

文章编号: 1000-5692(2006)04-0388-05

几种农林植物秸秆与废弃物的化学成分及灰分特性

刘力¹, 郭建忠¹, 卢凤珠²

(1. 浙江林学院 理学院, 浙江 临安 311300; 2. 浙江林学院 工程学院, 浙江 临安 311300)

摘要: 对几种农林植物(苕麻 *Boehmeria nivea*, 毛竹 *Phyllostachys pubescens*, 水稻 *Oryza sativa*, 雷竹 *Phyllostachys praecox*, 山核桃 *Carya cathayensis*, 杉木 *Cunninghamia lanceolata*) 秸秆和废弃物的化学成分进行了分析, 用粉末X射线仪(XRD)方法对农林植物秸秆和废弃物的灰分特性进行了研究。化学分析结果表明: 秸秆的纤维素质量分数为 $378.8 \sim 462.5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 木质素为 $164.0 \sim 253.0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其主要成分与木材接近; 山核桃外壳的纤维素较低, 木质素和灰分较高, 内壳的纤维素和木质素均较高, 灰分较低, 只有 $8.2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$; 速生杉木木屑的化学成分与天然林的相同。XRD 分析结果表明: 禾本科秸秆灰分的主要结晶相为氯化钾和硫酸钾, 而麻秆的结晶相主要成分是氯化钠和氯化钾。这两类植物秸秆有所不同。山核桃外壳成分比较复杂, 内壳以碳酸钙和钠长石结晶相为主, 速生杉木木屑的结晶相以硫酸钾为主。图2表1参7

关键词: 植物学; 农林植物; 废弃物; 生物质; 灰分

中图分类号: S718.43 **文献标识码:** A

浙江省地处东南沿海, 境内多山地丘陵, 有“七山一水二分田”之称, 气候条件优越, 森林覆盖率达 60.5%, 名特优经济树种品种资源丰富, 竹林面积全国第二, 竹产业年产值全国第一, 1999 年产值达 60 亿元^[1]。杭州地区是我国特有的珍贵干果山核桃 *Carya cathayensis* 的主产区。每年有数量可观的竹材、竹笋加工剩余物和山核桃等干果内外果壳等废弃物。浙江省盛产水稻 *Oryza sativa*, 每年有稻草等农作物秸秆 $1700 \times 10^4 \text{ t}$ 。目前对这些农林废弃物大多数未加利用, 随意丢弃, 造成了资源的浪费和对环境的污染。充分合理地利用废弃物资源, 保护生态环境, 直接关系到国民经济的可持续发展和“绿色浙江”建设。笔者开展了对主要农林废弃物化学成分测定, 为农林植物废弃物的合理利用与确定工艺条件提供基础数据和参考。

1 实验方法

1.1 原料来源及制备方法

试样是在 2003 年底在浙江省内收集的。杂交水稻秸秆、山核桃内果壳和外果壳取自临安市, 苕麻 *Boehmeria nivea* 取自浙江海宁; 毛竹 *Phyllostachys pubescens* 试样取自临安百孚制品有限公司的竹地板生产下脚料; 杉木 *Cunninghamia lanceolata* 样品是从临安木材市场购得速生丰产林杉木; 雷竹

收稿日期: 2005-10-29; 修回日期: 2006-03-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(70273042); 浙江省科学技术攻关项目(2004C32070)

作者简介: 刘力, 副教授, 硕士, 从事林业化工等研究。E-mail: liuli582003@yahoo.com.cn

Phyllostachys praecox 样品取自临安板桥林杨, 竹子生长正常, 无病害, 胸径约 4.0 cm, 竹龄为 3 a。样品带回实验室后, 晾干, 剪切成小片, 放入植物粉碎机中粉碎, 过 40 目筛后装入塑料袋中, 封口, 供测试用。

1.2 测定方法

纤维素测定用硝酸乙醇法, 酸不溶木质素测定按 GB 2677. 8-94 方法测定, 灰分按 GB 2677. 3-93 方法测定, 热水抽提物按 GB 2677. 3-93 方法测定, $10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 氢氧化钠(NaOH) 抽出物按 GB 2677. 5-94 方法测定, 苯-醇抽提物按 GB 2677. 7-94 方法测定。

灰分的 X 射线仪分析是先将样品在电炉上炭化, 然后放入 $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 马弗炉内灼烧至无炭粒, 全部灰化为止。使用岛津 XRD-6000 型粉末衍射仪, 测试参数如下: 铜靶, 镍滤波, X 光管电压 40 kV, 电流 30 mA, 扫描速度 $2^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$, 测试中采用 $2\theta/\theta$ 连动步进扫描, 样品扫描范围角度为 $10^{\circ} \sim 65^{\circ}$, 通过与 JCPDF 标准卡片对照来鉴别物质的晶相。

2 结果与讨论

2.1 农林废弃物的主要化学成分

几种废弃物中均含有纤维素、半纤维素和木质素这些大量成分和抽提物等少量成分。分析结果详见表 1。

表 1 几种农林废弃物的化学成分质量分数(以绝干基计)

Table 1 Chemical compositions of several major waster materials of farming and forest

样品	纤维素/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	木质素/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	苯-醇抽提物/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	热水抽提物/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 氢氧化 钠抽出物($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	灰分/ $(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$
山核桃外壳	170.7	430.0	28.0	364.8	584.8	90.5
山核桃内壳	347.0	378.5	21.0	72.4	231.2	8.2
雷竹	462.5	253.0	35.6	70.3	312.1	16.4
麻秆	453.0	189.1	50.0	39.0	322.8	26.1
毛竹屑	450.4	235.9	42.2	42.5	310.3	10.5
稻草	378.8	164.0	63.5	187.6	551.2	137.5
杉木屑	482.7	341.8	31.7	22.1	124.7	2.0

2.1.1 秸秆的成分分析 从表 1 结果看, 所分析的几种秸秆样品纤维素质量分数接近木材, 其中纤维素最高的是雷竹样品, 为 $462.5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 最低的是稻草, 质量分数为 $378.8 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 麻秆的纤维素质量分数也较高, 达 $453.0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 毛竹屑为 $450.4 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。几种秸秆样品的木质素质量分数相差较大, 最低的是稻草, 为 $164.0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其次是麻秆, 为 $181.9 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。这两种秸秆的木质素均低于木材的木质素质量分数。毛竹屑木质素质量分数为 $235.9 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 雷竹为 $253.0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 纤维素和木质素质量分数接近阔叶材。

除大量成分外, 秸秆中含有抽提物。苯-醇抽提物质量分数稻草最高, 为 $63.5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 麻秆为 $50.0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 雷竹最低, 为 $35.6 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 苯-醇抽提物质量分数略高于木材, 但秸秆的水抽提物和 $10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ NaOH 抽出物均高于木材, 稻草的 $10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ NaOH 抽出物的质量分数高达 $551.2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 为针叶材的 3 倍多, 其余几种秸秆的 $10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ NaOH 抽出物质量分数均达 $300 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上, 为木材的 2~3 倍。 $10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ NaOH 抽出物主要成分包括单糖、低聚糖、氨基酸、水溶性色素、无机盐、脂肪酸及部分被碱降解的小分子的半纤维素和木质素。在水泥-木质复合材料工艺过程中, 秸秆经过 NaOH 抽提处理能明显改善水泥与秸秆的适应性^[2,3]。

从化学成分看, 所测定的几种秸秆样品纤维素质量分数较高。除稻草外, 其余秸秆纤维素质量分数为 $450 \sim 460 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$; 木质素质量分数不高, 稻草和麻秆木质素低于 $200 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 毛竹屑和雷竹接近阔叶材, 比所测的速生杉木的木质素质量分数低, 是较好的木材替代品, 可用作各类轻质板材和包装

材料的原料^[4],也可用于制浆造纸或进一步分离纯化纤维素,再制取羧甲基纤维素等纤维素衍生物^[5]。

2.1.2 山核桃果壳的化学成分 从山核桃样品测定结果看,山核桃内壳质地坚硬,纤维素和木质素质量分数均较高,分别为 $347.0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $378.5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$;外果壳质地松软,纤维素质量分数较低,仅为 $170.7 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,而木质素质量分数较高,达 $430.0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。外果壳抽提物质量分数较高。外果壳热水抽提物达 $364.8 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,为木材的 7~8 倍, $10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{NaOH}$ 抽提物为 $584.8 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,是木材的 3~4 倍。外果壳不适用于分离纤维之用,可用于提取色素和木质素等成分;而内果壳抽提物质量分数不高,目前研究主要用于制取活性炭^[6]。

2.1.3 速生杉木木屑化学成分 速生杉木木屑的纤维素质量分数为 $482.7 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,木质素为 $341.8 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,热水抽提物为 $22.1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, $10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{NaOH}$ 抽提物为 $124.7 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。这与天然杉科 Taxodiaceae 植物的木材化学成分相当,速生丰产林的木材化学成分与天然杉木基本无差异。

2.2 农林废弃物灰分质量分数及 X-衍射分析

农林植物废弃物中除纤维素和木质素等有机成分外,还有一定的钾、钠、钙、硫、磷、硅等无机矿物质,经灼烧后,剩下的矿物性残渣即为灰分。灰分元素中钾和钠等碱金属易形成腐蚀性物质,腐蚀设备,使维护费用上升,生产成本增加。对几种样品的灰分测定结果见表 1,对灰分的 X-衍射分析见图 1 和图 2。

2.2.1 秸秆样品的灰分分析 由表 1 可知,稻草的灰分质量分数最高,达 $137.5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,其余的秸秆灰分质量分数不高,约为 $20 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 左右,与阔叶材相当。

从 $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的雷竹灰分的 X-衍射图(图 1)中可以发现如下结晶相:氯化钾(28.35° , 40.51° , 51.17° , 58.63°)且其质量分数较高,硫酸钾(21.27° , 29.11° , 29.75° , 35.88° , 49.01°),石英(20.80°),氧化钛(43.35°),硫酸钡(21.27° , 27.90° , 42.99° , 43.38°),其中以氯化钾和硫酸钾晶相为主。

从 $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的稻草灰(图 1)可以发现如下结晶相:氯化钾(28.36° , 40.53° , 50.20° , 58.66°),硫酸钾(21.29° , 29.77° , 30.80° , 43.37°),石英(23.9° , 40.35°)。氯化钾和硫酸钾是其主要的结晶相,这与稻草中的钾质量分数较高有关。

对于毛竹屑(图 1), $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 制取的灰中可以发现如下结晶相:氯化钠(28.34° , 40.50° , 50.17° , 58.64°),硫酸钾(21.31° , 29.75° , 37.10° , 30.89° , 43.01° , 54.97°),石英(26.60° , 40.30°),方解石(29.45°),钠长石(27.95°)。在竹屑中以氯化钾和硫酸钾晶相为主。

$600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的麻秆灰(图 1)中可以发现如下结晶相:氯化钠(31.70° , 45.45° , 56.50°),氯化钾(28.41° , 40.59° , 50.26° , 58.69°),氧化镁(36.80° , 42.94° , 62.33°),氧化钛(28.41° , 31.55° , 34.02° ,

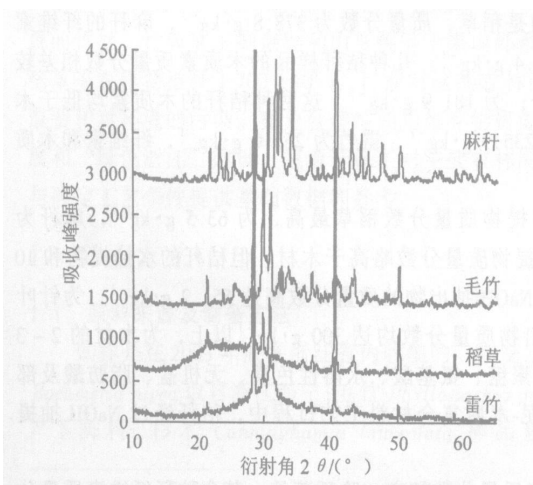


图 1 秸秆类废弃物灰的 X-衍射图($600 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Figure 1 XRD pattern of several waster materials ash of stalk

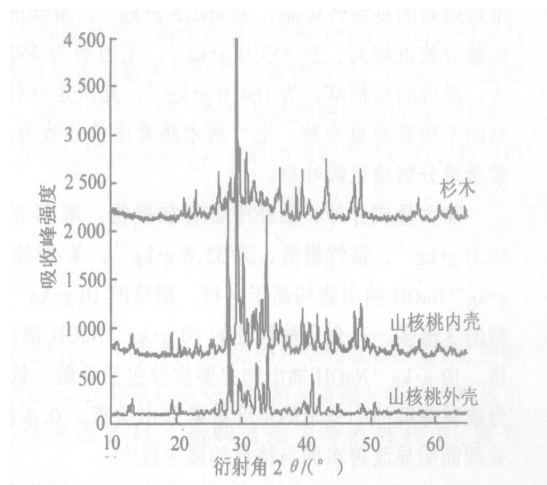


图 2 山核桃壳和杉木灰的 X-衍射图($600 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Figure 2 XRD pattern of carya shell and fir ash

58.69°), 其中以氯化钠和氯化钾晶相为主。

从雷竹、稻草和竹屑的 X-衍射分析可知, 其主要结晶相以氯化钾和硫酸钾为主, 与禾本科 Gramineae 的甘蔗 *Saccharum sinensis* 渣相同^[7]。而麻秆的主要结晶相为氯化钠和氯化钾。

2.2.2 山核桃果壳的灰分分析 山核桃外壳的灰分质量分数很高, 达 $90.5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 内壳灰分很低, 仅为 $8.2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

从山核桃外果壳灰(600 °C)的 X-衍射(图 2)谱图可看出, 其结晶相成分是比较复杂的, 可能存在的结晶相有: 氯化钾(28.09°, 40.60°), 碳酸钙(39.40°, 43.42°), α -偏硅酸钡(29.55°, 42.01°, 48.65°)等。

600 °C制得的山核桃内壳灰(图 2)的 X-衍射谱图中可以发现如下结晶相: 氧化钙(32.20°, 37.34°, 53.84°), 碳酸钙(23.05°, 29.38°, 35.98°, 39.39°, 43.15°, 47.48°, 48.51°, 60.66°)、硫酸钾(21.29°, 25.36°, 29.75°, 42.95°), 钠长石(27.95°), 氧化锰(34.20°, 57.46°)。在山核桃内壳中以碳酸钙和钠长石结晶相为主。

2.2.3 速生杉木木屑灰分分析 对速生杉木木屑的灰分测定表明其灰分质量分数极低, 仅为 $2.1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。从杉木灰(600 °C)X-衍射图(图 2)中可以发现如下结晶相: 碳酸钙(23.01°, 29.36°, 35.95°, 39.39°, 43.13°, 47.10°, 47.44°, 48.46°), 石英(26.58°, 35.95°), 硫酸钾(21.27°, 29.72°, 30.84°, 40.41°), 其中以碳酸钙晶相为主。

3 结论

所测定的几种秸秆样品纤维素质量分数较高, 木质素质量分数不高, 与木材比较接近。抽提物质量分数较木材高, 因而可以部分替代木材或其他纤维原料用于制造各类包装材料和轻质板材, 或制浆造纸及进一步制取纤维素醚等衍生物。

秸秆中的灰分质量分数差别较大。同是禾本科的植物, 稻草灰分质量分数高达 $137.5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 最低的竹屑(毛竹)为 $10.5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 相差 13 倍。但 X-衍射图中显示灰分的结晶相同, 同为氯化钾和硫酸钾, 与同是禾本科的甘蔗渣的相同, 而麻秆的灰分质量分数不高, 但结晶相主要成分是氯化钠和氯化钾, 与禾本科植物有所不同。

山核桃壳的内壳和外壳物理性状相差较大。外壳较软, 纤维素质量分数低, 木质素较高, 抽提物质量分数高, 且成分复杂, 因而灰分 X-衍射图谱复杂, 可能存在的结晶相有氯化钾、硫酸钙和 α -偏硅酸钙等; 内壳坚硬, 纤维素质量分数较高, 木质素也较高, 灰分很低, 灰分结晶以碳酸钙和钠长石为主。从分析结果可看出, 外壳木质素和抽提物成分高, 可提取活性物质、棕色素和木质素等, 内壳可用来制取活性炭。

速生杉木木屑的化学成分与天然林的相同, 其灰分质量分数极低, 仅为 $2.1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 以碳酸钙晶相为主。

参考文献:

- [1] 汪奎宏, 李琴, 高小辉. 竹类资源利用现状及深度开发[J]. 竹子研究汇刊, 2000, 19(4): 72-75.
- [2] 俞友明, 余学军, 於琼花, 等. 雷竹-水泥混合物的水化特性研究[J]. 浙江林学院学报, 2004, 21(1): 1-5.
- [3] YU Y M, LIU L, ZHONG H, et al. Study on the Hydration Characteristics of Kenaf Core-Cement-Water Mixtures [R]. Nanjing: The 7th Pacific Rim Bio-based Composites Symposium, 2004: 264-269.
- [4] 石磊, 赵由才, 柴晓得. 我国农林物秸秆的综合利用技术进展[J]. 中国沼气, 2005, 23(2): 11-14.
- [5] 李莉, 刘瑛. 用玉米秸秆制备羧酸甲基纤维素[J]. 精细化工, 2001, 18(6): 339-340.
- [6] 丁之恩, 周学辉, 石苏华, 等. 微波-催化剂法制取山核桃壳活性炭的研究[J]. 经济林研究, 2003, 21(4): 47-50.
- [7] 米铁, 陈汉平, 吴正舜, 等. 生物质灰化学特性的研究[J]. 太阳能学报, 2004, 25(2): 236-241.

Chemical composition and ash characteristics of several straw stalks and residues

LIU Li¹, GUO Jian-zhong¹, LU Feng-zhu²

(1. School of Sciences Zhejiang Forestry College, Lin'an 311300, Zhejiang, China; 2. School of Engineering Zhejiang Forestry College, Lin'an 311300, Zhejiang, China)

Abstract: The chemical compositions of straw stalks of *Bodmeria nivea*, *Phyllostachys pubescens*, *Oryza sativa* and *Phyllostachys praecox* and residues of *Carya cathayensis* and *Cunninghamia lanceolata* were studied. Their ash characteristics were also studied with XRD-6000. The results of chemical analysis showed that the content of cellulose was between $378.8 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $462.5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ and lignin was between $16.40 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $253.0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ in the straw stalk, which was close to that of wood timber. The content of cellulose in the carya crust was lower but its lignin content was higher. The ash content in the carya inner shell was only $8.2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. The chemical components of the quick-growing Chinese fir scrap were the same as those of natural forests. The XRD results indicated that the main crystalline phases of gramineae straw ashes were KCl and K_2SO_4 while those of hemp straw were NaCl and KCl. The component of carya crust was comparatively complicated. CaCO_3 and albite were main crystalline phases in the inner shell of carya. The main crystalline phase of quick-growing Chinese fir scrap was K_2SO_4 . [Ch, 2 fig. 1 tab. 7 ref.]

Key words: botany; the plants of agriculture and forestry; residues; biomass; ash

浙江林学院与安吉县共商建设新农村

2006年4月30日,浙江林学院院长张齐生院士出席浙江林学院与安吉县共建新农村示范点座谈会。浙江林学院建设社会主义新农村领导小组的6个专家组组长和相关专家参加座谈会。

张齐生在座谈会上指出,要全面领会社会主义新农村建设倡导的“生产发展,生活宽裕,村容整洁,乡风文明,管理民主”的20字方针,新农村建设经费不能纯粹依靠政府投入,而应该充分发挥地方的积极性和主动性,还需要加强与高等学校的科技合作。安吉县的竹林培育、竹业加工、高山蔬菜、茶叶等产业已有相当的优势,但还有潜力可继续挖掘。除了传统的合作领域外,今后可在环境污染治理、旅游规划、循环经济等方面开展全方位合作,力求取得更大成效。

座谈会上,安吉县林业局肖新方副局长介绍了安吉县林业产业的基本情况,以及目前全县围绕竹产业正在开展资源培育平台、竹加工平台和物流商贸平台等建设工作。安吉县山川乡党委书记着重介绍了该乡的基本情况和在建设社会主义新农村中的主要成效以及在建设示范点过程中存在的一些技术和理论障碍。

结合安吉县的实际,我校专家就安吉县产业结构调整,产业经济提升,农家乐开发和规划的设计推广、保健休闲食品生产、文化技能培训、乡村文化建设等方面提出了有针对性的建议。