

竹子的超声波处理研究

王 承¹ 段君禄¹ 刘 文¹ 傅佳佳^{1*} 杜晓莹¹ 王鸿博¹ 陈太球² 蒋春燕²

(1.江南大学江苏省功能纺织品工程技术研究中心,无锡 214122;

2.圣华盾防护科技股份有限公司,无锡 214413)

摘 要 采用超声波对竹子进行预处理,通过单因素试验获得合适的处理时间和浴比。实验结果表明:处理时间 30min、浴比 1:10 为超声波仪器处理竹粉的最优参数值,在此条件下,超声波处理后得到的总糖产量最高。对超声波处理后的竹子进行红外光谱测试(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)和竹子保水值测定可得:超声波不会改变竹子的内部分子结构,但是其辐射会在竹子内部造成“爆破”效应,超声波处理后竹子的纤维素、木质素和半纤维素均有一部分被除去,竹子吸水率提高了 22%,木质纤维素构造发生变化,并且竹子致密的结构被打开,有利于提高竹子的脱胶效率。

关键词 竹子,超声波预处理,总糖

Research on ultrasonic processing of bamboo

Wang Cheng¹ Duan Junlu¹ Liu Wen¹ Fu Jiajia¹ Du Xiaoying¹ Wang Hongbo¹
Chen Taiqiu² Jiang Chunyan²

(1.Jiangsu Engineering Technology Research Center for Functional Textiles,Jiangnan University,
Wuxi 214122;2.Swoto Protection and Technology Co.,Ltd.,Wuxi 214413)

Abstract The effect of ultrasonic pretreatment on the bamboo was mainly focused.The effect of ultrasonic treatment time and bath ratio was evaluated through the single-factor experiment.According to the experiment and based on the treatment time and bath ratio,it can be concluded that the preferred treating parameters for bamboo powders were:the processing time of 30min and bath ratio of 1:10.Under this condition,the highest total sugar yield can be obtained.FT-IR,SEM and water retention tests revealed that the treatment led to a “blasting” effect inside the bamboo,by which the resisting lignocellulosic structure degradation had been changed.However,the internal molecular structure of bamboo was maintained.After the treatment,hemicellulose,cellulose and lignin were partly removed,the bibulous rate of bamboo increased by 22%,and the construction of lignocellulose was changed and the bamboo structure was opened,which helped to improve the efficiency for bamboo degumming.

Key words bamboo,ultrasonic pretreatment,total sugar

竹纤维是一种柔软细腻、舒适美观、绿色环保的天然纤维素纤维,其从自然界中生长的竹子中提取制得,为棉、麻、丝、毛之后的第五大天然纤维,因具有良好的抑菌抗菌、吸湿透气、柔滑细软、抗紫外线、天然环保和细致舒适等众多优良的性能,被人们称之为一种“会呼吸的生态纤维”。我国作为世界竹类

植物的起源地以及中心分布带之一,无论是竹子的类别、竹类储蓄量还是竹林占地面积都位居世界前列,和世界上其他国家相比,具有得天独厚的天然优势。

近年来,超声波在植物提取工艺中的应用引起了广泛的关注。丁利君等^[1]对金银花中的黄酮类物

基金项目:“政府间国际科技创新合作”重点专项(2016YFE0115700);国家自然科学基金(31470509,31201134);江苏省基础研究计划(自然科学基金)青年基金项目(BK2012112);江苏省产学研前瞻性研究项目(BY2013015-24,BY2016022-23);现代丝绸国家工程实验室技术创新基金项目资助(苏州大学丝绸工程省级重点实验室开放课题)(KJS1312);江苏高校品牌建设工程资助项目(PPZY2015B147);中央高校基本科研业务费专项资金资助(JUSRP51622A);江南大学自主重点项目(JUSRP51622A);江南大学校级大学生创新训练计划项目(2016194Y);江苏省功能纺织品工程技术研究中心项目(BM2014399)

作者简介:王承(1994-),女,硕士,主要研究方向为超声波处理竹子。

联系人:傅佳佳(1983-),女,博士,副教授,硕士生导师,主要研究方向为纤维及其制品的功能改性研究。

质的提取工艺进行研究发现:超声波法为最佳提取方法,超声波萃取后可以获得最高提取率。顾红梅等^[2]将超声波提取工艺和冻结融解法结合,对紫薯中的花青素实施提取,研究发现超声波处理有较好的效果。郝景雯等^[3]将超声波(45kHz)应用于预处理工艺,发现超声波预处理能够在一定程度上提高竹荪中有效物质的提取效果。郭逗逗等^[4]利用超声波对竹粉进行辅助预处理,发现超声波预处理可以提高竹粉纤维素的可及度以及增强化学反应的活性。魏燕华等^[5]在提取化橘红中柚皮苷的过程中发现,采用超声波提取法更胜一筹,而且操作更加简便、耗时更少。傅丽娜等^[6-7]将超声波处理应用于竹纤维制备的预处理,可减少竹粉中纤维素与半纤维素的结晶度以及聚合度,致密的结构被打开,进而可以提高竹粉的糖化效率。

本研究通过对竹子的超声波处理,紧紧围绕超声波技术对竹纤维预处理的效果,在超声波最优参数的基础上进行单因素试验,获得合适的超声波处理时间以及浴比,能够除去竹子中部分多糖类物质,打开竹子致密的结构,从而减轻后续处理过程中竹子脱胶的负担,提高竹纤维的脱胶效率,重点探索超声波预处理方法对竹纤维脱胶的效果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

5年生毛竹经研磨成粉末(过100目),采于安徽省黄山地区;葡萄糖、木糖、苯酚、碳酸氢钠、铝片、浓硫酸(95.5%),均为分析纯,百灵威集团化学试剂有限公司。

超声波处理仪(XO-SM50型),南京先欧仪器有限公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-9600型),北京瑞利分析仪器有限公司;烘箱(Y802型)、离心机(Anke-TGL-20B型, 25mL),南通宏大实验仪器有限公司;电子分析天平(EL204型),梅特勒-托利多仪器上海公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, NICOLETIS10型),赛默飞世尔科技有限公司;单道可调移液器(Research plus型),艾本德(上海)国际贸易有限公司。

1.2 超声波处理竹粉

采用超声波处理仪(XO-SM50型,南京先欧仪器有限公司)对竹粉进行超声波处理,超声波功率为200W,探头深度为15mm,超声处理时间为2s,间隔时间为4s。

1.2.1 超声波处理时间的选择

准确称取0.4g竹粉,采用超声波处理仪(XO-SM50型,南京先欧仪器有限公司)对竹粉进行超声波处理,设定浴比为1:20,处理时间依次设置为10、15、20、25和30min,处理后分别取各反应后所得竹粉于培养皿中,竹粉上清液采用离心机(Anke-TGL-20B型,南通宏大实验仪器有限公司)进行离心处理,过滤后盛于离心管中,并且做好标记。吸取各上清液1mL,按照苯酚-浓硫酸法的操作步骤,采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-9600型,北京瑞利分析仪器有限公司)对样品在490nm的波长处进行吸光度测定。

1.2.2 超声波处理浴比的选择

准确称取0.4g竹粉,采用超声波处理仪(XO-SM50型,南京先欧仪器有限公司)对竹粉进行超声波处理,按照1:10、1:15、1:25的浴比,依次分别加入4、6和10mL去离子水,处理时间设为30min。再分别取反应后所得竹粉于培养皿中,竹粉上清液采用离心机(Anke-TGL-20B型,南通宏大实验仪器有限公司)进行离心处理,过滤后盛放于离心管中,并且做好标记。吸取各上清液1mL按照苯酚-浓硫酸法的操作步骤,采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-9600型,北京瑞利分析仪器有限公司)对样品在490nm的波长处进行吸光度测定。

1.3 FT-IR、SEM测试

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, NICOLETIS10型,赛默飞世尔科技有限公司)对样品进行测试,KBr处理。采用扫描电子显微镜(SEM, SSX-550型,日本岛津公司)观测样品的形貌。

1.4 保水值测试

分别称取0.2500g超声波处理后竹粉以及未经处理的原竹粉,同时加入2.5mL水,摇匀浸泡,静置24h后,采用离心机(Anke-TGL-20B型,南通宏大实验仪器有限公司)进行离心去除上层清液,取出竹粉分别称量0.3000g,此湿重记为 W_1 ,采用烘箱(Y802型,南通宏大实验仪器有限公司)50℃烘至绝干,取出竹粉进行称重,干重记为 W_2 。保水值(WRV)计算见式(1)。

$$WRV = (W_1 - W_2) / W_2 \quad (1)$$

式中, W_1 为竹粉湿重,g; W_2 为竹粉干重,g。

2 结果与讨论

2.1 时间对超声波处理效果的影响

在浴比为1:20的条件下,10、15、20、25和

30min 5 组不同的超声波处理时间所得到的反应溶液中的光密度(OD)值见图 1。从图可以看出,随着超声波处理时间的增加 OD 值呈上升趋势,30min 条件下,OD 值最大,在超声波处理 30min 条件下生成的糖含量最高为 8.35mg/mL,最利于对竹材的降解,综合考虑能源节约以及超声波处理效果这两个因素,超声波仪器处理竹材的时间以 30min 为宜。

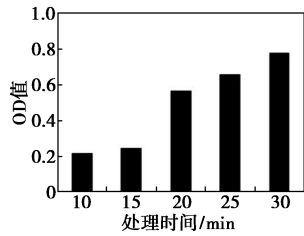


图 1 OD 值随超声波处理时间变化图

2.2 浴比对超声波处理效果的影响

在 30min 的超声波处理条件下,1:10、1:15、1:25 3 组不同的浴比所得到的反应溶液中的 OD 值见图 2。从图可以看出,浴比为 1:10 的条件下,OD 值最大,说明在此条件下生成的总糖含量最高为 8.35mg/mL,最利于对竹材的降解。超声波处理竹材时浴比以 1:10 为宜。

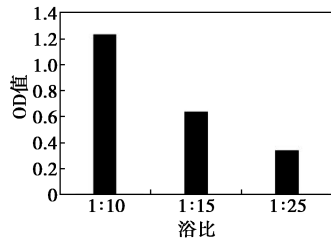


图 2 OD 值随浴比变化图

综上所述,采用超声波处理竹粉,在超声波处理时间为 30min,浴比为 1:10 的条件下,竹粉生成总糖的含量最高。

2.3 FT-IR 分析

在处理时间为 30min 条件下,超声波处理前、后两种竹粉的 FT-IR 谱图见图 3。从图可以看出,

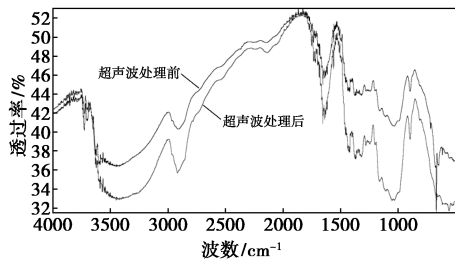


图 3 超声波处理前、后竹粉的 FT-IR 谱图

超声波处理前、后两组竹粉的谱线基本没有差别,前后趋势基本一致,这说明超声波作用于竹粉并不会改变竹粉的化学键和官能团,即超声波处理之后竹粉的内部分子结构不会改变,超声波处理为一种温和的处理方式。

在处理时间为 30min 条件下,超声波处理后竹粉上清液干燥固体的 FT-IR 谱图见图 4。从图可以看出,2917cm⁻¹ 处的吸收峰和非纤维素多糖有关联,1637cm⁻¹ 处的吸收峰为 O—H 的弯曲振动,这是由吸附于纤维素中的水分子造成的,1632cm⁻¹ 处的吸收峰与木质素有关,1425cm⁻¹ 处的吸收峰与纤维素和木质素有关,1163cm⁻¹ 的吸收峰与纤维素和半纤维素有关^[7]。

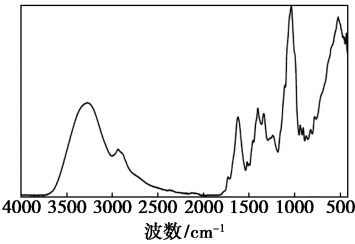


图 4 超声波处理后竹粉上清液干燥固体的 FT-IR 谱图

综上所述,超声波处理能去除竹粉中一部分的纤维素、木质素以及半纤维素,从而有利于提高后续加工过程中竹纤维的脱胶率。

2.4 SEM 分析

超声波处理前、后竹粉的 SEM 图见图 5。从图 5(a)可以看出,在未进行超声波预处理之前,竹粉的表面结构较为致密,内部孔隙和空洞较少,竹子脱胶处理难度相对较大。从图 5(b)可以看出,竹粉通过超声波预处理之后,表面形成了许许多多各种各样的沟壑,竹子内部孔隙和空洞较多,推测这应该与超声波处理过程中产生的空化效应有关,即在超声波的作用下,竹粉的表层结构遭到严重破坏,竹子致密的结构被打开,这有利于减轻后续过程中竹子脱胶的负担。超声波预处理可打开竹子表层致密的结构,提高了竹纤维脱胶效率。

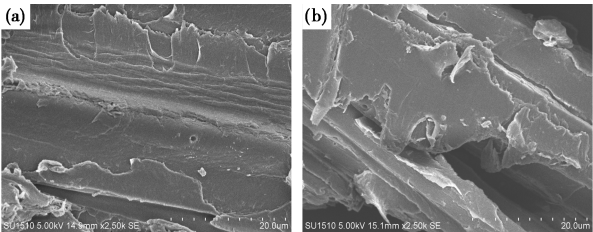


图 5 超声波处理前(a)、后(b)竹粉的 SEM 图

2.5 竹子保水特性分析

超声波处理前后的竹粉经过保水值测试,保水值计算见式(2)、式(3)。

$$WRV_{\text{超声波}} = (W_1 - W_2) / W_2 = (0.3000 - 0.1257) / 0.1257 = 1.3866 \quad (2)$$

$$WRV_{\text{未处理}} = (W_1 - W_2) / W_2 = (0.3000 - 0.1405) / 0.1405 = 1.1352 \quad (3)$$

式中, $WRV_{\text{超声波}}$ 为超声波处理后竹粉的保水值; $WRV_{\text{未处理}}$ 为未经处理原竹粉的保水值。

根据保水值测试可得,与未经处理的原竹粉的保水值 1.1352 相比较,超声波处理后竹粉的保水值更高,达到 1.3866,即竹粉经过超声波处理后纤维吸水率提高了 22%,超声波处理可以在一定程度上改善竹纤维的内部结构,从而提高竹纤维的吸水性能。

3 结论

超声波处理时间为 30min、浴比为 1:10 为超声波仪器处理竹粉的最优参数值,在此条件下,超声波仪器处理之后得到的总糖产量最高达到 8.35mg/mL。超声波处理能有效去除竹粉中一部分的纤维素、木质素以及半纤维素,有利于在后续加工中提高竹纤维的脱胶率,而且不会改变竹粉内部的分子结构,但是其辐射可以在竹粉内部产生“爆破”效应,使木质纤维素结构发生变化,并且竹子致密的结构被打开,

竹纤维的脱胶效率得到提高;同时,竹子内部孔隙和空洞明显增多,竹纤维吸水率相应增高,比未超声波处理竹粉的吸水率提高了 22%,吸水能力得到进一步增强。

开发竹材纤维脱胶新技术、加速绿色环保、舒适安全和保健天然的竹纤维发展进程对节约资源、保护环境和促进可持续发展都有重要的现实意义。

参考文献

- [1] 丁利君,吴振辉,蔡创海,等.金银花中黄酮类物质最佳提取工艺的研究[J].食品科学,2002,23(2):62-66.
- [2] 顾红梅,张新申,蒋小萍,等.紫薯中花青素的超声波提取工艺[J].化学研究与应用,2004,16(3):404-405,408.
- [3] 郝景雯,张刚,韩慧,等.长裙竹荪乙醇提取工艺及抑菌作用研究[J].食品工业科技,2008,29(10):123-124,127.
- [4] 郭逗逗,庞浩,刘海露,等.超声波辅助改性竹粉吸附剂的制备及对铅离子的吸附研究[J].林产化学与工业,2013,33(6):1-6.
- [5] 魏燕华,成差群,谭秀芬,等.超声波提取法与索氏提取法提取化橘红中柚皮苷的比较[J].中国药业,2009,18(16):47-48.
- [6] 傅丽娜,谭美英,史汝琨,等.竹纤维制备的预处理方式比较及纤维素酶筛选[J].化工新型材料,2013,41(9):135-137.
- [7] 傅丽娜,基于纤维素酶、木聚糖酶的竹处理研究初探[D].无锡:江南大学,2013.

收稿日期:2017-01-04

修稿日期:2018-01-29

(上接第 246 页)

- [3] Khattri S D, Singh M K. Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 167(1/3): 1089-1094.
- [4] 王雯,谢丽,王帅,等.钢渣对阴离子染料刚果红的吸附特性和机理[J].同济大学学报(自然科学版),2010,38(8):1182-1187,1214.
- [5] 杨宇彪.酒糟原料和酒糟制备活性炭分别对亚甲基蓝的吸附[D].成都:四川大学,2015.
- [6] 许杰.羟基铁覆膜膨润土对砷的吸附性能研究[J].环境工程,2015,33(S1):985-988,996.
- [7] Lai Y, Jiang W, Yang Z, et al. Equilibrium and kinetics studies of adsorption phosphate on raw and novel lithium silica fume based adsorbent[J]. Desalination & Water Treatment, 2016, 34(6): 1-12.
- [8] Noh J S, Schwarz J A. Effect of HNO_3 treatment on the surface acidity of activated carbons[J]. Carbon, 1990, 28(5): 675-682.
- [9] 方巧,林建伟,詹艳慧,等.羟基磷灰石-四氧化三铁-沸石复合材料制备及去除水中刚果红研究[J].环境科学,2014,35(8):

2992-3001.

- [10] Zhang Z, Moghaddam L, O'Hara I M, et al. Congo Red adsorption by ball-milled sugarcane bagasse[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 178(1): 122-128.
- [11] 韦科陆,唐艳葵,童张法,等.微波辅助制备柱撑膨润土对刚果红的吸附性能[J].过程工程学报,2010,10(3):503-507.
- [12] Al-Degs Y S, El-Barghouthi M I, El-Sheikh A H, et al. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon[J]. Dyes & Pigments, 2008, 77(1): 16-23.
- [13] Namasivayam C, Kavitha D. Removal of congo red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste[J]. Dyes & Pigments, 2002, 54(1): 47-58.
- [14] Dada A O. Langmuir, freundlich, temkin and dubinin-radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{2+} onto phosphoric acid modified rice husk[J]. IOSR Journal of Applied Chemistry, 2012, 3(1): 38-45.

收稿日期:2016-12-19

修稿日期:2018-01-08