹^[14]。正是由于这些质地紧密，结构复杂的物质使得香蕉秸秆很难被利用。

表4 香蕉秸秆的红外光谱特征吸收带^[12]

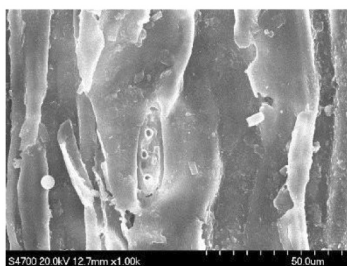
波数/(cm^{-1})	mA代表官能团PH	主要化学成分
3427	mAO-H 伸缩振动	碳水化合物(纤维素、半纤维素)
2918	mAC-H 反伸缩振动	碳水化合物(纤维素、半纤维素)
1737	mA共轭羰基中 C=O 的伸缩振动	羧酸酯类、酮类化合物
1625	mA芳香环 C=O 的伸缩振动	木质素
1515	mA芳香环 C=C 的伸缩振动	木质素
1464	C-H 变角振动	碳水化合物
1423	mA芳香基团和 C-H 反伸缩振动	木质素、脂肪族化合物
1373	mAC-H 对称弯曲振动	脂肪族化合物
1321	mA紫丁香基芳香环 C=O 振动	木质素
1249	mA愈创木基芳香环 C=O 振动	木质素
1108	mAC-O 的伸缩振动	碳水化合物(纤维素、半纤维素)
1065	mAC=O 的伸缩振动 无机物的 Si=O 的伸缩振动	碳水化合物(纤维素、半纤维素)
895	mA纤维素中 β -葡萄糖苷键的伸缩	木质素



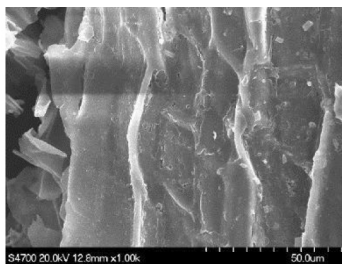
香蕉秸秆处理未处理的 SEM 分析



香蕉秸秆过二硫酸钾预处理的 SEM 分析



香蕉秸秆过硫酸铵预处理的 SEM 分析



香蕉秸秆过硫酸钠预处理的 SEM 分析

图8~图11分别是香蕉秸秆经过二硫酸钾、过硫酸铵和过硫酸钠预处理后放大1000倍的微观结构图。图中可以看出很明显的结构变化,表面破碎。由于过硫酸盐具有强氧化作用,破坏了纤维素、半纤维素和木质素之间的连接键,使得香蕉秸秆中质地较疏松的部分被破坏,产生了较大的空隙,比表面积增大。

3 结论

(1) 香蕉秸秆通过3种不同过硫酸盐预处理

后,还原糖产量和VFAs产量均有明显的提高,其中过二硫酸钾预处理12h的还原糖产量最高,达到 $7341.79 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,12h后,还原糖浓度迅速下降,转化成更小分子的VFAs,3组过硫酸盐预处理的VFAs浓度在处理到第20h达到最高,其中过二硫酸钾预处理的香蕉秸秆所产生的VFAs最多,达到了 $743.93 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

(2) 预处理对香蕉秸秆具有较好的纤维素、半纤维素和木质素降解效果,过硫酸钠和过二硫酸钾降解效果较好,其中使用过硫酸钠预处理后,木质素

降解率超过 30%。

(3) 通过红外光谱图和电镜扫描图分析,过硫酸盐对于香蕉秸秆纤维素、半纤维素和木质素结构破坏明显,沼气发酵提供了更高生物可降解潜力。

参考文献:

- [1] 刘国欢,等. 香蕉秸秆资源化利用的研究进展[J]. 可再生能源,2012 30(05): 64-68,74.
- [2] 陈厚彬. 第九届国际香蕉改良网络亚太区咨询委员会会议看亚太区和中国的柑桔与亚热带果树信息[J]. 柑橘与亚热带果树信息,2000 (3): 6-8.
- [3] 陈蓉,等. 香蕉假茎营养成分的分析[J]. 湛江师范学院学报(自然科学版),2000 (02): 12-15.
- [4] Taherzadeh M, K Karimi. Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2008 9(9): 1621.
- [5] Li C, et al. Fresh banana pseudo-stems as a tropical lignocellulosic feedstock for methane production [J] Energy Sustainability Society, 2016 6(1): 27.
- [6] 裴培,等. 物理法处理对香蕉秸秆沼气发酵能力影响分析[J]. 食品与发酵工业,2014 40(1): 8-13.
- [7] 周谈龙,等. 木质纤维素预处理工艺研究现状及展望[J]. 安徽农业科学,2014 42(18): 5920-5923.
- [8] 王翀. 提高香蕉(*Musa sapientum* Linn.) 秸秆厌氧消化性能的预处理方法及工艺研究[D]. 长沙: 湖南农业大学,2015.
- [9] 王俊丽,等. DNS 法测定还原糖含量时最适波长的确定[J]. 河南农业科学,2010 (04): 115-118.
- [10] Soest V J P. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. 2. A rapid method for the determination of fiber and lignin [J]. Journal Association of Official Analytical Chemists, 1963 49: 546-551.
- [11] Zhou M, et al. Enhanced volatile fatty acids production from anaerobic fermentation of food waste: A mini-review focusing on acidogenic metabolic pathways [J]. Bioresource Technology, 2017: 248.
- [12] 郭翰林. 纤维素超分子结构及其降解过程的表征分析[D]. 济南: 山东大学,2012.
- [13] 贾丽丽. 木质纤维素材料氨水预处理及其酶水解特性研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学,2013.
- [14] 朱圆圆,等. 两步碱法预处理对玉米秸秆组分及结构的影响[J]. 中国科技论文,2015 (12): 1376-1381.