

甲酸-盐酸混合溶液水解麦草制备木糖的工艺研究

吴真, 林鹿, 邓海波, 孙勇, 庞春生, 李嘉喆

(华南理工大学制浆造纸国家重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要: 本文对甲酸-盐酸混合溶液水解麦草制备木糖的工艺进行研究。实验发现含10% HCl的饱和甲酸溶液在65 °C水解麦草0.5 h后, 麦草木糖的水解得率达到23.62%。水解液经D311阴离子交换树脂脱酸脱色、活性炭脱色、真空结晶等一系列工艺后, 结晶木糖产率为干燥麦草质量的15.87%, 工艺可行。

关键词: 木糖; 麦草; 水解作用; 甲酸

中图分类号: TS244; **文献标识码:** A; **文章篇号:** 1673-9078(2007)11-0034-04

Process Technology for the production of Xylose *via* Hydrolysis of Straw in a mixture of Formic acid and Hydrochloric Acid

WU Zhen, LIN Lu, DENG Hai-bo, SUN Yong, PANG Chun-sheng, LI Jia-zhe

(State Key Lab of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The production of xylose *via* hydrolysis of straw in a mixture of formic acid and hydrochloric acid was investigated. Results showed that the yield of straw xylose reached 23.62% with saturated formic acid containing 10% HCl, reaction time of 0.5 h and temperature of 65 °C. The hydrolysate was purified with D311 and activated carbon for decoloration and then crystallized, giving the pure xylose with the yield of 15.87%. Results indicated that this technology was available.

Key words: xylose; straw; hydrolysis; formic acid

木糖是一种五碳糖, 为无色至白色结晶或白色粉末, 甜度约为蔗糖的40%, 有爽口甜味。木糖主要用于生产木糖醇和饲料酵母, 也常作为糖尿病治疗的甜味剂, 也可用于牙膏及口香糖的甜味剂, 具有防蛀牙的作用。作为一种新型的低热值的甜味剂, 木糖已在芬兰、日本等国被广泛应用, 同时它还可以用于制造木糖醇, 在医药、化工、食品、制革、燃料等工业部门广泛应用^[1]。生产木糖的原料比较广泛, 一般来说, 农业植物纤维素废料如玉米芯、棉籽壳、甘蔗渣、稻壳以及其他种子皮壳、禾秆等都是制取木糖的理想原料。这些植物废料中含有大约20%~38%的多缩戊糖, 而多缩戊糖经水解则可制得木糖^[2]。目前木聚糖的水解主要有酶法和酸法。酶法具有反应条件温和, 可控制降解等优点, 比酸法更适合制备低聚糖, 但目前在

收稿日期: 2007-07-16

基金项目: 高等学校科技创新工程重大项目培育资金项目(705048); 长江学者和创新团队发展计划项目(IRT0552)

作者简介: 吴真(1983-), 男, 江西九江人, 在读硕士研究生, 主要从事植物资源化学领域研究工作

通讯作者: 林鹿, 教授, 博士生导师, 主要从事植物资源化学与制浆造纸生物技术领域研究工作

木聚糖酶制备、原料预处理方法、酶解反应特性和低聚木糖分离纯化等方面存在许多问题待解决, 因此该方法目前仅用于实验室研究方面, 还不适合工业规模生产。酸法能彻底水解木聚糖, 产物以木糖为主, 有利于后续工艺的分离纯化, 而且工艺简单、容易控制、重现性好, 是目前工业化生产木糖普遍采用的方法^[3]。目前应用于半纤维素水解的酸有多种, 常用的有硫酸、磷酸、醋酸、盐酸等。因H₂SO₄不易挥发, 必需用碱中和法去除水解液中过量的酸, 通常还需去除中和反应产生的盐, 以减少对后续测定及水解液利用的干扰。H₂SO₄还易使半纤维素发生碳化, 不利于水解反应的进行。另外, H₂SO₄对设备有较强的腐蚀性。H₃PO₄难挥发, 沸点高, 也必须用碱中和法去除水解液中过量的酸。本工艺采用一种含催化剂的甲酸溶液^[4]水解麦草半纤维素, 水解条件温和, 麦草半纤维素不易碳化, 并能实现半纤维素的充分水解。此水解体系中, 甲酸与盐酸都具有挥发性强、沸点低的特点, 水解液真空浓缩后能实现回收, 这是采用甲酸-盐酸混合溶液水解生产木糖的一个很大的优势。

1 材料与仪器

麦草：产自河南许昌，经自然风干后粉碎过筛得到麦草粉。主要成分见表1。

表1 原料主要成分分析

Table 1 Main component of raw material

| 成分 | 水分 | 灰分 | 克拉森木素 | 纤维素 | 聚戊糖 | 其它 |
|------|-----|-----|-------|------|------|------|
| 含量/% | 8.2 | 8.7 | 17.9 | 28.5 | 24.0 | 12.7 |

注：水分测定按GB/T 2677.2-1993，灰分测定按GB/T 2677.3-1993，酸不溶木素测定按GB/T 2677.8-1994，聚戊糖测定按GB/T 2677.9-1994，纤维素测定采用硝酸-乙醇法。

试剂：饱和甲酸(86.24%)、盐酸(36%)、D311阴离子交换树脂、活性炭粉末、2%氨水。

仪器：减压蒸发器、Waters 600 HPLC系统、U-3010紫外光谱仪、NEXUS红外光谱仪。

2 工艺流程、操作要点与检测方法

2.1 工艺流程

麦草粉→沸水抽提→酸水解→脱酸→脱色→真空浓缩结晶

2.2 操作要点

2.2.1 麦草水抽提

称取200 g麦草粉在沸水中抽提2 h，将所含的部分无机盐类、植物碱、多环醇、单宁、色素以及多糖类物质如植物粘液、淀粉、果质胶、多乳糖等抽出，有利于木糖生产后续工艺中的纯化和脱色。

2.2.2 酸水解

将经水抽提的200 g麦草粉于4800 g甲酸-盐酸溶液在一定温度下水解，水解后减压蒸发回收甲酸-盐酸溶液。用400 mL蒸馏水洗出其可溶性糖产物，过滤得糖溶液。

2.2.3 脱酸

糖溶液自上而下通过D311阴离子交换树脂，除去水解液中残余甲酸及盐酸，并能一定程度的脱色。

2.2.4 糖溶液的活性炭脱色

将脱酸后的糖溶液升温至80 ℃，加入水解液质量2%的粉末活性炭，恒温搅拌30 min。过滤，并用2%的热氨水对滤饼进行洗脱以减少木糖损失。

2.2.5 真空浓缩结晶

脱色脱盐后的糖液经预热器加热至90 ℃~100 ℃后，吸入混合真空蒸发器（真空度≥0.09 MPa），瞬间蒸发温度为55~65 ℃，得到总糖含量70%~80%的浓缩糖浆。浓缩后的糖溶液在2~8 ℃温度下结晶5~6 h，离心分离，得到结晶木糖。

2.3 分析检测

2.3.1 木糖含量测定

用Waters 600HPLC系统进行HPLC分析。进样为Waters 717自动进样器，配有Waters 410视差折光仪和Waters Sugar Pak I柱；流动相：重蒸水，流速1.1 mL/min；柱温90 ℃；进样量：10 μL，0.45 μm滤膜过滤后上高效液相色谱测定。

2.3.2 麦草木糖的基团结构

在NEXUS红外光谱仪上进行扫描，固体KBr压片，分析麦草木糖的基团结构；使用HITACHI公司产U-3010紫外光谱仪扫描糖溶液的紫外吸收图谱，确定最大吸收波长。

3 结果与讨论

3.1 水解条件的优化选择

实验发现饱和甲酸（浓度86.24%）能在低温条件下溶解半纤维素，但水解速度较慢，木糖得率比较低。在饱和甲酸体系中加入不同量的无机酸，对水解速率有明显影响，无机酸浓度越高，水解速率越快；从水解速率和木糖得率综合考虑，甲酸/盐酸反应体系对半纤维素的水解较好。另据单因素实验HCl浓度超过10%时木糖降解为糠醛、羧酸等副产品的速率加快，故HCl的浓度最好不要超过10%。

实验中选择在不同的水解温度（60 ℃、65 ℃、70 ℃、75 ℃）、HCl含量(2%、4%、7%、10%)、液固比（49:1、24:1、16:1）、水解时间（0.5~9 h，按0.5 h递增）条件下对200 g麦草粉进行水解，优化得出麦草在甲酸/盐酸体系中水解的最佳条件：水解温度是65 ℃，水解时间是0.5 h，HCl浓度是10%，液固比是24:1，此时木糖的产量为47.25 g，即得率为23.62%。

3.2 离子交换条件对脱酸率的影响

采用正交试验法研究不同交换条件对D311树脂脱除甲酸效果的影响。正交实验前测得D311阴离子交换树脂的交换量为11.42 mmol/g，称取20 g D311树脂（全交换量为228.4 mmol）进行正交实验。选用 $L_9(3^4)$ 正交表安排试验，以甲酸脱除率为考查指标，分别考查甲酸浓度、甲酸上柱量、流速对交换效果的影响。试验结果见表2。

由表2可知，D311阴离子交换树脂对甲酸具有良好的脱除效果。影响甲酸脱除效果相对较明显的因素是甲酸上柱量。一般来说，甲酸上柱量越少，甲酸有效脱除效果越理想，但上柱量不宜太少，因为减少上柱量使树脂利用率降低，故应按照具体情况确定一合理上柱量来进行糖溶液的脱酸处理。经测定，本实验的甲酸-盐酸溶液经减压回收后，400 mL的糖溶液中残余甲酸含量为13.67 g/L，采用20 g D311阴离子交换树

脂对甲酸进行脱除, 交换速度控制在4 mL/min, 甲酸的脱除率达到99.91%。

表2 正交实验结果

Table 2 Orthogonal test results

| 实验序号 | 酸浓度 (mol/L) | 酸上柱量 (mmol) | 流速 (mL/min) | 脱酸率/% |
|------|----------------|----------------|----------------|-------|
| 1 | 10 | 22.84 | 2 | 99.87 |
| 2 | 10 | 57.10 | 4 | 99.88 |
| 3 | 10 | 91.36 | 6 | 81.89 |
| 4 | 30 | 22.84 | 4 | 99.96 |
| 5 | 30 | 57.10 | 6 | 99.97 |
| 6 | 30 | 91.36 | 2 | 97.31 |
| 7 | 50 | 22.84 | 6 | 99.99 |
| 8 | 50 | 57.10 | 2 | 99.98 |
| 9 | 50 | 91.36 | 4 | 99.94 |
| K1 | 281.64 | 299.82 | 297.16 | |
| K2 | 297.24 | 299.83 | 299.78 | |
| K3 | 299.91 | 279.14 | 281.85 | |
| K1 | 93.88 | 99.94 | 99.05 | |
| k2 | 99.08 | 99.94 | 99.93 | |
| k3 | 99.97 | 93.05 | 93.95 | |
| R | 6.09 | 6.89 | 5.85 | |

3.3 树脂和活性炭脱色

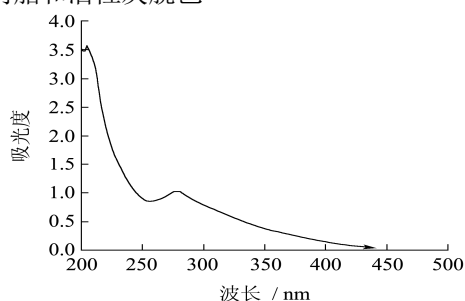


图1 糖溶液的紫外吸收光谱图

Fig.1 UV-vis spectrum of xylose solution

麦草粉在甲酸/盐酸体系中随水解时间的增加, 水解液色泽会加深。这是因为植物原料中的天然色素会显色, 植物原料在水解过程中也会产生色素。此外植物原料中的氨基酸和多肽经过加温也会产生有色物质。糖类在水解过程中还会焦糖化, 从而产生色泽。少量的木质素也会在水解时溶解而带一定的暗色。为了表征树脂以及活性炭对糖溶液的脱色效果, 首先在波长200~500 nm光区对糖溶液紫外吸收图谱进行扫描, 如图1所示。从图1可以看出, 波长278 nm处存在一个明显的吸收峰, 故取278 nm作为仪器的设定波长, 测定脱色后的吸光度。

糖溶液脱色后用蒸馏水稀释100倍, 在278 nm处测定吸光度值, 测定结果如表3所示。经过D311树脂后达到初步脱色, 糖溶液的吸光度值由1.017降至0.714, 脱色率为29.79%; 活性炭再次脱色后, 吸光度值降至0.086, 脱色率达到91.54%。

表3 脱色实验结果

Table 3 decoloration test results

| 脱色步骤 | 糖溶液 | D311树脂脱色后 | 活性炭脱色后 |
|------------|---------|-------------|-------------|
| 吸光度值/脱色率/% | 1.017/0 | 0.714/29.79 | 0.086/91.54 |

3.4 麦草木糖的得率分析

将脱色后的糖溶液进行减压旋转蒸发并低温结晶后, 最后得到31.74 g白色粉末, 木糖的得率为15.87% (与干燥麦草质量百分比), 与23.62%的木糖水解得率相比较, 得率少了7.75%, 原因可能是糖溶液经过D311阴离子交换树脂脱酸后, 由于树脂对木糖有一定的吸附性, 造成木糖损失; 同时活性炭在脱色过程中, 对木糖亦有吸附, 虽对滤饼进行了洗脱, 但木糖的损失不可避免。

3.5 麦草木糖的红外分析

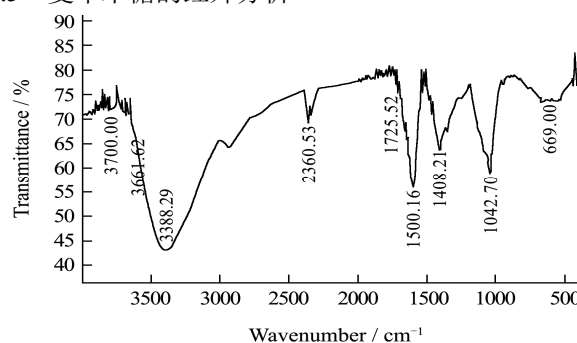


图2 麦草结晶木糖的红外光谱图

Fig.2 IR spectrum of xylose crystal from staw

图2中木糖的红外图谱解析如下: 在3400~3200 cm⁻¹出现一个宽而强的吸收峰, 是木糖分子中O-H的伸缩振动吸收峰, 吸收带的中心在3300 cm⁻¹附近, OH以多缔合态存在; C-H的吸收峰较弱, 出现在更低的区域(3000~2800 cm⁻¹), 在这些区域的吸收峰是糖类的特征峰, 木糖分子以半缩醛的环状结构存在; 1461 cm⁻¹是CH₂的伸缩振动吸收峰; 在1042 cm⁻¹出现了半缩醛的醚键吸收峰, 1200~1000 cm⁻¹出现的较大的峰是由C-O两种伸缩振动所引起的, 其中一种属C-O-H, 另一种属糖C-O-C, 且分子中无3750 cm⁻¹附近的吸收峰, 说明糖环C-O-C是引起该峰出现的原因。图谱分析后, 我们可以确定所结晶产品为木糖。

(下转第40页)