

# 木聚糖生物转化药物、能源和化工中间体

王海洪, 孙晓锋, 吴耀国

(西北工业大学应用化学系, 陕西 西安 710072)

**摘要:**介绍了木聚糖的结构与酶糖化机理, 综述了国内外对木聚糖生物转化方面的研究。详细介绍了木聚糖转化为低聚木糖和木糖醇等医药食品、燃料乙醇和2,3-丁二醇等能源物质、乳酸和糠醛等化工中间体的研究进展。

**关键词:**木聚糖; 低聚木糖; 燃料乙醇; 木糖醇; 2,3-丁二醇; 乳酸; 糠醛

**中图分类号:** TQ033; TQ93

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2011)06-0023-05

## Bioconversion of xylan for drugs, energy and chemical intermediates

WANG Hai-hong, SUN Xiao-feng, WU Yao-guo

(Department of Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xian 710072, China)

**Abstract:** Xylan, the second most abundant polysaccharide compared to cellulose, is a kind of polysaccharide widely existing in the nature. It has tremendous potential applications in many fields, especially in the pharmaceutical, energy and chemicals. Bioconversion with advantages of non-polluting and low-energy consumption expands the applications of xylan. The structure of xylan and its mechanism of enzymatic lycosylation are introduced. The research on bioconversion of xylan into drugs (xylo-oligosaccharides and xylitol), energy (fuel ethanol and 2,3-butanediol), and chemical intermediates (lactic acid and furfural) are described in detail. Enzymatic species, bacteria, zymotic factors and detective methods are comparably studied as well.

**Key words:** xylan; xylo-oligosaccharides; fuel ethanol; xylitol; 2,3-butanediol; lactic acid; furfural

木聚糖是一种重要的聚合糖,广泛存在于秸秆、草和硬木中,产量极其丰富,在木质纤维中质量分数为20%~35%。它的分子结构相对纤维素和淀粉比较复杂,主链一般由 $\beta$ -1,4-糖苷键连接的木糖及葡萄糖组成,同时含有各种侧链和官能团<sup>[1]</sup>。组成单糖主要为木糖、阿拉伯糖、葡萄糖、甘露糖和半乳糖等,其中木糖为主要成分,一般占一半以上。木聚糖分子含有葡萄糖醛酸、乙酰基、阿拉伯糖、阿魏酸、香豆酸等侧链基团<sup>[2]</sup>。

木聚糖由于它特殊的分子结构,而具有独特的生物活性和生理功能,可以替代石油为原料获得化工原料、新材料以及药物等各种物质。近年来,对木聚糖的改性、酶水解、生物发酵等各方面进行了广泛的研究。生物技术具有无污染、能耗低等优点,木聚糖的生物转化技术研究使得木聚糖在能源、医药、化工等方面具有广泛的应用。木聚糖水解主要产物木糖和低聚木糖可以通过生物技术转变成多种化合物和能源生产原料。因此,运用生物技术充分开发和利用木聚糖,对于资源再利用、能源危机和环境污染等问题具有重要意义,并为工业化利用农林废弃物等植物资源开创新路线。

## 1 木聚糖的结构

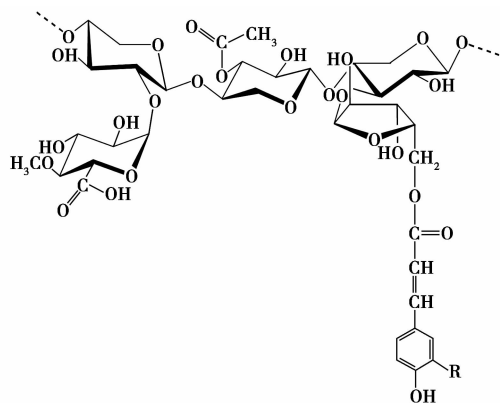
木聚糖是单子叶植物细胞壁中的主要成分,在双子叶植物中含量较少。木聚糖与纤维素均一聚糖的直链结构不同,结构复杂,是一种多聚五碳糖,由 $\beta$ -D-1,4-木糖苷键连接起来,侧链十分丰富。根据侧链的不同,木聚糖一般可分为如下几类:线性均一木聚糖、阿拉伯木聚糖、木葡聚糖、葡萄糖醛酸木聚糖、葡萄糖醛酸阿拉伯木聚糖等。Sun等<sup>[3-4]</sup>运用红外光谱和核磁共振等方法对小麦秸秆木聚糖的结构进行了分析。阿拉伯木聚糖是小麦秸秆半纤维素中的主要多糖成分,其侧链被 $\alpha$ -L-呋喃阿拉伯糖、4-O-甲基葡萄糖醛酸和乙酰基(在木糖的O-3和O-2位置)高度取代,并测定乙酰基取代度为0.1,由此分析所得木聚糖的结构如图1所示。

木聚糖通过多种方式与植物纤维中的其他组分相连接。木聚糖与纤维素分子间以氢键和范德华力结合,通过阿魏酸和对香豆酸与木质素形成典型的桥式结构,而且发现与木质素组成单体特别是愈创木酚连接,主要的连接键为各种糖苷键、醚键、酯键、缩醛键等<sup>[5-6]</sup>。木聚糖与木质素和纤维素形成交联

收稿日期:2011-01-11;修回日期:2011-04-11

基金项目:国家自然科学基金项目(20707016);西北工业大学基础研究基金项目(W018107);西北工业大学研究生创业种子基金项目(Z2011017)

作者简介:王海洪(1987-),女,硕士生,主要从事天然高分子改性及应用研究,xgdwhh@163.com;孙晓锋(1979-),男,博士,副教授,主要从事天然高分子材料研究,通讯联系人,xfsn001@nwpu.edu.cn。



R = H, *p*-香豆酸; R = OCH<sub>3</sub>, 阿魏酸

图 1 小麦秸秆木聚糖结构

的网状结构。因此木质纤维的预处理对于木聚糖的获得及后期利用都非常重要。预处理能够提高木聚糖的纯度,有利于木聚糖的酶水解和发酵。

## 2 木聚糖的酶糖化

由于木聚糖结构复杂,分子中含有大量的不同类型的取代基。如果要将木聚糖彻底分解需要木聚糖酶与木糖苷酶、葡萄糖醛酸糖苷酶、乙酰酯酶等其他类型的酶的协同作用<sup>[7]</sup>。里氏木霉和部分曲霉(黄曲霉、黑曲霉和赭曲霉等)分泌木聚糖酶液。利用甘蔗渣为碳源在 50℃ 下培养 *Thermobifida fusca* NTU22 72 h,测得木聚糖酶累积量为 14.0 U/mL,β-木糖苷酶为 74.1 U/mL,乙酰木聚糖酯酶为 29.1 U/mL<sup>[8]</sup>。在 pH 为 8.08、培养时间为 96 h 时由黄曲霉分泌所得木聚糖酶的活性最高,水解 1% 的桦木木聚糖所得低聚木糖产量为 (5.87 + 0.53%) mg/mL<sup>[9]</sup>。水解条件的不同会影响酶的活性,木聚糖酶和 β-木糖苷酶的最佳水解条件分别为:50℃, pH 为 5.5; 65℃, pH 为 4.5<sup>[10-11]</sup>。在 70℃ 下水解 30 min 后,β-木糖苷酶活性下降 90%,而木聚糖酶和乙酰木聚糖酯酶仍然保持 100%。

木聚糖经过酶水解可制备低聚木糖、木糖等疗效食品。低聚木糖也称木寡糖,是以木聚糖为底物通过木聚糖酶水解糖苷键而得到的以木二糖、木三糖为主要成分的低聚木糖混合物,是一种安全、无毒和高效的双歧因子,可自然增殖人体和动物肠道内的双歧杆菌并产生多种保健促生作用,市场前景十分广阔。酶水解过程中的关键因子不仅包括水解条件还有分离技术和酶纯度等。有研究表明,在 150℃ 下反应 300 min 所得低聚木糖产率为 42%,在 190℃ 下反应 19 min 低聚木糖产率上升到 63%,但

是所得低聚糖的纯度不高,相对分子质量分布比较广<sup>[12]</sup>。张军华等<sup>[13]</sup>采用聚丙烯酰胺凝胶对酶解法制备的低聚木糖混合液中的木二糖和木三糖组分进行了分离和二次分离,制备出纯度分别为 97% 和 94% 的木二糖和木三糖组分,它们的 C-2 和 C-3 均不含任何取代基,其结构分别为 2 个或 3 个木糖基以 β-1,4 键连接而成的均一寡糖。提高酶液纯度可以增强水解的专一性,对低聚木糖的产率和纯度同样具有帮助。用超滤的方法能完全除去外切 β-木糖苷酶<sup>[14]</sup>,从而对内切木聚糖酶进行选择纯化,酶解产物全部是低聚木糖,当酶解时间从 2 h 延长到 10 h 时,低聚木糖的得率从 26.83% 增加到 54.22%,相对于粗木聚糖酶得到了很大改善。不同的原料对低聚木糖的产量和纯度均有影响。低聚木糖的产量不仅与原料中木聚糖的含量有关,还与原料的乙酰基含量成正比,因为乙酰基裂解生成的乙酸催化了木聚糖水解为低聚木糖。与此同时,原料的密度在水解过程中扮演着重要角色,木质化程度高、细胞壁结构紧密的原料(例如杏仁壳和橄榄核)在水解过程中阻止了木质素降解物的释放和低聚葡萄糖的生成,因此所得低聚木糖的纯度较高<sup>[15]</sup>。由此可见,不同的分离方法、反应条件、酶的纯化以及原料对低聚木糖的生产都有不同程度的影响,通过控制这些条件,低聚木糖纯度有望进一步提高。

## 3 木聚糖生物转化为各种醇

### 3.1 利用木聚糖水解液发酵生产燃料乙醇

燃料乙醇是来源于可再生生物有机质的重要能源之一,具有明显的高效、环保和可再生的特点。传统的用于乙醇发酵生产的微生物(酿酒酵母和运动发酵单胞菌等)能很好地利用葡萄糖,且乙醇发酵率高,但均缺少利用木糖的能力<sup>[16]</sup>。20 世纪末大部分酵母菌株只能在有氧条件下利用木糖,这与发酵乙醇所需的厌氧条件相冲突。Eliasson 等<sup>[17]</sup>研究发现重组酵母 TMB3001 在厌氧条件下可以利用木糖产生酒精,但酒精产率很低。

目前,利用基因工程技术改良细菌和酵母菌来获得不同类型的重组菌株,是提高木糖发酵生产乙醇的关键技术。热带假丝酵母(*Candida tropicalis*)是高效发酵木糖生产酒精的菌株<sup>[18]</sup>,对该菌株驯化后,在厌氧条件下木糖质量分数在 7% 时,木糖利用率为 65.2%,酒精产率达到理论产量的 21.9%,与驯化前相比分别提高了 39% 和 52%。

在厌氧条件下, pH、底物浓度、接种量、乙酸

质量分数和葡萄糖添加量等关键因子对木糖发酵都有影响。在利用基因重组酵母 *Saccharomyces cerevisiae* ZU-10 发酵木糖生产乙醇的研究中发现,乙酸质量分数低于 0.05% 时对发酵木糖影响不大,添加适量的葡萄糖可促进木糖发酵,在 30 g/L 木糖培养液中添加 40 g/L 葡萄糖,36 h 内木糖利用率从 79.0% 增加到 85.7%<sup>[19]</sup>。

### 3.2 利用木聚糖发酵制备木糖醇

木糖醇是一种五碳醇,甜度与蔗糖相当,具有抗龋齿特性、可作为肠道营养的能量来源、不会引起血糖水平波动、润肺预防呼吸道感染、提高机体免疫功能等特性<sup>[20]</sup>,在食品、医药等行业具有特殊的使用价值。利用从农业废弃物中提取分离出的木聚糖水溶液发酵生产木糖醇,与传统的高温高压催化加氢生产方法相比,具有原料成本低、反应条件温和、能耗小、产品质量好等优势。可以发酵木糖生成木糖醇的菌株很多,主要为酵母菌株,如 *Candida boidini*、*Candina guilliermondii*、*Candina tropicalis*、*Candina parapsilosis*、*Debaryomyces hansenii* 等。Allan 等<sup>[21]</sup>对小麦秸秆水解后发酵生产木糖醇,最终所得 10% 产率的木糖醇纯度为 95%,另外包括 5% D-山梨醇和 D-阿拉伯醇。采用热带假丝酵母对木聚糖的酶水溶液进行发酵,木糖初始质量浓度为 8 g/L,木糖醇产率为 40%,此菌株对木糖利用率较高,发酵时间相对缩短<sup>[22]</sup>。不同菌株对不同生物质原材料发酵生产木糖醇的能力和条件也不同,如表 1。

表 1 不用菌种发酵木聚糖水溶液所得木糖醇产率

底物	菌株	发酵时间/h	木糖产率/ g·L <sup>-1</sup>	木糖醇产率/ g·L <sup>-1</sup>
蔗渣	<i>Candida</i> sp. B-22	96	105.4	96.8
蔗渣	<i>Candida</i> sp. 11-2 <sup>[23]</sup>	48	42.96	10.54
蔗渣	<i>C. guilliermondii</i> FTI 20037 <sup>[24]</sup>	120	58.6	47.5
稻草	<i>Candida subtropicalis</i> WF79 <sup>[25]</sup>	180	100	73
稻草	<i>C. guilliermondii</i> FTI 20037	72	64	37.6
玉米芯	<i>Candida parapsilosis</i>	59	50	36
硬木	<i>Debaryomyces hansenii</i> NRRL Y-7426	78	78	41
硬木	<i>Pachysolen tannophilus</i> <sup>[26]</sup>	96	89	39.5
酒糟	<i>C. guilliermondii</i> FTI 20037 (ATCC201935) <sup>[27]</sup>	96	70	54.6

木聚糖水溶液水解过程伴随产生有毒的副产物,包括木糖的降解产物糠醛、半纤维素脱乙酰基生成醋酸、木质素降解生成酚类化合物,这些物质都能抑制酵母细胞生长,影响发酵性能。通过驯化酵母菌株可以提高对有毒副产物的耐受力。假丝酵母(*Candida* sp.) 菌株经驯化后对水溶液中发酵抑制物质的耐受力有了显著的提高,木糖醇得率达 65%<sup>[28]</sup>。另外,可以运用对水解液脱毒的办法提高木糖醇产率,例如石灰中和、活性炭处理、离子树脂交换等。Dominguez 等<sup>[23]</sup>运用不同的脱毒方法对水解液进行预处理,其中由活性炭处理效果最佳,木糖醇产量为 10.54 g/L。发酵工艺的改进可以提高微生物对木糖的利用率,这对生物发酵生产木糖醇产业化具有重大意义。目前,已有多种发酵工艺应用于木糖醇发酵生产中,如细胞再循环发酵<sup>[29]</sup>、补料分批培养、固定化细胞发酵(海藻酸钙凝胶固定<sup>[30]</sup>、聚丙烯薄膜的水凝胶固定<sup>[25]</sup>、多孔玻璃<sup>[31]</sup>) 固化、流化床半连续发酵、深层膜生物反应等。

### 3.3 木糖生物转化为 2,3-丁二醇

2,3-丁二醇是一种极具价值的液体燃料,在化工、食品、药物载体等领域应用十分广泛,可以用来制备重要的工业有机溶剂甲乙酮,生产 2-丁烯和 1,3-丁二烯等橡胶单体。酯化形式的 2,3-丁二醇是合成聚亚胺的前体,可应用于药物、化妆品、洗液等。通过催化脱氢得到的二乙酰化形式的 2,3-丁二醇可以用作具有高价值香料的食品添加剂。以木质纤维的水溶液为原料,通过细菌将碳水化合物转化为 2,3-丁二醇的研究已经备受关注。用来发酵生产 2,3-丁二醇的微生物主要是细菌类,包括 *Klebsiella pneumoniae*、*Klebsiella oxytoca*、*Bacillus polymyxa*、*Aeromonas hydrophila*、*Paenibacillus poymyxa* 等<sup>[32]</sup>。不同菌种发酵产生 2,3-丁二醇的光学纯度亦有所不同。在发酵过程中,菌体的生长情况、代谢途径及产物的光学纯度的关键影响因子为 pH、温度和通氧量。Ernest 等<sup>[33]</sup>利用 50 g/L 的 D-木糖为底物,在 pH 为 6.5、温度为 30℃ 且通少量氧气的条件下,2,3-丁二醇的产量为 27 g/L,而且随着底物浓度的增加,转化率随之下降。

目前,通过基因工程来优化菌种在 2,3-丁二醇的发酵制备中同样具有重要的地位,发展能够同时利用木糖和葡萄糖优良菌种是提高底物利用率和 2,3-丁二醇产量的主要方向。利用 *Klebsiella oxytoca* 发酵葡萄糖和木糖(质量比 2:1)的混合物,2,3-丁二醇的产量为 0.428 g/g,达到理论值的

85.6%<sup>[34]</sup>。当前检测方法的发展,对于发酵过程的控制提供了极大帮助。杜军等<sup>[35]</sup>以高交联度磺化苯乙烯-二乙烯基苯共聚物多孔微球为固定相的 Aminex HPX-87H 离子色谱柱为分析柱,利用示差折光检测器定时定量地监测了2,3-丁二醇发酵体系中的残留底物(葡萄糖、木糖)和各种代谢产物的含量,适合于实时定量监测2,3-丁二醇发酵过程。

#### 4 木聚糖转化为乳酸

乳酸及其聚合物有着广泛的应用领域,例如食品、医药、化妆品行业以及农业应用等。乳酸有很强的防腐抗菌保鲜功效,可作调味剂。在医药方面广泛用作防腐剂、载体剂、助溶剂、药物制剂、pH 调节剂等。由于粮食的供应紧张,由可再生的木质纤维作为原料生产乳酸,比传统的粮食发酵生产乳酸工艺更具广阔的前景。目前,利用植物纤维素发酵生产乳酸的研究比较多。木质纤维经去木质素作用后,采用乳杆菌的固定化细胞体系发酵所得乳酸转化率为70%~100%<sup>[36]</sup>。同时,对于利用木聚糖水溶液发酵生产乳酸的研究也在积极开展。代谢木糖生产乳酸的微生物种类较多,而且代谢途径也不相同。图2所示为酵母菌利用木糖的代谢途径。Taniguchi 等<sup>[37]</sup>报道在初始木糖质量浓度为50~10 g/L 时 *Enterococcus casseliflavus* 产乳酸38 g/L,糖酸转化率76%,光学纯度为96%。

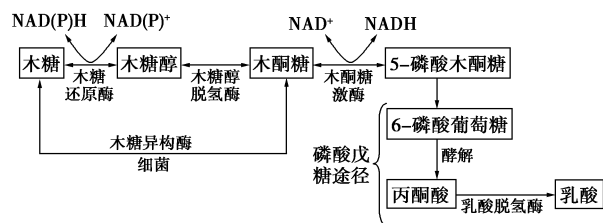


图2 酵母菌利用木糖的代谢途径

一般乳酸发酵途径为异质乳酸发酵或者混合酸性发酵,发酵产物不仅为乳酸,还有乙酸、蚁酸和乙醇<sup>[38]</sup>。对微生物进行基因重组、驯化、诱变育种等方法来提高菌株对木糖的利用率是当前的研究热点。对携带乳酸脱氢酶的大肠杆菌进行基因重组后,利用此菌株发酵100 g/L 木糖溶液,得到56~63 g/L L-乳酸<sup>[39]</sup>。

#### 5 木聚糖转化为糠醛

糠醛又名呋喃甲醛,是一种杂环有机化合物。糠醛是一种重要的基础化学品,可直接用作防腐剂,

氧化生成的糠酸和还原生成的糠醇也可用作防腐剂,它们都是合成高级防腐剂的原料。以糖醛为原料生产的农药可有数十种。糠醛氧化制顺丁烯二酸或顺酐,酯化后用 $P_2S_5$ 和甲醇作用,制成马拉松,是杀虫杀螨剂。糠醛在工业上来源于含有多缩戊糖的农作物剩余物(玉米芯、甘蔗渣、棉籽壳、稻壳等),在酸性介质中多缩戊糖可水解生成糠醛。目前,催化木糖转化为糠醛的方法较多,例如采用微孔磺酸<sup>[40]</sup>、从分层沸石 Nu26 衍生的固体酸<sup>[41]</sup>、12-磷钨酸铯盐<sup>[42]</sup>、分子筛<sup>[43]</sup>作催化剂催化木糖转化为糠醛、汽爆玉米秸秆水提液制备糠醛<sup>[44]</sup>。这些方法提高了木聚糖转化率,使得糠醛生产成本进一步降低。Rebecca 等<sup>[43]</sup>以 ZSM-5 分子筛为催化剂催化木糖脱水生成糠醛,1.2 nm ZSM-5 分子筛在473 K 时催化效果最佳,此时糠醛产率为46%。

我国糠醛生产的主要原料为玉米芯,在糠醛生产(蒸煮水解)过程中,伴有大量糠醛废渣产生,生产每吨糠醛产品排出10 t 以上残渣,因此我国每年排放糠醛废渣超过千万 t。残渣除了综合利用作为肥料外,还可同步糖化发酵为乙醇<sup>[45]</sup>。由于糠醛渣中纤维素与半纤维素和木素之间的复杂网状结构已被破坏,纤维素结晶度降低,使得纤维素易于进行糖化发酵反应,转化为乙醇的时间较短。残渣的进一步合理利用推动了植物纤维转化为糠醛。

#### 6 总结

随着生物技术的快速发展,木聚糖作为一种重要的生物质资源,利用价值备受瞩目。生物技术以其无污染、能耗低的优点促进了木聚糖的有效利用。低聚木糖和木糖醇具有很高的医药价值,都具有促进双歧杆菌增值、抑制病原菌、保护肝脏、增强机体免疫力、抗癌等疗效。燃料乙醇和2,3-丁二醇作为能源燃料具有清洁、高效等优点。乳酸和糠醛化学性质活泼,可进行多种化学反应,制得众多衍生物,是极其重要的化工中间体。在生物技术的带动下,木聚糖生物转化的产业化有望进一步扩大,应用领域更为广泛。

#### 参考文献

- [1] Ebringerová A, Hromadkova Z, Heinze T. Hemicellulose [J]. Advances in Polymer Science, 2005, 186: 1-67.
- [2] Ebringerová A, Heinze T. Xylan and xylan derivatives, biopolymers with valuable properties. Part I. Naturally occurring xylans structures, isolation procedures and properties [J]. Macromol Rapid Commun, 2000, 21(9): 542-556.

- [3] Sun X F, Sun R C, Paul F, *et al.* Extraction and characterization of original lignin and hemicelluloses from wheat straw [J]. *J Agric Food Chem*, 2005, 53(4): 860–870.
- [4] Sun X F, Sun R C, Wen J L. Fractional and structural characterization of hemicelluloses isolated by alkali and alkaline peroxide from barley straw [J]. *J Agric Food Chem*, 2001, 49(11): 415–423.
- [5] Sun X F, Paul F, Mohanathas R, *et al.* Extraction and characterization of hemicelluloses from maize stem [J]. *Phytochemical Analysis*, 2010, 21(5): 406–415.
- [6] Xu F, Sun R C, Sun X F, *et al.* Analysis and characterization of acetylated sugarcane bagasse hemicelluloses [J]. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 2004, 9(4): 1–16.
- [7] Saha B C. Hemicellulose bioconversion [J]. *J Ind Microbiol Biotechnol*, 2003, 30(5): 279–291.
- [8] Yang C H, Yang S F, Liu W H. Production of xylooligosaccharides from xylans by extracellular xylanases from *thermobifida fusca* [J]. *J Agric Food Chem*, 2007, 55(10): 3955–3959.
- [9] Ayyappan A A, Siddalingaiya G P. Corn-cob-Induced endo-1,4- $\beta$ -D-xylanase of *aspergillus oryzae* MTCC 5154; production and characterization of xylobiose from glucuronoxylan [J]. *J Agric Food Chem*, 2008, 56(11): 3981–3988.
- [10] Saha B C. Xylanase from a newly isolated *fusarium verticillioides* capable of utilizing corn fiber xylan [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2001, 56(5/6): 762–766.
- [11] Saha B C. Production, purification and properties of xylanase from a newly isolated *fusarium proliferatum* [J]. *Process Biochem*, 2002, 37(11): 1279–1284.
- [12] Debora N, Xavier F, Daniel M. Autohydrolysis of Almond Shells for the Production of Xylo-oligosaccharides; Product Characteristics and Reaction Kinetics [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44(20): 7746–7755.
- [13] 张军华, 勇强, 徐勇, 等. 木聚糖酶法制木二糖和木三糖的纯化及结构表征 [J]. *林产化学与工业*, 2008, 28(4): 17–20.
- [14] 毛连山, 勇强, 宋向阳. 内切木聚糖酶的选择性纯化及酶解制备低聚木糖的研究 [J]. *林产化学与工业*, 2006, 26(1): 124–126.
- [15] Debora N, Ebringerová A, Montané D. Autohydrolysis of agricultural by-products for the production of xylo-oligosaccharides [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 69(1): 20–28.
- [16] Dien B S, Cotta M A, Jeffries T W. Bacteria engineered for fuel ethanol production: current Status [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2003, 63(3): 258–266.
- [17] Eliasson A, Christensson C, Wahlbom C F, *et al.* Anaerobic xylose fermentation by recombinant *saccharomyces cerevisiae* carrying XYL1, XYL2, and XKS1 in mineral medium chemostat cultures [J]. *Appl Environ Microbiol*, 2002, 66(8): 3381–3386.
- [18] 冯玉杰, 李冬梅, 李林昭. 一株利用木糖用于酒精生产酵母菌的筛选 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2008, 40(2): 207–212.
- [19] 王周芳, 陈明, 王冰冰, 等. 基因重组酵母发酵木糖产酒精的研究 [J]. *林产化学与工业*, 2007, 27(3): 33–36.
- [20] Kundimi S, Yeldur P V. Quantification of xylitol in foods by an indirect competitive immunoassay [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58(2): 1240–1246.
- [21] Allan B L, Ying B, Paul A S. Release of D-xylose from wheat straw by acid and xylanase hydrolysis and purification of xylitol [J]. *Food Chem*, 2007, 55(19): 7758–7766.
- [22] 王海洪, 孙晓锋, 张广成, 等. 玉米秸秆半纤维素制备木糖醇的研究 [J]. *应用化工*, 2010, 39(2): 161–166.
- [23] Dominguez J M, Gong C S, Tsao G T. Pretreatment of sugarcane bagasse hemicellulose hydrolyzate for xylitol production by yeast [J]. *Appl Biochem Biotechnol*, 1996, 57/58(1): 49–56.
- [24] Carvalho W, Silva S S, Larissa C, *et al.* A study on xylitol production from sugarcane bagasse hemicellulosic hydrolysate by Ca-alginate entrapped cells in a stirred tank reactor [J]. *Process Biochemistry*, 2004, 39(12): 2135–2141.
- [25] Liaw W C, Chen C S, Chang W S, *et al.* Xylitol production from rice straw hemicellulose hydrolyzate by polyacrylic hydrogel thin films with immobilized *Candida subtropicalis* WF79 [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2008, 105(2): 97–105.
- [26] Converti A, Perego P, Dominguez J M. Xylitol production from hardwood hemicellulose hydrolyzates by *Pachysolen tannophilus*, *Debaryomyces hansenii*, and *Candida guilliermondii* [J]. *Appl Biochem Biotechnol*, 1999, 82(2): 141–151.
- [27] Solange I M, Inês C R. Establishment of the optimum initial xylose concentration and nutritional supplementation of brewer's spent grain hydrolysate for xylitol production by *Candida guilliermondii* [J]. *Process Biochemistry*, 2008, 43(5): 540–546.
- [28] 董丽辉, 周晓云, 张朝晖. 发酵玉米芯酶水解液生产木糖醇的研究 [J]. *科技通报*, 2007, 23(1): 122–126.
- [29] Bae S M, Park Y C, Lee T H. Production of xylitol by recombinant *Saccharomyces cerevisiae* containing xylose reductase gene in repeated fed-batch and cell-recycle fermentations [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2004, 35(6/7): 545–549.
- [30] Carvalho W, Silva S S, Santos J C, *et al.* Xylitol production by Ca-alginate entrapped cells; comparison of different fermentation systems [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2003, 32(5): 553–559.
- [31] Silva S S, Santos J C, Carvalho W, *et al.* Use of a fluidized bed reactor operated in semi-continuous mode for xylose-to-xylitol conversion by *Candida guilliermondii* [J]. *Process Biochemistry*, 2003, 38(6): 903–907.
- [32] 马成伟, 杜彤, 孙亚琴, 等. 生物转化法生产 2,3-丁二醇的研究 [J]. *精细与专用化学品*, 2006, 14(15): 15–18.
- [33] Ernest K Y, John N S. Fed-batch approach to production of 2,3-butanediol by *Klebsiella pneumoniae* grown on high substrate concentrations [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1983, 64(3): 630–635.
- [34] Ji X J, Huang H, Du J. Development of an industrial medium for economical 2,3-butanediol production through co-fermentation of glucose and xylose by *Klebsiella oxytoca* [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(21): 5214–5218.
- [35] 杜军, 纪晓俊, 黄和. 离子排斥色谱法同时测定 2,3-丁二醇发酵液中的葡萄糖和木糖及各种代谢产物 [J]. *分析化学*, 2009, 37(5): 681–684.

甚至有下降趋势。Lobo 等<sup>[7]</sup>考察了料液 pH、错流流速对管式陶瓷超滤膜在错流操作方式下处理油水乳液的影响。结果表明,料液 pH 较小时,膜性能较差;提高错流流速会减少浓差极化。

近几年的研究表明,超滤对自制油水乳液具有较好的处理效果,为实现超滤对真实乳化油废水的处理及工业化奠定了基础。

## 2 超滤处理工业乳化油废水的分离性能

实际乳化油废水主要产生于机械行业工件的润滑、清洗和石化行业的炼制及加工等生产过程<sup>[8]</sup>,其成分复杂、性质稳定、去除难度大。因此,如何高效进行油水分离以达到排放标准是我国乃至世界范围的科学难题之一。目前,进行油水分离的超滤技术通常采用有机超滤膜和陶瓷膜,以下分别介绍其处理实际油水乳液的研究进展。

### 2.1 有机超滤膜的应用

在我国,超滤技术应用于处理乳化油废水已有 20 余年历史。此技术在国外应用更早、更广泛。随着相应的理论研究和工程实例大量开展,取得了一定成果。

通常,应用于乳化油废水的有机超滤膜组件为管式、卷式和中空纤维式,操作模式为错流,以降低膜污染程度。门阔等<sup>[9]</sup>采用卷式 PEG 超滤膜在间歇错流操作模式下处理机械零件加工厂排放的乳化油废水。结果表明,在跨膜压差为 0.4 MPa,料液温度为 40℃ 条件下,稳定膜通量约 4.0 L/(m<sup>2</sup>·h),随着时间延续,膜污染越来越严重,但该模式下 COD<sub>Cr</sub> 的去除率能维持在 93% 左右,而混凝法只有 70% 左

右。因此,用该模式处理乳化油废水是高效、可行的。

Salahi 等<sup>[10]</sup>采用平板聚丙烯腈超滤膜处理德黑兰地区精炼厂排放的含油废水,考察了料液性质和操作条件对油水分离性能的影响。结果表明,在适当操作条件下,膜通量最大并稳定在 200 L/(m<sup>2</sup>·h),油截留率高达 99%;膜通量数据与 Hermia 模型较吻合。He 等<sup>[11]</sup>采用平板式 PEG 超滤膜处理铜电缆制造厂的乳化油废水,考察了跨膜压差、料液温度等对膜通量和 COD<sub>Cr</sub> 截留率的影响。结果表明,相同操作条件下,截留分子质量较小的超滤膜适宜跨膜压差范围较高,膜通量略小。由于膜材料相同,两者适宜料液温度相同。

### 2.2 无机超滤膜的应用

由以上文献报道可知,有机超滤膜在处理乳化油废水过程中性能比较稳定且抗污染性能较好。但是,有机超滤膜的机械强度较低、耐溶剂性和耐酸碱性不高、不耐高温。相比之下,无机超滤膜具有良好的化学稳定性、耐溶剂性、耐温性和机械强度,引起了国内外研究者的广泛关注,目前已在含油废水领域得到了应用。

杨涛等<sup>[12]</sup>采用氧化锆(ZrO<sub>2</sub>)陶瓷膜处理三星电子公司的乳化油废水。结果表明,温度 30℃ 时,稳定膜通量达 240 L/(m<sup>2</sup>·h),COD<sub>Cr</sub> 和油截留率均达 90% 以上。用自制碱性清洗剂、纯水清洗被污染陶瓷膜,膜通量可 100% 恢复至原始水平,体现了无机陶瓷膜高通量、恢复性强、使用寿命长等优点。张明智<sup>[13]</sup>设计了无机陶瓷膜设备并对攀钢冷轧乳液废水进行了工业性应用试验研究,克服了化学法、

(上接第 27 页)

- [36] Ornel E, Yiannis K, Koutinas A A, *et al.* Food additive lactic acid production by immobilized cells of lactobacillus brevis on delignified cellulosic material [J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51 (18): 5285 - 5289.
- [37] Taniguchi M, Tokunaga T, Horiuchi K, *et al.* Production of L-lactic acid from a mixture of xylose and glucose by co-cultivation of lactic acid bacteria [J]. *Applied Microbiology And Biotechnology*, 2004, 66 (2): 160 - 1651.
- [38] Pattana L, Arthit T, Vichean L, *et al.* Acid hydrolysis of sugarcane bagasse for lactic acid production [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101 (3): 1036 - 1043.
- [39] Dien B S, Nichols N N, Bothast R J. Recombinant Escherichia coli engineered for production of L-lactic acid from hexose and pentose sugars [J]. *J Ind Microbiol Biotechnol*, 2001, 27 (4): 259 - 264.
- [40] Dias A S, Pillinger M, Valente A V. Dehydration of xylose into furfural over micro-mesoporous sulfonic acid catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 229 (2): 414 - 423.
- [41] Lima S, Pillinger M, Valente A A. Dehydration of D-xylose into furfural catalysed by solid acids derived from the layered zeolite Nu26 (1) [J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9 (11/12): 2144 - 2148.
- [42] Dias A S, Lima S, Pillinger M, *et al.* Acidic cesium salts of 12-tungstophosphoric acid as catalysts for the dehydration of xylose into furfural [J]. *Carbohydrate Research*, 2006, 314 (18): 2946 - 2953.
- [43] Rebecca O, Mohammad N A, Laurent V, *et al.* Kinetics of Aqueous Phase Dehydration of Xylose into Furfural Catalyzed by ZSM-5 Zeolite [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48 (9): 4300 - 4306.
- [44] 乔小青, 陈洪章, 马润宇. 汽爆玉米秸秆水提液制备糠醛的研究 [J]. *北京化工大学学报: 自然科学版*, 2009, 36 (增刊): 87 - 91.
- [45] 孙亚东, 孙冉, 蒋建新, 等. 糠醛渣纤维乙醇同步糖化发酵过程研究 [J]. *现代化工*, 2008, 28 (12): 48 - 52. ■