

# 白酒丢糟制备微晶纤维素工艺优化及结构特性

任海伟<sup>1,2</sup>, 李金平<sup>1</sup>, 张轶<sup>2</sup>, 张飞<sup>2</sup>, 李志忠<sup>2</sup>, 向双全<sup>3</sup>

(1. 兰州理工大学西部能源与环境研究中心, 甘肃兰州 730050) (2. 兰州理工大学生命科学与工程学院, 甘肃兰州 730050) (3. 甘肃金徽酒股份有限公司, 甘肃陇南 742308)

**摘要:** 白酒丢糟 (DG) 是一种富含纤维素的木质纤维素生物质, 为充分转化利用丢糟资源, 探索其制备药用辅料微晶纤维素 (MCC) 的可行性。从丢糟中提取出高纯度纤维素, 采用稀盐酸水解法制备丢糟微晶纤维素 (DGMCC), 考察了盐酸浓度、时间、温度和料液比等因素对产品聚合度和得率的影响, 并通过正交实验优化制备工艺。结果表明, 从丢糟中提取的纤维素纯度为 94.55%; 丢糟纤维素在料液比为 1:15 (g/mL)、盐酸浓度为 6% (V/V)、温度为 70 °C 的最优条件下水解 60 min 可制得聚合度为 288 的 DGMCC 产品, 得率为 27.01%。利用 FTIR、SEM、XRD、TGA 和 DSC 等手段对 DGMCC 微观形貌、结晶结构和热稳定性进行表征。FTIR 说明 DGMCC 的主要成分为纤维素; SEM 和 XRD 表明 DGMCC 呈不规则球形颗粒, 纤维素晶型为 I 型, 相对结晶度为 62.47%, 晶粒尺寸为 54.95 nm。TGA 和 DSC 表明 DGMCC 在 365.3 °C 处有一尖锐的结晶熔融吸热峰, 初始热分解温度高于原料 DG, 热稳定性好。

**关键词:** 白酒丢糟; 微晶纤维素; 聚合度; 得率; 结构特性

文章编号: 1673-9078(2013)10-2461-2468

## Optimization of Preparation Conditions and Structural Properties of Microcrystalline Cellulose from Distillers Grains

REN Hai-wei<sup>1,2</sup>, LI Jin-ping<sup>1</sup>, ZHANG Yi<sup>2</sup>, ZHANG Fei<sup>2</sup>, LI Zhi-zhong<sup>2</sup>, XIANG Shuang-quan<sup>3</sup>

(1. Western China Energy & Environment Research Center, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. School of Life Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(3. Gansu Jinhui Liquor Industry Group CO., Ltd, Longnan 742308, China)

**Abstract:** Distillers grain (DG) is a kind of lignocellulosic biomass with high content of cellulose. In this study, the feasibility of preparing microcrystalline cellulose (MCC) by DG was observed. Dilute hydrochloric acid hydrolysis was carried out to prepare DGMCC. The prepared DGMCC samples were then characterized by FTIR, SEM, XRD, TGA and DSC, comparing with that of DG and commercial MCC (Lowa<sup>®</sup>PH101). The fineness of cellulose was 94.55%. The optimum conditions for the preparation of DGMCC were solid-liquid ratio of 1:15 (g/mL), hydrochloric acid concentrations of 6% (V/V), temperature of 70 °C and time of 60 min, under which the DP and the yield of DGMCC were 288 and 27.01%, respectively. FTIR spectroscopy showed that the main component of DGMCC was cellulose. SEM and XRD indicated that the DGMCC samples appeared an irregular but overall spherical shape, the crystallinity and particle sized of which was 62.47% and 54.95 nm, respectively. In addition, TGA and DSC revealed a sharp endothermic peak at 365.3 °C. In a word, DGMCC particles showed higher thermal stability than that of DG and similar structural properties to Lowa<sup>®</sup>PH101.

**Key words:** distillers grains (DG); microcrystalline cellulose (MCC); degree of polymerization (DP); yield; structural properties

收稿日期: 2013-06-26

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2013AA051601), 国家科技支撑计划 (2011BAD15B03), 国家自然科学基金项目 (51366009), 甘肃省杰出青年科学基金项目 (1210RJDA016), 甘肃省自然科学基金项目 (1212RJYA034), 兰州理工大学“红柳杰出人才计划”项目 (Q201101), 兰州理工大学“红柳青年教师培养计划”项目 (Q201207)

作者简介: 任海伟 (1983-), 男, 博士, 讲师, 主要研究农副产物转化利用  
通讯作者: 李金平 (1977-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为可再生资源与环境工程

微晶纤维素 (microcrystalline cellulose, MCC) 是一种以  $\beta$ -1,4 葡萄糖苷键连接而成的线型分子, 是天然纤维素降解并经一系列处理后达到极限聚合度的产物。MCC 为白色或类白色、无臭、无味的多孔性微晶状颗粒或粉末, 具有独特的功能特性, 被广泛用于医药、食品、日用化工、复合材料、涂料、合成革工业等领域, 有良好的市场潜力和开发前景<sup>[1-2]</sup>。目前, 国内外报道的 MCC 制备工艺有酶法、酸水解法 (常压/高压)、近临界水法等, 其中酸水解法使用较为广泛

[3-4]; MCC 生产原料主要有苕麻、蔗渣、棉短绒、剑麻、麦秸、稻秸、胡萝卜渣、海带渣、橙皮、大豆皮、玉米秸、苹果渣等<sup>[5-6]</sup>, 尚未有以丢糟为原料制备 MCC 的文献报道。

中国是白酒生产和消费大国, 2012 年全国白酒企业产生的酿酒副产物-丢糟 (distillers grains, DG) 产量约 5000 万 t。目前, 白酒丢糟除了直接用作家畜饲料外, 还可用于生产有机肥、蛋白饲料、食用菌、燃料棒、活性炭、食醋、可发酵碳源等, 但仍无法全部转化庞大的丢糟资源。因此, 研究新的转化利用途径是有效利用丢糟资源、避免工业废弃物污染所面临的重要课题。研究表明, 丢糟中富含纤维素、半纤维素和木质素等成分, 是一种亟待开发的木质纤维素生物质资源。以金徽酒为例, 丢糟中的纤维素含量高达 30% 以上, 若能从中提取出高纯度的纤维素, 并用于制备药用辅料 MCC, 则既可以有效利用丢糟资源, 还能为 MCC 生产企业拓宽原料来源。

鉴此, 本研究拟以白酒丢糟生物质为原料, 采用稀盐酸降解方法制备丢糟微晶纤维素 (distillers grains microcrystalline cellulose, DGMCC), 以其聚合度和得率变化趋势为指标优化制备工艺, 参照《中国药典》MCC 质量指标进行对照分析, 并利用 FTIR、SEM、XRD、TGA 和 DSC 等手段研究 DGMCC 产物的结构特性, 以期为白酒丢糟生物质的转化利用和酿酒企业循环发展提供理论指导。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与设备

丢糟 (DG), 甘肃金徽酒股份有限公司提供, 65 °C 干燥后粉碎过 50 目筛, 备用。DG 中纤维素、木质素和半纤维素的质量分数分别为 33.58%、22.23% 和 8.4% (以干基计)。酿酒原料为高粱、大米、小麦、糯米和玉米。

商品微晶纤维素 (Lowa®PH101), 山东聊城阿华制药有限公司; 硫酸铜、乙二胺等试剂均为分析纯。

UV-9200 紫外可见分光光度计, 北京瑞利分析仪器公司; Nexus670FT-IR 傅里叶变换红外光谱仪, 美国尼高力公司; JSM5600LV 扫描电子显微镜, 日本 JEOL 公司; D/MAX-2004 粉末 X 射线衍射仪, 日本理学公司; STA449C 同步热分析仪, 德国耐驰公司。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 丢糟 (DG) 中纤维素的提取

将一定质量 DG 原料以 1:20 (g/mL) 料液比加入蒸

馏水中浸泡 2 h, 然后将过滤所得滤渣用 1.2% (m/V) 亚氯酸钠溶液 75 °C 恒温处理 2 h, pH 4.2~4.7, 氧化脱除木质素, 抽滤所得滤渣用丙酮洗至滤液不呈酸性, 获得综纤维素。综纤维素以 1:10 (g/mL) 料液比加入 7.5% (m/V) KOH 溶液, 55 °C 超声波 (功率 600 W) 辅助浸提 6 h, 过滤所得滤渣经漂白后即丢糟纤维素。丢糟纤维素 105 °C 干燥、恒重后用于 MCC 制备。

#### 1.2.2 丢糟微晶纤维素 (DGMCC) 制备工艺优化

将 1.2.1 方法中提取的丢糟纤维素与盐酸溶液按一定的料液比 (1:5、1:10、1:15、1:20、1:25、1:30, g/L) 混合均匀进行酸解。盐酸浓度分别为 2、4、6、8、10、12% (V/V), 酸解时间分别为 30、60、90、120、150、180 min, 温度分别为 50、60、70、80、90、100 °C。酸解结束后过滤, 水洗滤渣呈中性, 105 °C 干燥恒重后粉碎得 DGMCC。以 DGMCC 的聚合度和得率变化为指标, 在单因素试验结果的基础上, 选取盐酸浓度、酸解时间和温度 3 个因素按  $L_9(3^3)$  正交表排列进行试验, 优化制备工艺。得率是指 DGMCC 质量与 DG 纤维素质量的比值 (百分率)。

#### 1.2.3 分析方法

##### 1.2.3.1 纤维素含量测定

准确称取 125 mg 试样, 置于锥形瓶中, 加水 25 mL, 精密加入 0.5 mol/L 重铬酸钾溶液 50 mL, 混匀。小心加入 100 mL 硫酸并加热至沸。冷却至室温, 移入 250 mL 容量瓶中稀释定容。取该液 50.0 mL, 加 2~3 滴 1, 10-菲罗啉-亚铁指示剂, 用 0.1 mol/L 硫酸亚铁铵液滴定, 记录所耗滴定液为 S (mL)。同时进行空白试验, 记录 0.1 mol/L 硫酸亚铁铵液的消耗量为 B (mL)。

纤维素含量计算公式为  $X_1 = [(B-S) \times 338] / W$

注:  $X_1$  为试样中纤维素的含量 (%); W 为所取试样质量 (mg); S 为滴定时消耗 0.1 mol/L 硫酸亚铁铵液的体积 (mL); B 为空白试验消耗 0.1 mol/L 硫酸亚铁铵液的体积 (mL)。

##### 1.2.3.2 聚合度 (DP) 测定

参照 GB/T 1548-2004 《纸浆粘度的测定》中铜乙二胺-毛细管黏度计法。

##### 1.2.3.3 感官和质量指标分析

参照 2010 版《中国药典》, 感官指标包括性状、鉴别、细度检查等; 理化指标包括酸碱度、水中溶解物、淀粉、干燥失重、炽灼残渣、纤维素含量等。

### 1.3 结构特性研究

#### 1.3.1 扫描电镜 (SEM)

将样品粉末喷金后在 JSM-5600LV 扫描电子显微镜上进行形貌观察。

### 1.3.2 傅里叶变换红外光谱 (FTIR)

KBr压片法, 扫描范围4000~400 cm<sup>-1</sup>, 分辨率4 cm<sup>-1</sup>。

### 1.3.3 x-射线衍射 (XRD)

CuK $\alpha$ 射线, Ni片滤波,  $\lambda=0.154$  nm, 扫描范围2 $\theta$ 为5~70°, 步宽10°/min, 步长0.02°, 管压40 kV, 电流100 mA。采用Segal公式计算相对结晶度 (crystallinity index, CI)。CI=100 $\times$  $\frac{I_{002}-I_{am}}{I_{002}}$ , 式中I<sub>002</sub>为002面(2 $\theta$ =22.7°)

晶格衍射峰强度, I<sub>am</sub>为纤维素无定形区衍射峰强度(2 $\theta$ =18°)<sup>[7]</sup>。

按照Scherrer公式D=K $\lambda$ / $\beta$ cos $\theta$ 计算垂直于002晶面的表观晶粒尺寸。取K=0.94,  $\beta$ 为衍射峰半高宽度<sup>[8]</sup>。

### 1.3.4 热稳定性分析

利用同步热分析仪进行TGA和DSC分析, 加热温度从30℃至800℃, 加热速度10℃/min, 气氛为99%氮气, 氮气流速60 mL/min。

### 1.4 数据分析

所有试验均重复3次, 试验所得数据以 $\bar{x} \pm s$ 表示, 并进行差异分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 丢糟微晶纤维素(DGMCC)制备工艺优化

#### 2.1.1 盐酸浓度对DGMCC制备效果的影响

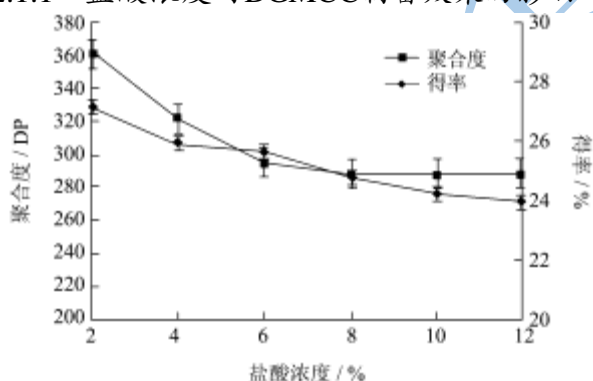


图1 盐酸浓度对DGMCC聚合度和得率的影响

Fig.1 Effect of hydrochloric acid concentration on the degree of polymerization (DP) and the yield of DGMCC

在温度为70℃, 酸解时间为60 min, 料液比为1:15 (g/L)的固定条件下考察盐酸浓度对DGMCC制备效果的影响。如图1所示。随着盐酸浓度的增加, DGMCC的聚合度呈逐渐减小趋势。在2~6%的酸浓度范围内, 聚合度随着盐酸浓度的增加而显著下降, 降幅达20.13%; 当盐酸浓度大于6%后, 下降趋势放缓, 并在盐酸浓度为8%时达到极限聚合度 (DP=288)。另一方

面, DGMCC得率随盐酸浓度的增加也不断下降, 尤其在6~12%浓度范围内, 得率下降幅度为6.61%, 明显高于2~6%浓度范围的下降幅度 (5.50%)。因为, 纤维素中的糖苷键与酸作用后, 在葡萄糖残基之间以氧原子连接的地方逐渐水解为较小的分子, 表现为聚合度降低。酸浓度越大, 降低糖苷键的活化能越强, 水解程度加剧, 水解速度越快, 产生新的还原末端, 使DGMCC的聚合度迅速减小, 直至达到极限聚合度。若继续增加盐酸浓度, 聚合度变化不明显, 反而使纤维素过度水解为小分子糖, 导致DGMCC得率下降, 仅为24.5%。因此, 纤维素链的解聚与盐酸浓度密切相关, 初步确定盐酸浓度为8%。

#### 2.1.2 酸解时间对DGMCC制备效果的影响

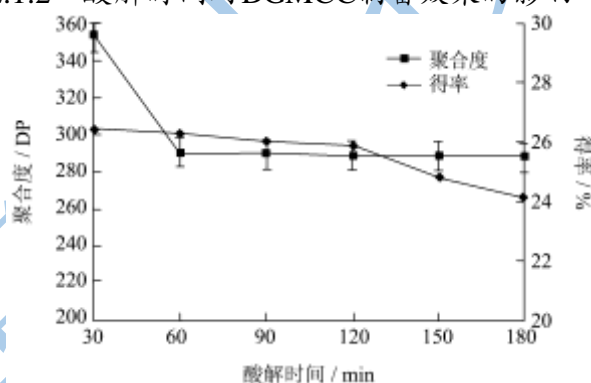


图2 酸解时间对DGMCC聚合度和得率的影响

Fig.2 Effect of acid hydrolysis time on the degree of polymerization (DP) and yield of the DGMCC

在温度为70℃, 盐酸浓度为8%, 料液比为1:15 (g/L)的固定条件下考察酸解时间对DGMCC制备效果的影响。如图2所示。在盐酸催化作用的初期阶段 (30~60 min), 纤维素链段首先发生断裂, 结晶区与无定形区分离, 然后无定形区被快速溶出, 留下未被降解的结晶区, 聚合度快速下降<sup>[9]</sup>。酸解时间为60 min时达到极限聚合度(DP=289), 即60 min这个拐点处纤维素水解达到了MCC阶段。因为, 纤维素是由葡萄糖基彼此以 $\beta$ -1,4糖苷键构成的线形高分子, 分子间与分子内存在大量的氢键结合, 使得部分纤维素大分子紧密规则排列, 形成密度较大的结晶区, 还有部分纤维素大分子疏松堆砌形成无定形区, 该区域具有较高的化学反应可及度。若酸解时间继续延长(大于60 min), 不仅无定形区被水解, 结晶区也会受到较大程度的破坏, 一些受损的纤维素结晶区发生再结晶作用, 并引发结晶区微纤分子之间的氢键断裂, 导致纤维素过度水解<sup>[10]</sup>, 得率下降。尤其是酸解时间介于120~180 min范围内的DGMCC得率下降迅速, 降幅为6.85%。因此, 为获得合理的聚合度和得率, 应尽量缩短酸解时间, 初步确定时间为60 min。

### 2.1.3 料液比对DGMCC制备效果的影响

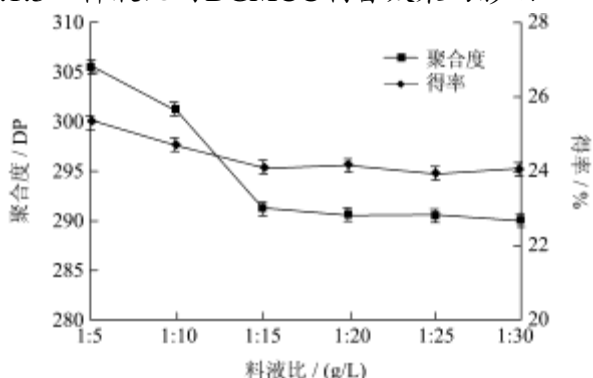


图3 料液比对DGMCC聚合度和得率的影响

Fig.3 Effect of solid-liquid ratio on the degree of polymerization (DP) and the yield of DGMCC

在温度为70 °C，盐酸浓度为8%，酸解时间为60 min的固定条件下考察料液比对DGMCC制备效果的影响。如图3所示。在试验范围内，DGMCC的聚合度和得率变化幅度很小，得率介于24.1~25.4%之间，聚合度则在289~305范围。但值得注意的是，随着反应体系中盐酸溶液质量的不断增加，聚合度和MCC得率均呈现出微弱下降趋势。当料液比值小于1:15 (g/L)，聚合度趋于稳定 (DP=290)，且DGMCC得率也恒定在24.1%左右。因为，当反应体系内盐酸溶液质量较小时，反应体系流动性差，H<sup>+</sup>不能充分与纤维素颗粒表面接触，无定形区得不到充分降解，聚合度相对较高。当体系中盐酸溶液质量增加，H<sup>+</sup>数量相应增加，并快速渗透进入纤维素无定形区促进糖苷键水解断裂，释放单个微晶，聚合度下降直至达到极限平衡状态<sup>[11]</sup>。因此，最终确定料液比为1:15 (g/L)。

### 2.1.4 温度对DGMCC制备效果的影响

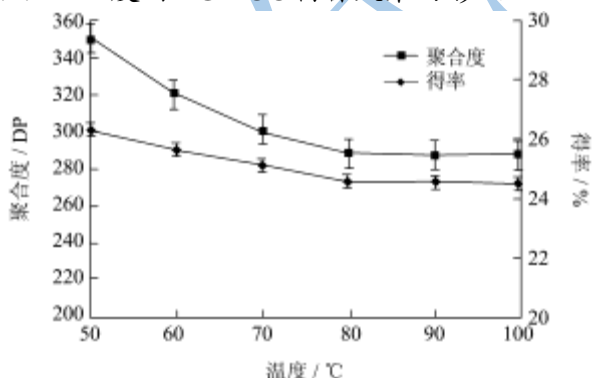


图4 温度对DGMCC聚合度和得率的影响

Fig.4 Effect of temperature on the degree of polymerization (DP) and the yield of DGMCC

在盐酸浓度为8%，料液比为1:15 (g/L)、酸解时间为60 min的固定条件下考察温度对DGMCC制备效果的影响。如图4所示。在试验温度范围内，随着温度的升高，DGMCC的聚合度和得率都不断下降。温度

的升高促使纤维素的β-1,4糖苷键断裂，水解程度逐渐加剧，从而形成分子链更短，结构更稳定的微晶纤维素。当温度为80 °C时达到极限聚合度(DP=288)。该过程中，纤维素分子内结构疏松的无定形区首先被破坏，晶体或高侧序区之间的连接解开，使纤维素分子发生重取向而成为有序的状态，即纤维素发生解链，形成亚微细粒聚合物微晶，纤维素材料微晶化。另一方面，温度的升高使得糖苷键断裂的活化能增强，促进纤维素进一步水解生成小分子糖分，导致DGMCC得率下降。因此，温度对聚合度和得率的影响具有双重效应，初步确定温度为80 °C。

### 2.1.5 正交试验优化

根据单因素试验中对DGMCC制备效果影响的显著性分析，确定反应体系的料液比为1:15 (g/L)，并选取盐酸浓度、温度和时间3个因素进行L<sub>9</sub>(3<sup>3</sup>)正交试验。因素水平设计如表1所示。正交试验结果及方差分析见表2~4。

表1 正交试验因素水平表L<sub>9</sub>(3<sup>3</sup>)

Table 1 Factors and levels of orthogonal experiment

因素水平	盐酸浓度/%	温度/°C	酸解时间/min
1	6	70	30
2	8	80	60
3	10	90	90

表2 正交试验因素、水平及结果

Table 2 Orthogonal test factors, levels and results

序号	盐酸浓度/%	温度/°C	时间/min	聚合度/DP	DGMCC得率/%
1	1 (6)	1 (70)	1(30)	308.79	26.61
2	1	2 (80)	2(60)	302.71	26.77
3	1	3 (90)	3(90)	294.56	24.32
4	2 (8)	1	2	304.87	23.65
5	2	2	3	288.34	25.46
6	2	3	1	295.25	24.58
7	3 (10)	1	3	294.27	24.14
8	3	2	1	289.89	24.32
9	3	3	2	295.11	24.41
K <sub>1</sub>	302.02	302.64	299.72	聚合度(DP)	
K <sub>2</sub>	296.15	293.65	300.90	因素主次:	
K <sub>3</sub>	293.09	294.97	292.39	B>A>C	
R	8.93	8.99	8.51	较优组合: A1B1C2	
k <sub>1</sub>	25.16	24.77	25.17	DGMCC 得率	
k <sub>2</sub>	24.10	25.52	24.94	因素主次:	
k <sub>3</sub>	24.49	24.43	24.64	B>A>C	
r	1.06	1.09	0.53	较优组: A <sub>1</sub> B <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	

由表2分析可知,对DGMCC聚合度(DP)和得率的影响大小顺序均为B>A>C,即温度>盐酸浓度>时间。对DP而言最优组合为A<sub>1</sub>B<sub>1</sub>C<sub>2</sub>,对得率而言最优组合为A<sub>1</sub>B<sub>2</sub>C<sub>1</sub>。结合方差分析(表3~4),温度、盐酸浓度和时间3个因素对DP影响均显著,而对得率的影响均不显著。因此,选取组合A<sub>1</sub>B<sub>1</sub>C<sub>2</sub>和A<sub>1</sub>B<sub>2</sub>C<sub>1</sub>分别进行验证试验,重复3次,取平均值。结果发现,组合A<sub>1</sub>B<sub>1</sub>C<sub>2</sub>试验条件下的DP和得率分别为288和27.01%,组合A<sub>1</sub>B<sub>2</sub>C<sub>1</sub>试验条件的DP和得率分别为301.08和25.69%。显然,组合A<sub>1</sub>B<sub>1</sub>C<sub>2</sub>优于A<sub>1</sub>B<sub>2</sub>C<sub>1</sub>。因此,从DP和得率的角度综合考虑,DGMCC制备工艺的最优条件为盐酸浓度6%、温度70℃和时间60min。

表3 聚合度(DP)的方差分析

Table 3 Variance analysis of the degree of polymerization (DP)

因素	偏差平方和	自由度	均方	F临界值	显著性
盐酸浓度	123.547	2	61.773	65.428	0.015*
温度	1410529	2	70.764	74.951	0.013*
时间	121.101	2	56.050	59.366	0.017*
误差	1.888	2	0.944		
总和	794729.948	9			

注: \*p<0.05表示显著, \*\*p<0.01表示极显著,下同。

表4 得率的方差分析

Table 4 Variance analysis of the yield of DGMCC

因素	偏差平方和	自由度	均方	F临界值	显著性
盐酸浓度	4.453	2	2.227	1.393	0.418
温度	1.812	2	0.906	0.567	0.638
时间	0.424	2	0.212	0.133	0.883
误差	3.197	2	1.599		
总和	5597.948	9			

## 2.2 感官及质量指标评定

参照2010版《中国药典》,将DGMCC与商品MCC(Lowa®PH101)进行对照分析,结果见表5。从性状角度观察,DGMCC颜色略显偏黄,原因可能是提取过程中的纤维素漂白效果不理想,脱色不完全,导致残存部分黄色素。另外,DGMCC中的纤维素含量、干燥失重、水溶物、酸碱度和粒度等指标均在标准范围内,接近Lowa®PH 101,仅有炽灼残渣项目高于标准值,可能是因为灰分含量过高所致。

## 2.3 结构特性分析

### 2.3.1 扫描电镜(SEM)

表5 DGMCC与商品MCC的感官及质量指标比较

Table 5 Indices of sensory and quality between DGMCC and commercial MCC (Lowa®PH101)

项目	DGMCC	Lowa®PH101	《中国药典》
性状	偏黄色粉末, 无臭	白色或类白色粉末, 无臭	白色或类白色粉末, 无臭
鉴别	呈阳性反应	呈阳性反应	呈阳性反应
粒度	65目筛滞留	65目筛滞留0%	65目筛滞留
	1.3%		≤8.0%
	200目筛滞留	200目筛滞留	200目筛滞留
	57.5%	61.5%	≥45.0%
酸碱度	6.7	6.9	5.0~7.5
水中溶解物	0.06%	0.12%	≤0.20%
淀粉	未检出	未检出	不得检出
干燥失重	2.5%	3.0%	≤5.0%
炽灼残渣	2.2%	0.05%	≤0.2%
纤维素含量	97.5%	-	97.0~102.0%

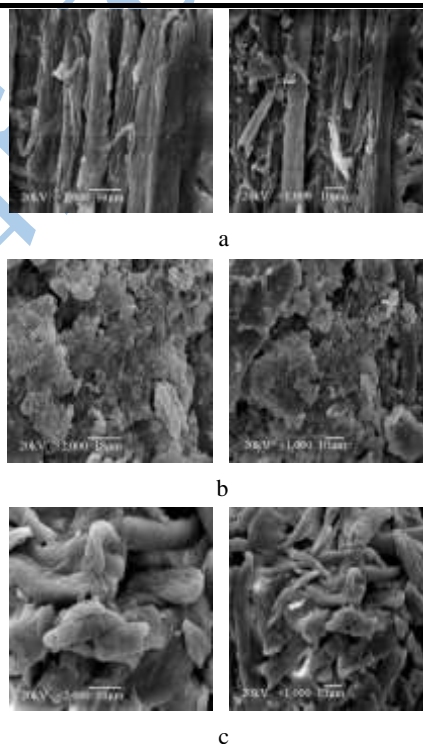


图5 丢糟、DGMCC和Lowa®PH101的扫描电镜图

Fig.5 SEM comparison of DG, DMCC and Lowa®PH101

注: a-白酒丢糟(DG)(×2000倍和×1000倍), b-丢糟微晶纤维素(DGMCC)(×2000倍和×1000倍), c-商品微晶纤维素(Lowa®PH101)(×2000倍和×1000倍)。

由图5可知,DG原料的木质纤维结构紧密,纤维素聚集态结构清晰,纤维素沿链长方向聚集成微细纤维状态(图5a)。酸解作用导致木质纤维结构被破坏,纤维素无定形区被逐渐溶解,微细纤丝结构消失,

DGMCC 总体呈现不规则的球形微颗粒状(图 5b)。这与文献报道的玉米芯来源 MCC 结构相似<sup>[1]</sup>,但与商品 MCC(Lowa®PH101)的形貌结构不同。Lowa®PH101 形貌结构呈短棒状,由许多肿胀的原纤维组成紧密的网络结构(图 5c)。造成这种形态不同的原因可能是由于制备原料和工艺的不同。

### 2.3.2 红外光谱(FTIR)

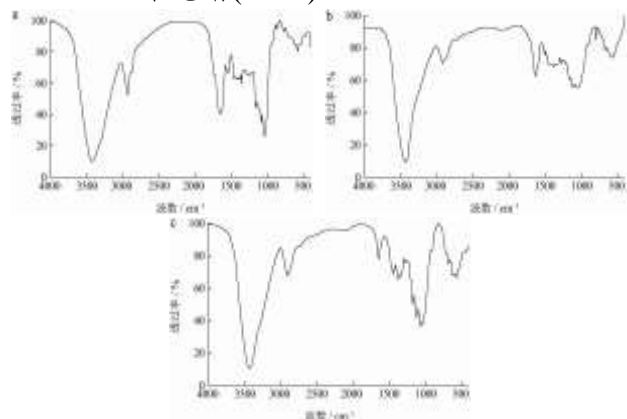


图 6 丢糟、DGMCC 和 Lowa®PH101 的红外光谱图

Fig.6 FTIR spectra of DG, DMCC and Lowa®PH101

由图6分析可知, DGMCC的特征峰位置和谱峰强度与Lowa®PH101相似,但与DG原料差异较大。具体而言, DG原料在3415 cm<sup>-1</sup>处的强宽峰代表O-H伸缩振动, 酸解作用使DGMCC的O-H伸缩振动蓝移至3432 cm<sup>-1</sup>, 说明O-H连接变弱<sup>[12]</sup>。DG原料的2927 cm<sup>-1</sup>归属于-CH<sub>2</sub>-的C-H对称伸缩振动峰, 该吸收峰在DGMCC中发生红移(位于2900 cm<sup>-1</sup>)。DG原料在1646 cm<sup>-1</sup>和1537 cm<sup>-1</sup>处的窄尖峰为苯环骨架伸缩振动, 表明有木质素存在, 而DGMCC在1500 cm<sup>-1</sup>附近的吸收峰减弱, 说明木质素被部分去除, 但仍有少量残留。由1425 cm<sup>-1</sup>处的-CH<sub>2</sub>弯曲振动推断DG原料中的纤维素晶型为I型, 1245 cm<sup>-1</sup>处吸收峰的消失说明半纤维素被溶解去除<sup>[16]</sup>。1200 cm<sup>-1</sup>~950 cm<sup>-1</sup>范围内的锯齿峰归属于C-O基团的伸缩振动、吡喃糖环的不对称伸缩振动和C<sub>1</sub>-O-C<sub>4</sub>不对称伸缩振动。DGMCC在1029 cm<sup>-1</sup>处的强峰代表C-O-C吡喃糖环的骨架振动, 1078 cm<sup>-1</sup>处峰强度的增加表明有高含量的纤维素存在。因为酸解作用破坏了纤维素无定形区, 使DGMCC中更多的C-OH、C-C和C-O-C键暴露, 伸缩吸收峰强度增强<sup>[13]</sup>。DG原料在759 cm<sup>-1</sup>处的C-H平面弯曲振动是木聚糖的特征吸收峰, 而DGMCC中该吸收峰并未出现。从FTIR谱带特征可以判断, DGMCC的主要组分是纤维素, 且含量和纯度较高, 这与表5中纤维素含量分析结果一致。

### 2.3.3 X-衍射(XRD)

X-衍射结果见图7。

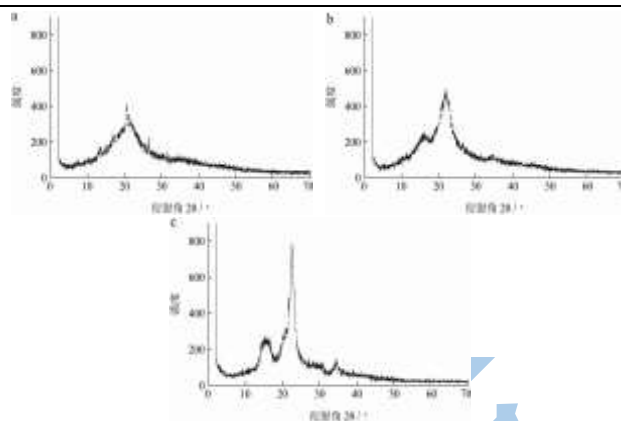


图 7 丢糟、DGMCC 和 Lowa®PH101 的 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of DG, DMCC and Lowa®PH101

如图7所示, DG原料位于衍射角2θ为13.22°、19.48°、20.74°和26.60°有4个衍射峰, 其中2θ=13.22°处的弱峰代表纤维素无定形区, 2θ=19.48°对应于结晶区强度的021面衍射峰, 2θ=20.74°代表结晶区强度的002面衍射峰, 2θ=26.60°的衍射峰对应040晶面, 这种结晶类型属于纤维素I型, 与FTIR结果一致。经酸解作用后, DGMCC在2θ为16.0°、22.1°和26.00°处出现3个衍射峰, 其中2θ=22.1°处的衍射峰强度增强, 峰形变尖锐, 但纤维素晶型结构未发生改变。利用Segal公式求得DG原料和DGMCC的相对结晶度分别为11.42%和62.47%, 说明丢糟纤维素中无定形区被溶出后结晶度大幅升高。在DGMCC制备过程中, H<sup>+</sup>首先通过进攻无定形区内纤维素分子链的糖苷键, 催化断裂糖苷键使纤维素分子发生降解, 无定形区破除以后, 即得到结晶结构较为完整的DGMCC, 结晶区暴露在外导致吸收强度增大, 结晶度升高, 对应于002面衍射峰强度增强<sup>[14]</sup>。Lowa®PH101在2θ为15.12°、20.32°、22.54°和34.48°处有4个衍射峰, 其中2θ=22.54°衍射峰形尖锐, 强度较高, 相对结晶度高达79.81%。这说明, 一方面, 不同原料来源的MCC具有不同的结晶度; 另一方面, 达到极限聚合度的MCC也不是纯粹的纤维素晶粒, 可能在纤维素的晶体以及在纤维素晶体基本单元之间仍有少量无定形成分, 导致终产物的结晶度达不到100%。另外, DGMCC的晶粒尺寸(54.95 nm)比DG原料的晶粒尺寸(55.47 nm)有所下降, 说明水解作用不仅去除了无定形区, 而且对结晶区造成部分破坏<sup>[1]</sup>。推测结构疏松的纤维素更可能发生晶粒尺寸的变化。

### 2.3.4 热稳定性 (Thermal stability)

丢糟生物质的热分解是纤维素、半纤维素及木质素等有机组分热解过程的叠加。

由图 8a 可知, DG 热解分为四个阶段, 115 °C 以前为第一阶段, 样品吸热使温度升高, 该阶段只发生

物理变化,即 DG 失去自由水,失重量约占原料的 0.63~0.75%;第二阶段在 125~270 °C 之间,该阶段的 DG 发生微量失重,同时伴有少量吸热,但吸热峰不明显,该峰可能是半纤维素的降解吸热峰<sup>[15]</sup>;从 270~420 °C 是第三阶段,是热解的主要反应阶段,在该温度区间内 DG 热解生成小分子气体和大分子的可冷凝挥发分而造成明显失重,并在 311 °C 失重速率达到最大值,这一主要反应阶段的失重量为 67% 左右。第四阶段(大于 420 °C),失重逐渐趋于平缓,主要是木质素的炭化。

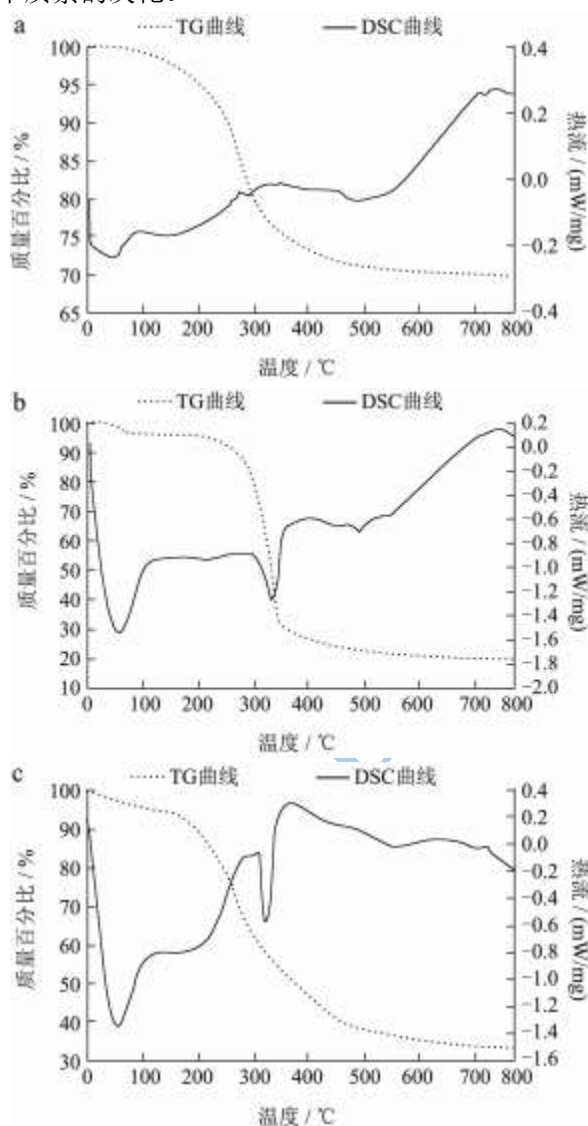


图 8 丢糟、DGMCC 和 Lowa®PH101 的 TGA/DSC 曲线

Fig.8 TGA and DSC curves of DG, DGMCC and Lowa®PH101

注: a 白酒丢糟(DG), b 丢糟微晶纤维素(DGMCC), c 商品微晶纤维素(Lowa®PH101)。

由图 8b 可以看出,DGMCC 的初始热解温度高于 DG 原料,220 °C 以下热稳定性好,255 °C 时逐渐热分解,温度超过 270 °C 以上则热失重急剧增加,并且主要热分解区域在 340~380 °C,热解速率很快,在 365 °C

处有一尖锐的结晶熔融吸热峰。因为纤维结晶度越高,则纤维热裂解时吸热量和峰温就越大;同时,DGMCC 高度有序的结晶区由许多微纤维丝缠绕排列构成,这种缠绕效应也会增强其热稳定性<sup>[1]</sup>。另外,DGMCC 的晶粒尺寸变小也会导致热分解过程中较低的残渣含量<sup>[16]</sup>。类似的,Low®PH101 的主要热分解区域在 338~365 °C 范围,在 349 °C 时达到最大热失重点(图 8-c)。综合分析,DGMCC 热稳定性良好,可用于高分子复合材料的制备。

### 3 结论

3.1 从白酒丢糟中提取的纤维素纯度高达 94.55%;盐酸水解法制备丢糟微晶纤维素(DGMCC)的最优条件为料液比 1:15 (g/mL)、盐酸浓度 6% (V/V)、温度 70 °C 和时间 60 min,该优化条件下可获得聚合度(DP)为 288 的 DGMCC,产品得率可达 27.01%。

3.2 从制备的 DGMCC 感官和质量指标分析结果来看,除颜色性状和炽灼残渣外,其余指标项目均符合 2010 版《中国药典》标准,与商品 MCC (Low®PH101) 接近。

3.3 从结构特性方面看,制备的 DGMCC 产品与 DG 原料完全不同。DGMCC 的主要组分是纤维素,且纯度较高,微观形态为不规则球形颗粒结构,纤维素晶型为 I 型,相对结晶度为 62.47%。DGMCC 在 220 °C 以下热稳定性好,255 °C 时逐渐热分解,温度超过 270 °C 以上则热失重急剧增加,并且主要热分解区域在 340~380 °C,在 365 °C 时达到最大热失重点,热稳定性良好。

### 参考文献

- [1] Das K, Ray D, Bandyopadhyay N R, et al. A study of the mechanical, thermal and morphological properties of microcrystalline cellulose particles prepared from cotton slivers using different acid concentrations [J]. Cellulose, 2009, 16(5): 783-793
- [2] 李金宝,张美云,刘银山,等.合成革用麦草微晶纤维素的制备及其表征[J].功能材料,2011,42(9):1606-1609  
Li Jinbao, Zhang Meiyun, Liu Yinshan, et al. Preparation and characterization of wheat straw MCC for synthetic leather [J]. Journal of Functional Materials, 2011, 42(9): 1606-1609
- [3] 宋孝周,吴清林,傅峰,等.农作物与其剩余物制备纳米纤维素研究进展[J].农业机械学报,2011,42(11):106-112  
Song Xiaozhou, Wu Qinglin, Fu Feng, et al. Research progress of nanocrystalline cellulose prepared from crops and agricultural residues [J]. Transactions of the Chinese Society

- for Agricultural Machinery, 2011, 42(11): 106-112
- [4] Siqueira G, Bras J, Dufresne A. Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications [J]. *Polymers*, 2010, 2: 728-765
- [5] Mohamed E S, Mohammad L H. Physical and mechanical properties of microcrystalline cellulose prepared from agricultural residues [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 67: 1-10
- [6] Paul M E. Investigation of the physicochemical properties of microcrystalline cellulose from agricultural wastes I: orange mesocarp [J]. *Cellulose*, 2008, 15(1): 141-147
- [7] Liu H Q, Feng Y, Zhao D Q, et al. Evaluation of cellulases produced from four fungi cultured on furfural residues and microcrystalline cellulose [J]. *Biodegradation*, 2012, 23(3): 465-472
- [8] Xiong R, Zhang X X, Tian D, et al. Comparing microcrystalline with spherical nanocrystalline cellulose from waste cotton fabrics [J]. *Cellulose*, 2012, 19(4): 1189-1198
- [9] Dong X M, Revol J F, Gray D G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose [J]. *Cellulose*, 1998, 5(1): 19-32
- [10] Nishiyama Y, Langan P, Chanzy H. Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose Ib from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction [J]. *Am Chem Soc*, 2002, 12(4): 9074-9082
- [11] Agblevor F A, Ibrahim M M, K El-Zawawy W. Coupled acid and enzyme mediated production of microcrystalline cellulose from corn cob and cotton gin waste [J]. *Cellulose*, 2007, 14(3): 247-256
- [12] Azubuike C P, Okhamafe A O. Physicochemical, spectroscopic and thermal properties of microcrystalline cellulose derived from corn cobs [J]. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, 2012, 15(10): 1-9
- [13] Das K, Ray D, Bandyopadhyay N R, et al. Study of the properties of microcrystalline cellulose particles from different renewable resources by XRD, FTIR, Nanoindentation, TGA and SEM [J]. *Polym Environ*, 2010, 18(3): 355-363
- [14] Fortunati E, Puglia D, Monti M, et al. Extraction of cellulose nanocrystals from phormium tenax fibres [J]. *Polym Environ*, 2013, 21(2): 319-328
- [15] Jahan M S, Saeed A, He Z B, et al. Jute as raw material for the preparation of microcrystalline cellulose [J]. *Cellulose*, 2011, 18(2): 451-459
- [16] Sun Y, Lin L, Deng H, et al. Structural changes of bamboo cellulose in formic acid [J]. *Bio-resources*, 2008, 3(2): 297-315