

木质纤维素类生物质组分分离研究进展*

陈 龙^{1,2,3,4}, 余 强^{1,2,3†}, 庄新姝^{1,2,3}, 亓 伟^{1,2,3}, 王忠铭^{1,2,3}, 袁振宏^{1,2,3}

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640;

3. 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广州 510640; 4. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 木质纤维素类生物质是地球上最丰富的可再生资源, 不仅可以转化为能源燃料及高附加值化学品, 而且可以通过生物、物理或化学方法获得各种可再生的生物基材料, 而将生物质组分分离是将其充分利用的重要前提。本文在介绍木质纤维素类生物质结构组成和特点的基础上, 综述了木质纤维素类生物质组分分离的方法, 并主要对高温液态水法、有机溶剂法和深度共熔溶剂法的应用进行了评述, 提出了高温液态水耦合深度共熔溶剂的高效、绿色分离思路。

关键词: 木质纤维素类生物质; 组分分离; 高温液态水; 深度共熔溶剂

中图分类号: TK6

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-560X.2017.06.006

Advances in Separation of Lignocellulose Biomass Components

CHEN Long^{1,2,3,4}, YU Qiang^{1,2,3}, ZHUANG Xin-shu^{1,2,3}, QI Wei^{1,2,3},

WANG Zhong-ming^{1,2,3}, YUAN Zhen-hong^{1,2,3}

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou 510640, China;

3. Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, China;

4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: As the most abundant renewable resource on the earth, lignocellulosic biomass can be converted into energy fuels and high value-added chemicals and synthesize renewable bio-based materials by biological, physical or chemical methods. While separation of the biomass components is the key to its full use. Based on the introduction of lignocellulosic biomass compositions and characteristics, the separation methods of lignocellulosic biomass components were summarized, and the application of liquid hot water method, organosolv method and deep eutectic solvent method is reviewed in detail. Furthermore, an effective and green separation idea in liquid hot water coupling deep eutectic solvent is proposed.

Key words: lignocellulose biomass; separation of component; liquid hot water; deep eutectic solvent

0 前 言

木质纤维素类生物质是地球上最丰富的生物质资源, 包括木材(如桉木、桦木、杨木等)和农林废弃物(如玉米秆、小麦秆、高粱秆等), 具有来源广泛、普遍性和易取性等特点。然而, 据估算, 全球每年可产生约 10000 亿吨木质生物质资源, 但其中 89%尚未被充分利用^[1], 主要原因之一就是不能有效地将木质纤维素类生物质中的各组分分离出

来, 造成了资源的浪费, 所以生物质组分分离已成为国内外生物质资源研究领域的重点。

木质纤维素类生物质由多种组分组成, 主要包括纤维素、半纤维和木质素等, 应用范围非常广泛。但是, 由于木质纤维素类生物质结构紧密复杂, 且具有很强的生物抗降解能力, 因此分离难度较大, 这一直是制约其发展的技术瓶颈。近年来, 国内外众多学者为攻克这一难题进行了大量研究, 传统的分离方式如酸处理、碱处理和离子液体处理等方法

* 收稿日期: 2017-09-20 修订日期: 2017-10-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(21476233); 广东省特支计划科技创新青年拔尖人才项目(2016TQ03N647); 广东省科技计划项目(2014A010106023); 广州市珠江科技新星专项项目(201610010110); 中国科学院青年创新促进会项目(2015289)

† 通信作者: 余 强, E-mail: yuqiang@ms.giec.ac.cn

分离效果较好,但是存在污染严重、毒性大等缺点^[2]抑制了这些方法的发展。高温液态水法和深度共熔溶剂法作为新兴的木质纤维素类生物质组分的分离方法,分离效果好且绿色环保,符合现代工业发展的需要,具有较好的应用前景。

1 木质纤维素类生物质的结构组成及特点

木质纤维素类生物质主要由纤维素、半纤维素和木质素三大组分组成,三者结构各不相同,纤维素和半纤维素是由糖单元通过糖苷键连接而成的高分子聚合物,而木质素则是由大量苯环结构构成的三维立体型结构的生物大分子。半纤维素和木质素通过共价键连接并形成一个网络结构,且纤维素也镶嵌在其中^[3],使得木质纤维素具有很高的抗张和抗机械强度,并具有很强的抗生物降解能力。为能更有效地将生物质转化为可有效利用的能源和各类化工品,需要充分了解木质纤维素类生物质的结构组成及特点。

1.1 木质纤维素类生物质的结构组成

纤维素是整个生物质的骨架部分,是由成千上万个 D-吡喃式葡萄糖单元以 β -1,4 糖苷键连接而成的线性聚合物,是世界上含量最丰富的天然有机聚合物,约占木质纤维素含量的 40% ~ 50%^[4]。半纤维素是一种由多种单糖及糖醛酸单元(如括 D-木糖、L-阿拉伯糖、D-葡萄糖、D-半乳糖、D-甘露糖、D-葡萄糖醛酸、4-O-甲基-D-葡萄糖醛酸、D-半乳糖醛酸等)通过糖苷键连接而成的多糖大分子^[5]。木质素是自然界唯一的天然芳环聚合物,由对羟苯基丙烷(H)、愈创木基丙烷(G)和紫丁香基丙烷(S)通过酶的脱氢聚合及自由基耦合而成,而不是由碳水化合物组成。木质素与半纤维素一起作为细胞间质填充在细胞壁的微细纤维之间,在细胞壁中起加固作用。

木质纤维素类生物质的种类繁多,不同木质纤维素类生物质中所含纤维素、半纤维素和木质素也有差异,常见木质纤维素类生物质中各组分质量分数如表 1 所示。

表 1 常见木质纤维素类生物质原料成分质量分数^[6-7]
Table 1 Mass fraction of common lignocellulosic biomass

木质纤维素原料	$W_{\text{纤维素}} / \%$	$W_{\text{半纤维素}} / \%$	$W_{\text{木质素}} / \%$
小麦秸秆	30	50	15
稻秆	35	25	12
松木	44	26	29
玉米芯	45	35	15
玉米秸秆	40	25	17
甘蔗渣	40	24	25
柳枝稷	45	30	12
桉木	48	14	29
高粱秸秆	32	19	14

1.2 木质纤维素类生物质的结构特点

纤维素、半纤维素和木质素也是植物细胞壁的主要成分。在细胞壁中,半纤维素和木质素相互交联覆盖在纤维素表面,形成了一层致密的保护层,这是生物质具有高拮抗性的原因之一。SANT'ANNA 等^[8]使用透射电子显微镜(TEM)对甘蔗超薄切片进行成像,可以观察到典型的细胞壁层:胞间层(ML),初生细胞壁(PCW)和次生细胞壁(SCW)(如图 1a),其中 SCW 是最大的细胞壁层,由三个亚层(S1 外层、S2 中间层和 S3 内层)组成(图 1b)。

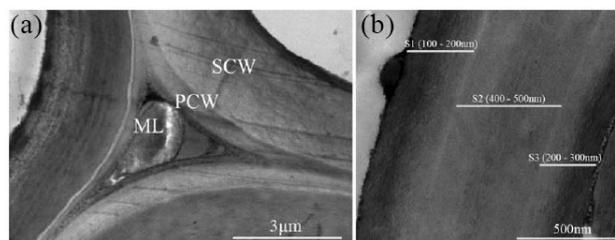


图 1 甘蔗细胞壁的 TEM 图像^[8]
Fig. 1 TEM images of the sugarcane cell wall^[8]

SANT'ANNA 等^[8]用 KMnO_4 对超薄切片进行染色来研究细胞壁中木质素的分布情况。在甘蔗细胞壁中,木质素以无定形电子致密物质插入光亮纤维素微原纤维中(图 2a 中箭头所示)。在多层 SCW(图 2b)中发现致密的木质素染色区域,此外,在胞间层中也发现了木质素染色区,这与其他学者的研究结果一致^[9-10]。可见,植物细胞壁中各结构的复杂性和细胞壁中各组分的分布不一也是生物质具有高拮抗性的原因。因此,对木质纤维素类生物质进行有效的组分分离需要打破细胞壁原本结构,进而将各组分分离出来,下文将着重阐述目前常用的木质纤维素类生物质组分的分离方法。

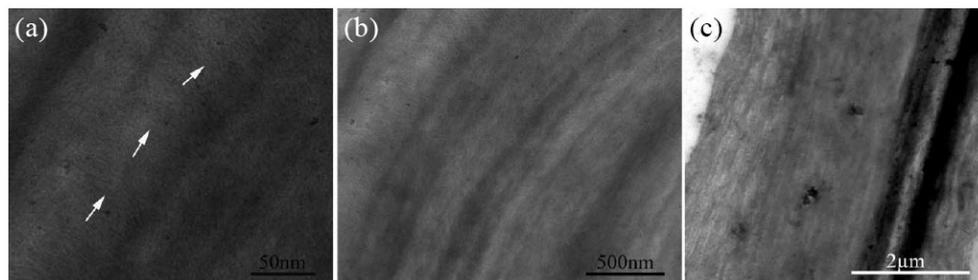


图 2 超微结构的细胞化学染色定位木质素在细胞壁中的位置图^[8]

Fig. 2 Lignin localization in the cell wall by ultrastructural cytochemistry^[8]

2 木质纤维素类生物质的组分分离方法

木质纤维素类生物质的各组分之间分别通过共价键和非共价键相互紧密连接，结构抗性大，对其进行组分分离一直是生物质研究领域的一个难点。目前，分离木质纤维素类生物质常用的方法有稀酸

处理法、碱处理法、蒸汽爆破法、氨爆破法、高温液态水法、有机溶剂法、离子液体法、深度共熔溶剂法和生物法等，这些分离方式都各有特点（如表 2）。其中，高温液态水法、有机溶剂法和深度共熔溶剂法是目前研究的热点，下面将主要对这几种方法进行综述。

表 2 常用木质纤维素类生物质的组分分离方法过程和特点

Table 2 Process and characteristics of component separation methods of commonly used lignocellulosic biomass

分离方法	操作方式	适用原料	优点	缺点
稀酸处理法 ^[11-12]	稀酸预处理通常采用 0.3% ~ 1.2% 的 HCl、HNO ₃ 、H ₂ SO ₄ 、或甲酸和马来酸等有机酸，110 ~ 220℃ 下处理一定时间	均可	半纤维素的转化效率高；作用时间短	纤维素分解比较剧烈；木质素去除较少；糖降解副产物比较多；控制操作条件要求比较高；酸具有腐蚀性
碱处理法 ^[13]	用碱溶液或氨水等去除木质纤维素中的木质素和部分半纤维素，降低原料的聚合度和结晶度	硬木和农业废物	相对酸水解，反应器成本降低；木质素去除率高；有效增加纤维素可及面积	碱处理后的固体残渣显碱性，需要大量水冲洗，回收废水和残余物困难；低温下需要的处理时间较长
蒸汽爆破法 ^[14]	将木质纤维原料先用高温水蒸气处理适当时间，然后连同水蒸气一起从反应釜中急速放出而爆破，由于木质素、半纤维素结合层被破坏，并造成纤维素晶体和纤维束的爆裂，使得纤维素易于被降解利用	硬木、秸秆和农业废物	研究较为成熟，对环境无污染	糖降解副产物多；木质素去除较少；设备复杂昂贵
氨爆破法 ^[15-16]	在液氨下高温高压预处理木质纤维素类生物质后突然减压，液体氨迅速汽化，使得纤维素晶体爆破，原有结构溶胀	低木质素含量物质	糖降解副产物少；氨水可以回收循环利用	半纤维素分离效果差；氨水回收成本较高
生物法 ^[17-18]	利用微生物来降解木质素，主要包括白腐菌、白蚁等，通过产生木质素氧化酶来降解木质素	均可	条件温和、能耗低、选择性强；副反应和抑制性产物少	目前用来预处理木质纤维素类生物质的微生物种类很少，酶的活性较低，处理时间长

2.1 高温液态水法

高温液态水法^[19-20]是指通过加压使水在升温过程中处于液态形式，利用此状态下水具有的特殊性质有效地对木质纤维素进行水解。高温液态水法处

理生物质具有无需外加化学试剂、生成降解产物少和 CO₂ 排放量低等^[21]优点，对处理农林废弃物，尤其是玉米秸秆的处理效果显著，一直是近年来国内外学者研究的热点。

YU 等^[22]采用高温液态水法处理巨桉, 在 180℃ 下处理 20 min 后可得到 39.4% 的木聚糖收率, 之后再在 200℃ 下处理 20 min, 使木糖收率达 86.4%、葡萄糖收率达 98.4%。IMMAN 等^[23]将玉米芯经过高温液态水法处理之后, 可回收 73.1% 的葡萄糖、58.8% 的戊糖, 并脱出超过 60% 的木质素。近年来, 针对高温液态水法处理生物质能耗过大的问题, 国内外学者们进行了大量研究, 通过将高温液态水法与其他组分分离方法结合或者加入其他试剂等可以有效地降低处理过程中能耗。YU 等^[24]采用高温液态水和氨水处理相结合的方法处理甘蔗渣, 先进行 160℃、30 min 的高温液态水处理, 之后再在同样条件下用 10% 的氨水处理, 得到了 75.5% 的半纤维素衍生糖收率和 87% 的葡萄糖收率, 木质素去除了 30.3%; 另外, 在 180℃、30 min 处理后, 在 180℃ 下用 10% 氨水处理 30 min, 木聚糖去除率达到了 95%, 最为重要的是在前述条件下 (160℃、30 min 的高温液态水和氨水处理) 处理所耗能量比高温液态水法 180℃ 下处理 20 min 所耗能量的 1/3 还少, 仅比用 NaOH 在 110℃ 下处理 60 min 所消耗的能量多 700 kJ/kg, 大大降低了能耗, 离工业化又近了一步。IMMAN 等^[25]通过将高温液态水法与稀酸处理法和碱处理法结合, 在 140℃ 下, 加入 0.25%w/v 的

NaOH 处理 10 min, 葡萄糖回收率提高了 1.86 倍; 在 160℃ 下, 加入 0.25vol.% 的 HCl、H₂SO₄、H₃PO₄ 和草酸处理 10 min, 戊糖回收率提高了 1.58 ~ 1.84 倍, 显著提升了半纤维素的溶解率。该方法与传统的高温液态水法相比, 降低了反应温度和时间, 不仅降低了能耗, 而且提高了预处理的效率。GURGEL 等^[26]通过将高压 CO₂ 通入高温液态水反应装置中, 在 115℃ 下反应 60 min, 可保留 97.2% 的纤维素, 与仅用高温液态水法处理相比, 温度大幅度下降, 大大降低了能耗。不同原料在不同高温液态水反应条件下的组分分离情况如表 3 所示。

由于高温液态水法存在能耗高、水耗大等缺点, 近年来, 研究者们进行了大量的探索。上述中 YU、IMMAN、GURGEL 等学者以高温液态水法为基础, 通过结合稀酸法、碱法以及加入高压 CO₂ 的方式有效地降低了能耗, 这是高温液态水法发展的趋势。本课题组也在进行高温液态水法结合有机溶剂法对木质纤维素类生物质组分分离, 并取得了初步的成效。另外, 高温液态水法中加热方式的变化对处理效果也有影响, 朱银萍等^[27]通过比较高压反应釜和微波反应仪水热处理结果, 发现微波水热处理木糖收率更高, 而微波反应仪升温效率高、能耗比传统加热装置减少 40%。

表 3 不同高温液态水反应条件下木质纤维素类生物质的组分分离情况

Table 3 Component separation of lignocellulosic biomass under different liquid hot water reaction conditions

物料	反应器类型	反应条件	半纤维素及其衍生糖回收率 / %	木质素去除率 / %	纤维素保留率 / %
桉木 ^[22]	间歇	先 180℃, 20 min; 再 200℃, 20 min; 底物浓度为 5wt%	90.40	32.80	91.50
麦秆 ^[28]	间歇	195℃, 20 min, 底物浓度为 10wt%	80.00	7.10	91.00
甘蔗渣 ^[29]	间歇	180℃, 20 min, 固液比为 1 : 20	81.65	23.12	97.25
黑麦 ^[30]	连续渗透	215℃, 42.5 min, 4 mL/min	95.00	50.00	85.00
狼尾草 ^[31]	间歇	180℃, 40 min, 固液比为 1 : 20	87.99	41.28	72.49

2.2 有机溶剂法

有机溶剂法是用有机溶剂或者其与无机酸的混合液来分离木质纤维素类生物质。有机溶剂法源于制浆工艺脱木质素过程中有机溶剂的使用, 经有机试剂预处理后通过蒸馏回收有机溶剂, 可得到较纯的木质素和糖产物, 实现生物质的全组分分离。目前, 常用的有机溶剂有甲醇、乙醇、丙酮、苯酚、甲酸和乙酸等。

乙醇具有低毒、挥发性大、成本低和易回收利用等优点, 目前研究较多。潘学军等^[32]采用乙

醇有机溶剂预处理黑杨, 在 1.25% H₂SO₄ 催化下, 经过 60% 的低沸点乙醇有机溶剂在 180℃ 下处理 60 min 后, 黑杨中纤维素保留率可以达到 88%, 同时半纤维素和木质素回收率分别高达 72% 和 74%。HALLAC 等^[33]在乙醇中加入 1.5% H₂SO₄, 在 195℃ 下处理 60 min 可回收 85% 葡萄糖, 并脱除 84% 和 69% 的半纤维素和木质素。可见, 通过乙醇处理可实现生物质原料的全组分分离。但低沸点有机溶剂存在易挥发、易燃、易爆等问题, 限制了其工业化。针对这一难题, 孙付保等^[34]用高沸点的甘油作为溶剂, 在

常压和 180℃条件下保温蒸煮汽爆麦草 4 h, 处理后纤维素保留率可达 92%, 并可去除超过 80%的半纤维素, 并使木质素从与纤维素的结合中选择性地分级分离, 有效解决了低沸点有机溶剂存在的问题。但是, 这类高沸点有机溶剂也存在弊端, 如溶剂回收能耗过高、装置密封性要求严格等。

有机溶剂法可以将木质纤维素类生物质中的三大组分分级解聚, 且得到的各组分纯度较高, 可以实现生物质精炼。但是, 有机溶剂处理后的固体渣处理工序较为繁杂, 低沸点有机溶剂易泄漏, 易燃易爆, 而高沸点有机溶剂回收成本较高, 装置密封要求严格等问题, 使有机溶剂法的工业化前景不明朗。

2.3 深度共熔溶剂法

近年来, ABBOTT 等^[35]发现一种新型的生物基离子液体——深度共熔溶剂, 吸引了越来越多学者的关注。深度共熔溶剂是由一定化学计量比的氢键供体(羧酸、多元醇等)和氢键受体(季铵盐等)组合而成的低温共熔混合物, 这种新型溶剂具有制备工艺简单、低毒、可生物降解、环保、可循环利用、原材料价格低廉且可再生等一系列优点。

FRANCISCO 等^[36]首次发现由羧酸和季铵盐组成的低共熔混合物对木质素具有很好的溶解性能, 但是不同单羧酸/氯化胆碱和二元羧酸/氯化胆碱深度共熔溶剂对生物质中木质素的溶解性差异很大, 并且多元醇/氯化胆碱深度共熔溶剂(如甘油/氯化胆碱和乙二醇/氯化胆碱)比羧酸类/氯化胆碱深度共熔溶剂溶解木质素的效果更好, 另外, 组成深度共熔溶剂的羧酸的羧基个数和羧酸的强度对溶解木质素的影响也很大。ZHANG 等^[37]通过比较了单羧酸/氯化胆碱和二元羧酸/氯化胆碱不同摩尔比条件下对玉米芯的处理情况, 发现随着羧酸比例的增加, 木质素溶解率从 64.7%增加到了 93.1%, 另外, 酸度最强的草酸构成的深度共熔溶剂对木质素溶解率达到了 98.5%, 而酸度较低的苹果酸构成的深度共熔溶剂的木质素溶解率则仅为 22.4%。

此外, 深度共熔溶剂对生物质中木质素的溶解是否有选择性或者优先溶解性是目前需要系统研究的方向。刘钧等^[38]以苊基三乙基氯化铵(TEBA)和乳酸合成深度共熔溶剂, 对桉木粉进行了处理, 在 90℃下, 反应 10 h, 木质素的溶解率达到了 92.3%, 棕纤维素溶解率仅为 8.3%, 表现出了良好的选择性。YU 等^[39]以半纤维素衍生物(甲酸、乙酸、葡萄糖

醛酸、乙醇酸和乙酰丙酸)为氢键供体, 氯化胆碱为氢键受体, 合成了五种深度共熔溶剂, 并对中药渣木通进行了处理, 合成的乙醇酸/氯化胆碱可将原料中 60%木质素、100%木聚糖和 71.5%葡聚糖脱除, 而甲酸/氯化胆碱则可保留原料中 97.8%的葡聚糖。目前, 也有用深度共熔溶剂溶解纤维素的研究^[40]。可见, 并不是所有的深度共熔溶剂对木质素都有选择性, 这与多种因素有关, 如溶剂的组成和原料本身等, 这需要系统的研究比较。

目前合成的大部分深度共熔溶剂对木质素的溶解效果都较好, 并且溶剂溶解木质素后可以通过反溶剂回收萃取分离出木质素, 得到纯度较高的木质素, 可用于精细化学品的生产, 而且回收得到的深度共熔溶剂可重复使用^[41]。KUMAR 等^[42]使用乳酸/甜菜碱共熔溶剂预处理稻秆, 可以分离出(60±5)%的木质素, 且得到的木质素纯度超过 90%。深度共熔溶剂作为新型的离子液体, 能够将生物质中三大组分分离出来, 得到纯度较高的各组分, 不仅有利于后续的酶解发酵, 而且可将分离出来的各组分用于其他高附加值化学品的制备生产中, 同时还具有绿色环保、制备简单等优点, 与传统的离子液体相比, 工业化前景更好。

根据高温液态水法和深度共熔溶剂处理生物质的特点, 比如高温液态水法处理后的残渣中含有较多木质素, 脱除木质素的效果不是很理想, 而深度共熔溶剂对木质素的溶解效果较好, 采用对木质素有较好选择性的深度共熔溶剂, 与高温液态水法结合可以进一步提高预处理的效果。以往的研究表明^[43-44], 高温液态水法处理后的生物质原料内部结构已被破坏, 各组分暴露出来, 生物质本身的结构抗性已大大降低, 此时把高温液态水法处理后的残渣再用深度共熔溶剂进行处理, 能够有效溶解残渣中的木质素, 使残渣中纤维素的纯度更高, 更利于后续的处理。这样通过高温液态水法耦合深度共熔溶剂法可以把生物质中三大组分基本分离出来, 从而达到生物质精炼的目的。高温液态水法和深度共熔溶剂法是生物质组分分离方法中典型的绿色分离方法, 将二者有效结合起来运用非常值得研究。

3 总结与展望

木质纤维素类生物质来源广泛, 是一种前景十分广阔的可再生资源, 但木质纤维素生物质中复杂

的纤维素-半纤维素-木质素结构限制了其广泛应用。因此, 需要从以下几方面着手:

(1) 在木质纤维素类生物质组分分离研究中, 开发新的生产成本低和高效的分离工艺, 实现木质纤维素类生物质绿色、环保和低成本分离。高温液态水法和深度共熔溶剂法作为新型绿色环保的分离方式, 具有很好的应用前景。本文提出的高温液态水耦合深度共熔溶剂高效、绿色的分离方法是一条新思路, 值得深入研究。

(2) 绿色、环保和低能耗的理想组分分离方法是我们希望达到的标准, 这也是目前生物质组分分离方面研究的趋势, 高温液态水法和深度共熔溶剂法是目前较为接近这一理想标准的方法, 需要进一步放大中试, 以期实现工业化运用。

(3) 木质纤维素类生物质组分分离后得到的各组分的利用也尤为重要。目前, 在纤维素酶解发酵产乙醇方面研究比较多, 而脱出的木质素的研究利用则较少, 木质素是自然界唯一的天然芳环聚合物, 其利用前景非常广泛。另外, 可将生物质组分分离与后续利用过程耦合, 这样既可降低能耗, 又能将生物质三大组分充分利用, 实现生物质精炼。

参考文献:

- [1] 陈洪章. 纤维素生物技术——理论与实践[J]. 生物技术通讯, 2014(5): 663.
- [2] 赵月, 谭雪松, 刘静, 等. 木质纤维素糖平台构建的研究进展[J]. 新能源进展, 2015, 3(2): 99-104. DOI: 10.3969/j.issn.2095-560X.2015.02.004.
- [3] 任普鲜, 蒋剑春, 杨秀山, 等. 木质纤维素快速热解产物生产燃料乙醇研究进展[J]. 生物质化学工程, 2009, 43(3): 47-51. DOI: 10.3969/j.issn.1673-5854.2009.03.012.
- [4] KLEMM D, HEUBLEIN B, FINK H P, et al. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2005, 44(22): 3358-3393. DOI: 10.1002/anie.200460587.
- [5] SUN R C, SUN X F, TOMKINSON I. Hemicelluloses and their derivatives[M]//GATENHOLM P, TENKANEN M. *Hemicelluloses: Science and Technology*. Washington, DC: American Chemical Society, 2004, 864: 2-22. DOI: 10.1021/bk-2004-0864.ch001.
- [6] SAHA B C. Hemicellulose bioconversion[J]. *Journal of industrial microbiology and biotechnology*, 2003, 30(5): 279-291. DOI: 10.1007/s10295-003-0049-x.
- [7] 余强, 庄新姝, 袁振宏, 等. 木质纤维素类生物质制取燃料及化学品的研究进展[J]. 化工进展, 2012, 31(4): 784-791. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2012.04.020.
- [8] SANT'ANNA C, COSTA L T, ABUD Y, et al. Sugarcane cell wall structure and lignin distribution investigated by confocal and electron microscopy[J]. *Microscopy research and technique*, 2013, 76(8): 829-834. DOI: 10.1002/jemt.22235.
- [9] MA J F, JI Z, ZHOU X, et al. Transmission electron microscopy, fluorescence microscopy, and confocal raman microscopic analysis of ultrastructural and compositional heterogeneity of *Cornus alba* L. wood cell wall[J]. *Microscopy and microanalysis*, 2013, 19(1): 243-253. DOI: 10.1017/S1431927612013906.
- [10] ZHANG Z H, JI Z, MA J F, et al. Anatomy, cell wall ultrastructure and inhomogeneity in lignin distribution of *broussonetia papyrifera*[J]. *Cellulose chemistry and technology*, 2012, 46(3/4): 157-164.
- [11] 王琼, 元伟, 余强, 等. 超低浓度马来酸水解玉米芯纤维素[J]. 农业工程学报, 2012, 28(7): 221-227. DOI: 10.3969/j.issn.1002-6819.2012.07.037.
- [12] SAHA B C, ITEN L B, COTTA M A, et al. Dilute acid pretreatment, enzymatic saccharification and fermentation of wheat straw to ethanol[J]. *Process biochemistry*, 2005, 40(12): 3693-3700. DOI: 10.1016/j.procbio.2005.04.006.
- [13] CHENG Y S, ZHENG Y, YU C W, et al. Evaluation of high solids alkaline pretreatment of rice straw[J]. *Applied biochemistry and biotechnology*, 2010, 162(6): 1768-1784. DOI: 10.1007/s12010-010-8958-4.
- [14] NEGRO M J, MANZANARES P, OLIVA J M, et al. Changes in various physical/chemical parameters of *Pinus pinaster* wood after steam explosion pretreatment[J]. *Biomass and bioenergy*, 2003, 25(3): 301-308. DOI: 10.1016/S0961-9534(03)00017-5.
- [15] KIM T H, LEE Y Y. Pretreatment and fractionation of corn stover by ammonia recycle percolation process[J]. *Bioresource technology*, 2005, 96(18): 2007-2013. DOI: 10.1016/j.biortech.2005.01.015.
- [16] ALIZADEH H, TEYMOURI F, GILBERT T I, et al. Pretreatment of switchgrass by ammonia fiber explosion (AFEX)[J]. *Applied biochemistry and biotechnology*, 2005, 121(1/3): 1133-1141. DOI: 10.1385/ABAB:124:1-3:1133.
- [17] SINGH D, ZENG J J, LASKAR D D, et al. Investigation of wheat straw biodegradation by *Phanerochaete chrysosporium*[J]. *Biomass and bioenergy*, 2011, 35(3): 1030-1040. DOI: 10.1016/j.biombioe.2010.11.021.
- [18] CHO M J, KIM Y H, SHIN K, et al. Symbiotic adaptation of bacteria in the gut of *Reticulitermes speratus*: low endo- β -1,4-glucanase activity[J]. *Biochemical and biophysical research communications*, 2010, 395(3): 432-435. DOI: 10.1016/j.bbrc.2010.04.048.
- [19] 余强, 庄新姝, 袁振宏, 等. 木质纤维素类生物质高温液态水预处理技术[J]. 化工进展, 2010, 29(11): 2177-2182. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2010.11.034.
- [20] GARROTE G, DOMÍNGUEZ H, PARAJÓ J C. Hydrothermal processing of lignocellulosic materials[J]. *Holz als roh- und werkstoff*, 1999, 57(3): 191-202. DOI: 10.1007/s001070050039.
- [21] PRASAD A, SOTENKO M, BLENKINSOPP T, et al. Life cycle assessment of lignocellulosic biomass pretreatment methods in biofuel production[J]. *The international journal of life cycle assessment*, 2016, 21(1): 44-50. DOI: 10.1007/s11367-015-0985-5.
- [22] YU Q, ZHUANG X S, YUAN Z H, et al. Two-step liquid hot water pretreatment of *Eucalyptus grandis* to enhance sugar recovery and enzymatic digestibility of cellulose[J]. *Bioresource technology*, 2010, 101(13): 4895-4899. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.11.051.
- [23] IMMAN S, LAOSIROPOJANA N, CHAMPREDA V.

- Effects of liquid hot water pretreatment on enzymatic hydrolysis and physicochemical changes of corncobs[J]. Applied biochemistry and biotechnology, 2017: 1-12. DOI: 10.1007/s12010-017-2541-1.
- [24] YU Q, ZHUANG X S, YUAN Z H, et al. Pretreatment of sugarcane bagasse with liquid hot water and aqueous ammonia[J]. Bioresource technology, 2013, 144: 210-215. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.06.078.
- [25] IMMAN S, ARNTHONG J, BURAPATANA V, et al. Effects of acid and alkali promoters on compressed liquid hot water pretreatment of rice straw[J]. Bioresource technology, 2014, 171: 29-36. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.08.022.
- [26] GURGEL L V A, PIMENTA M T B, DA SILVA CURVELO A A. Enhancing liquid hot water (LHW) pretreatment of sugarcane bagasse by high pressure carbon dioxide (HP-CO₂) [J]. Industrial crops and products, 2014, 57: 141-149. DOI: 10.1016/j.indcrop.2014.03.034.
- [27] 朱银萍. 微波水热预处理农林生物物质的工艺及机理研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017: 24-38.
- [28] PÉREZ J A, BALLESTEROS I, BALLESTEROS M, et al. Optimizing Liquid Hot Water pretreatment conditions to enhance sugar recovery from wheat straw for fuel-ethanol production[J]. Fuel, 2008, 87(17/18): 3640-3647. DOI: 10.1016/j.fuel.2008.06.009.
- [29] 余强, 庄新姝, 元伟, 等. 高温液态水耦合氨法预处理提高甘蔗渣酶解率[J]. 太阳能学报, 2016, 37(4): 991-996. DOI: 10.3969/j.issn.0254-0096.2016.04.029.
- [30] INGRAM T, ROGALINSKI T, BOCKEMÜHL V, et al. Semi-continuous liquid hot water pretreatment of rye straw[J]. The journal of supercritical fluids, 2009, 48(3): 238-246. DOI: 10.1016/j.supflu.2008.10.023.
- [31] 刘静, 余强, 庄新姝, 等. 高温液态水处理杂交狼尾草提高总糖收率[J]. 太阳能学报, 2016, 37(7): 1650-1655. DOI: 10.3969/j.issn.0254-0096.2016.07.004.
- [32] PAN X J, GILKES N, KADLA J, et al. Bioconversion of hybrid poplar to ethanol and co-products using an organosolv fractionation process: optimization of process yields[J]. Biotechnology and bioengineering, 2006, 94(5): 851-861. DOI: 10.1002/bit.20905.
- [33] HALLAC B B, SANNIGRAHI P, PU Y Q, et al. Effect of ethanol organosolv pretreatment on enzymatic hydrolysis of *Buddleja davidii* stem biomass[J]. Industrial and engineering chemistry research, 2010, 49(4): 1467-1472. DOI: 10.1021/ie900683q.
- [34] 孙付保, 娄秀平, 杨玉春, 等. 木质纤维素原料的高沸点有机溶剂预处理[J]. 中国酿造, 2011, 30(12): 23-27. DOI: 10.3969/j.issn.0254-5071.2011.12.007.
- [35] ABBOTT A P, CAPPER G, DAVIES D L, et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures[J]. Chemical communications, 2003(1): 70-71. DOI: 10.1039/B210714G.
- [36] FRANCISCO M, VAN DEN BRUINHORST A, KROON M C. Low-Transition-Temperature Mixtures (LTTMs): a new generation of designer solvents[J]. Angewandte chemie international edition, 2013, 52(11): 3074-3085. DOI: 10.1002/anie.201207548.
- [37] ZHANG C W, XIA S Q, MA P S. Facile pretreatment of lignocellulosic biomass using deep eutectic solvents[J]. Bioresource technology, 2016, 219: 1-5. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.07.026.
- [38] 刘钧, 王菊, 岳莺莺, 等. 深度共熔溶剂对尾叶桉木质素的溶解选择性[J]. 精细化工, 2016, 33(11): 1287-1294. DOI: 10.13550/j.jxhg.2016.11.015.
- [39] YU Q, ZHANG A P, WANG W, et al. Deep eutectic solvents from hemicellulose-derived acids for the cellulosic ethanol refining of Akebia' herbal residues[J]. Bioresource technology, 2017, 247: 705-710. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.09.159.
- [40] REN H W, CHEN C M, WANG Q H, et al. The properties of choline chloride-based deep eutectic solvents and their performance in the dissolution of cellulose[J]. BioResoures, 2016, 11(2): 5435-5451. DOI: 10.15376/biores.11.2.5435-5451.
- [41] 李利芬. 基于氯化胆碱低共熔溶剂的木质素提取、改性和降解研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2015: 104-106.
- [42] KUMAR A K, PARIKH B S, PRAVAKAR M. Natural deep eutectic solvent mediated pretreatment of rice straw: bioanalytical characterization of lignin extract and enzymatic hydrolysis of pretreated biomass residue[J]. Environmental science and pollution research, 2016, 23(10): 9265-9275. DOI: 10.1007/s11356-015-4780-4.
- [43] YU Q, LIU J, ZHUANG X S, et al. Liquid hot water pretreatment of energy grasses and its influence of physico-chemical changes on enzymatic digestibility[J]. Bioresource technology, 2016, 199: 265-270. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.07.086.
- [44] YU Q, ZHUANG X S, WANG Q, et al. Hydrolysis of sweet sorghum bagasse and eucalyptus wood chips with liquid hot water[J]. Bioresource technology, 2012, 116: 220-225. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.04.031.

作者简介:

陈 龙 (1992-), 男, 硕士研究生, 主要从事生物质解构及能化品转化研究。

余 强 (1983-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事生物质高效资源化利用研究。