

第三届中国能源 科学家论坛

论文集

下卷

中国能源学会 编



COLLECTED PAPERS OF FORUM ON
THE THRID CHINA ENERGY SCIENTIST

中国环境科学出版社

TK01-532
Z600
3



郑州大学 *04010820257T*

Volume II

下 卷



TK01-532
Z600
3

Biotechnology

生 物 技 术

The Research on Pb^{2+} 、 Cd^{2+} adsorption mechanism of *Saccharomyces cerevisia*

Hao Huang¹, Zhonghua Yang, Guanghui Wang, Jun Chen, Xiaorong Qin

Biological engineering institute, chemical engineering and technology College,

Wu Han University of Science and Technology, Wu Han, China

hhzy310@yahoo.com.cn

Abstract: Group of cell surface and micro morphology were studied to reveal mechanism of Pb^{2+} 、 Cd^{2+} accumulation in wastewater by yeast. The adsorption rate decreased obviously after formaldehyde - formic acid and esterification treatment for *saccharomyces cerevisiae* to indicate that $-\text{NH}_3$ and $-\text{COOH}$ act as a coordination group in surface complexation of metal ions and the cell wall, forming coordination compounds with metal ions, the result of Infrared and Raman Spectroscopy strongly indicate that the functional groups in the cell wall as hydroxyl and carboxyl could adsorb heavy metal ions by esterification; Electron Microscope result showed that after adsorption of Pb^{2+} 、 Cd^{2+} , the suspended yeast cell deformation partly, and the surface of cell adhesion、aggregation, having sediments containing Pb、Cd distribution in the surface of cell unevenly; X-ray photoelectron spectroscopy analysis showed that after adsorption of Pb^{2+} 、 Cd^{2+} , the emission of K^+ 、 Na^+ was increased, especially K^+ . The results of experimental identified that the adsorption process was a combination of active and passive adsorption. The adsorption mechanism included ion exchange and surface complexation.

Keywords: heavy metal; *saccharomyces cerevisiae*; adsorption mechanism; infrared spectroscopy; group

酿酒酵母吸附 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的相互作用机理研究

黄 皓¹, 杨忠华, 王光辉, 陈 俊, 秦晓蓉

1. 武汉科技大学化工学院生物工程系, 武汉, 中国, 430081

hhzy310@yahoo.com.cn

摘 要: 从细胞表面的基团及微观形貌方面研究了 1 株酿酒酵母菌富集废水中铅与镉的机理。甲酸-甲醛与酯化处理酵母细胞后, 吸附率均下降, 表明 $-\text{NH}_3$ 和 $-\text{COOH}$ 在细胞壁和金属离子的表面络合中可能充当配位基团, 红外与拉曼光谱分析进一步确定细胞表面的羟基、羧基通过酯化反应吸附铅与镉; 电镜观察发现, 吸附 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 后, 悬浮酵母细胞大部分变形, 且表面黏连、聚合, 并有含 Pb、Cd 沉淀物不均匀分布于细胞的表面; X 射线光电子能谱显示, 细胞在吸附 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 后, K^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 释放量均增加, 尤以 K^+ 明显。研究结果表明, 细胞壁是酿酒酵母吸附 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的主要部位, 而细胞壁上与吸附有关的物质主要是多糖和蛋白质, 包括氨基、羟基、羧基等主要基团, 整个过程涉及的主要吸附机理包括离子交换、

表面络合等方式。

关键词：重金属；酿酒酵母；吸附机理；红外光谱；基团

1 引言

随着电镀、制革、防腐、染料、冶金、采矿等行业的迅速发展，产生的重金属污染越来越引起人们的关注，而其中对人类和环境造成危害的主要重金属元素就包括铅(Pb^{2+})、镉(Cd^{2+})等^[1]。

目前国内多采用化学法处理重金属离子，但其具有费用较昂贵、易产生二次污染等缺陷，尤其对于处理低浓度(1~100mg/L)的重金属废水，生物吸附法更有优势。重金属的生物吸附处理技术起步较晚，目前的研究热点集中于重金属的活体生物吸附过程及机理研究。对吸附机理的研究包括重金属在废水、微生物表面、细胞质膜、细胞内生物分子与生物物质中的存在形态、作用、运输与转化过程，控制吸附作用的微生物遗传信息等。

由于酿酒酵母菌易大量生产，而且作为一种鉴别生物吸附作用的理想有机体模型，在研究分子水平上重金属与细胞的相互作用中尤为突出，因此，本研究选取酿酒酵母，对其吸附污水中的重金属离子 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的机理进行探讨。通过对菌体细胞进行不同处理前后吸附率的变化推测基团与吸附的联系；电镜观察对比吸附前后酿酒酵母细胞形态的变化；吸附前后的菌体细胞进行红外、拉曼及 X 射线光电子能谱分析，通过基团在吸附前后的变化确定与吸附有关的作用方式，测定吸附前后溶液中离子浓度的变化，从而确定吸附过程中是否存在离子交换过程。

2 材料和方法

2.1 材料

菌种：酿酒酵母(*Saccharomyces cerevisia*)，由武汉大学中国典型培养物保藏中心提供。

培养基：斜面培养基(g/L)：葡萄糖：20；蛋白胨：10；酵母膏：10；琼脂：20。液体培养基(g/L)：葡萄糖：20；蛋白胨：10；酵母膏：10。主要试剂：氯化镉、硝酸铅、碘化钾、双硫脲、

氯化铵(分析纯)，国药集团化学试剂有限公司；抗坏血酸(分析纯)，Biosharp；孔雀绿(分析纯)，天津市博迪化工有限公司。

主要仪器：数显恒温水浴锅 HH-4，国华电器有限公司；37℃生化培养箱 SPX-250B-Z，上海博迅实业有限公司医疗设备厂；恒温摇床 HQ-45B，中国科学院武汉科学仪器厂；台式冷冻离心机 3K30，SIGMA；扫描电子显微镜 SSX-550，日本岛津公司；Nexus 傅立叶红外光谱仪，美国尼高力公司；InVia 型显微共焦激光拉曼光谱仪，英国雷尼绍公共有限公司；ESCALAB MK2 型多功能电子能谱仪，英国 VG 公司。

2.2 方法

2.2.1 酿酒酵母的活化和保藏

无菌操作台上用接种环蘸取少量菌体，然后用涂布器将菌体平铺在盛有固体培养基的培养皿中，使菌种大量繁殖。菌种培养到达对数期，将培养皿从恒温培养箱中取出，在无菌操作台挑取菌落斜面保藏。选取活化的菌种接入灭菌的液体培养基中，将接种的锥形瓶放入恒温摇床中于 37℃，150 rpm/min 下培养，培养的菌种两天后可用于吸附金属离子。

2.2.2 细胞表面处理

(1) 甲醛-甲酸处理：离心收集的菌体 0.1g 加入含 20mL 无水甲醛和 40mL 甲酸的锥形瓶中，磁力搅拌 2h 后，用水洗涤 2 次，收集的菌体加入到含 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 浓度为 100mg/L 的锥形瓶中，摇床中吸附 10min。吸附反应后的溶液离心，取上清液分别与配合物和显色剂显色反应，在设定的波长下测吸光值。

(2) 碱处理：离心收集的 0.1g 菌体放入含 100ml 0.1mol/L NaOH 的锥形瓶中 0.5h，洗涤二次，离心收集的菌体加入到含 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 浓度为 100mg/L 的锥形瓶中，摇床中吸附 10min。测定吸光值操作同上。

(3) 酯化处理：离心收集的菌体 0.1g 放入含 20ml 无水甲醇和 1mL 浓盐酸中 2h,洗涤二次，离心收集的菌体加入含 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 浓度为 100mg/L 的锥形瓶中，摇床中吸附 10min。测定吸光值操作同上。

(4) 破壁处理：离心收集的菌体放入 5mol/L EDTA 溶液中，反应 2h 后将溶液稀释至 EDTA 完全溶解，离心收集的菌体加入含 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 浓度为 100mg/L 的锥形瓶中，摇床吸附 10min。测定吸光值操作同上。

(5) 吸附率计算：

吸附率(%)=(金属离子的原始浓度-处理后的浓度)/金属离子的原始浓度 $\times$ 100%。

2.2.3 扫描电镜(SEM)试样的制备与分析

培养的悬浮酵母菌离心分离、清洗、固定、脱水，滴在洁净抛光的铝片上，然后干燥、喷金。在日本岛津 SSX-550 型扫描电子显微镜上观察吸附前后酵母细胞的显微图像。工作条件：分辨率：6 nm (加速电压 30 kV，工作距离 8 mm 条件下)；放大倍数：10~200 000 $\times$ ；最大加速电压：30 kV。

2.2.4 酿酒酵母吸附 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 前后的红外光谱分析

取干燥后的菌体辗细，采用 Nexus 傅立叶红外光谱仪进行红外光谱测定，选用欧米采样器直接测定。波数范围：4 000/cm 至 400/cm；分辨率：0.09/cm；扫描次数：32/64。

2.2.5 酿酒酵母吸附 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的激光拉曼光谱分析

干燥后的分别吸附了 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的酵母菌辗细，采用 InVia 型显微共焦激光拉曼光谱仪进行测定。分析条件：激光：He-Ne, Renishaw 632.8nm；曝光时间：10s；光栅密度：1 800L/mm(vis)；波数范围：200~3 800/cm。

2.2.6 酿酒酵母吸附 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的 X 射线光电子能谱

酵母吸附离子后培养，离心取上清液，干燥辗细，采用 ESCALAB MK2 型多功能电子能谱仪

进行测定。以 $\text{AlK}\alpha$ (1486.6 eV)为激发源，通过计算机进行数据采集、录谱，并对图谱进行处理。

3 结果与分析

3.1 细胞表面组分作用

吸附条件完全相同的情况下测得铅离子的吸附率 18%，镉离子的吸附率 22%。经甲酸-甲

Table 1 ion adsorption rate of yeast with different treatment

表 1 酵母细胞表面不同处理后的离子吸附率

处理方式	离子种类	酵母投放量 /g	吸光值	吸附率 /%
甲醛-甲酸处理	Cd^{2+}	0.106 2	0.116	21.5
	Pb^{2+}	0.108 1	0.071	14.1
碱处理	Cd^{2+}	0.112 0	0.117	20.8
	Pb^{2+}	0.131 0	0.063	21.5
酯化处理	Cd^{2+}	0.114 7	0.130	10.6
	Pb^{2+}	0.103 8	0.081	4.8
破壁处理	Cd^{2+}	0.116 9	0.125	14.5
	Pb^{2+}	0.108 9	0.083	3.1

醛处理，铅离子吸附率从 18%降至 14%，镉离子吸附率从 22%降至 21.5%，均略有下降；经碱处理，铅离子吸附率从 18%升至 21.5%，镉离子吸附率保持在 21%左右；经酯化与破壁处理，铅离子吸附率分别从 18%下降至 4.8%、3.1%，镉离子吸附率分别从 22%下降至 10.6%、14.5%，下降幅度明显。

(1) 甲酸-甲醛处理能够修饰- NH_3 ，能够使环境中的- NH_3 明显减少，酯化处理能够减少细胞表面的- COOH ，这两种处理都使吸附率下降，说明- NH_3 和- COOH 可能在吸附中起重要作用，这两种基团在细胞壁和金属离子的表面络合中充当配位基团，与金属离子生成配位化合物，将金属离子整合在细胞壁上。

(2) 碱化处理将细胞表面的 H^+ 离子结合出来，使细胞表面暴露出更多的带负电荷的基团，增加了与金属离子结合的吸附位点。另外碱处理能够改变细胞壁表面的如羧基、氨基等与吸附密切相关的官能团，改变菌体的吸附能力。

(3) 破壁处理使吸附率下降，表明细胞壁在吸附中起重要的作用，是被动吸附的主要载体。细胞壁上的一些官能团和多糖类物质都能和金属离子反应，官能团如羟基和羧基，多糖类物质如甘露聚唐、葡聚糖和几丁质都与吸附相关。

3.2 酿酒酵母细胞的扫描电镜分析

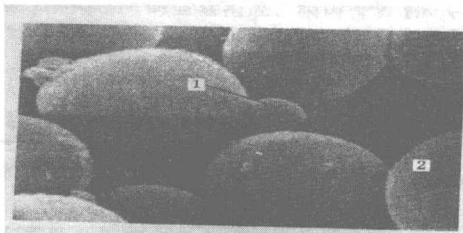


Figure 1 SEM photograph of yeast before biosorption
图 1 悬浮酵母细胞的微观形貌

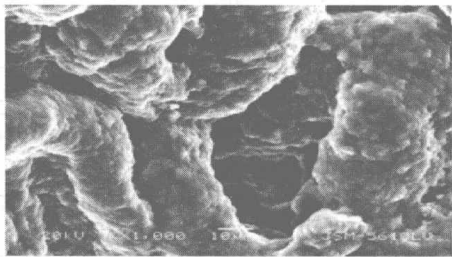


Figure 2 SEM photograph of yeast after Pb²⁺ biosorption
图 2 吸附 Pb²⁺后悬浮酵母细胞的微观形貌

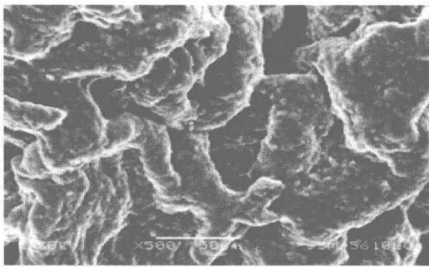


Figure 3 SEM photograph of yeast after Cd²⁺ biosorption

图 3 吸附 Cd²⁺后悬浮酵母菌的微观形貌

由图可以看出，悬浮酵母细胞为卵圆形，菌体细胞表面光滑，多数个体独立，尺寸多在 0.5~1.0μm。吸附 Pb²⁺、Cd²⁺后，悬浮酵母菌体部分变形，且表面黏连、聚合，菌团尺寸达到了 10~30μm。酵母细胞表面不仅吸附了 Pb²⁺、Cd²⁺，同时产生更高浓度的含 Pb、Cd 的沉淀物，使 Pb²⁺、Cd²⁺从溶液中去掉，这些含 Pb、Cd 沉淀物不均匀分布于细胞的表面，但是仍然不能完全确定 Pb²⁺、Cd²⁺与酵母细胞相互作用的准确性质以及导致形成沉淀的细胞组分。

3.3 红外光谱分析结果

通过对吸附前后酵母菌的 FT-IR 谱图的比较可以发现，红外光谱均显示在 1 000~1200/cm 处有吸收峰，这是所有已知糖类的特征峰，判断其为酵母的胞壁多糖组分。

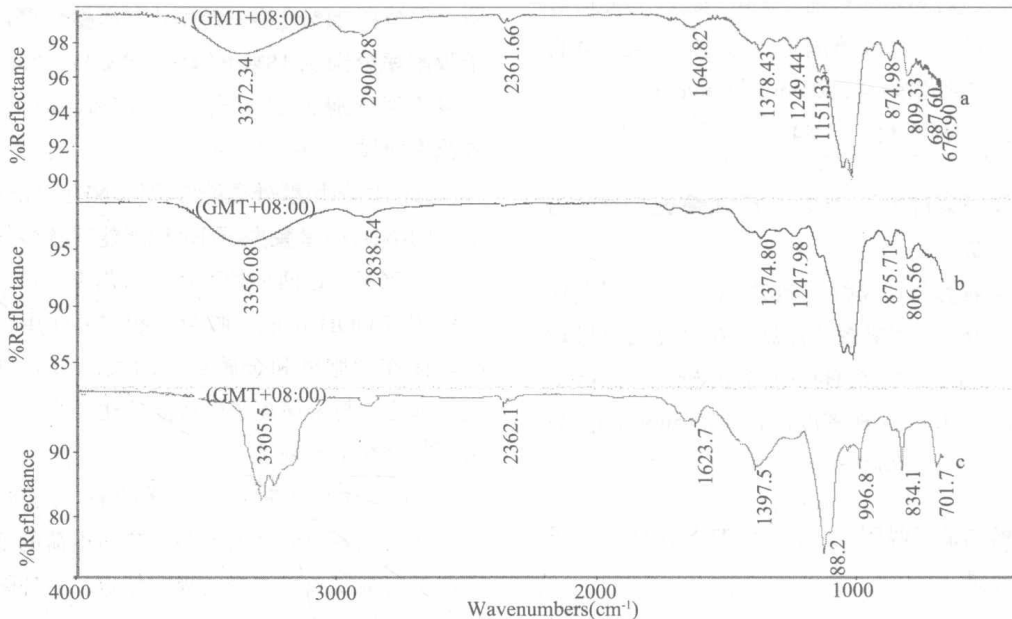


Figure 4 FTIR spectra of the yeast cell after Pb²⁺ uptake(a)、Cd²⁺ uptake(b) and before uptake(c)
图 4 吸附 Pb²⁺(a)、吸附 Cd²⁺(b)和未吸附酵母(c)红外光谱

C 的约 3 400/cm 的吸收峰是 O-H 的特征峰, 在吸附了 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 之后, a 和 b 的 3 400/cm 的吸收峰明显发生了移位, 且吸收减弱, 这证明羟基与金属离子发生了某种反应; c 中 1 400/cm 的吸收峰是糖醛酸中 -COOH 伸缩振动的特征峰, a 和 b 的 1 400/cm 的吸收峰发生了某些变化, 吸收相对减弱, 说明糖醛酸中 -COOH 发生了变化, 与 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 发生反应; 2 900/cm 是 C-H 的特征峰, 没有发现明显的变化。同时, 由于酵母菌的胞壁多糖是甘露聚糖、葡聚糖和几丁质等多糖的混合物, 所以出现了很多杂峰。

根据以上分析, 酿酒酵母对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附主要依靠胞壁多糖上的羟基和羧基官能团与金属离子反应。有人报道多胺型螯合树脂吸附 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Co^{2+} 四种重金属离子后, 经红外光谱分析, 证实是依靠氮原子与金属离子发生配位反应。

3.4 拉曼光谱分析结果

拉曼光谱可以分为四大部分:

(1) 2 948/cm, 2 894/cm, 1 453/cm, 1 451/cm, 1 371/cm, 1 364/cm 显示了 C-H 的振动。

(2) 1 110/cm, 1 060/cm, 880/cm, 869/cm, 416/cm, 410/cm 是 R-O-R 特征吸收峰, 推断应为酵母菌胞壁的多糖骨架。580 cm^{-1} 为 R-O-CH₂-O-R 特征吸收峰。

(3) 1 253/cm, 1 251/cm 为 OH 的振动。

激光拉曼光谱分析如图所示, 在 580/cm 处出现一新峰, 表明有部分醚键以 R-O-CH₂-O-R 形式存在。吸附 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 后的酵母菌在 1 364/cm, 1 252/cm, 580/cm 处的特征吸收峰有所加强, 充分表明细胞表面的羟基、羧基官能团可能通过酯化反应吸附重金属离子。

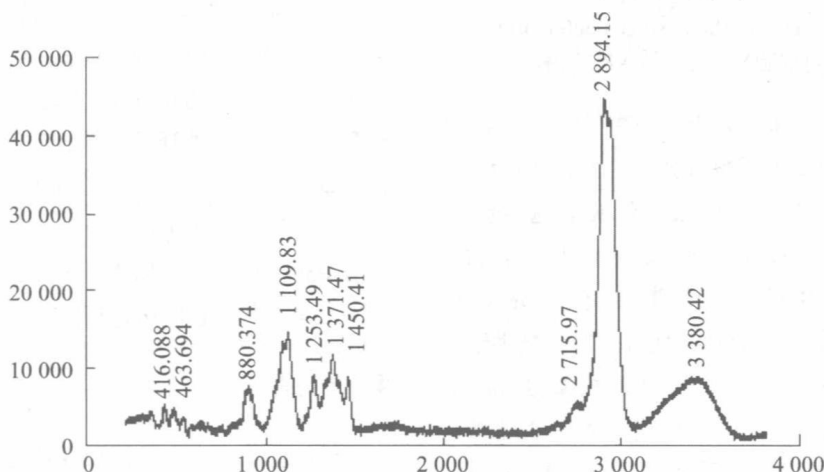


Figure 5 Laman spectra of the yeast cell after Pb^{2+} uptake

图 5 吸附 Pb^{2+} 酵母的拉曼光谱

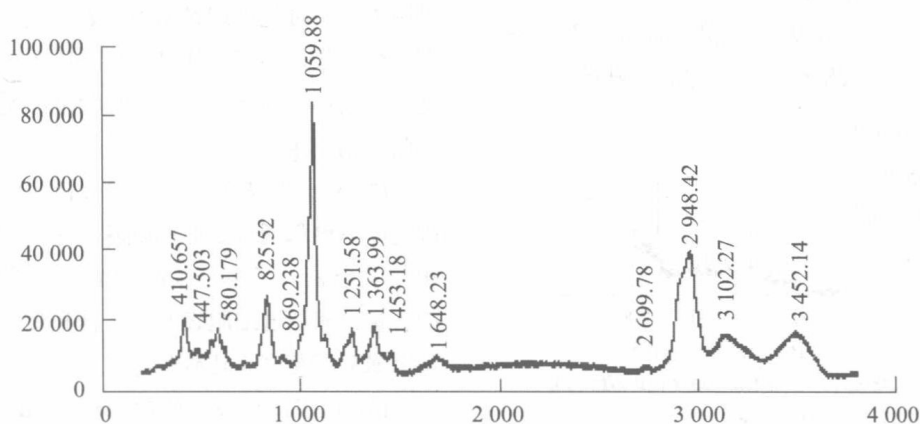


Figure 6 Laman spectra of the yeast cell after Cd^{2+} uptake

图 6 吸附 Cd^{2+} 酵母的拉曼光谱

3.5 X 射线光电子能谱分析结果

K、Na、Ca、Mg 是细胞内的大量元素。K 以离子状态存在，是许多酶的活化剂，参与物质运输和能量代谢，且电荷密度低，具有扩散通过细胞膜的能力。Na 是细胞内交换很快的阳离子，主要调节渗透压，保持细胞内合适的水活度及酸碱平衡。Mg 在整个细胞的新陈代谢过程中起着各种重要的催化作用。Ca 是形成细胞壁的必要结构成分，可作为细胞外酶的辅因子。

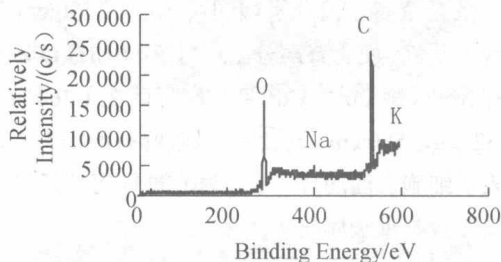


Figure7 XPS spectra of the yeast cell before uptake
图 7 酵母细胞离心上清液 XPS 谱图

由图 7 可知，未吸附重金属离子的酵母菌培养液离心后，上清液中酵母分泌的 Na^+ 含量大于 K^+ ，证实细胞外环境为高 Na^+ 、低 K^+ ，这显然是主动运输的结果，执行这种主动运输功能的复合物为 Na^+ 、 K^+ -ATP 酶离子泵，促使离子逆浓度梯度定向运送，需要 ATP 和其他方式的能量供给。 Na^+ 、 K^+ -ATP 酶有 2 种构象，1 种构象与 Na^+ 亲和力和大，酶与 ATP 结合后，促进对 ATP 的水解，并使酶分子本身磷酸化，转变为第 2 种构象，在这一构象转变的过程中将 Na^+ 从膜内侧运到膜的外侧，释放 Na^+ 到细胞膜外。以第 2 种构象存在的酶对 K^+ 亲和力大，从膜外侧结合 K^+ ， K^+ 与酶结合后，促进酶去磷酸基，脱去磷酸基的

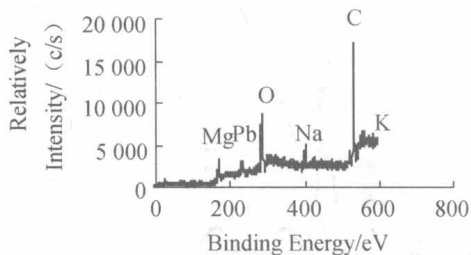


Figure8 XPS spectra of the yeast cell after Pb^{2+} uptake
图 8 吸附 Pb^{2+} 酵母细胞离心上清液 XPS 谱图

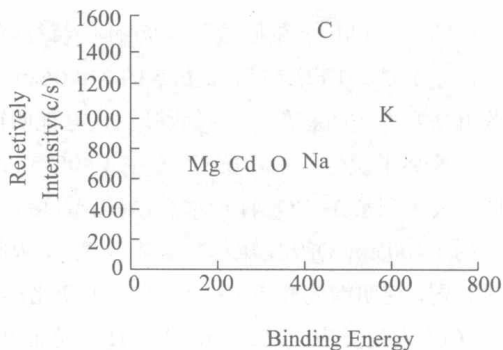


Figure 9 XPS spectra of the yeast cell after Cd^{2+} uptake
图 9 吸附 Cd^{2+} 酵母细胞离心上清液 XPS 谱图

酶又转变为第 1 种构象，在构象转变过程中细胞内 Na^+ 不断运出，胞外的 K^+ 不断运入。

由图 8、9 可知，细胞在吸附 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 后， K^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 释放量均有所增加，其中尤以 K^+ 最为明显。这表明细胞在富集 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的同时，伴随着细胞中常见离子 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 的大量释放。

综合本研究结果，酵母在运输 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 时，需先把体内作为能量贮备源的糖类和蛋白质等生物大分子分解为小分子。此过程与体外 H^+ 的运输和体内阳离子的释放相耦合，产生能量并向体外运输小分子蛋白或其他小分子生物物质，作为 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的还原物和结合物，降低其毒性，使结合 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的生物物质附着于细胞表面，并进一步把 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 运进体内。

4 总结

(1) 通过对细胞进行预处理可以看出氨基和羧基两种基团与吸附密切相关，在生物吸附中起不可或缺的作用，而表面络合是其中一种重要的吸附方式；碱化处理说明细胞表面电荷变化能改变吸附结果，离子交换是重要的吸附机理；破壁处理吸附率明显下降，进一步验证细胞壁是发生吸附作用的主要部位。

(2) 红外光谱和拉曼光谱分析的结果进一步确定酿酒酵母通过表面的氨基、羧基、羟基等基团与重金属离子络合来减少溶液中重金属离子的含量，即通过细胞表面的多糖和蛋白质物质与重金属离子螯合来达到吸附效果。

(3) 电镜观察发现吸附 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 后的酿酒酵母细胞表面产生变形，并伴有重金属离子的沉

淀物附着现象。

(4) X 射线光电子能谱的结果反映了溶液中离子的变化,说明酿酒酵母在吸附了重金属离子之后向溶液中释放了许多带正电荷的离子,表明吸附机理中存在离子交换,而 K^+ 、 Na^+ 的大量释放显示吸附过程包含能量变化,可推断吸附机理中包括氧化还原和胞内吸附与沉淀,但还需要后续的研究进一步确证。

致 谢

在此,感谢生物工程系杨忠华、王光辉、陈俊等几位老师在实验过程中的协助与指导!感谢生物工程实验室侯亚利老师在实验仪器设备上给予的帮助!

References (参考文献)

- [1] Suh J, Kim D, Yun J, et al. Process of Pb^{2+} accumulation in *Saccharomyces cerevisiae*. [J]. *Biotechnology Letters*, 1998, 20(2): 153-156.
- [2] Suh J, Yun J, Kim D. Comparison of Pb^{2+} accumulation characteristics between live and dead cells of *Saccharomyces cerevisiae* and *Aureobasidium pullulans*. [J]. *Biotechnology Letters*, 1998, 20(3): 247-251.
- [3] Wang J L. Biosorption of copper (II) by chemically modified biomass of *Saccharomyces cerevisiae*. [J]. *Process Biochemistry*, 2002, 37(8): 847-850.
- [4] Guibal E, Roulph C, Cloirec P L. Uptake of uranyl ions by new sorbing polymers discussion of adsorption isotherms and pH effect [J]. *Environmental Science and Technology*, 1995, 29: 2496-2504.
- [5] Aksu Z. Investigation of biosorption of copper (II) by *C. vulgaris* and *Z. ramigera*. [J]. *Environment Technology*, 1992, 13: 579-586.
- [6] Wang Jianlong. Biosorption of copper (II) by chemically modified biomass of *Saccharomyces cerevisiae*. [J]. *Process Biochemistry*, 2002, 37(8): 847-850.
- [7] Brady JM, Tobin JM, Enzy. Binding of hard and soft metal ions to *Rhizopus arrhizus* biomass [J]. *Microbial Technology*, 1995, 17: 791-798.
- [8] Desai, C., Jain, K., and Madamwar, D. Evaluation of *In vitro* Cr (VI) reduction potential in cytosolic extracts of three indigenous *Bacillus* sp. isolated from Cr (VI) polluted industrial landfill, *Bioresource Technology*, 2008, 99, 6059-6069.
- [9] Liu, Y, Xu, W, Zeng, G, Li, X, and Gau, H. Cr (VI) reduction by *Bacillus* sp. isolated from chromium landfill, *Process Biochemistry*, 2006, 41: 1981-1986.
- [10] Yeo, I. W., Roh, Y., Lee, K., Jung, M. C., and Lim, M. Arsenic reduction and precipitation by *Shewanella* sp.: batch and column tests. *Geosciences Journal*, 2008, 12: 151-157.
- [11] Iqbal, M. and Edyvean, R. G. J. Biosorption of lead, copper and zinc ions on Loofa Sponge immobilized biomass of *Phanerochaete chrysosporium*. *Minerals Engineering*, 2007, 17: 217-223.

Studies on Production Technology of Mix-material flakeboard with Cornstalk and Beanstalk Subtitle as needed

WANG Qi¹, LI Song, HU Xiaoli

1. Jilin Agricultural University, Changchun, China, 130118

E-mail: wangqi-1963@163.com ;shangguansong@yahoo.com.cn

Abstract: We chose cornstalk and beanstalk for materials and the tannic resin for experimental glue to make flakeboards. The best mixed proportion of cornstalk and beanstalk is 60: 40 through the single factor experiment. The best technical conditions of mix-material flakeboard with cornstalk and beanstalk were obtained through the multi-factor orthogonal experiment. The quantity of tannin resin is 11%, the quantity of material is 0.9g/cm³, the hot-pressing temperature is 135℃ and the hot-pressing pressure is 2MPa. The board met the requirement of national standard. The research showed that the quantity of material and resin consumption were the most affecting factors.

Keywords: Cornstalk; beanstalk; flakeboard; processing character; orthogonal experiment

玉米秸混合豆秸板材加工特性试验研究*

王 琪¹, 李 松, 胡晓丽

1. 吉林农业大学, 长春, 中国, 130118

E-mail: wangqi-1963@163.com ;shangguansong@yahoo.com.cn

摘 要: 以玉米秸混合豆秸为加工原料、落叶松单宁树脂为胶黏剂制造秸秆板材, 通过单因素试验, 确定玉米秸与豆秸混合板材加工的最佳混合比例为 60: 40。再通过正交试验, 优化出了满足国家标准的玉米秸混合豆秸板的热压工艺参数, 得出最佳工艺条件: 施胶量为 11%; 投料量为 0.9g/cm³; 热压温度为 135℃; 热压压力为 2MPa。研究和试验表明: 投料量、施胶量是影响玉米秸混合豆秸板主要性能的较重要因素。

关键词: 玉米秸; 豆秸; 秸秆板; 最佳工艺条件; 正交试验

随着世界森林资源的逐年锐减, 以及人们环保意识的逐渐增强, 木材的采伐越来越受到限制。农作物秸秆在世界上被称为第二森林资源,

是充满活力的人造板工业替代原料。中国是农业大国, 秸秆资源十分丰富, 全国年产各类农作物秸秆近 7 亿 t, 占世界秸秆总量的 20%~30%。

吉林省省长基金资助项目 (项目编号: 06-N02)。

1.王琪, 女, 教授, 硕士生导师。研究方向: 农业废弃物处理与新能源开发利用。

玉米、大豆是我国的主要农作物,以吉林省为例,玉米种植面积达4 300万亩,按每亩秸秆产量0.7t计算,玉米秸秆总量约3 010万;大豆种植面积约1 000万亩,按每亩豆秸产量0.26t计算,豆秸总量约260万t。本试验利用玉米秸和豆秸在成分构成互补的一些特性,探求用二者制造秸秆板适当的原料配比,并优化得出在板压加工过程中影响其物理性能的主要工艺参数,可为玉米秸混合豆秸板材加工提供可靠参考依据^[1-8]。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

玉米秸、豆秸:来源于吉林农业大学试验基地,风干后经农用铡草机、锤片式粉碎机粉碎,再进行筛选;施用胶:落叶松单宁树脂胶,粉末状^[9]。

1.2 试验方法

压制秸秆板试件的工艺流程如下:



试件的性能测试参照刨花板国家标准GB/T4897—92进行。选用4项物理力学性能指标即密度 ρ 、静曲强度MOR、内结合强度IB、2h吸水膨胀率TS作为测定项目。

2 试验设计

本试验将玉米秸整秆粉碎后加以利用,为改善秸秆板性能,利用豆秸木质素和综纤维素含量高的优点,加入一定比例的豆秸刨花。按照准备试验的工艺参数,以两种原料绝干刨花重量的配比为变量因子做单因素试验,测试各板材的力学性能,得出绝干刨花最佳配比,然后再对影响秸秆板性能的各因素安排正交试验。

2.1 单因素试验

单因素试验因子确定见表1^[10]。单因素试验测试结果见表2和图1。

Table 1 The fixed factors in experiment
表1 试验固定因子^[10]

施胶量 Quantity of tannin resin/%	密度 Density/ (g/cm ³)	热压温 度 Hot pressing temperat ure/℃	热压压 力 Hot pressing pressure/ MPa	热压时 间 Hot pressing time/ min	原料含 水率 Humidit y/%
11	0.9	135	3	8	<8

Table 2 Material proportion and testing results of single-factor

表2 单因素试验原料配比与测试结果

豆秸:玉米秸(重量) Beanstalk:Cornstalk(weight)	20:80	30:70	40:60
密度 Density	0.866	0.860	0.908
静曲强度 MOR	12.40	13.20	15.80
内结合强度 IB	0.19	0.25	0.33
2h吸水膨胀率 TS	7.50	4.90	4.10
豆秸:玉米秸(重量) Beanstalk:Cornstalk(weight)	50:50	60:40	70:30
密度 Density	0.941	0.922	0.942
静曲强度 MOR	16.10	17.50	16.80
内结合强度 IB	0.23	0.33	0.28
2h吸水膨胀率 TS	5.00	8.70	5.20

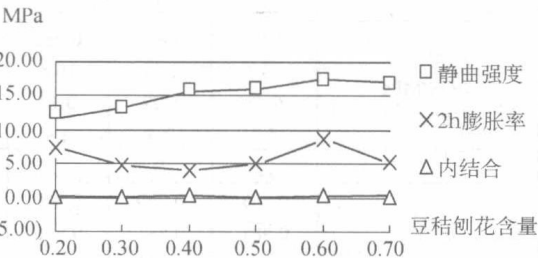


Figure 1 The trend curve of flakeboard capability and target

图1 秸秆板性能指标趋势图

由单因素试验测试结果看出:豆秸含量在一定范围内增加,静曲强度增加。当玉米秸与豆秸配比为70:30时各项性能指标接近国标要求,当配比为60:40时性能指标基本满足国标要求,所以我们选取玉米秸与豆秸刨花配比为60:40做正交试验。

2.2 正交试验

选用对板材力学性能影响较大的施胶量、投料量、热压温度、热压压力为变量因素,其余为固

定因素(预压压力为 1.5MPa，预压时间为 1min，原料含水率为<8%，热压时间为 8min)，安排正交试验(见表 3)。

Table 3 The leading factors in L₉(3⁴) multi-factor orthogonal experiment

表 3 L ₉ (3 ⁴)正交试验安排表				
试验号 Test NO.	A 施胶量 Quantity of tannin resin /%	B 投料量 /(g/cm ³) Density	C 热压温度 /℃ Hot-pressing temperature	D 热压压力 /MPa Hot-pressing pressure
1	9.0	0.7	125	2.0
2	9.0	0.8	135	3.0
3	9.0	0.9	145	4.0
4	10.0	0.7	135	4.0
5	10.0	0.8	145	2.0
6	10.0	0.9	125	3.0
7	11.0	0.7	145	3.0
8	11.0	0.8	125	4.0
9	11.0	0.9	135	2.0

2.3 正交试验结果与分析

正交试验结果直观分析表及各因素对秸秆板物理力学性能影响的关系曲线见表 4 及图 2～图 4。

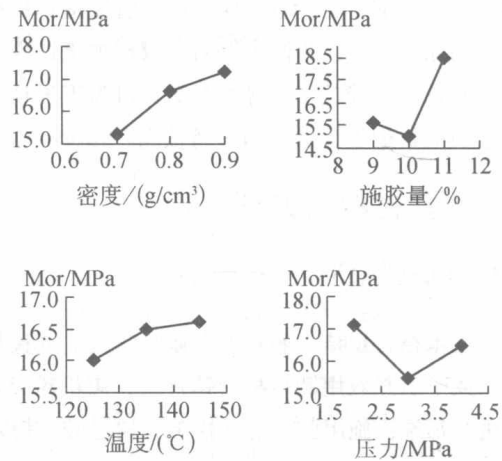


Figure 2 Relations between factors and MOR

图 2 各因素与静曲强度的关系

Table 4 Intuitionistic analysis table of testing results

表 4 试验结果直观分析表

项目 Item	试 验 号 Test NO.								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ρ /(g/cm ³)	0.785	0.888	0.932	0.842	0.896	0.904	0.771	0.859	0.958
MOR/MPa	14.8	15.1	16.8	14.1	16.2	14.6	16.9	18.5	20.2
IB/MPa	0.33	0.22	0.18	0.20	0.18	0.22	0.34	0.26	0.35
TS/%	5.0	2.4	4.4	4.8	4.5	3.4	10.4	16.0	9.4
	A	B	C	D	主次关系		单项较优化方案		
ρ K _{ij}	0.868	0.799	0.849	0.880	B C D A		A ₂ B ₃ C ₂ D ₁		
	0.881	0.881	0.896	0.854					
	0.863	0.931	0.866	0.878					
R	0.018	0.132	0.047	0.026					
MOR K _{ij}	15.6	15.3	16.0	17.1	A B D C		A ₃ B ₃ C ₃ D ₁		
	15.0	16.6	16.5	15.5					
	18.5	17.2	16.6	16.5					
R	3.5	1.9	0.6	1.6					
IB K _{ij}	0.24	0.29	0.27	0.29	A D B C		A ₃ B ₁ C ₁ D ₁		
	0.20	0.22	0.26	0.26					
	0.32	0.25	0.23	0.21					
R	0.12	0.07	0.04	0.08					
TS K _{ij}	3.9	6.7	8.1	6.3	A D C B		A ₁ B ₂ C ₂ D ₂		
	4.2	2.8	5.5	5.4					
	11.9	5.7	6.4	8.4					
R	8.0	1.0	2.6	3.0					
多指标优化方案 Multi-target optimize project					A ₃ B ₃ C ₂ D ₁				

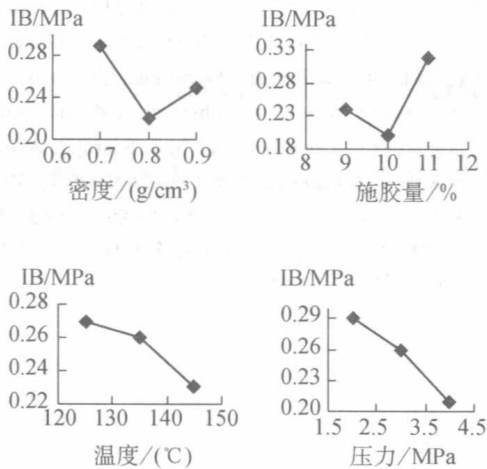


Figure 3 Relations between factors and IB

图3 各因素与内结合强度的关系

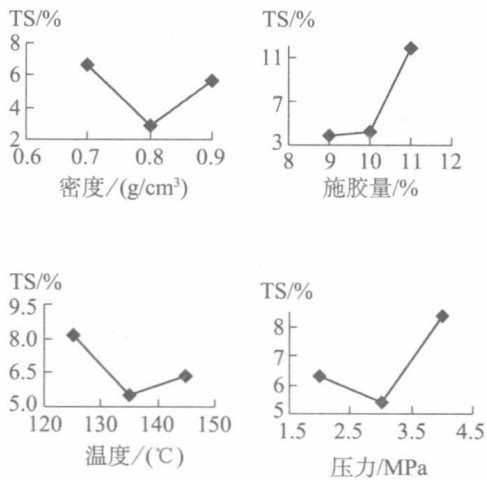


Figure 4 Relations between factors and TS

图4 各因素与吸水膨胀率的关系

由图2~图4可知各个性能指标随部分因素量增加呈现先减小后增大趋势,其原因是此板材主要利用玉米秸和豆秸纤维制作而成,制作过程中纤维方向无法确定,因此板材各部分强度及吸水膨胀率有所差异。

3 结论

(1) 以玉米秸、豆秸为原料制备的秸秆板,只要工艺选择适当,其各项指标可基本达到国家GB/T4897—92B类刨花板标准的要求。

(2) 通过单因素试验,确定玉米秸混合豆秸板材玉米秸与豆秸绝干刨花重量最佳配比为60:40。

(3) 通过正交试验优化出玉米秸混合豆秸板材加工的最佳工艺组合条件为:施胶量为11%;投料量为0.9g/cm³;热压温度为135℃;热压压力为2MPa。

(4) 使用单宁树脂胶制备秸秆板,既可以保证产品质量,又减少了对生产环境和使用环境的污染,符合环保要求。

References (参考文献)

- [1] Song Xiaozhou, Guo Kangquan, Feng Dejun, et al. Characteristics of crop straws and Properties of recombination material[J]. *Journal of Agricultural Engineering Vol*, 2009, 25(7): 180-184.
宋孝周, 郭康权, 冯德军, 等. 农作物秸秆特性及其重组材性能[J]. *农业工程学报*, 2009, 25(7): 180-184.
- [2] Song Xiaozhou, Chen Da, Guo Kangquan, et al. Technical analysis and prospect of crop straw scrimber[J]. *Journal of Northwest A & F University (Nat. Sci. Ed.)*, 2011(2): 98-100.
宋孝周, 陈达, 郭康权, 等. 农作物秸秆重组材工艺分析与研究展望[J]. *西北农林科技大学学报(自然科学版)*, 2008, 36(5): 229-234.
- [3] Yu Wenjie. Future development of bio-based composites from agricultural fibers in China [J]. *China Wood Industry*, 2006, 20 (2) :41-44.
于文吉. 生物质资源农作物秸秆应用于人造板工业的可行性分析[J]. *木材工业*, 2006, 20 (2): 41-44.
- [4] Chen Lin, Shen Wenxing. The current situation and countermeasures of straw-based artificial panel industry in China [J]. *Journal of Fujian Forestry Science and Technology*, 2006, 33 (3) :166-168.
陈琳, 沈文星. 我国秸秆人造板工业的发展现状与对策[J]. *福建林业科技*, 2006, 3 (3) : 166-168.
- [5] Zhou Dingguo, Zhang Yang. The development of straw-based composites industry in China[J]. *China Wood Industry*, 2007, 21 (1) :5-9.
周定国, 张洋. 我国农作物秸秆材料产业的形成与发展[J]. *木材工业*: 2007, 21 (1): 5-9.
- [6] Zheng Fengshan, He Lei. Review and discussion on development of the wheat/ rice straw board industry in China [J]. *China Wood Industry*, 2006, 20 (11): 30-33.
郑凤山, 何磊. 我国麦/ 稻秸秆板工业的发展与思考[J]. *木材工业*: 2006, 20 (11) : 30-33.
- [7] Li Yongxiang, Cao Ruilin. Technology for preparing of sunflower stalk particleboard [J]. *China Forest Products Industry*, 2006, 33(2) :19-21.

- 李永祥, 曹瑞林. 向日葵秆制备刨花板工艺研究[J]. 林产工业, 2006, 33 (2): 19-21.
- [8] Wu Tingting, Wang Xiulun, Yao Tianshu. [J], *Information System Engineering*, 2011(2): 98-100.
吴婷婷, 王秀仑, 姚天曙. 玉米秸秆生物质板材加工工艺研究[J], 信息系统工程, 2011(2), 98-100.
- [9] Huo Shuxian, Zhuo Honghua, He qi, et al. The application of powdery larch tannin adhesive[J], *Forestry Industry*, 2002, 29(4): 37-39.
- 霍淑贤, 卓红花, 何奇, 等. 粉状落叶松单宁胶黏剂及其应用[J], 林产工业, 2002, 29(4): 37-39.
- [10] Zhao Linbo, Lu Renshu, Wang Fenghu. Analysis of influencing factors on physical and mechanical properties of isocyanate rice husk board[J], *Journal of Northeast Forestry University*, 2001, 29(1): 79-81.
赵林波, 陆仁书, 王逢瑚. 异氰酸酯胶稻壳板物理力学性能的影响因素分析[J], 东北林业大学学报, 2001, 29(1): 79-81.

Advance in Production and Application of Cellulase for the 2nd Fuel Ethanol Production

Yuxiao WANG¹, Mengjiao DONG¹

1. Xuzhou Biofuel Engineering Research Center, Xuzhou Institute of Technology, Xuzhou, China, 221008

E-mail: wangyuxiao@xzit.edu.cn

Abstract: Lignocellulose, represent a large number of the unused renewable recourses on the earth, can be utilized to produce bioethanol (i.e. the 2nd generation fuel-ethanol) after hydrolysis and fermentation. Currently fuel-ethanol is able to replace partly or completely petro-based fuel for cars use. Cellulase, a complex enzyme system at least including endoglucanase, Exoglucanase or cellobiohydrolase, β -glucosidase for enzymatic saccharification of hydrolyzing cellulose to glucoses, is now more expensive for its high cost of both production and application, which impede the commercial industry of the 2nd generation fuel-ethanol. This paper reviews the status of both microbe strain such as *Trichoderma reesei* and *Aspergillus niger* and main processes for producing cellulase, and states the major challenges for low cost cellulase production and application and the future prospect for the 2nd generation fuel-ethanol production.

Keywords: cellulase; production; cellulose; enzymatic saccharification; cost; challenge

第二代燃料乙醇生产用纤维素酶的生产和应用研究进展

王欲晓¹, 董孟姣¹

1. 徐州工程学院徐州市生物质燃料工程技术研究中心, 徐州, 中国, 221000

E-mail: wangyuxiao@xzit.edu.cn

摘要: 木质纤维素是目前地球上未被充分利用的一类可再生资源, 其水解产生的葡萄糖经微生物发酵可以生产乙醇, 其脱水后的燃料乙醇(即第二代燃料乙醇)可以部分或完全替代汽油等车用燃料, 直接用于目前多数汽车的发动机。纤维素酶是一类能够有效水解纤维素生成葡萄糖的复杂酶系的总称, 其较高的生产和使用成本是第二代燃料乙醇商业化生产的障碍之一。本文综述了纤维素酶的生产菌种(里氏木霉 *Trichoderma reesei* 和黑曲霉 *Aspergillus niger*) 和生产工艺, 以及纤维素酶水解纤维素生产乙醇的现状, 最后总结目前面临的主要挑战, 并展望了今后的发展前景。

关键词: 纤维素酶; 生产现状; 纤维素; 酶解糖化; 成本; 挑战