

doi: 10.3969/j.issn.2095-0411.2025.01.007

麦秆及其制浆废弃物的组分分离与结构特性表征

唐 卫¹, 何玉财¹, 勇 强²

(1. 常州大学 药学院, 江苏 常州 213164; 2. 南京林业大学 化学工程学院, 江苏 南京 210018)

摘要: 麦秆资源作为中国产量丰富的秸秆资源, 可采用生物化学转化方法制备高价值的可发酵性和功能性糖。研究采用亚氯酸钠漂白法和磨木木质素提取法从麦秆及其制浆废弃物(麦糠)中分离获得高纯度的纤维素、半纤维素和木质素, 并对其各组分结构特征及理化特性进行全面解析。结果表明, 麦秆和麦糠中的纤维素主要由聚集态的葡聚糖组成, 而半纤维素主要成分质量分数分别为 82.6% 木聚糖、5.3% 阿拉伯聚糖、1.5% 半乳聚糖和 79.3% 木聚糖、7.6% 阿拉伯聚糖、2.0% 半乳聚糖。麦秆和麦糠中的木质素中同时含有 3 种苯丙烷结构单元: 紫丁香基单元、愈创木基单元和对羟基苯基单元, 且结构单元之间的连接键主要由 β -O-4, β - β 和 β -5 所组成。麦秆和麦糠中的木质素的羟基含量和羧基含量也存在差异, 总量分别为 5.68, 0.11 mmol/g 和 5.98, 0.14 mmol/g。

关键词: 麦秆; 麦糠; 纤维素; 半纤维素; 木质素

中图分类号: Q 815

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2025)01-0058-10

Component separation and structural characterization of wheat straw and its pulping waste

TANG Wei¹, HE Yucai¹, YONG Qiang²

(1. School of Pharmacy, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. School of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210018, China)

Abstract: Wheat straw resources, as the straw resources with abundant output in our country, can be used to prepare the high value fermentable and functional sugars by biochemical transformation method. In this work, high purity of cellulose, hemicellulose, and lignin were isolated from wheat straw and its pulping waste (waste wheat straw) by sodium chlorite bleaching method and milled-wood-lignin extraction method. The structural characteristics and physiochemical properties of each component were analyzed. The results showed that the cellulose of wheat straw and waste wheat straw was mainly composed of glucan, and the main components of hemicellulose were 82.6% xylan, 5.3% araban, 1.5% galactosan and 79.3% xylan, 7.6% araban, 2.0% galactosan, respectively. There are three phe-

收稿日期: 2024-09-26。

作者简介: 唐卫(1994—), 男, 江苏宿迁人, 博士, 讲师。E-mail: tw2022@cczu.edu.cn

引用本文: 唐卫, 何玉财, 勇强. 麦秆及其制浆废弃物的组分分离与结构特性表征[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2025, 37(1): 58-67.

nylpropane structural units in the lignin of wheat straw and waste wheat straw; syringyl, guaiacyl and *p*-hydroxyphenyl, and the bonds between the structural units were mainly composed of β -O-4, $\beta\beta$, and β -5. The hydroxyl and carboxyl contents of lignin were also slightly different, and the total contents were 5.68, 0.11 mmol/g and 5.98, 0.14 mmol/g, respectively.

Key words: wheat straw; waste wheat straw; cellulose; hemicellulose; lignin

面对严峻的能源和环境问题,以生物质为原料施以适当的生物化学技术,制备各类可再生生物质能源已逐步成为全球解决化石资源枯竭及其引发的环境污染问题的重要策略^[1-2]。生物质是指从动植物中提取的固体碳基物质,而这些碳基物质转化的能量被称为生物质能源^[3]。生物质能源被认为是目前最具潜力的化石燃料的优质替代品,已逐步在全球被普及应用^[4]。其中,以木质纤维素为原料生物炼制各类生物基能源和生物基化学品(如生物乙醇、生物柴油),是目前生物质能源领域的研究热点,也是未来能源发展的主要趋势^[5]。木质纤维素在生物炼制的过程中主要利用的是其碳水化合物组分(纤维素和半纤维素),纤维素和半纤维素中不同种类的五碳糖和六碳糖高值化制备可发酵性糖和功能性低聚糖是目前木质纤维资源生物炼制的重要研究方向,也是提高木质纤维废弃物综合利用率的重要举措^[6-7]。

作为全球主要的农业大国之一,中国每年可以产8亿多吨的农业秸秆资源,是一类优质的木质纤维资源^[8]。麦秆资源的年产量在中国秸秆资源排第二,其年产量仅次于玉米秸秆,约3亿吨^[9]。目前,大量麦秆资源的高值化利用主要集中于制浆造纸行业,以实现秸秆资源的高价值转化^[4]。然而,中国麦秆资源的综合利用率仍然不足40%,这主要归因于制浆造纸行业的需求量低,且麦秆资源在制浆前会筛选出约30%无法被利用的组分——麦糠^[10]。大量未被利用的麦秆及其制浆废弃物麦糠最终被直接焚烧或者肆意丢弃,不仅引发生态环境的污染,也降低农业秸秆资源的利用率和经济价值^[11-12]。然而,就麦秆的化学成分而言,其含有约70%的纤维素和半纤维素组分,其分别由葡萄糖和木糖聚合形成,可作为优质的制备生物基产品原料^[13]。因此,

作为中国年产丰富的秸秆资源,将农业麦秆资源生物转化为功能性低聚木糖和可发酵性葡萄糖是提高秸秆资源经济价值、改善生态环境的重要举措^[14]。

纤维素是自然界中分布最广、含量最多的一种多糖,占植物界碳含量的50%以上^[15]。纤维素最基本的结构单元是葡萄糖,是一种由 β -D-吡喃葡萄糖单元通过 β -1,4-糖苷键连接而成的线性聚合物,因而也称为 β -1,4-D-葡聚糖^[16]。纤维素作为自然界中最丰富、廉价的可再生多糖资源,已经在能源、材料、化工等领域获得广泛的应用^[17]。从能源的角度,纤维素作为碳水化合物可以被纤维素酶降解而制备出葡萄糖,而葡萄糖可以被各类目标微生物进一步利用而生产生物能源,这也是目前生物炼制领域被广泛研究的重要方向^[18]。半纤维素是植物细胞壁中另一种多糖,一般是指从植物细胞壁中用一定浓度的碱提取的碳水化合物,这是一组由不同的单糖组成的聚合物,在不同的植物中及其初生和次生细胞壁之间存在差异^[7,19]。木质素则是木质纤维素中非碳水化合物组分,占总量15%~30%^[20]。木质素的一级结构是由3种苯丙烷结构单元(对羟基苯基、紫丁香基和愈创木基)的自由基偶联聚合而形成,碳-碳键和醚键是木质素结构单元之间主要的连接形式,其中醚键包括 α -O-4, 5-O-4和 β -O-4等,碳-碳键包括5-5, $\beta\beta$, β -5和 β -1等^[21]。木质素的存在给予木质纤维素天然的屏障结构,阻碍了酶蛋白分子对底物碳水化合组分的水解作用,被认为是限制木质纤维素生物炼制的主要因素^[21]。

麦秆资源中丰富的碳水化合物造就了其可作为生物炼制原料的可行性。然而,麦秆中复杂的木质素聚集网状结构以及不同组织部位组分分布的差异导致其在炼制过程中具有不同的效应。因

此,在麦秆资源用于生物转化技术之前,对不同来源的麦秆和麦糠进行全方位的结构解析和特性分析是非常有必要的。首先利用亚氯酸钠漂白法对麦秆和麦糠进行脱木质素处理制备获得综纤维素,随后对综纤维素进行碱法抽提进一步制备半纤维素和纤维素样品。木质素的提取采用磨木木质素提取法。通过对麦秆和麦糠中的纤维素和半纤维素的组分含量、聚合度、相对分子质量、最大分子长度、结晶度、晶粒平均厚度、晶粒间距以及 ^{13}C NMR 核磁共振检测,分析比较麦秆和麦糠在理化性质和结构特征的区别。对木质素则进行化学成分、结构官能团和结构内部连接键含量的测定。最终,通过分析麦秆和麦糠中的纤维素、半纤维素和木质素的结构特性,确定麦秆和麦糠在理化性质上的差异性,为麦秆和麦糠应用于生物炼制技术而提供良好的理论基础和参考价值。

1 材料和方法

1.1 材料与仪器

麦秆及其制浆废弃物(麦糠)均由山东泉林纸业有限公司提供,产地为山东聊城。麦秆首先进行脱皮处理,除去麦叶、麦穗、麦麸等多余部分,残留的麦秆再经切割处理制成 1 cm 长的圆筒状麦秆片段以储存备用。麦糠是麦秆用于制浆造纸前经过筛选而来的碎小片段,主要包括了麦草植物的根、茎、麦叶、麦穗、麦壳等组分。

所用的试剂包括:亚氯酸钠、氢氧化钠、二氧六环、二氯乙烷、乙醚、石油醚、四氢呋喃、吡啶、氘代氯仿、N-羟基-5-降冰片烯-2,3-二酞亚胺、三价乙酰丙酮化铬、2-氯-1,3,2-二噁磷杂戊环、氘代二甲基亚砷。所用试剂均为分析纯。

所用的主要仪器包括:红外水分测定仪(MB23,奥豪斯)、水浴锅(HH-US-A,光合)、循环真空泵(SHZ-D III,爱博特)、旋转蒸发仪(RV10,徠卡)、行星式球磨机(QM-QX2,南大仪器)、油浴蒸煮锅(HH-SJ6CD,友联)、马弗炉(SX2,万能佳)、布式黏度计

(1834A,天创)、X 射线衍射仪(Smartlab9,理学)、核磁共振仪(Avance III 600 MHz,布鲁克)、高效液相色谱仪(Agilent 1260,安捷伦)。

1.2 实验方法

麦秆和麦糠在利用之前,首先通过红外水分测定仪测定其水分比例,以便计算其干质量。

1.2.1 麦秆和麦糠脱木质素方法

进行麦秆和麦糠中的纤维素和半纤维素的提取,需要采用亚氯酸钠漂白法进行脱木质素处理^[22]。分别取 40 g 干质量的麦秆和麦糠置于 1 L 的烧杯中,同时加入 600 mL 去离子水和 20 g 亚氯酸钠混匀;用乙酸调节 pH 至 4.0 ± 0.2 ,且记录乙酸用量($10 \text{ mL} \pm 0.5 \text{ mL}$);随后将混合体系置于 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水浴锅中加热搅拌。每小时向反应体系中添加 10 g 亚氯酸钠和定量的乙酸(用量是上述所记同体积的乙酸);反应 4 h 后,反应混合液用循环真空泵真空抽滤去除滤液,且用大量去离子水冲洗残渣;最终所得固体清洗至洗脱液 pH 为 6.5 ± 0.2 。以上实验过程中因产生腐蚀性气体,均在通风橱内进行,最终所得固体物料进一步冷冻干燥制得麦秆综纤维素和麦糠综纤维素。

1.2.2 纤维素和半纤维素的提取方法

以综纤维素为原料进一步采用碱抽提法分离制备纤维素和半纤维素^[23]。20 g 干质量的麦秆和麦糠综纤维素与 400 mL 质量分数为 10% 的 NaOH 溶液混合;随后将混合溶液置于 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴中加热搅拌 3 h;反应后,真空抽滤获得滤液,并在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下旋转蒸发浓缩至 100 mL;最终在浓缩液中加入 300 mL 无水乙醇沉淀出半纤维素。获得的固体重复上述步骤,再次进行碱抽提。用去离子水真空抽滤至滤液 pH 为 6.5 ± 0.2 ,制备获得纤维素并经过冷冻干燥后用于结构和化学性质的分析。

1.2.3 木质素的提取方法

麦秆和麦糠中木质素的提取方法参考磨木木质素提取法^[24]。物料的球磨步骤是在装备有 4 个罐体的行星式球磨机中进行。称取两份各 10 g 干质量的麦秆和麦糠于罐体中,且加入 60 个直径为

5 mm 的 ZrO_2 小球;设置球磨转速为 360 r/min,有效时间为 12 h,且每磨 10 min 暂停 10 min 以防罐体过热;球磨后,称取 15 g 干质量的粉末与 150 mL 体积分数为 96% 的二氧六环溶液(二氧六环在使用之前需用 NaOH 纯化除去杂质)混合,混合液在室温下磁力搅拌 24 h;搅拌后,混合液在 5 000 r/min 转速下离心 10 min 获得上清液,而残渣再次加入二氧六环溶液进行搅拌抽提;重复 3 次后,获得的所有上清液在 40 °C 下旋转蒸发除去有机溶剂,再用 10 mL 体积分数为 90% 的乙酸溶解剩余的固体;混合液再逐滴加入至搅动的去离子水中,离心、冷冻干燥后获得粗木质素;最后,粗木质素溶解于二氯乙烷和乙醇的混合液($V(\text{二氯乙烷}) : V(\text{乙醇}) = 2 : 1$)中,混合液离心获得的上清液逐滴加入搅动的 40 mL 乙醚中,离心获得的沉淀再经 3 次乙醚和 3 次石油醚清洗,而获得纯木质素。木质素样品风干 24 h 后,储存以备。

1.3 分析方法

1.3.1 化学成分分析方法

麦秆和麦糠原料、提取的纤维素、半纤维素和木质素的化学成分的含量是根据美国可再生能源实验室(NREL)公布的标准方法进行测定^[20]。采用配备有 Aminex 柱(HPX-87H, Thermo)的高效液相色谱仪器对酸解液和酶解液中的单糖含量进行定量。流动相为 5 mmol/L H_2SO_4 溶液,流速为 0.6 mL/min,柱温保持在 55 °C。用紫外可见分光光度计在波长为 205 nm 处测定酸溶木质素含量,根据煅烧后物料质量损失计算酸不溶木质素含量。所有分析均重复 3 次,结果以平均值展示。

1.3.2 纤维素和半纤维素的聚合度、相对分子质量和最大分子长度的检测方法

纤维素的聚合度是根据文献报道的黏度法进行测定^[25]。0.1 g 绝干的纤维素样品溶解在 20 mL 铜乙二胺中,密封震荡至完全溶解。取管径为 0.6 cm 的布式黏度计,分别向粗管加入 20 mL 空白和溶解纤维素的铜乙二胺溶液,放入 20 °C 的玻璃水浴缸中,保持上下刻度线均在水

下。粗管口用夹子固定,中间的细管管口套上橡胶管且夹住密封。另一细管口,用橡胶球吸气,使蓝色液体上升。超过上方的刻度线时,松开橡胶管,待蓝色液体下降至上方的刻度线时,开始计时;当液体下降至下方细线时,停止计时,记录下降时间。每组液体测 3 次,计算平均值,见式(1)~式(4):

$$\eta = \rho t \times 0.013 \quad (1)$$

$$D = \eta_c / (\omega \eta_E) \times 0.75 \quad (2)$$

$$M = D \times 162 \quad (3)$$

$$N = D \times 0.5125 \quad (4)$$

式中: η 为黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; t 为测定时间, s; ρ 为测试溶液的密度,铜乙二胺和纤维素的密度分别为 1.087 g/mL 和 1.092 g/mL; η_c 和 η_E 分别为铜乙二胺和纤维素样品黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; ω 为纤维素的质量分数, 0.5%; D 为纤维素的聚合度; M 为纤维素相对分子质量; N 为最大分子链长度, nm; 162 g/mol 是单个葡萄糖的摩尔质量; 0.5125 nm 是每个葡萄糖单元在非对称分子链上前进距。

1.3.3 纤维素的结晶度、晶粒平均厚度和晶粒间距的分析方法

纤维素的晶体结构采用 X 射线衍射仪进行分析。扫描衍射角度(2θ)为 5°~50°,步长为 0.2 (°)/min。根据 Jade 6.5 软件计算,纤维素的结晶度、晶粒平均厚度和晶粒间距计算公式为:

$$C = (I_{200} - I_{AM}) / I_{200} \times 100\% \quad (5)$$

$$L = K\lambda / F \cos \theta \quad (6)$$

$$d = \lambda / 2 \sin \theta \quad (7)$$

式中: C 为纤维素的结晶度, %; I_{200} 为结晶区的衍射强度, 2θ 为 22.5°; I_{AM} 为非晶区的衍射强度, 2θ 为 18.7°; L 为晶粒平均厚度, nm; K 为 Scherrer 常数, 0.9; F 为结晶区的半峰宽, rad; θ 为布拉格衍射角, (°); λ 为 X 射线波长, 0.15418 nm; d 为晶粒间距, nm。

1.3.4 纤维素和半纤维素的固体核磁分析技术

纤维素和半纤维素的固体核磁共振谱图检测采用 ^{13}C CP-MAS 600-MHz NMR 核磁共振仪,操作频率 150 Hz。0.2 g 样品干燥后置于进样管

中进行测试。

1.3.5 木质素的核磁共振分析方法

所测木质素的核磁共振谱图包括磷谱和二维 ^{13}C — ^1H 谱。磷谱制样: 40 mg 的木质素溶解于 0.5 mL 的吡啶氘代氯仿混合溶液中 ($V(\text{吡啶}):V(\text{氘代氯仿})=1.6:1$), 随后加入 0.2 mL 内标溶液 (N -羟基-5-降冰片烯-2, 3-二酰亚胺) 和 0.05 mL 弛豫剂 (三价乙酰丙酮化铬), 最后转移至核磁管中。测试之前加入 0.1 mL 磷化试剂 (2-氯-1, 3, 2-二噁磷杂戊环)。二维 ^{13}C — ^1H 谱制样: 0.15 g 木质素样完全溶解于 0.5 mL 氘代二甲基亚砷中后, 转移至核磁管中待测。

2 结果与讨论

2.1 麦秆和麦糠的化学成分

木质纤维原料往往根据其种类、生长环境、原料批次以及组织结构的不同而具有相异的化学成分^[26]。首先采用美国可再生能源实验室 (NREL) 公布的标准方法对来源于造纸厂的麦秆和麦糠进行化学成分分析, 如图 1 所示。麦秆中葡聚糖、木聚糖、阿拉伯聚糖和半乳聚糖的质量分数分别为 42.4%, 26.7%, 3.4% 和 0.3%, 其在总化学成分中占比高达 72.8%。麦糠中葡聚糖、木聚糖、阿拉伯聚糖和半乳聚糖的质量分数分别为 26.2%, 18.5%, 2.3% 和 0.2%, 其在总化学成分中占比 47.2%。这表明麦秆和麦糠中富含碳水化合物资源, 具备作为生物炼制原料的潜力。此外, 麦秆和麦糠中还检测出质量分数分别为 24.6% 和 20.4% 的木质素成分。与林木类木质纤维原料相比, 秸秆资源中木质素成分含量较低, 这特别有利于其在生物炼制过程中实现碳水化合物的高效转化, 也是促使秸秆资源高值化利用的重要前提^[27]。化学成分分析还发现麦糠中还含有大量的“杂质”成分, 即灰分, 质量分数为 30.5%。灰分是生物炼制过程中无法利用的一类组分, 增加了麦糠化学组分的复杂性, 导致麦糠中碳水化合物的丰度远低于麦秆^[28]。前期研究发现, 预水洗方法被认为是最

行之有效的破解吸附型灰分对麦糠组分利用的最佳策略。如图 1 所示, 采用 $m(\text{麦糠}):m(\text{H}_2\text{O})=1:500$ 用量的水洗法可有效降低麦糠中灰分比例至 9.1%, 促进水洗麦糠中其他组分的相对含量显著增加。因此, 利用水洗麦糠替代灰分含量极高的初始麦糠进行生物炼制或许是一项重要举措。

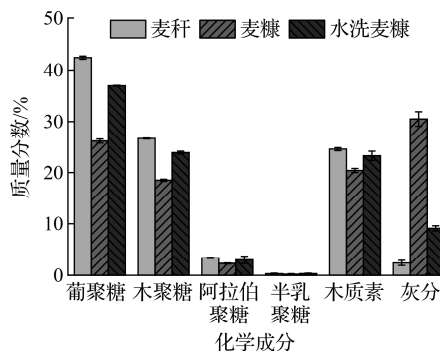


图 1 麦秆和麦糠的化学成分

Fig.1 Chemical composition of wheat straw and waste wheat straw

上述结果表明来源于麦草植物不同部位的麦秆和麦糠在化学成分中主要区别于麦糠中复杂的灰分成分。为进一步验证麦秆和麦糠结构特性的区别, 对原始麦秆和麦糠中各化学成分进行提取和分离是关键程序。因此, 采用国际通用的脱木质素、碱溶剂提取以及有机溶剂萃取的方法从麦秆和麦糠中分离出各化学成分 (纤维素、半纤维素和木质素), 并对其进行化学成分分析, 结果见表 1。麦秆和麦糠的纤维素中主要成分是葡聚糖, 质量分数分别为 91.7% 和 90.5%; 半纤维素组分中主要成分是木聚糖, 质量分数分别为 82.6% 和 79.3%; 此外, 麦秆和麦糠的分离出的木质素, 质量分数分别为 96.1% 和 95.3%。这表明来自不同麦草组织的麦秆和麦糠在化学成分上未见显著的差异, 这可能是麦秆和麦糠来源于麦草资源的不同部分具有同源性所致。

2.2 麦秆和麦糠纤维素的结构分析

基于麦秆和麦糠的化学成分极其相似, 对麦秆和麦糠的纤维素、半纤维素和木质素进行结构分析是实现其高效生物炼制的前提工作。图 2 为麦秆和麦糠纤维素的固体 ^{13}C NMR 图。可见两

表 1 麦秆和麦糠中纤维素、半纤维素、木质素的化学成分

Table 1 Chemical composition of cellulose, hemicellulose, and lignin in wheat straw and waste wheat straw %					
物料	ω (葡萄糖)	ω (木聚糖)	ω (阿拉伯聚糖)	ω (半乳糖)	ω (木质素)
麦秆纤维素	91.7±1.2	6.8±0.2	0	0	1.2±0.8
麦糠纤维素	90.5±0.3	5.9±0.2	0	0	1.8±0.1
麦秆半纤维素	2.3±0.1	82.6±0.3	5.3±0.5	1.5±0.1	4.4±0.2
麦糠半纤维素	3.5±0.0	79.3±0.1	7.6±0.3	2.0±0.0	5.5±0.1
麦秆木质素	1.1±0.1	0.3±0.1	0	0	96.1±0.1
麦糠木质素	0.9±0.3	0.6±0.4	0	0	95.3±0.6

者纤维素中 C1 的化学位移位于 105 处, C2, C3, C5 的化学位移位于 74~73 处, C4 的化学位移位于 89 处, C6 的化学位移位于 65 处。谱图显示麦秆和麦糠的纤维素化学位移基本吻合, 这表明麦秆和麦糠的纤维素在结构上具有很强的统一性。此外, 表 2 还呈现了纤维素的聚合度、分子链长度和相对分子质量。结果发现, 无论是麦秆纤维素聚合度, 还是相对分子质量均大于麦糠纤维素。这表明麦秆的纤维素更加的紧密且分子链更长, 这也随后被验证, 见表 2。麦秆纤维素的最大分子链长度为 741.4 nm, 而麦糠纤维素的最大分子链长度为 642.2 nm。这些结果揭示了麦秆和麦糠纤维素微观结构之间存在明显的差异, 这主要归功于其来源的部位不同。这也阐明了来源于麦秆的纤维素聚集态程度更加严重, 不利于生物炼制过程中被酶水解利用。反之, 废弃物麦糠或许比麦秆更能够进行高效的生物转化。

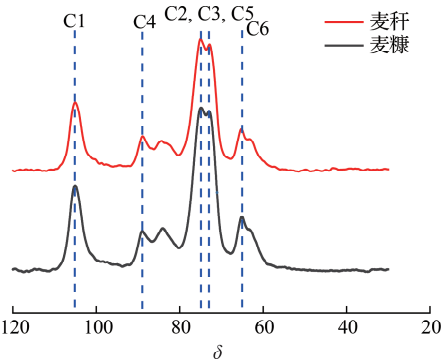


图 2 麦秆和麦糠纤维素的固体¹³C NMR 图
Fig.2 Solid ¹³C NMR spectrum of cellulose in wheat straw and waste wheat straw

表 2 麦草和麦糠中纤维素的聚合度、相对分子质量和最大分子链长度

Table 2 Degree of polymerization, molecular weight and maximum molecular chain length of cellulose in wheat straw and waste wheat straw		
种类	麦秆纤维素	麦糠纤维素
聚合度	1 451	1 326
相对分子质量	2.54×10 ⁵	2.37×10 ⁵
最大分子链长度/nm	741.4	642.2

根据 X 射线衍射分析计算出纤维素的结晶度、晶粒平均厚度和晶粒间间距, 见表 3。麦秆和麦糠中纤维素结晶度分别为 68.82%, 66.31%、晶粒平均厚度分别为 5.67, 5.48 nm、晶粒间距分别为 0.20, 0.22 nm。麦秆纤维素晶粒尺寸略大于麦糠纤维素, 而晶粒间距略低于麦糠纤维素。可推断麦秆中纤维素结晶区的晶粒中分子链总数较多, 且晶粒接触更为紧密, 分子链长度以及聚合度更大。这可能也是麦秆纤维素聚合度和相对分子质量大于麦糠纤维素的关键因素。这些结果表明麦秆纤维素比麦糠纤维素结构紧密, 生物利用的难度增加。这可能是因为麦秆主要来源于麦草经处理后被除去了麦叶、麦穗等其他复杂组分而剩下的秸秆, 而麦糠的组分比较复杂, 包括了整个麦草资源中各个成分。因此, 麦草和麦糠纤维素的化学结构和理化特性存在差异是不可避免的。

表 3 麦秆和麦糠中纤维素的结晶度、晶粒平均厚度和晶粒间间距

Table 3 Crystallinity index, average grain thickness and intergrain spacing of cellulose in wheat straw and waste wheat straw

物料	结晶度/%	晶粒平均厚度/nm	晶粒间距/nm
麦秆纤维素	68.82	5.67	0.20
麦糠纤维素	66.31	5.48	0.22

2.3 麦秆和麦糠半纤维素的结构分析

上述结果表明麦草资源中半纤维素主要由木聚糖组成，作为另一类生物炼制重要的碳水化合物原料，对其进行结构分析尤为重要。图 3 为麦秆和麦糠半纤维素的固体¹³C NMR 谱图。谱图显示了麦秆和麦糠中半纤维素的 C 信号峰也在极大程度上具有相似性。在两类半纤维素中 C1 的化学位移位于 102 处，C2, C3, C4 的化学位移位于 74 处，C5 的化学位移位于 64 处。这与纤维素分析结果相类似，验证麦秆和麦糠半纤维素结构也极具相似性。随后，两类半纤维素聚合度、相对分子质量和最大分子链长度也被测量，见表 4。数据显示麦秆和麦糠半纤维素聚合度分别为 568, 459，相对分子质量分别为 9.4×10^4 , 8.2×10^4 ，最大分子链长度分别为 285.2, 251.0 nm。这表明麦秆半纤维素具有比麦糠半纤维素更长和更高聚合度的分子链。据文献报道，麦秆半纤维素是所有木质纤维原料中结构最为简单的，其结构中 90% 以上是阿拉伯糖基 4-O-甲基

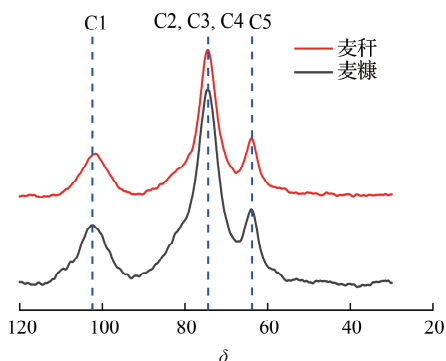


图 3 麦秆和麦糠半纤维素的固体¹³C NMR 图

Fig.3 Solid ¹³C NMR spectrum of hemicellulose in wheat straw and waste wheat straw

葡萄糖醛酸木糖，即以 β -1, 4-木聚糖为主链，阿拉伯糖在木糖的 O2 或 O3 位发生单取代或双取代形成半纤维素的支链，但其半纤维素的分支度相对其他木质纤维原料较低^[29]。因此，目前对麦草资源中半纤维素的研究主要是针对其木聚糖组分进行开发与利用，实现木聚糖组分获得更高价值的生物转化和综合利用是秸秆资源生物炼制的重要目标。

表 4 麦秆和麦糠中半纤维素的聚合度、相对分子质量和最大分子链长度

Table 4 Degree of polymerization, molecular weight and maximum molecular chain length of hemicellulose in wheat straw and waste wheat straw

种类	麦秆半纤维素	麦糠半纤维素
聚合度	568	459
相对分子质量	9.4×10^4	8.2×10^4
最大分子链长度/nm	285.2	251.0

2.4 麦秆和麦糠木质素的结构分析

与碳水化合物不同，高聚合态的木质素存在是木质纤维素生物炼制的重要障碍^[24]。因此，为研究木质素对生物炼制影响，有必要对麦草物料中木质素结构进行深入解析。木质素中官能团结构信息由³¹P NMR 分析，见表 5。麦秆和麦糠

表 5 麦秆和麦糠中木质素的官能团、连接键和结构单元的含量

Table 5 Function groups, connection keys and structural units of lignin in wheat straw and waste wheat straw

原料	麦秆木质素	麦糠木质素
脂肪族羟基含量/ (mmol · g ⁻¹)	4.24	4.85
缩合型酚羟基含量/ (mmol · g ⁻¹)	0.20	0.22
非缩合型酚羟基含量/ (mmol · g ⁻¹)	1.24	0.91
羧基含量/ (mmol · g ⁻¹)	0.11	0.14
β -O-4 (A) 含量/Ar	52.81	50.24
β - β (B) 含量/Ar	7.52	6.27
β -5 (C) 含量/Ar	3.70	6.28
紫丁香基单元 (S) 比例/%	40.64	43.04
愈创木基单元 (G) 比例/%	56.12	52.31
对羟基苯基单元 (H) 比例/%	3.24	4.65

木质素的脂肪族羟基含量分别为 4.24, 4.85 mmol/g, 缩合型酚羟基含量分别为 0.20, 0.22 mmol/g, 非缩合型酚羟基含量分别为 1.24, 0.91 mmol/g, 羧基含量分别为 0.11, 0.14 mmol/g。结果表明, 麦秆木质素的非缩合型酚羟基多于麦糠木质素, 而其他羟基和羧基含量略低。随后, 采用 2D-HSQC NMR 技术检测木质素连接键和结构单元比例, 核磁图如图 4 所示。参照表 6 中结构

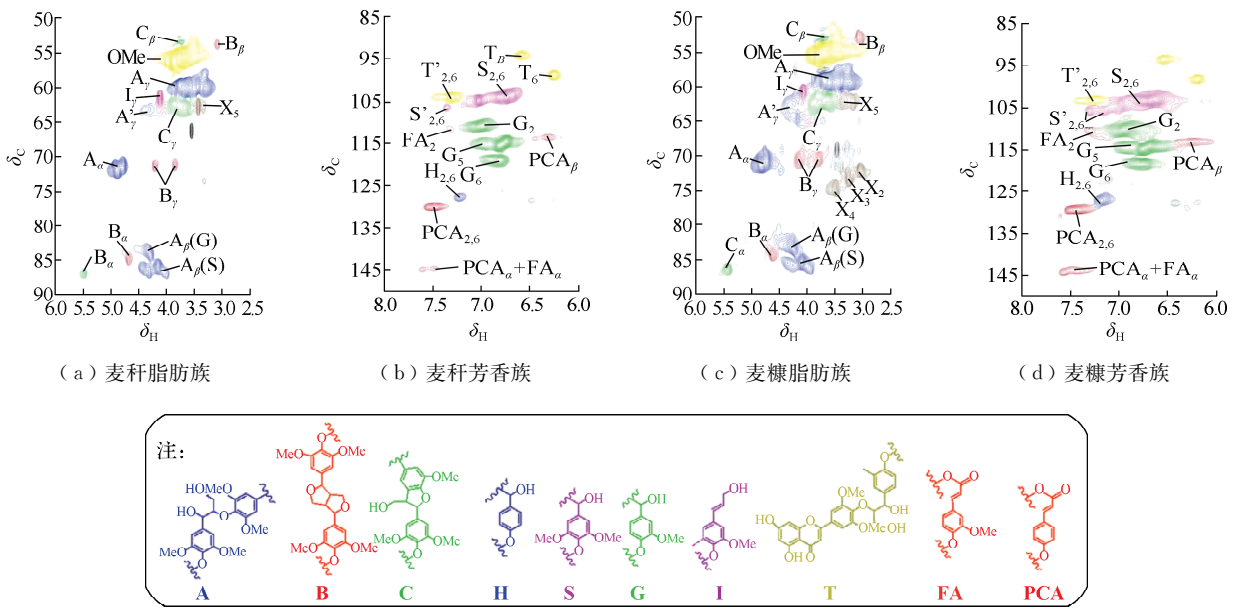


图 4 麦秆和麦糠中木质素的 2D-HSQC NMR 图

Fig.4 2D-HSQC NMR spectrum of lignin in wheat straw and waste wheat straw

表 6 麦秆和麦糠中木质素的各单元二维核磁归属表

Table 6 Assignment of $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ signals in the spectra of the lignin in wheat straw and waste wheat straw			
代号	δ_{C}	δ_{H}	归属
A_{α}	71.8	4.86	$C_{\alpha}-H_{\alpha}$ in $\beta\text{-O-}4'$ substructures (A)
A_{γ}	59.6~60.8	3.37~3.72	$C_{\gamma}-H_{\gamma}$ in $\beta\text{-O-}4'$ substructures (A)
A'_{γ}	63.6	4.36	$C_{\gamma}-H_{\gamma}$ in γ -acylated $\beta\text{-O-}4'$ substructures (A')
$A_{\beta}(\text{G})$	83.9	4.30	$C_{\beta}-H_{\beta}$ in $\beta\text{-O-}4'$ substructures linked to a G unit (A)
$A_{\beta}(\text{S})$	86.0	4.11	$C_{\beta}-H_{\beta}$ in $\beta\text{-O-}4'$ substructures linked to a S unit (A)
B_{α}	84.9	4.69	$C_{\alpha}-H_{\alpha}$ in $\beta\text{-}\beta$ substructures (B)
B_{β}	53.7	3.05	$C_{\beta}-H_{\beta}$ in $\beta\text{-}\beta$ substructures (B)
B_{γ}	71.3	4.18, 3.82	$C_{\gamma}-H_{\gamma}$ in $\beta\text{-}\beta$ substructures (B)
C_{α}	86.8	5.49	$C_{\alpha}-H_{\alpha}$ in $\beta\text{-}5$ substructures (C)
C_{β}	53.1	3.49	$C_{\beta}-H_{\beta}$ in $\beta\text{-}5$ substructures (C)
C_{γ}	62.2	3.76	$C_{\gamma}-H_{\gamma}$ in $\beta\text{-}5$ substructures (C)
OMe	56.4	3.73	C—H in methoxyls
$S'_{2,6}$	106.6	7.32	$C_{2,6}-H_{2,6}$ in oxidized ($C_{\alpha}=\text{O}$) phenolic syringyl units (S')
$S_{2,6}$	104.1	6.74	$C_{2,6}-H_{2,6}$ in etherified syringyl units (S)
G_2	111.0	7.01	C_2-H_2 in guaiacyl units (G)
G_5	114.4	6.73	C_5-H_5 in guaiacyl units (G)
G_6	119.0	6.82	C_6-H_6 in guaiacyl units (G)
FA_2	111.1	7.34	C_2-H_2 in ferulate (FA)
FA_6	123.1	7.19	C_6-H_6 in ferulate (FA)
$H_{2,6}$	127.8	7.22	$C_{2,6}-H_{2,6}$ in p -hydroxyphenyl units (H)
$PCA_{2,6}$	130.1	7.48	$C_{2,6}-H_{2,6}$ in p -coumarate (H)
$PCA+FA$	144.7	7.46	$C_{\alpha}-H_{\alpha}$ in p -coumarate (PCA) and ferulate (FA)

单元、连接键的化学位移归属表,对木质素进行半定量计算,见表 5。麦秆和麦糠木质素的连接键类型包括了 β -O-4、树脂醇 $\beta\beta$ 、苯基香豆满 β -5,其含量分别为 52.81 Ar, 7.52 Ar, 3.70 Ar 和 50.24 Ar, 6.27 Ar, 6.28 Ar (Ar: 每 100 个苯环单元中的连接键个数)。麦秆和麦糠木质素中各单元之间的连接键类型主要为 β -O-4,而且麦糠中木质素的 β -5 连接键含量比麦秆木质素多。在麦秆和麦糠木质素的芳香族区域,结构单元主要为紫丁香基单元 (S)、愈创木基单元 (G)、对羟基苯基单元 (H),且结构单元的比例分别为 $m(S):m(G):m(H)=1:1.38:0.08$ (麦秆) 和 $m(S):m(G):m(H)=1:1.22:0.11$ (麦糠)。综上所述,来源于麦秆和麦糠木质素的官能团、连接键和结构单元类型基本一致,验证了麦秆和麦糠木质素与碳水化合物类似,其结构存在很大程度上的统一性。然而,麦秆木质素中官能团、连接键的含量相对较高,导致木质素连接较为紧密,结构较为稳固,这为其在生物炼制的脱木素处理中难度增加。因此,从木质素结构特征角度而言,麦糠比麦秆更加适合作为生物炼制的原料以生产制备各类生物基产品。

3 结 论

通过对麦秆及其制浆废弃物麦糠采用化学法进行组分分离,制备获得高纯度的纤维素、半纤维素和木质素。根据化学成分分析,发现麦秆和麦糠纤维素、半纤维素和木质素的化学成分相似。但是由于麦糠来源复杂,灰分含量极高,导致麦糠中碳水化合物的含量相对较低。研究麦秆和麦糠纤维素的聚合度、相对分子质量、最大分子链长度、结晶度表明,麦秆的纤维素聚集态结构比麦糠纤维素更加紧密,且结晶区的晶粒间距更加紧凑,表明麦秆纤维素的可利用难度大于麦糠纤维素。通过比较麦秆和麦糠木质素的相对分子质量、官能团含量、结构单元种类和连接键比例,发现麦秆木质素具有更强的屏障结构,在生物炼制中的去除难度大于麦糠木质素。文章通过全面解析麦秆和麦糠的理化特征,为在生物炼制中的应用提供了关键基础信息和重要参考价值。

参考文献:

- [1] 汪亚运. 能源约束背景下中国生物质能行业发展潜力及激励政策研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- [2] 钟兆真, 刘丽娜, 张亚鹏, 等. 中国生物质能政策变迁研究: 2000—2019 年[J]. 中国人口·资源与环境, 2022, 32(1): 77-88.
- [3] HUBER G W, IBORRA S, CORMA A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering[J]. Chemical Reviews, 2006, 106(9): 4044-4098.
- [4] 徐忠, 宁艳春, 严生虎, 等. 磷酸钠组合氧气预处理提高玉米秸秆酶解糖化效率[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2021, 33(3): 65-74.
- [5] GENG W H, VENDITTI R A, PAWLAK J J, et al. Techno-economic analysis of hemicellulose extraction from different types of lignocellulosic feedstocks and strategies for cost optimization[J]. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2020, 14(2): 225-241.
- [6] MENON V, RAO M L. Trends in bioconversion of lignocellulose: biofuels, platform chemicals & biorefinery concept[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2012, 38(4): 522-550.
- [7] LANGE J. Lignocellulose conversion: an introduction to chemistry, process and economics[J]. Biofuels Bioproducts & Biorefining, 2010, 1(1): 39-48.
- [8] 高忠坡, 倪嘉波, 李宁宁. 我国农作物秸秆资源量及利用问题研究[J]. 农机化研究, 2022, 44(4): 1-6, 25.
- [9] 刘俊峰, 易平贵, 金一粟. 稻草、麦秆等农作物秸秆资源再利用研究[J]. 资源科学, 2001, 23(2): 46-48.
- [10] 宋明信, 李忠正, 陈松涛. 论草类纤维原料制浆的几项原则: 兼谈山东泉林纸业麦草制浆技术的成功要素[J]. 中国造纸, 2009, 28(2): 69-72.
- [11] HUANG C, RAGAUSKAS A J, WU X X, et al. Co-production of bio-ethanol, xylonic acid and slow-release nitrogen fertilizer from low-cost straw pulping solid residue[J]. Bioresource Technology, 2018, 250: 365-373.
- [12] HUANG C, WU X X, HUANG Y, et al. Prewashing enhances the liquid hot water pretreatment effi-

- ciency of waste wheat straw with high free ash content [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 219: 583-588.
- [13] TANG W, WU X X, HUANG C X, et al. Revealing migration discipline of lignin during producing fermentable sugars from wheat straw through autohydrolysis [J]. *Industrial Crops and Products*, 2021, 171: 113849.
- [14] 刘宗辉, 冯温惠, 张中泽, 等. 乳酸(酯)脱水制取丙烯酸催化剂及机理研究[J]. *常州大学学报(自然科学版)*, 2022, 34(4): 14-25.
- [15] KLEMM D, HEUBLEIN B, FINK H P, et al. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2005, 44(22): 3358-3393.
- [16] ZIMMERMANN T, PÖHLER E, GEIGER T. Cellulose fibrils for polymer reinforcement [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6 (9): 754-761.
- [17] AGBOR V B, CICEK N, SPARLING R, et al. Biomass pretreatment: fundamentals toward application [J]. *Biotechnology Advances*, 2011, 29 (6): 675-685.
- [18] LIU Y R, NIE Y, LU X M, et al. Cascade utilization of lignocellulosic biomass to high-value products [J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(13): 3499-3535.
- [19] GÍRIO F M, FONSECA C, CARVALHEIRO F, et al. Hemicelluloses for fuel ethanol: a review [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101 (13): 4775-4800.
- [20] 熊素敏, 左秀凤, 朱永义. 稻壳中纤维素、半纤维素和木质素的测定[J]. *粮食与饲料工业*, 2005(8): 40-41.
- [21] HUANG C X, JIANG X, SHEN X J, et al. Lignin-enzyme interaction: a roadblock for efficient enzymatic hydrolysis of lignocellulosics [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 154: 111822.
- [22] 何树杰, 赵便安, 郑国振, 等. 高锰酸钾引发马尾松磨石磨木浆与甲基丙烯酸甲酯接枝共聚[J]. *林产化学与工业*, 1991, 11(2): 127-133.
- [23] 黄曹兴, 何娟, 闵斗勇, 等. 毛竹竹青和竹黄半纤维素的提取与结构表征[J]. *林产化学与工业*, 2015, 35(5): 29-36.
- [24] JIN Z F, JIN G F, SHAO S L, et al. Lignin characteristics of bast fiber and core in kenaf, bark and wood of paper mulberry and mulberry [J]. *Journal of Wood Science*, 2012, 58(2): 144-152.
- [25] 哈丽丹·买买提, 努尔买买提, 吾满江·艾力. 粘度法测定植物纤维素的聚合度[J]. *合成纤维工业*, 2006, 29(1): 40-42.
- [26] WANG Y J, BI Y Y, GAO C Y. Collectable amounts and suitability evaluation of straw resource in China [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2010, 43 (9): 1852-1859.
- [27] WU X X, TANG W, HUANG C, et al. The effects of exogenous ash on the autohydrolysis and enzymatic hydrolysis of wheat straw [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 286: 121411.
- [28] HENDRIKS A T W M, ZEEMAN G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100 (1): 10-18.
- [29] HUANG C X, LIN W Q, LAI C H, et al. Coupling the post-extraction process to remove residual lignin and alter the recalcitrant structures for improving the enzymatic digestibility of acid-pretreated bamboo residues [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 285: 121355.

(责任编辑:李静)