

## 蒸汽爆破预处理对毛竹化学组成和纤维形态的影响

关莹, 高慧\*, 张龙娃

(安徽农业大学林学与园林学院, 合肥 230036)

**摘要:** 以毛竹为研究对象, 采用蒸汽爆破法进行预处理并对爆破前后化学组成和纤维形态的变化进行分析, 以及 GC-MS 技术对爆破后的降解产物进行鉴定。结果表明: (1) 蒸汽爆破预处理使得半纤维素含量大幅度降低, 纤维素含量相对增加, 木质素含量稍有变化; (2) 爆破后纤维长度降低, 纤维表面明显有碎片和裂纹, 爆破后的纤维相对结晶度明显提高; (3) 毛竹爆破液的乙酸乙酯萃取物中, 共鉴别出以戊二酸二乙酯为主的 32 种化合物。

**关键词:** 毛竹; 蒸汽爆破; 降解产物; 纤维形态; 化学组成

中图分类号: TS721.2; S795.7

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2012)06-0899-05

### Effects of steam-explosion pretreatment on chemical constitute and fiber conformation of bamboo

GUAN Ying, GAO Hui, ZHANG Long-wa

(School of Forestry and Landscape Architecture, Anhui Agricultural University, Hefei 230036)

**Abstract:** Steam-explosion pretreatment technology was used for pretreating the bamboo in this paper. The difference of the chemical composition and fiber morphology of bamboo before and after the explosion was studied, and the degraded products were analyzed by using the gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Results showed: (1) After steam-explosion pretreatment, holocellulose content was substantially reduced, while cellulose content was relatively increased and the lignin content had a little change; (2) After steam-explosion pretreatment, the fiber length was reduced; others were some debris and cracks on the fiber surface, and the crystallinity of the cellulose were increased obviously after steam-explosion; (3) Thirty-two compounds were identified in the steam-explosion liquid of bamboo extracted by ethyl acetate, and diethyl-pentanedioic acid ester was the main compound.

**Key words:** bamboo; steam-explosion; degraded products; fiber configuration; chemical composition

我国是一个木材资源相对匮乏的国家, 可供采伐利用的天然林资源已濒临枯竭。竹子是重要的森林资源, 具有生长快、成材早、材性好的优点, 世界有竹类植物 70 余属、1 200 余种, 其中毛竹是我国竹类资源中数量最多、面积最大、用途最广、经济价值最高的竹种之一。全国现有毛竹林蓄积量 40 亿株, 毛竹林面积 720 万  $\text{hm}^2$ , 在 420 万  $\text{hm}^2$  纯林中毛竹占 300 万  $\text{hm}^2$ , 约占 70%。每年砍伐量约为 800~900 万 t, 其中商品材 600 万 t 左右<sup>[1-3]</sup>。

自从美国的 Mason 于 1928 年发明了蒸汽爆破法预处理制浆技术以来, 有关这种技术工艺和设备

的改造在美国、加拿大、日本等国家已经取得了许多成果<sup>[4-7]</sup>。蒸汽爆破主要是利用高温高压水蒸汽处理纤维原料, 并通过瞬间泄压实现原料的组分分离和结构变化<sup>[8]</sup>。蒸汽爆破法作为一种物理化学方法, 能有效实现木质纤维化学组分分离, 并且不用或少用化学药品, 对环境无污染, 能耗较低, 是近年来发展较快、成本较低的木质纤维高效分离技术<sup>[9-10]</sup>。作者采用蒸汽爆破对毛竹进行预处理, 摸索最佳的爆破条件, 探索爆破的反应机理, 为爆破法在制浆工艺及其他方面的应用提供一定的理论依据。

收稿日期: 2012-04-10

基金项目: 安徽省自然科学基金 (1208085MC37) 和国家自然科学基金 (11072001) 共同资助。

作者简介: 关莹, 女, 硕士研究生。E-mail: xiaomi1231@163.com

\* 通讯作者: 高慧, 女, 教授。E-mail: huigaozh@163.com

## 1 材料与方法

### 1.1 试样制取

**1.1.1 试样来源** 本试验试材来源于安徽省霍山县毛竹，将毛竹制成火柴杆大小。

**1.1.2 蒸汽爆破预处理** 蒸汽爆破前用水预浸 24 h，爆破采用的蒸汽压力为 1.8 MPa 和 1.5 MPa，维压时间为 5 和 10 min。爆破装置为型号 QB-200 的爆破罐，汽爆容积为 0.25 m<sup>3</sup>。

**1.1.3 化学成分测定制备** 将爆破浆洗至中性后风干，粉碎，截取能通过 40 目而不能通过 60 目筛的作为样品。

**1.1.4 爆破液的制取** 将爆破液稀释 5 倍，用浓盐酸将稀释液的 pH 值调节在 2 左右，用乙酸乙酯萃取 3 次，将收集的有机相混合后用饱和 NaCl 溶液洗涤，在有机相中加入无水硫酸镁脱水，脱水后将有机相真空浓缩至干物质。

### 1.2 试验方法

**1.2.1 化学成分的测定** 爆破竹材中苯醇抽提物含量的测定(GB/T2677.6-1994)，木质素含量的测定(GB/T2677.8-1994)，戊聚糖含量的测定(GB/T2677.9-1994)， $\alpha$ -纤维素含量的测定(GB/T744-1989)，综纤维素含量的测定(GB/T2677.10-1995)。

**1.2.2 爆破液定性定量分析** 爆破液采用安捷伦 Agilent7890A 型 GC-MS 技术分析。在 MS 四极杆

气质联用仪上，采用 HP-5MS 毛细管色谱柱，1 mL·min<sup>-1</sup> 高纯氦气为载气，进样量 1  $\mu$ L，进样口温度 250℃，质谱采用 EI 离子源，离子源温度 250℃。降解产物的分析以气质联用仪中 NIST 标准化合物数据库为依据。

**1.2.3 X 射线衍射分析** 采用北京普析仪器有限公司生产的 XD-3 型 X 射线衍射仪进行分析，试样经过 60 目筛后在 (105±2)℃ 烘干。采用 Co 靶，测定参数为：加速电压 36 kV，电流 20 mA，步长为 1.54，衍射角 2 $\theta$  的旋转范围为：10~40°。

## 2 结果与分析

### 2.1 蒸汽爆破前后化学组成变化研究

毛竹蒸汽爆破前后主要化学成分的分析如表 1 所示。从表 1 可看出，蒸汽爆破预处理后苯醇抽提物含量增加，戊聚糖的含量明显降低，纤维素含量相对增加。苯醇抽提物含量的明显增加，可能是因为戊聚糖和少量木质素的降解。蒸汽爆破的条件不同，处理后各成分的含量变化也不相同。这主要由于木质纤维原料中纤维素、半纤维素和木质素对蒸汽爆破处理的敏感程度不一样。蒸汽爆破压力越大、时间越长，半纤维素的降解程度越大，组份分离的效果越显著。这与 Saddler 等人<sup>[1]</sup>的研究结果相一致。

表 1 毛竹蒸汽爆破前后主要成分分析

条件 Condition	苯醇抽提物 Phenethyl-alcohol extractives	戊聚糖 Pentosan	$\alpha$ -纤维素 $\alpha$ -cellulose	综纤维素 Holo-cellulose	木质素 Lignin
原料 Raw material	5.32	26.04	41.24	69.84	18.90
1.8 MPa, 5 min	10.36	10.15	52.56	64.52	19.15
1.8 MPa, 10 min	10.75	6.43	62.26	69.65	18.08
1.5 MPa, 10 min	12.69	18.08	55.12	66.24	16.21

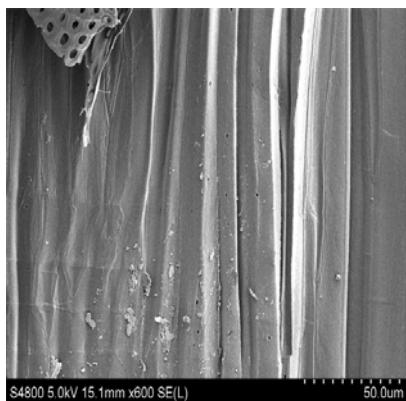


图 1 ×600 倍的毛竹原料纤维

Figure 1 The fiber of bamboo raw material in 600 times

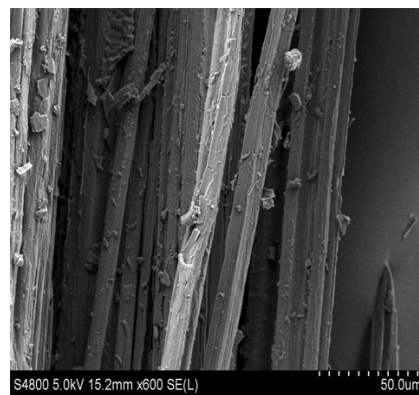


图 2 ×600 倍的毛竹爆破纤维

Figure 2 The fiber of steam-explosion bamboo in 600 times

同时, 由表 1 可知, 在 1.8 MPa 维压 10 min 时戊聚糖含量最低, 降低了 75.31%。这表明大部分戊聚糖已经降解成可溶性低聚糖或单糖。纤维素含量的增加是由于蒸汽爆破反应中部分组份流失, 导致各爆破物料的纤维素含量相对升高。木质素含量的降低不是很明显, 在 1.8 MPa 维压 10 min 时, 木质素仅降低了 4.34%; 在条件为 1.8 MPa 维压 5 min 时, 木质素含量略有升高, 这可能是由于维压时间短, 木质素只有少量降解, 而半纤维素大量降解使得木质素的含量相对增加。

## 2.2 蒸汽爆破前后纤维形态变化的研究

### 2.2.1 纤维形态变化

毛竹原料经过蒸汽爆破预处理后的纤维变化如图 1 和图 2 所示。

通过扫描电镜观察发现, 毛竹原料(未爆破)的纤维挺硬成束, 表面光滑, 纤维之间排列紧密有规则; 而经爆破处理后, 纤维细胞壁受到不同程度的破坏, 纤维束之间发生分离而相互分开松散, 纤维表面被撕裂并出现许多碎片和裂纹。

由图 2 中可以看出, 爆破后的竹材纤维发生了分丝与细纤维化现象, 这大大提高了纤维的可塑性, 在磨浆或化学制浆时可能会使纤维容易分离。因此, 爆破后的纤维容易制浆, 能达到降低能耗、节约化学药品和减少污染的目的。

### 2.2.2 纤维长度变化

毛竹爆破前后及在不同压力与不同维压时间的纤维长度如表 2 所示。

表 2 爆破前后的纤维长度变化  
Table 2 The changes of fiber length before and after steam-explosion

项目 Item	原料 Raw material	1.8 MPa 5 min	1.8 MPa 10 min	1.5 MPa 10 min
纤维长度/ $\mu\text{m}$ Fiber length	2 733	2 195	1 920	2 164
降低率/% Decrease ratio	—	19.69	29.75	20.82

从表 2 可以看出, 毛竹在爆破后纤维长度显著下降, 并且在 1.8 MPa 维压 10 min 时纤维长度降低最明显。同时也发现相同压力下, 维压时间越长, 纤维长度降低得越明显; 相同维压时间时, 纤维长度降低率随着压力增加而增加。

纤维长度是评价纤维原料品质的一个重要指标, 由于纤维越长, 纤维就有更多接触点, 交织能力就越强, 它不仅与纸张撕裂度呈直线关系, 而且纤维的长度大, 有利于提高纸张的抗张强度、耐破度和耐折度等。

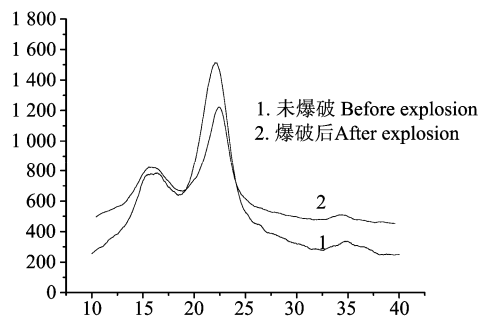


图 3 竹材爆破前后的 X 射线衍射图

Figure 3 Diagram of X-ray diffraction before and after steam-explosion

### 2.2.3 毛竹爆破前后的 X 射线衍射分析

毛竹爆破前后的 X 射线衍射图如图 3 所示。其中, 1 为毛竹原料, 2 为毛竹在 1.8 MPa, 5 min 下的爆破浆。从

图 3 可看出, 毛竹经过爆破处理后的 X 射线衍射峰变得更加尖锐, 衍射强度明显增强; 同时由表 3 竹材爆破前后的相对结晶度可看出, 竹材经过爆破处理后的相对结晶度与未爆破竹材相比明显增大, 结晶度提高了 20.63%。这说明经过蒸汽预蒸煮和激烈的爆破作用, 使半纤维素部分降解, 且破坏了木质素与半纤维素对纤维素的包裹作用, 使纤维素的非结晶区受到破坏, 结晶区部分受损, 因而相对结晶度增加, 这也有利于后续纤维的分散。本研究的纤维相对结晶度的增加与蒋建新<sup>[12]</sup>等研究结果相一致。

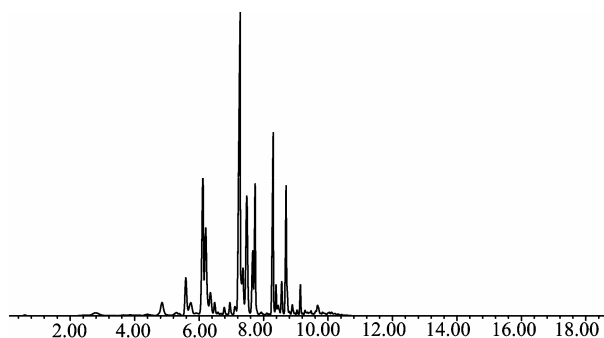


图 4 乙酸乙酯萃取物色谱图

Figure 4 Chromatogram of ethyl acetate extractives

## 2.3 蒸汽爆破降解产物的分析

在蒸汽爆破预处理中, 原料中半纤维素、纤维

素、木质素和提取物发生了不同程度的降解,同时还发生了降解产物的分解和缩聚等复杂的化学反应,产生了一系列不同结构的化合物。

采用乙酸乙酯萃取蒸汽爆破毛竹水洗液,借助GC-MS 色谱分析,结果如图4所示。由图4可知,

经毛细管色谱分析分离出许多峰,其中经计算机质谱数据库检索各色谱峰的质谱图,分别对各色谱峰进行确认,共确认出的32种化合物如表4所示。这些化合物主要是糖类化合物、木质素和提取物的降解产物。

表3 爆破前后相对结晶度变化

Table 3 The changes of fiber crystallinity before and after steam-explosion

项目 Item	爆破前 Before explosion	爆破后 After explosion	提高率/% Increase ratio
相对结晶度/% Cellulose relative crystallinity	59.00	71.17	20.63

表4 乙酸乙酯萃取物中化合物的鉴定

Table 4 Identification of ethyl acetate extractives

序号 No.	化合物 Compounds	含量 Content	保留时间 Retention time/min
1	八甲基环四硅氧烷 Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	0.69	2.79
2	2-丁氧基乙基乙酸酯 2-Butoxyethyl acetate	1.92	4.85
3	1,2,3,4-四甲基苯 Benzene, 1,2,3,4-tetramethyl-	0.39	5.29
4	1,1,2,2-四乙基乙烷 Ethane, 1,1,2,2-tetraethoxy-	3.15	5.59
5	1,2,4,5-四甲基苯 Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	1.73	5.74
6	丁二酸二乙酯 Butanedioic acid, diethyl ester	10.28	6.12
7	萘 Naphthalene	7.81	6.20
8	五甲基苯 Benzene, pentamethyl-	2.08	6.35
9	2,4-甲氧基-1-(1-甲基乙基)-苯 Benzene, 2,4-dimethyl-1-(1-methylethyl)-	0.89	6.49
10	1-(1,1-甲氧基乙基)-3-甲基苯 Benzene, 1-(1,1-dimethylethyl)-3-methyl-	0.51	6.78
11	2,3-二氢-4,7-甲氧基-1氢-茚 1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethyl-	0.83	6.96
12	2,3-二氢-1,3-甲氧基-1氢-茚 1H-Indene, 2,3-dihydro-1,3-dimethyl-	0.66	7.11
13	戊二酸二乙酯 Pentanedioic acid, diethyl ester	21.98	7.27
14	2,2'-二氯甲醚-乙醇二乙酸酯 Ethanol, 2,2'-oxybis-, diaceta	3.37	7.36
15	2-甲基-萘 Naphthalene, 2-methyl-	9.61	7.48
16	4,4-二氧甲基-2-丁烯酸甲酯 2-Butenoic acid, 4,4-dimethoxy-, methyl ester	6.66	7.74
17	2,3-二氢-3,3-甲氧基-1氢-茚 1H-Inden-1-ol, 2,3-dihydro-3,3-dimethyl-	0.26	7.93
18	己二酸二乙酯 Hexanedioic acid, diethyl ester	9.01	8.30
19	正十四烷 Tetradecane	1.29	8.39
20	1-乙烷基-萘 Naphthalene, 1-ethyl-	0.70	8.45
21	2,7-甲基-萘 Naphthalene, 2,7-dimethyl	1.79	8.57
22	1-苯基-1-环丙基腈 1-Phenyl-1-cyclopropanecarbonitril	6.64	8.70
23	二苯甲烷 Diphenylmethane	0.14	8.80
24	1,3-甲基-萘 Naphthalene, 1,3-dimethyl-	0.60	8.89
25	1,4-甲基-萘 Naphthalene, 1,4-dimethyl-	0.20	9.04
26	2-甲基丙基丁二酸二乙酯 Butanedioic acid, bis(2-methylpropyl) ester	1.26	9.15
27	3-甲基-1,1'-联苯 1,1'-Biphenyl, 3-methyl-	0.24	9.29
28	1,4,6-三甲基甘菊环 Naphthalene, 1,4,6-trimethyl-	0.17	9.47
29	1-甲基亚乙基-四环丁烷 Cyclobutane, tetrakis(1-methylethylidene)-	0.16	9.63
30	4,6,8-三甲基甘菊环 Azulene, 4,6,8-trimethyl-	0.77	9.68
31	1-甲氧基-酚基-二环「2,2,2」正辛烷 Bicyclo[2.2.2]octane, 1-methoxy-4-phenyl-	0.09	10.04
32	甲基-1-甲基丙基-丁二酸双酯 Butanedioic acid, methyl-, bis(1-methylpropyl)ester	0.10	10.11

表4中的32种化合物中,主要为芳香族化合物和脂肪族化合物。其中,含有苯环的化合物有6种:

1, 2, 3, 4-四氧基苯、1, 2, 4, 5-四氧基苯、五甲基苯、2, 4-甲氧基-1-(1-甲基乙基)-苯、1-(1,1-甲氧基

乙基)-3-甲基苯和 3-甲基-1,1'-联苯, 这些芳香族化合物主要是木质素的降解产物; 烷基类化合物 6 种; 酯类化合物 7 种。这些化合物中含量最高的是戊二酸二乙酯, 它是半纤维素的主要降解产物, 这就解释了蒸汽爆破后浆料各化学组成中的半纤维素降低最明显的原因。

### 3 结论

毛竹经过爆破预处理后, 抽提物含量增加, 半纤维素含量显著降低, 纤维素含量相对增加, 木质素含量变化不大。在 1.8 MPa 维压 10 min 时, 戊聚糖含量降低了 75.31%。

通过扫描电镜观察, 毛竹原料纤维表面平整光滑, 经过蒸汽爆破处理后, 毛竹纤维表面出现大量的裂纹和裂片, 纤维束间发生分离。

蒸汽爆破对纤维长度降低明显。压力越大, 维压时间越长, 纤维长度越短。

竹材经过蒸汽爆破处理后, 纤维素物料的 X 射线衍射峰变得更加尖锐, 衍射强度明显增强, 纤维相对结晶度提高。

蒸汽爆破毛竹水洗液的乙酸乙酯萃取物采用 GC-MS 分析, 共鉴别出以戊二酸二乙酯为主的 32 种化合物。这些化合物主要是半纤维素、木质素和提取物的降解产物。

### 参考文献:

[1] 江泽慧. 世界竹藤[M]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社,

2002.

- [2] 王筋抽. 中国毛竹生态经济区划与泉反战略研究[M]. 北京: 中国林业出版社, 1992: 16-35.
- [3] 郑郁善. 21 世纪毛竹林生态经营战略[J]. 竹子研究汇刊, 2001, 20(3): 15-19.
- [4] Kokta B V. Feasibility of exploding pulping of bagasse [J]. Cellul Chem Technol, 1992, 26(1): 107.
- [5] Law K N. The myth of liberation during explosion pulping[J]. Journal of Pulp and Paper Science, 1990, 16(41): 141-142.
- [6] Mroz W. Properties of steam exploded absorbent pulps from wood waste of different species [J]. Przegł Paper, 1997, 53(12): 761.
- [7] Jeoh T, Agblevor F A. Characterization and fermentation of steam exploded cotton gin waste[J]. Biomass & Bioenergy, 2001(21): 109-120.
- [8] Chornet E, Overend R P. Phenomenological kinetics and reaction engineering as pacts of steam/aqueous treatments [C]//Proceedings of the international workshop on steam explosion techniques. 1998(1): 21-58.
- [9] Mosier N, Wyman C, Dale B, et al. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass[J]. Bioresource Technology, 2005, 96(6): 673-686.
- [10] Hendriksa T W M, Zeeman G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass [J]. Biores Technol, 2009, 100(1): 10-18.
- [11] Saddlerjn R, Breuil C. Steam pretreatment of lignocellulosic residues[M]//Saddler J N. Bioconversion of forest and agricultural plant residues. UK: CAB International Wallingford, 1993: 73-91.
- [12] 蒋建新, 刘圣英, 马雅琦, 等. 蒸汽爆破预处理对沙柳组成及纤维结构性能影响研究[J]. 现代工, 2008, 28(增刊): 49-53.