

辐照协同甲酸分离油茶壳中纤维素、木质素和木糖的工艺研究

武小芬 陈亮 齐慧 张勇 周毅吉 邓明 王克勤*

(湖南省农业科学院/湖南省核农学与航天育种研究所/湖南省农业生物辐照工程技术研究中心,湖南长沙 410125)

摘要:为了提高油茶壳木质纤维素分离效率,本试验以油茶壳为原料,研究不同辐照剂量(0、200、400、600、800 kGy)处理后其粉碎能耗、粒度分布和化学组分的变化,同时开展辐照协同甲酸分离油茶壳木质纤维素的工艺研究。结果表明,辐照处理后油茶壳粉碎能耗降低,粉碎后细颗粒样品所占比例增加,经400 kGy 剂量辐照处理的油茶壳粉碎能耗比对照节约43.59%,800 kGy 剂量辐照处理的油茶壳粉碎后粒径<0.075 mm 的颗粒占比达到41.38%。辐照处理后油茶壳木质纤维素发生降解,水溶性组分、水溶性单糖、聚糖含量均增加。辐照协同甲酸分离油茶壳纤维素、木质素和木糖的最佳工艺为:辐照剂量400 kGy,反应温度100℃,反应时间3 h,在此条件下分离获得的油茶壳纤维素、木质素、木糖的提取率分别为89.94%、47.74%和96.37%,纤维素和木质素纯度分别为45.05%和91.92%。本研究结果对油茶壳木质纤维素全组分的高效分离和应用具有重要意义。

关键词:辐照;甲酸;油茶壳;木质纤维素;分离工艺

DOI:10.11869/j.issn.100-8551.2020.09.1975

油茶壳(*Camellia oleifera shell*)是油茶籽果实外种皮,占茶果干重的30.16%~34.10%,其壳富含木质素、木聚糖和纤维素,含量分别为42.21%、27.50%和19.87%^[1-2],常作为工业原料,用来制备活性炭^[3]、木糖^[3]、糠醛^[4]、木糖醇^[5]和膳食纤维^[6]等。油茶壳中富含的木质纤维素成分,将其分离后进行高值化利用,不仅可以提高油茶壳的利用效率,同时也能够促进油茶产业的增值。

目前,有机溶剂分离法因其环境友好、成本投入低和溶剂回收率高等优点,已广泛应用于生物质木质纤维素组分分离^[7-8]。相比醇类,有机酸如甲酸和乙酸可以很好地溶解木质素,且在常压、相对较低温度(<110℃)就能获得较好的分离效果^[9-10]。何伟等^[11]研究发现棉秆在80%甲酸反应体系中,90℃反应3 h,木质素得率为55.7%。Snelders等^[12]研究发现小麦秸秆在甲酸:乙酸:水(体积比3:5.5:1.5)组成的反应体系中,105℃反应3 h,纤维素得率和纯度分别为48%

和63%,木质素脱除率达98%。Shui等^[7]研究发现玉米秸秆在甲酸:乙酸:水(体积比6:3:1)反应体系中,90℃反应180 min,纤维素得率为53%、纯度为85%,木质素得率为38%、纯度为44%。上述研究均表明甲酸能够有效分离生物质中的纤维素和木质素,但得率或纯度有待进一步提高。因此,本研究结合其他的预处理方法,先破坏木质纤维素的交联结构,有利于提高分离效率。

高能射线(γ 射线、电子束)辐照处理可以破坏木质纤维素结构,使多糖链发生断裂,形成羧基和醛基^[13]。辐照产生的这些弱酸性基团在水溶液条件下可以催化木质纤维素进一步断链解聚,若将其应用于木质纤维素组分分离的预处理具有很好的效果。Zhou等^[14]采用 γ -戊内酯和水组成的溶剂体系(40:60, m:m)分离800 kGy辐照处理的芦苇秆木质纤维素,于170℃反应1 h,纤维素提取率和纯度分别为83%和86%,木质素和半纤维素的去除率分别为90%和97%。

收稿日期:2019-03-14 接受日期:2019-06-09

基金项目:湖南省自然科学基金(2018JJ2212),公益性行业(农业)科研专项(201503135-12)

作者简介:武小芬,女,助理研究员,主要从事核技术在生物质利用中的应用研究。E-mail: wxf334@163.com

* 通讯作者:王克勤,男,研究员,主要从事核技术在农业中的应用研究。E-mail: wkq6412@163.com

武小芬等^[15]研究了辐照协同甲酸分离玉米芯纤维素、木质素和木糖,结果表明 400 kGy 辐照处理玉米芯,采用甲酸分离的木质素和纤维素纯度分别较对照提高 16.11%和 14.53%,木糖得率提高 41.10%。以上研究均说明协同辐照处理可以提高木质纤维素各组分的分离效果。为了提高甲酸分离油茶壳木质纤维素的提取率和纯度,本试验在上述研究基础上以辐照处理后的油茶壳为材料,系统研究不同辐照剂量、反应温度和反应时间对甲酸一步分离油茶壳纤维素、木糖和木质素得率和纯度的影响,旨在得出辐照协同甲酸分离油茶壳木质纤维素的最佳工艺,为油茶壳全组分生物炼制提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

油茶壳由湖南大三湘茶油有限公司提供,自然晾干后储存于阴凉干燥环境中,备用。葡萄糖、木糖、纤维二糖均为标准品,购于美国 Sigma 公司;甲酸、硫酸均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司;试验用水为去离子水。

1.2 主要仪器与设备

辐射源活度 2.96×10^{16} Bq $^{60}\text{Co}-\gamma$ 辐照装置,湖南省核农学与航天育种研究所;FW177 高速粉碎机,天津泰斯特仪器有限公司;JJ-6 恒速搅拌器,江苏金仪仪器科技有限公司;DZKW-s-4 电热恒温水浴锅,北京市永光明医疗仪器有限公司;GZX-9246 电热鼓风干燥箱、SHZ-C 水浴恒温振荡器、YXQ-50SII 立式压力蒸汽灭菌锅,上海博讯实业有限公司医疗设备厂;BlueStar A 紫外分光光度计,北京莱伯泰科仪器股份有限公司;RE-2000B 旋转蒸发仪,上海亚荣生化仪器厂;UltiMate 3000 高效液相色谱,美国赛默飞世尔科技有限公司;Eco-S15 纯水系统,上海和泰仪器有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 辐照处理 将 1 kg 油茶壳原料装于金属箱(20 cm×20 cm×40 cm)中,室温下进行动态辐照处理,辐射源活度 2.96×10^{16} Bq。样品辐照剂量分别为 0(对照)、200、400、600、800 kGy。

1.3.2 机械粉碎 分别取经不同剂量辐照处理后的油茶壳进行粉碎,每次投料 200 g,粉碎 15 s,收集颗粒小于 40 目的样品,称重。按照公式计算获得 1 kg 过 40 目筛的油茶壳粉末所需粉碎能耗(kWh):

$$\text{粉碎能耗} = \frac{m}{m_{40}} \times t \times P \quad (1)$$

式中, m 为粉碎后获得过 40 目筛油茶壳粉末,质量 1 000 g; m_{40} 为每 200 g 油茶壳粉碎后过 40 目筛样品质量,g; t 为粉碎时间(15/3 600),h; P 为仪器功率,1.2 kW。

1.3.3 油茶壳成分分析 水分含量测定:参照国标 GB 5009.3-2016^[16]。

水溶性成分测定:称取 2.0 g(精确至 0.000 1 g)样品,按固液比 1:30($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)加 60 mL 蒸馏水于三角瓶中,于 50℃、130 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下水浴反应 2 h,抽滤,滤渣用少量蒸馏水冲洗 3 次,105℃ 烘干至恒重,合并滤液和冲洗液,定容至 100 mL(即为水浸出液),用于分析水溶性单糖和多糖的含量。

$$\text{水溶性成分} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中, m_1 为样品干重; m_2 为水洗后残渣干重。

纤维素、木聚糖和木质素含量测定:参照美国国际可再生能源实验室的分析方法^[17]。

葡萄糖和木糖含量采用高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)测定^[17],色谱条件为:Aminex HPX-87H(7.8 mm×300 mm)色谱柱,流动相为 0.005 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液,流速 0.6 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,示差折光检测器,柱温 55℃,柱后冷却温度 30℃,检测器温度 45℃,进样体积 10 μL 。

水溶性组分中葡萄糖和木糖的测定^[18]:0.005 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸将水浸出液稀释至合适倍数后,采用 HPLC 测定葡萄糖和木糖含量。

水溶性组分中葡聚糖和木聚糖的测定^[18]:量取 7 mL 水浸出液,加入 0.25 mL 72%硫酸,于 121℃ 反应 1 h,冷却,用 0.005 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸稀释至合适倍数,采用 HPLC 测定葡萄糖和木糖含量,分别乘以系数 0.9 和 0.88,换算为葡聚糖和木聚糖含量。

1.3.4 粒度分布 在相同的粉碎条件下(一次投料量 200 g,粉碎 15 s),取 50 g 粉碎后的样品,分别记录通过孔径(d)为 0.850、0.425、0.250、0.180、0.125、0.075 mm 标准筛的样品质量,计算样品的粒度分布。

1.3.5 油茶壳纤维素、木质素和木糖分离方法 研究辐照剂量(0、200、400、600、800 kGy),反应温度(80、90、100℃)和反应时间(2、3、4 h)对油茶壳纤维素、木质素和木糖的分离效果。称取 10.0 g(精确至 0.000 1 g)样品于 250 mL 直三口烧瓶,按 1:10($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)加入 100 mL 88%甲酸溶液,80~100℃ 水浴反应 2~4 h,搅拌速度 200 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。反应结束后抽滤,滤渣用 100 mL 88%甲酸溶液冲洗,再用去离子水冲洗至中性,最后于 60℃ 烘干,即为纤维素。滤液采用 60℃ 减压浓缩至近

干,浓缩液加入 7 倍体积的蒸馏水,析出木质素,抽滤,滤渣采用去离子水清洗至中性,于 60℃ 烘干,即为木质素。收集滤液,减压浓缩去除甲酸,即为木糖。

1.3.6 油茶壳纤维素、木质素和木糖提取率和纯度分析 根据公式计算纤维素、木质素和木糖提取率:

$$\text{纤维素提取率} = \frac{m_c \times p_c}{m \times w_c} \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{木质素提取率} = \frac{m_l \times p_l}{m \times w_l} \times 100\% \quad (4)$$

$$\text{木糖提取率} = \frac{m_x \times 0.88}{m \times w_x} \times 100\% \quad (5)$$

式中, m 为油茶壳干重; m_c 、 m_l 和 m_x 分别为分离获得纤维素干重、木质素干重和滤液中木糖质量; p_c 和 p_l 分别为分离获得的纤维素和木质素纯度; w_c 、 w_l 和 w_x 分别为油茶壳中纤维素、木质素和木聚糖的含量。

根据公式计算纤维素、木质素纯度^[18]:

$$\text{纤维素纯度} = \frac{m_{sc}}{m_c} \times 100\% \quad (6)$$

$$\text{木质素纯度} = \frac{m_{sl}}{m_l} \times 100\% \quad (7)$$

式中, m_{sc} 和 m_{sl} 分别为两步硫酸水解测定的纤维

素和木质素含量; m_c 和 m_l 分别为分离获得纤维素和木质素干重。

1.4 数据处理

采用 Excel 2003 和 Origin 8.0 进行数据图像处理,SPSS 17.0 进行数据统计和差异显著性分析, $P < 0.05$ 表示差异显著。

2 结果与分析

2.1 辐照处理对油茶壳粉碎能耗和粒度分布的影响

由图 1-A 可知,在 0~400 kGy 剂量范围内,随着辐照剂量的增加,油茶壳粉碎能耗下降,400 kGy 剂量辐照处理的油茶壳与对照相比,节约能耗 43.59%,当辐照剂量大于 400 kGy,粉碎能耗下降趋势变缓。将粉碎能耗对辐照剂量进行曲线拟合,拟合度 R^2 达到 0.899。由图 1-B 可知,随着辐照剂量的增加,油茶壳粉碎后粗颗粒粉末所占比例逐渐减少,细颗粒含量逐渐增加,当辐照剂量达到 800 kGy 时, $d < 0.075$ mm 颗粒所占比例达到 41.38%。说明辐照处理后油茶壳更加容易粉碎,从而使粉碎能耗降低,粉碎后颗粒粒径更小。

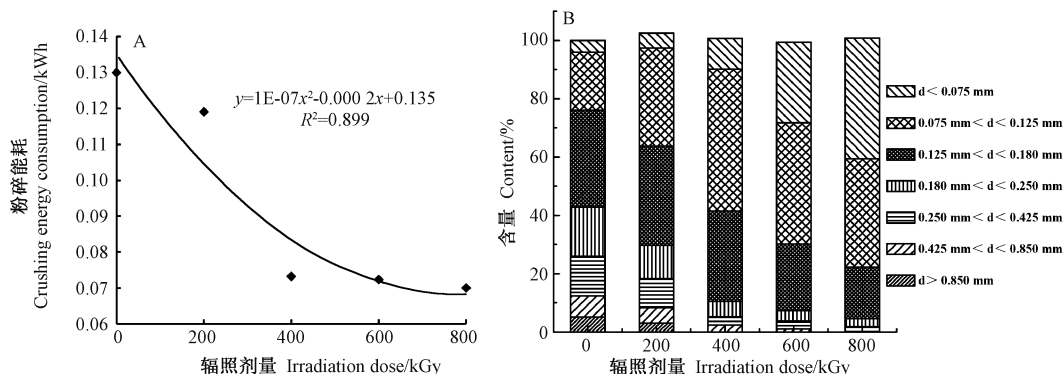


图 1 辐照处理对油茶壳粉碎能耗 (A) 和粒度分布 (B) 的影响

Fig.1 Effect of irradiation on crushing energy consumption (A) and particle size distribution (B) of camellia oleifera shell

2.2 辐照处理对油茶壳组成成分的影响

由表 1 可知,油茶壳中纤维素、木聚糖和木质素均随辐照剂量的增加逐渐降低,其中木聚糖降幅最大,其次为纤维素,木质素最难降解。随着辐照剂量的增加,油茶壳水溶性组分逐渐增多,水洗液中的葡萄糖和木糖及葡聚糖和木聚糖含量均呈增加趋势,当辐照剂量为 800 kGy 时,水溶性组分含量最大 (38.51%),水溶性木糖和木聚糖含量均达到最大值,分别为 $43.07 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $105.52 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。说明辐照处理后油茶壳中纤维素、木聚糖等成分发生降解,由不溶性变为水溶

性,从而使水洗液中糖含量增加。

2.3 油茶壳纤维素、木质素和木糖分离工艺研究

2.3.1 辐照剂量对油茶壳纤维素、木质素和木糖分离效果的影响 由图 2-A 可知,当辐照剂量从 0 增加至 200 kGy 时,油茶壳纤维素的提取率显著升高至最大值 (91.90%),随后随着辐照剂量的增加逐渐降低;当辐照剂量为 0~400 kGy 时,油茶壳木质素的提取率显著升高,辐照剂量为 400 kGy 时,其提取率为 46.07%,辐照剂量继续增加,提取率差异不显著;油茶壳木糖的提取率随着辐照剂量的增加呈升高趋势,在辐照剂量

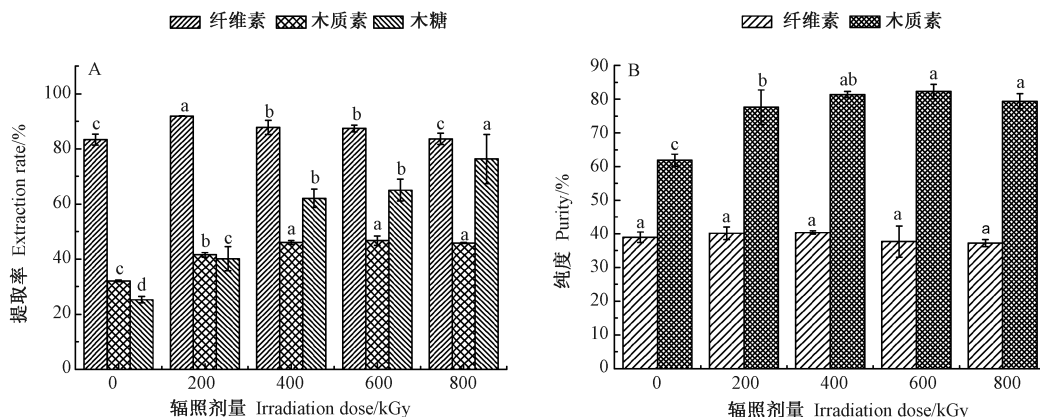
表 1 辐照处理后油茶壳组成成分的变化

Table 1 Changes in composition of camellia oleifera shell after irradiation pretreatment

辐照剂量 Irradiation dose/kGy	水溶性组分 Water soluble components/%	水溶性单糖 Water soluble monosaccharides ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)		水溶性多糖 Water soluble polysaccharides ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)		纤维素 Cellulose/%	木聚糖 Xylan/%	木质素 Lignin/%
		葡萄糖 Glucose	木糖 Xylose	葡聚糖 Glucan	木聚糖 Xylan			
0	21.78±1.55d	7.71±0.24d	25.29±0.45c	13.28±0.54e	35.86±0.18d	13.39±0.19a	19.46±0.22a	39.14±2.95a
200	26.00±0.85c	9.56±0.11c	27.15±1.52c	16.05±0.69d	43.51±0.39d	12.14±0.49b	18.04±0.04b	38.63±1.71a
400	33.65±0.57b	11.72±0.11b	30.15±1.92bc	20.88±0.59c	67.84±1.34c	11.16±0.05c	14.21±0.18c	38.11±1.85a
600	37.41±0.07a	12.50±0.59a	33.06±2.67b	25.03±0.25b	83.79±0.65b	10.52±0.16c	13.04±0.63d	37.93±0.66a
800	38.51±0.45a	12.62±0.28a	43.07±3.75a	27.91±0.02a	105.52±1.24a	10.40±0.87c	10.51±0.39e	38.53±1.69a

注:同列不同小写字母表示差异显著($P<0.05$)。

Note: Different lowercase letters in the same column indicate significant differences at 0.05 level.



注:不同小写字母表示同一物质不同辐照处理间差异显著($P<0.05$)。下同。

反应体系甲酸浓度 88%, 温度 90℃, 反应时间 3 h, 搅拌速度 200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

Note: Different lowercase letters indicate significant difference at 0.05 level in the different irradiation treatments for the same substance.

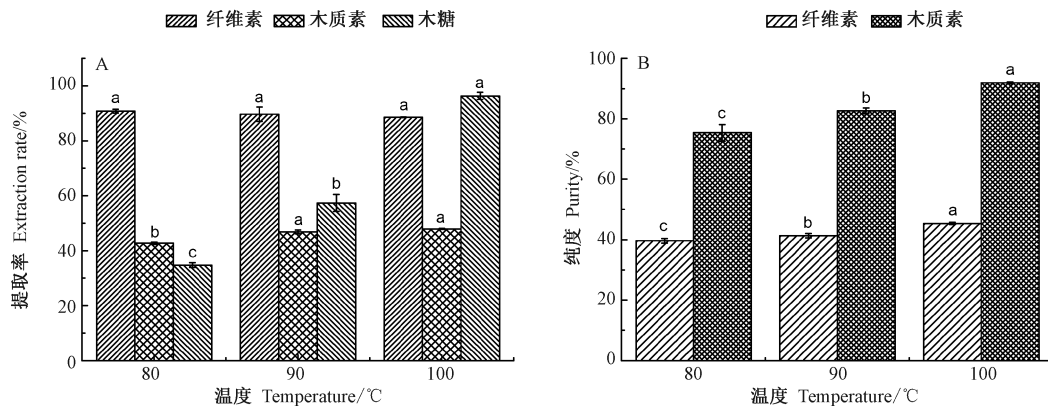
The same as following. The reaction system has formic acid concentration 88%, reaction temperature 90℃, reaction time 3 h, stirring speed 200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$.

图 2 辐照剂量对甲酸分离油茶壳纤维素、木质素和木糖提取率(A)和纯度(B)的影响

Fig. 2 Effect of irradiation dose on extraction rate (A) and purity (B) of cellulose, lignin and xylose from camellia oleifera shell by formic acid separation

为 800 kGy 时达到最大值(76.31%),其中 0~400 kGy 各处理组之间差异显著。由图 2-B 可知,当辐照剂量为 0~400 kGy 时,甲酸分离获得的油茶壳纤维素纯度逐渐增加,辐照剂量为 400 kGy 时达到最大值(40.40%),辐照剂量继续增加,纯度稍有下降,总体变化差异均不显著;当辐照剂量为 0~600 kGy 时,分离获得的木质素纯度逐渐升高,辐照剂量为 600 kGy 时达到最大值(82.24%),且 400~600 kGy 剂量范围内差异不显著。综合考虑分离效果和辐照成本,选择最佳辐照剂量为 400 kGy,此条件下,纤维素、木质素和木糖的提取率分别为 86.75%、46.07%和 62.04%,纤维素和木质素纯度分别为 40.40%和 81.39%。

2.3.2 反应温度对油茶壳纤维素、木质素和木糖分离效果的影响 由图 3-A 可知,随着反应温度的升高,油茶壳纤维素提取率逐渐降低,80℃时纤维素提取率最高为 90.85%;油茶壳木质素的提取率随着反应温度的升高逐渐升高,100℃时达到最大值(47.90%),80℃和 90℃加热组的油茶壳木质素提取率存在显著差异,当温度继续提高,差异不显著;随着反应温度的升高,油茶壳木糖提取率显著升高,100℃时达到最大值(96.37%)。由图 3-B 可知,随反应温度的升高,纤维素和木质素纯度均显著增加,100℃时均达最大值,分别为 45.35%和 91.92%。



注:以 400 kGy 辐照处理的油茶壳为原料。反应体系甲酸浓度 88%,反应时间 3 h,搅拌速度 $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

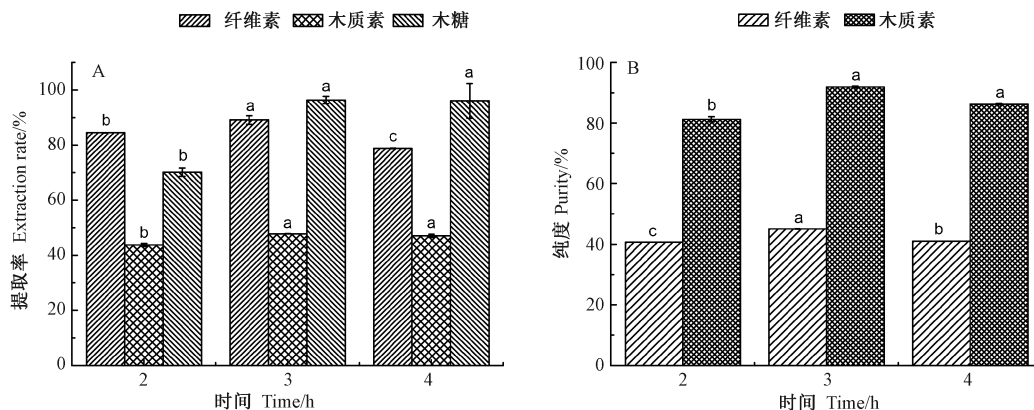
Note: Camellia oleifera shell with 400 kGy irradiation was used as raw material. The reaction system has formic acid concentration 88%, reaction time 3 h, stirring speed $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$.

图 3 反应温度对甲酸分离油茶壳纤维素、木质素和木糖提取率 (A) 和纯度 (B) 的影响

Fig.3 Effect of different reaction temperature on extraction rate (A) and purity (B) of cellulose, lignin and xylose from camellia oleifera shell by formic acid separation

2.3.3 反应时间对油茶壳纤维素、木质素和木糖分离效果的影响 由图 4-A 可知,经过 3 h 反应,油茶壳纤维素、木质素和木糖的提取率均达到最大值,分别为 89.94%、47.74%和 96.37%,继续延长反应时间,纤维素

的提取率显著下降,木质素和木糖提取率无显著变化;由图 4-B 可知,纤维素和木质素纯度也均在反应 3 h 时达到最大值,分别为 45.05%和 91.92%,继续延长反应时间,纤维素纯度显著降低,木质素纯度无显著变化。



注:以 400 kGy 辐照处理的油茶壳为原料。反应体系甲酸浓度 88%,反应温度 100°C ,搅拌速度 $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

Note: Camellia oleifera shell with 400 kGy irradiation was used as raw material. The reaction system has formic acid concentration 88%, reaction temperature 100°C , stirring speed $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$.

图 4 反应时间对甲酸分离油茶壳纤维素、木质素和木糖提取率 (A) 和纯度 (B) 的影响

Fig.4 Effect of different reaction time on extraction rate (A) and purity (B) of cellulose, lignin and xylose from camellia oleifera shell by formic acid separation

3 讨论

本研究结果表明,经辐照处理后油茶壳粉碎能耗降低,400 kGy 辐照处理后油茶壳粉碎能耗比对照节约 43.59%,Liu 等^[19]研究表明经 800 kGy 剂量辐照处

理后木质纤维素材料的粉碎能耗是未处理材料的 1/3 ~ 1/4。粉碎过程是一个能量消耗的过程,降低粉碎能耗有助于降低整个工艺成本。本研究发现,油茶壳粉碎后细颗粒样品所占比例随辐照剂量增加而增加,800 kGy 辐照处理油茶壳,粉碎后 $d < 0.075 \text{ mm}$ 和 $d < 0.125 \text{ mm}$ 颗粒所占比例分别达到 41.38%和 78.56%,Zhang

等^[20]对辐照处理后油菜秸秆粒度分布和比表面积变化的研究也发现,随着辐照剂量增加颗粒直径逐渐减小,同时比表面积显著增加,这有利于底物和溶剂的充分接触,提高样品的反应性能。陈亮等^[21]和 Wang 等^[22]研究发现,辐照作为一种有效的预处理方法能够有效破坏木质纤维素的结构,改变生物质的物理化学特性,有利于后续反应的进行。辐照处理后油茶壳纤维素、半纤维素发生降解,水溶性葡聚糖和木聚糖含量均增加,有利于甲酸提取过程中提高木糖的提取率。

比较不同辐照剂量处理,400 kGy 剂量辐照处理的油茶壳,在甲酸浓度为 88%的体系中分离纤维素、木质素和木糖效果最佳。在 0~400 kGy 剂量范围内,增加辐照剂量对提高甲酸分离纤维素、木质素和木糖的效果具有促进作用,这可能是由于经辐照处理后,生物质表观结构被破坏,形成较多孔洞^[23],有利于分离过程中甲酸与底物的接触;同时,经辐照处理后木质纤维素的热稳定性下降,反应活化能降低^[24-26],样品更容易发生反应;但辐照剂量继续增大,会导致纤维素降解程度加剧,影响纤维素的提取率,同时也会增加工艺成本。反应温度和时间对甲酸提取效果也具有一定影响,通常温度越高,纤维素和半纤维素水解越剧烈^[7],所以 100℃条件下甲酸提取会导致纤维素的提取率降低,但木糖和木质素提取率增高,同时纤维素和木质素的纯度也最高。反应时间为 3 h 时,甲酸提取效果最佳,反应时间较短,不利于甲酸与底物的充分接触,反应时间过长,半纤维素降解产生的有机酸不断积累,导致纤维素发生水解影响提取率,同时长时间高温反应会造成木糖进一步降解^[27]。

徐小乐等^[28]采用甲酸-乙酸体系对苕麻麻骨中的纤维素和木质素进行提取分离,当甲酸:乙酸:水的比值为45:35:20,固液比为 1:20($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$),提取温度为 100℃时,纤维素得率为 66.54%,木质素得率为 35.10%。由于木质纤维素结构紧密,直接进行分离产物的得率和纯度均较低,通过辐照处理有利于提高分离效果。本研究采用的油茶壳经 400 kGy 辐照处理后,在 88%甲酸体系中 100℃反应 3 h,纤维素、木质素、木糖的提取率分别为 89.94%、47.74%和 96.37%,分离获得的纤维素和木质素纯度分别为 45.05%和 91.92%。但辐照处理成本相对较高,通过提高反应温度和加入催化剂等方法进一步降低辐照剂量,将是后续的研究方向。

4 结论

适当的辐照处理能够破坏油茶壳木质纤维素结

构,提高甲酸分离木质素、纤维素和木糖的纯度和提取率。本研究结果表明,当辐照剂量低于 400 kGy,增加辐照剂量有利于提高甲酸分离油茶壳纤维素、木质素和木糖的效果,说明辐照处理有利于甲酸分离生物质中木质纤维素组分。400 kGy 辐照剂量处理的油茶壳,在 88%甲酸体系中,100℃反应 3 h,纤维素和木糖的提取率分别为 89.94%和 96.37%,木质素纯度为 91.92%,说明辐照协同甲酸分离木质纤维素效果好。若要进一步利用分离获得的组分,需对其组成和结构进行深入分析,这是本研究的不足之处,也是后期有待研究的方向。

参考文献:

- [1] 陈宗懋. 中国茶经[M]. 上海:上海文化出版社, 1996: 531-533
- [2] 覃佐东, 谢吉勇, 黄生辉, 张星, 李治章, 李珊, 罗小芳. 油茶壳综合利用研究进展[J]. 生物加工过程, 2016, 14(5): 74-78
- [3] 章磊, 安佳欢, 徐思泉, 胡红, 夏海岸, 左宋林. 油茶壳原料制备木糖和高品质活性炭的研究[J]. 林业工程学报, 2018, 3(4): 81-86
- [4] 叶展, 胡传荣, 何东平. 响应面法优化油茶籽壳制备糠醛的工艺研究[J]. 食品科技, 2015(2): 218-223
- [5] 罗跃中, 李忠英, 陈杰山, 胡彩玲. 茶籽壳酸水解活性炭脱毒发酵生产木糖醇工艺研究[J]. 广东化工, 2015, 42(23): 100-102
- [6] 马力, 陈永忠. 油茶籽壳中高活性膳食纤维提取工艺研究[C]//第二届中国林业学术大会-S9 木本粮油产业化论文集. 广西:中国林学会, 2009: 547-555
- [7] Shui T, Feng S H, Yuan Z S, Kuboki T, Xu C. Highly efficient organosolv fractionation of cornstalk into cellulose and lignin in organic acids[J]. Bioresource Technology, 2016, 218: 953-961
- [8] Zhao X B, Li S M, Wu R C, Liu D H. Organosolv fractionating pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient enzymatic saccharification: Chemistry, kinetics, and substrate structures[J]. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2017, 11(3): 567-590
- [9] Zhao X B, Liu D H. Fractionating pretreatment of sugarcane bagasse by aqueous formic acid with direct recycle of spent liquor to increase cellulose digestibility-the Formiline process [J]. Bioresource Technology, 2012, 117(4): 25-32
- [10] Zhang Y C, Hou Q X, Xu W Y, Qin M H, Fu Y J, Wang Z J, Willför S, Xu C L. Revealing the structure of bamboo lignin obtained by formic acid delignification at different pressure levels [J]. Industrial Crops and Products, 2017, 108: 864-871
- [11] 何伟, 耿莉莉, 曾永明, 魏婷, 周婷婷, 张宏喜. 甲酸法分离棉秆木质素的条件优化[J]. 江苏农业科学, 2016, 44(8): 383-385, 388
- [12] Snelders J, Dornez E, Benjelloun-Mlayah B, Huijgen W J J, de Wild P J, Gosselink R J A, Gerritsma J, Courtin C M. Biorefining of wheat straw using an acetic and formic acid based organosolv fractionation process[J]. Bioresource Technology, 2014, 156: 275-282

- [13] 陈亮, 武小芬, 陈静萍, 苏小军, 张勇, 齐慧, 涂晓翼, 王克勤. γ 射线辐照降解微晶纤维素的研究[J]. 核农学报, 2016, 30(9): 1731-1737
- [14] Zhou H, Zhang R L, Zhan W, Wang L Y, Guo L J, Liu Y. High biomass loadings of 40 wt.% for efficient fractionation in biorefineries with an aqueous solvent system without adding adsorptive catalyst [J]. Green Chemistry, 2016, 18(22): 6108-6114
- [15] 武小芬, 陈亮, 齐慧, 邓明, 郭栋豪, 王克勤. 钴-60 伽马射线辐照对甲酸分离玉米芯成分的影响[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2018, 36(1): 10402-10410
- [16] 中华人民共和国卫生部和计划生育委员会. 中华人民共和国国家标准. GB 5009.3-2016 食品安全国家标准 食品中水分的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016
- [17] Sluiter A, Hames B, Ruiz R, Scarlata C, Sluiter J, Templeton D, Crocker D. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass [R]. Golden, USA: National Renewable Energy Laboratory, 2008
- [18] 郭栋豪, 陈亮, 武小芬, 齐慧, 王克勤. 辐照与粉碎对玉米秸秆酶解葡聚糖转化率的影响[J]. 河南农业科学, 2018, 47(1): 139-144, 154
- [19] Liu Y, Guo L J, Wang L Y, Zhan W, Zhou H. Irradiation pretreatment facilitates the achievement of high total sugars concentration from lignocellulose biomass [J]. Bioresource Technology, 2017, 232: 270-277
- [20] Zhang C Y, Su X J, Xiong X Y, Hu Q L, Amartye S, Zhang T, Tan X H, Qin W S. ^{60}Co - γ radiation-induced changes in the physical and chemical properties of rapeseed straw[J]. Biomass and Bioenergy, 2016, 85: 207-214
- [21] 陈亮, 苏小军, 熊兴耀, 陈静萍, 武小芬, 胡秋龙, 张勇, 王克勤. 辐照预处理水稻秸秆酶解糖化与发酵产乙醇工艺[J]. 核农学报, 2015, 29(4): 704-709
- [22] Wang K Q, Xiong X Y, Chen J P, Chen L, Su X J, Liu Y. Comparison of gamma irradiation and steam explosion pretreatment for ethanol production from agricultural residues [J]. Biomass and Bioenergy, 2012, 46: 301-308
- [23] Kapoor K, Garg N, Diwan R K, Varshney L, Tyagi A K. Study the effect of gamma radiation pretreatment of sugarcane bagasse on its physico-chemical morphological and structural properties [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2017, 141: 190-195
- [24] Liu Y, Chen J P, Wu X F, Wang K Q, Su X J, Chen L, Zhou H, Xiong X Y. Insights into the effects of γ -irradiation on the microstructure, thermal stability and irradiation derived degradation components of microcrystalline cellulose (MCC) [J]. RSC Advance, 2015, 5: 34353-34363
- [25] Chen J P, Wang L Y, Su X J, Wang K Q, Wu X F, Chen L, Xiong X Y, Zhou H, Liu Y. Structure, morphology, thermostability and irradiation mediated degradation fractions of hemicellulose treated with γ -irradiation [J]. Waste and Biomass Valorization, 2016, 7: 1415-1425
- [26] Wu X F, Chen L, Chen J P, Su X J, Liu Y, Wang K Q, Qin W, Qi H, Deng M. The effect of ^{60}Co γ -irradiation on the structure and thermostability of alkaline lignin and its irradiation derived degradation products [J]. Waste and Biomass Valorization, 2019, 10(10): 3025-3035
- [27] Singh S, Khanna S, Moholkar V S, Goyal A. Screening and optimization of pretreatments for *Parthenium hysterophorus* as feedstock for alcoholic biofuels [J]. Applied Science, 2014, 129: 195-206
- [28] 徐小乐, 曾庆福, 王燕, 陈洪高, 王军, 崔永明. 甲酸、乙酸体系分离苧麻麻骨纤维素和木质素的研究 [J]. 中国农学通报, 2013, 29(32): 242-246

Separation Process of Cellulose, Lignin and Xylose From *Camellia Oleifera* Shell by Irradiation and Formic Acid

WU Xiaofen CHEN Liang QI Hui ZHANG Yong ZHOU Yiji DENG Ming
WANG Keqin *

(Hunan Academy of Agricultural Sciences/Hunan Institute of Nuclear Agricultural Science and Space Mutation Breeding/
Hunan province Engineering Technology Research Center of Agricultural Biological Irradiation, Changsha, Hunan 410125)

Abstract: In order to improve the separation efficiency of camellia oleifera shell lignocellulose. Herein, the camellia oleifera shell was used as material to study the changes of crushing energy consumption, particle size distribution and chemical composition with pretreatment of different irradiation dose (0, 200, 400, 600, 800 kGy), and the co-separation process of camellia oleifera shell lignocellulose with formic acid and irradiation was studied in this research. The results showed that the crushing energy consumption of camellia oleifera shell was decreased and the proportion of small particle sample was increased with the increase of irradiation dose. The crushing energy consumption of 400 kGy irradiated camellia oleifera shell could save 43.59% compared with the control, and the proportion of $d < 0.075$ mm particles for crushed camellia oleifera shell reached to 41.38% when the irradiation dose was 800 kGy. The lignocellulose was degraded, and the content of water-soluble components, soluble monosaccharides and polysaccharides were increased after irradiation treatment. The optimal process for the separation was determined as irradiation dose 400 kGy, reaction temperature 100°C, and reaction time 3 h, under which the extraction rate of cellulose, lignin and xylose from camellia oleifera shell were 89.94%, 47.74% and 96.37%, respectively, and the purity of cellulose and lignin were 45.05% and 91.92%, respectively. This study is of great significance for the efficient separation and utilization of the full composition of camellia oleifera shell lignocellulose.

Keywords: irradiation, formic acid, camellia oleifera shell, lignocellulose, separation process