

低共熔溶剂预处理制备 豆渣纤维素纳米纤丝的研究



作者简介：李佩焱女士，博士，副教授；研究方向：植物资源化利用、天然纤维与纸张结构性能及功能化研究。

李佩焱 简博星 李新平 雷镐哲 王雨萌 刘鹤震 刘瑞岩
(陕西科技大学轻工科学与工程学院, 陕西西安, 710021)

摘要：采用氯化胆碱-草酸、氨基磺酸-尿素、氯化胆碱-柠檬酸分别经混合加热法制备了3种低共熔溶剂 (DES)，探讨了不同低共熔溶剂对豆渣纤维素预处理效果的影响。结果表明，3种DES均能够提纯豆渣纤维素，其中氯化胆碱-草酸体系对豆渣提纯纤维素效果最好，综纤维素含量为95.81%，且得到的 α -纤维素含量高达92.60%，经高压均质后得到豆渣纤维素纳米纤丝 (CNF)，其直径为27~30 nm。氯化胆碱-柠檬酸体系和氨基磺酸-尿素体系分别预处理的豆渣经高压均质制备得到的纤维直径在0.1~0.5 μm 左右，未达到纳米级。

关键词：低共熔溶剂；预处理；豆渣；纤维素纳米纤丝

中图分类号：TS724 文献标识码：A DOI: 10.11980/j.issn.0254-508X.2021.06.005

Preparation of Cellulose Nanofibril from Okara Using Deep Eutectic Solvents

LI Peiyi* JIAN Boxing LI Xinping LEI Haozhe WANG Yumeng LIU Hezhen LIU Ruiyan
(College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an, Shaanxi Province, 710021)
(*E-mail: lipeiyi@sust.edu.cn)

Abstract: Three kinds of deep eutectic solvents (DES) were prepared accordingly using choline chloride and oxalic acid (ChCl-O), sulfamic acid and urea, choline chloride and citric acid by mixing heating method. The effects of different DES on the pretreatment of okara cellulose were discussed. The results showed that all three DES could extract okara cellulose, among which the ChCl-O system had the best pretreatment performance, with contents of holocellulose and α -cellulose of 95.8% and 92.6%, respectively. The diameter of ChCl-O pretreated okara cellulose nanofibrils (CNF) obtained after further high pressure homogenization was in the range of 27~30 nm, while the diameter of fiber obtained by the other two DES systems with further high-pressure homogenization was 0.1~0.5 μm .

Key words: deep eutectic solvents; pretreatment; okara; cellulose nanofibril

纤维素纳米纤丝 (CNF) 由于其具有轻质、优异的机械强度和生物相容性等独特属性^[1]，已被研究应用于造纸^[2]、制药^[3]、涂层^[4]、电子设备^[5]和聚合物纳米复合材料^[6]等领域作为增强材料。目前，虽然CNF在各个领域的应用研究已开展较多，但对于更经济、更清洁的CNF产业化研究相对较少。Assis等人^[7]研究表明，纤维原料类型是CNF生产的主要因素，占总成本的60%以上。漂白硫酸盐浆和溶解浆一般不含木质素或含有少量半纤维素和木质素，是生产CNF的主要原料^[8]。近年来，农业废弃物纤维可从稻草^[9]、麦秸^[10]、玉米芯^[11]、甘蔗渣^[12]、甜菜浆^[13]等中提取，由于资源丰富、成本低、环境友好、可再生等特点，可作为生产CNF的替代纤维原料。农业废料的应用

使低成本生产CNF成为可能。

目前，我国是世界上主要的大豆生产和消费国家之一。豆渣是一种低成本的可再生资源。由于豆渣的热量低、口感粗糙，大部分作为动物饲料或直接丢弃，造成了资源的巨大浪费和环境污染^[14]。豆渣为薄壁组织，细胞壁较薄，微纤维间的结合力较弱^[15]，其主要成分为膳食纤维（含量60%~70%），因此以豆渣为原料制备CNF不仅可以提升豆渣的附加值利用，

收稿日期：2021-01-11（修改稿）

基金项目：纳米纤维素凝胶体调控机制及其流变特性的研究（编号：S202010708077）；陕西省教育厅重点实验室开放研究基金（编号：17JS017）；陕西科技大学的研究启动基金——微纤化纤维素的制备（编号：BJ15-29）。

也可以拓宽CNF的原料种类。低共熔溶剂(DES)是一种液体混合物,由氢键受体(如季铵盐、季磷盐)和氢键供体(如羧酸、醇、胺或碳水化合物)组成。DES溶剂的凝固点远低于合成单体物质的熔点。与传统的酸碱溶剂相比,低共熔溶剂具有生物相容性、环保、无毒、可再生、成本低等优点^[6]。利用低共熔溶剂制备豆渣CNF是一种高效、方便、温和的预处理方法,可以减少预处理过程中纤维素的损失,提取高纯度纤维素。因此,本课题从经济环保的角度出发,合成了3种DES,用价格更低廉的豆渣作为原料通过极为友好的反应过程和成熟的高压均质法^[7]制备CNF,并探讨不同DES组成对豆渣纤维组分分离效果的影响。

1 实验

1.1 实验原料

豆渣取自黑龙江省某豆奶厂,脱水后闪蒸干燥。氯化胆碱、草酸、柠檬酸、氨基磺酸、尿素均为分析纯。

1.2 实验仪器与设备

FD-1B-50冷冻干燥机,北京博医康仪器有限公司;DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器,河南艾伯特科技与产业发展集团股份有限公司;FK13-SHB-III循环水式多用真空泵,北京中西远大科技有限公司;JA-2003电子天平,上海精科仪器有限公司;D-max2500/PC X射线衍射仪,上海通谱检测技术有限公司;Vertex70傅里叶变换红外光谱仪,德国布鲁克

Bruker公司;S-4800场发射扫描电子显微镜,日本日立公司;GN-6000Y高压均质机,上海谷宁仪器有限公司;GHL-200高速搅拌机,常州日翔干燥设备股份有限公司;1000 mL溶剂过滤器,上海禾汽化工科技有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 低共熔溶剂的合成

以氯化胆碱、氨基磺酸为氢键受体,草酸、柠檬酸和尿素为氢键供体,根据图1所示的合成路线,共合成了3种DES。将称量好的氯化胆碱与草酸以摩尔比1:1、氯化胆碱与柠檬酸以摩尔比1:3、氨基磺酸与尿素以摩尔比1:3分别混合至3个100 mL锥形瓶中,油浴加热至80℃,磁力搅拌直至锥形瓶中的悬浮液变成均相透明液,得到氯化胆碱-草酸(ChCl-O)、氯化胆碱-柠檬酸(ChCl-C)、氨基磺酸-尿素(Sula-U)3种DES。

1.3.2 豆渣CNF的制备

将ChCl-O、ChCl-C、Sula-U的DES溶液,分别按照固液比1:20的比例加入豆渣至100 mL锥形瓶中,随后将ChCl-O体系油浴加热至100℃、ChCl-C体系油浴加热至160℃、Sula-U体系油浴加热至150℃。磁力搅拌40 min至反应结束,之后用水调整体系pH至中性,制得DES预处理豆渣,分别记为ChCl-O-1、ChCl-C-1、Sula-U-1。将DES预处理豆渣经高压均质处理,分别记为ChCl-O-2、ChCl-C-2、Sula-U-2。

1.4 表征与分析

1.4.1 豆渣组分分析

根据GB 5009.3—2010及干燥索氏提取等方法测

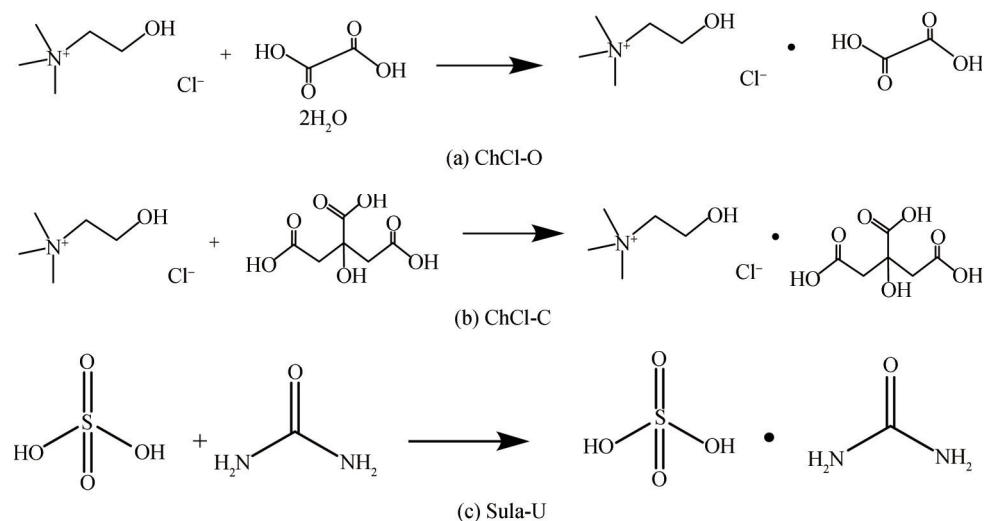


图1 3种DES反应方程式

Fig. 1 Reaction equations of three DES

定样品中的含水量；根据 GB/T 14772—2008 及索氏提取等方法测定脂肪中各种蛋白质元素的含量；根据 NYT 2007—2011 和 Dumas 采用燃烧法测定细样品中脂肪蛋白质的含量；根据 GB 5009.4—2010 和燃烧法测定样品中灰分的含量；根据 GB/T 2677.10—1995 和氯化钠法测定样品中综纤维素的含量；根据 GB/T 744.10—1989 和氢氧化钠法测定 α -纤维素的含量；采用黏度法测定纤维素聚合度，其计算方法如式(1)所示。

$$DP^{0.905} = [\eta] \quad (1)$$

式中， DP 为豆渣纤维素的平均聚合度； $[\eta]$ 为溶液的特性黏度，mL/g。

1.4.2 红外光谱分析

使用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 检测豆渣纤维中官能团的变化。每个光谱代表在 1 cm^{-1} 分辨率下记录从 $500\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 扫描 40 次的平均值。

1.4.3 结晶指数分析

使用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析豆渣的结构和形貌，采用铜 $K\alpha$ 辐射 (30 kV 和 30 Ma)， 2θ 范围从 $5^\circ\sim 40^\circ$ ，扫描速度 $1^\circ/\text{min}$ 。纤维素结晶指数计算见式(2)。

$$CrI = \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \times 100\% \quad (2)$$

式中， CrI 为纤维素结晶指数； I_{200} 为 $2\theta=22.8^\circ$ 处的衍射峰强度， I_{am} 为非结晶区 $2\theta=18^\circ$ 处的衍射强度。

1.4.4 形貌观察

样品经冷冻干燥后粘贴在双面碳导电胶带上，喷金处理。采用场发射扫描电子显微镜进行 CNF 形貌分析，加速电压 5 kV，工作距离为 5 mm。

2 结果与讨论

2.1 豆渣组分的分析

表 1 为豆渣经 DES 预处理前后的组分和聚合度。由表 1 可知，经 DES 预处理后，豆渣中的综纤维素含量从 70.64% 提升至 80.42%~95.81%，而 ChCl-O-1 综纤维素含量最高为 95.81%，且 α -纤维素含量高达 92.60%， α -纤维素含量提升了 47.19%，蛋白质含量降低了 98.85%，脂肪含量降低了 89.29%。Sula-U-1 的 α -纤维素含量提升了 18.63%，蛋白质含量降低了 40.26%，脂肪含量降低了 63.44%。ChCl-C-1 的 α -纤维素含量提升了 18.57%，蛋白质含量降低了 36.79%，脂肪含量降低了 42.86%。因此，ChCl-O-1 较好的去除了豆渣中的蛋白质、脂肪等杂质，而 ChCl-C-1 和 Sula-U-1 中综纤维素含量虽然也有所提高，但是其纯

度均不高，仍含有一定的蛋白和脂肪等杂质。

由于豆渣中的蛋白质、脂肪和半纤维素在高温条件下被去除，因此经 DES 预处理后，豆渣的得率降低。豆渣经 DES 预处理后和高压均质后其得率的变化见表 2。由表 2 可知，经高压均质后的豆渣得率与 DES 预处理后豆渣得率基本没有变化。

表 1 DES 预处理前后豆渣组分和聚合度

Table 1 Composition and polymerization degree of okara before and after DES pretreatment

样品	得率 /%	综纤维 素/%	α -纤维 素/%	半纤维 素/%	蛋白 质/%	脂肪 /%	灰分 /%	DP
豆渣		70.64	62.91	7.73	15.6	5.88	3.21	346
ChCl-O-1	26.64	95.81	92.60	3.21	0.18	0.63	1.36	329
ChCl-C-1	27.91	80.42	74.59	5.83	9.86	3.36	2.54	305
Sula-U-1	28.57	81.21	74.63	6.58	9.32	2.15	2.82	296

注 得率=预处理后豆渣绝干质量/豆渣绝干质量,半纤维素含量=综纤维素含量- α -纤维素含量。

表 2 DES 预处理及高压均质后豆渣得率的变化

Table 2 Changes of okara yield after DES pretreatment and high pressure homogenization %

样品	DES 预处理后的得率	高压均质后的得率
ChCl-O-1	26.64	26.50
ChCl-C-1	27.91	27.22
Sula-U-1	28.57	28.22

DES 预处理后的豆渣经过高压均质处理后豆渣得率在 98% 以上，说明高压均质前后豆渣纤维素质量基本没有损失。ChCl-C-1 和 Sula-U-1，经高压均质处理后，得率分别为 27.22% 和 28.22%。ChCl-O-1 经高压均质处理得到的豆渣 CNF 得率为 26.50%，略高于木材原料制备 CNF 的得率 20%~25%。木浆制备过程中，需要将木材蒸煮、漂白，不仅需要大量的化学药品，其废液处理也增加了污染负荷。而 DES 预处理分离豆渣纤维素的工艺简便，可以直接从豆渣中一步分离出豆渣纤维素。其他非木材纤维原料蔗渣^[18]、香蕉麦麸^[19]制备 CNF 的得率仅为 20%、18%~22% 左右。因此，相对于非木材纤维制备 CNF 而言，ChCl-O 预处理豆渣制备的 CNF 得率较高。

2.2 FT-IR 分析

图 2 为不同 DES 预处理豆渣纤维的 FT-IR 图。由图 2 可知，经不同 DES 体系预处理后，在 3410 cm^{-1} 处位置，相对于豆渣原料，DES 预处理后豆渣纤维吸收峰的峰值相对较宽，这说明豆渣中纤维素与分子间的

游离氢键 O—H 伸缩振动有所增强或减弱。由于 DES 溶剂预处理的作用,使豆渣中大量的非纤维素即蛋白质、脂肪及少量木素、半纤维素发生不同程度的水解,更多的游离羟基暴露在外,因此,峰值逐渐向高频方向移动。在 1045 cm^{-1} 位置处为 C—O—C 伸缩振动的吸收峰^[20],经 DES 预处理后,该处位置振动峰有明显的减弱,推测是纤维素断裂生成游离羟基,表明反应后样品中羟基含量较高。 1595 cm^{-1} 处的吸收峰为蛋白质酰胺 II 带的吸收峰,主要是 N—H 键的外弯曲振动和 C—N 键的拉伸振动。 1747 cm^{-1} 处的吸收峰归属于豆渣纤维中半纤维素的乙酰基或者糖醛酸酯基团,该峰在经过 ChCl-O 处理后发生很大变化,而其他两种溶剂处理后,在 1747 cm^{-1} 处的吸收峰变化不明显,说明半纤维素更容易在 ChCl-O 体系中降解,豆渣中纤维素的纯度提高。

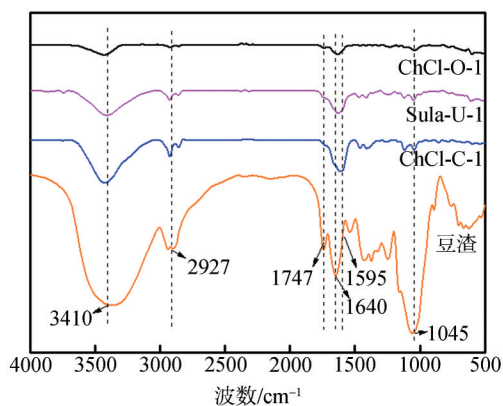


图2 不同DES预处理豆渣纤维的FT-IR图

Fig. 2 FT-IR spectra of okara fiber by different DES pretreatment

2.3 XRD分析

图3为豆渣经不同DES预处理后的XRD谱图。在 $2\theta=15.2^\circ$ 、 22.8° 处的位置出峰,这2处出峰位置对应于纤维素晶体的001和002晶面,表明了纤维素结晶区的特征结构。

豆渣、不同DES预处理豆渣纤维素的结晶度如表3所示。3种DES溶剂均能够使纤维素发生溶解,而在豆渣纤维素的快速溶解和结晶过程中,纤维素晶体结构没有发生任何变化,保持了纤维素晶体结构的完整性,仅降低了纤维素的大分子链结构,因此并不会改变纤维素的化学性质^[21]。豆渣的纤维素结晶度仅有12.30%,远低于3种DES预处理豆渣纤维素的结晶度。这主要是由于豆渣中非纤维区含有较多的脂肪、蛋白质、果胶及半水溶性纤维素等所导致的。

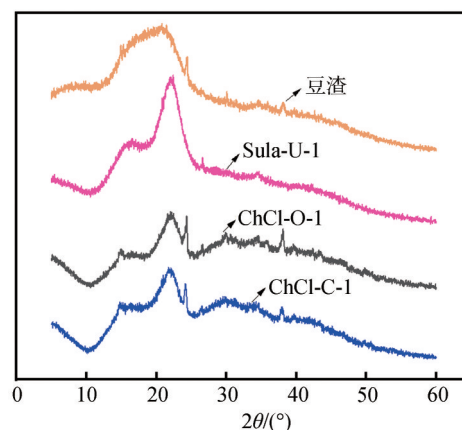


图3 不同DES预处理豆渣纤维素的XRD谱图

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of okara cellulose prepared by different DES pretreatment

表3 不同DES预处理前后豆渣纤维素的结晶度

Table 3 Crystallinity of okara cellulose prepared by different DES pretreatment

样品	结晶指数/%
豆渣	12.30
ChCl-O-1	53.79
Sula-U-1	40.05
ChCl-U-1	35.44

豆渣属于非木材,与常规的木材相比,豆渣纤维素的结合力相对较低,结合强度也不高。ChCl-O-1纤维素的结晶度为53.79%,Sula-U-1纤维素的结晶度为40.05%,ChCl-U-1纤维素的结晶度为35.44%,均大于豆渣纤维素结晶度12.30%。这也表明在DES预处理过程中能够有效地去除豆渣的非结晶区,大大提高了结晶度,从而使无定形区的含量降低。从FT-IR以及XRD谱图综合分析可知,ChCl-O体系预处理效果较为理想,对豆渣纤维素的提取效果较好,有效地去除了其中的蛋白质等物质,形成了结晶度相对较高的产物。

2.4 SEM分析

豆渣、不同DES预处理后的豆渣以及经高压均质处理后的豆渣的表面形貌如图4所示。由图4(a)可知,豆渣为形状不均一的块状结构。由图4(c)和图4(d)可知,ChCl-C-1和Sula-U-1豆渣形态只是单纯的被破坏,豆渣的细胞壁并未被解离,形成类似于薄膜的形态。由图4(e)可知,ChCl-O-2呈细长条的纤维结构,表面结构更加均匀,且纤维直径保持在27~30 nm的范围。由图4(f)和图4(g)可知,ChCl-C-2和Sula-U-2纤维直径在0.1~0.5 μm 左右,没有达到纳米级别,这可能

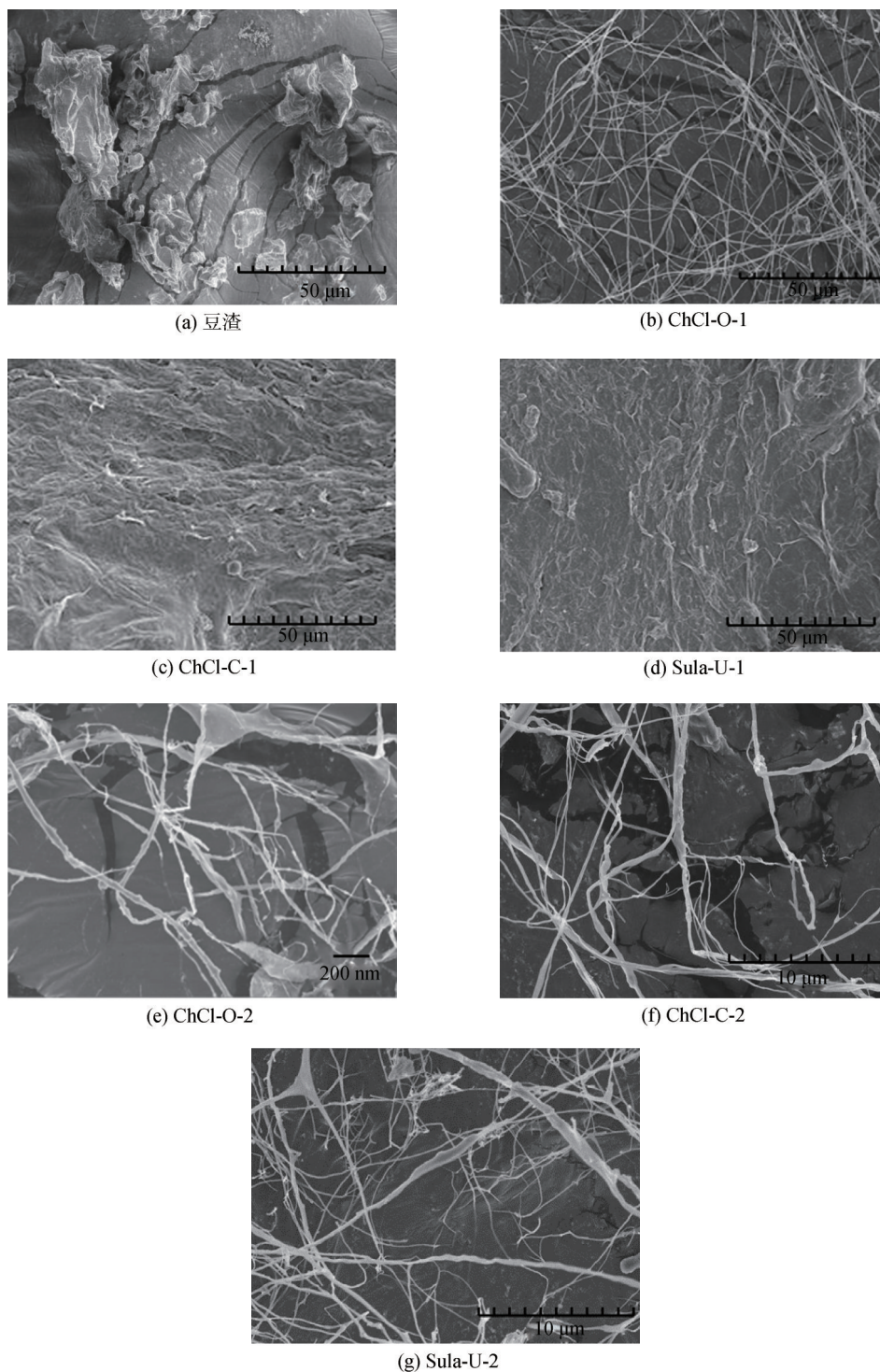


图4 豆渣预处理前后SEM图

Fig. 4 SEM images of okara before and after pretreatment

是由于前期预处理时，蛋白质和脂肪去除不完全，阻碍了后续纤维的微纤化分离。

3 结论

本研究采用混合加热法制备了氯化胆碱-草酸

(ChCl-O)、氯化胆碱-柠檬酸 (ChCl-C)、氨基磷酸-尿素 (Sula-U) 3种低共熔溶剂 (DES)，并对豆渣进行预处理。结合高压均质机制备纤维素纳米纤丝 (CNF)，并对比分析了3种DES对豆渣预处理效果的影响。

3.1 ChCl-O、ChCl-C、Sula-U 3种DES体系均能提纯豆渣纤维素,其中ChCl-O体系预处理效果最好,可有效去除豆渣中的脂肪和蛋白质,预处理后豆渣中综纤维素含量为95.81%, α -纤维素高达92.60%。经高压均质处理后,可以得到纤维直径在27~30 nm的豆渣CNF。

3.2 Sula-U和ChCl-C预处理豆渣中由于蛋白质和脂肪去除不完全,阻碍了纤维素的微纤化分离,因此经同样的高压均质条件处理后,纤维直径未达到制备纳米级纤维素的要求。

参 考 文 献

- [1] KHAN A, WEN Y, HUQ T, et al. Cellulosic Nanomaterials in Food and Nutraceutical Applications: A Review [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 66(1): 8-19.
- [2] MAO H Q, GONG Y Y, LIU Y L, et al. Progress in Nanocellulose Preparation and Application [J]. *Paper and Biomaterials*, 2017, 2(4): 65-76.
- [3] SALIMI S, SOTUDEH-GHAREBAGH R, Zarghami R, et al. Production of Nanocellulose and Its Applications in Drug Delivery: A Critical Review [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(19): 15800-15827.
- [4] KOPPOLU R, LAHTI J, ABITBOL T, et al. Continuous Processing of Nanocellulose and Polylactic Acid into Multilayer Barrier Coatings [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11: 11920-11927.
- [5] MARIANO M, CERCENA R, SOLDI V. Thermal characterization of cellulose nanocrystals isolated from sisal fibers using acid hydrolysis [J]. *Industrial Crops & Products*, 2016, 94: 454-462.
- [6] TEDESCHI G, GUZMAN-PUYOL S, CESERACCIU L, et al. Sustainable, high barrier polyolefin/nanocellulose biocomposites [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, doi: 10.1021/acsschemeng.0c00909.
- [7] ASSIS DE C A, IGLESIAS M C, BILODEAU M, et al. Cellulose micro- and nanofibrils (CMNF) manufacturing - financial and risk assessment [J]. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2018, 12(2): 251-264.
- [8] MA Y, XIA Q, LIU Y, et al. Production of Nanocellulose Using Hydrated Deep Eutectic Solvent Combined with Ultrasonic Treatment [J]. *ACS Omega*, 2019, 4(5): 8539-8547.
- [9] YAN J, HU J, YANG R, et al. Innovative Nanofibrillated Cellulose from Rice Straw as Dietary Fiber for Enhanced Health Benefits Prepared by a Green and Scale Production Method [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(3): 3481-3492.
- [10] SINGH M, KAUSHIK A, AHUJA D. Surface functionalization of nanofibrillated cellulose extracted from wheat straw: Effect of process parameters [J]. *Carbohydrate Polymers*, doi: 10.1016/j.carbpol.2016.04.109.
- [11] LIU C, LI B, DU H, et al. Properties of nanocellulose isolated from corn cob residue using sulfuric acid, formic acid, oxidative and mechanical methods [J]. *Carbohydrate Polymers*, doi: 10.1016/j.carbpol.2016.06.025.
- [12] PETROUDY S R D, SYVERUD K, CHINGA-CARRASCOC G, et al. Effects of bagasse microfibrillated cellulose and cationic polyacrylamide on key properties of bagasse paper [J]. *Carbohydrate Polymers*, doi:10.1016/j.carbpol.2013.07.073.
- [13] AGODA-TANDJAWA G, DURAND S, BEROT S, et al. Rheological characterization of microfibrillated cellulose suspensions after freezing [J]. *Carbohydrate Polymers*, doi: 10.1016/j.carbpol.2009.11.045.
- [14] 赵影, 韩建春, 郑环宇, 等. 豆渣深加工及综合利用的研究现状 [J]. *大豆科学*, 2013(4): 555-560.
- [15] LI P Y, LIU H Z, HOU Q Q, et al. Preparation and Applications of Soybean Residue CNF Films [J]. *Paper and Biomaterials*, 2019, 4(3): 45-53.
- [16] 刘金科, 杨桂花, 齐乐天, 等. 胆碱类低共熔溶剂选择性分离杨木中木质素的研究 [J]. *中国造纸*, 2020, 39(4): 1-9.
- [17] LIU J K, YANG G H, QI L T, et al. Selective Extraction of Poplar Lignin with Choline-based Deep Eutectic Solvents [J]. *China Pulp & Paper*, 2020, 39(4): 1-9.
- [18] LI P Y, WANG Y M, ZHOU B Y, et al. Effect of High Pressure Homogenization Treatment on Structure and Properties of Soybean Residue Cellulose Nanofibers [J]. *Paper and Biomaterials*, 2019, 4(4): 40-47.
- [19] 李彩新, 梁小容, 古菊, 等. 蔗渣纳米纤维素的制备与表征 [J]. *高等学校化学学报*, 2017, 38(7): 1286-1294.
- [20] LI C X, LIANG X R, GU J, et al. Preparation and Characterization of Bagasse Nanocellulose [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2017, 38(7): 1286-1294.
- [21] TIBOLLA H, PELISSARI F M, RODRIGUES M I, et al. Cellulose nanofibers produced from banana peel by enzymatic treatment: Study of process conditions [J]. *Industrial Crops and Products*, 2017, 95: 664-674.
- [22] 洪枢, 程明娟, 连海兰. [Bmim]Cl/AlCl₃离子液体改性麦草碱木质素的结构特征 [J]. *林产工业*, 2013, 40(6): 29-34.
- [23] HONG S, CHENG M J, LIAN H L. Structural Features of Wheat Straw Lignin Modified by Ionic Liquid [Bmim]Cl/AlCl₃ [J]. *China Forest Products Industry*, 2013, 40(6): 29-34.
- [24] 王哲. 深度共熔溶剂中生物质资源制备糠醛类平台化合物的研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2019.
- [25] WANG Z. Preparation of Furfural Platform Compounds from Biomass Resources in Deep Eutectic Solvent [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2019. [CPP]

(责任编辑:董凤霞)