

木质纤维素燃料乙醇生物转化预处理技术

杨尉¹, 刘立国¹, 武书彬²

(1广州优锐生物科技有限公司, 广东广州510663; 2华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广东广州510640)

摘要: 由丰富的木质纤维素资源制备乙醇有利于缓解能源紧缺、减少环境污染、实现可持续发展。然而某些物理、化学因素阻碍了木质纤维素中纤维素和半纤维素的转化和利用。预处理引起物理和/或化学上的变化, 主要目的是改变或去除各种结构和(或)化学障碍, 增加纤维素酶解率和转化效果, 是一系列纤维素乙醇转化技术中的关键和核心。本文就纤维素乙醇生物转化预处理研究的新进展及新技术进行综述并对其发展作了展望。

化石资源日益枯竭, 能源问题面临严峻考验, 加之环境污染与气候变暖, 开发利用绿色可再生新能源是当前重大课题。乙醇是生物液体能源的主要形式, 清洁可再生, 是化石燃料的理想替代品。燃料乙醇生产目前主要以粮食为原料, 考虑到粮食安全, 开发木质纤维素等非粮乙醇技术受到国内外广泛重视。

木质纤维素是最丰富的可再生资源, 年生成量高达 1×10^{10} t, 无额外CO₂排放, 其资源利用及生物化工过程对解决能源问题、减少碳排放与环境污染、实现可持续发展有重要现实意义。木质纤维由纤维素(35%~50%)、半纤维素(20%~35%)和木质素(10%~25%)通过特定方式交联形成类似于钢筋混凝土的稳定复杂结构, 及纤维素分子的高结晶度、高聚合度使得其很难直接被酶及微生物转化利用, 必须进行预处理, 从而大大增加了转化难度和成本。预处理的目的是破坏纤维素-木质素-半纤维素之间的连接, 分离纤维素与木质素、半纤维素, 打开纤维素内部氢键, 使结晶纤维素无定型化, 降低结晶度、聚合度, 提高基质孔隙率和比表面积^[1-2]。

由于预处理及酶解成本高、缺乏成熟高效的戊糖发酵技术因素制约, 纤维素乙醇至今未能完全工业化。经济有效的预处理技术一般应具备以下几个特点或优势: 适用范围广, 对多种原料均有较高的得率; 降低粉碎成本, 高消化(酶解)率; 糖浓度高、降解损失少; 抑制性产物低; 废弃物少; 设备合理、投资少; 戊糖、己糖发酵兼容性好; 木质素可分离回收; 能耗低^[1]。本文对前景较好的热点技术及方向的研究进展进行了综述和总结, 并展望了其发展趋势。

1 木质纤维素预处理技术

单独某一种预处理方法并非对任何原料都有较好的效果。目前的木质纤维素预处理方法有很多种, 可分为物理法、化学法、物理化学法、分步组合法和生物法几大类。

1.1 物理方法

物理方法预处理主要是增大比表面积、孔径, 降低纤维素的结晶度和聚合度。常用的物理方法包括机械粉碎、机械挤出、高能辐射等^[1]。

1.1.1 机械粉碎

机械粉碎即将物料切碎、碾磨处理成10~30mm或0.2~2mm的颗粒, 比表面积增高, 结晶度、聚合度降低, 可及度增加, 有利于提高基质浓度和酶解效率, 但不能去除木质素及半纤维素。

粉碎分为干粉碎、湿粉碎, 包括球磨、盘磨、辊磨、锤磨、胶体磨、机械挤出等, 胶体磨适用湿物料, 而球磨对干、湿物料都适合。

由于粒径与能耗相关, 经济性不高

, 效果单一, 故粉碎常与其他方法相互补充^[2]

。研究表明, 甘蔗渣、麦秆经球磨与盘磨粉碎后酶解率及乙醇得率均显著提高; 经宽角X射线衍射分析, 球磨主要通过降低结晶度改善酶解, 而盘磨则主要依靠去纤维化。机械挤出是一种应用前景良好的预处理新技术, 处理效果受到设备尺寸及参数的影响。物料通过挤出器时在热、混合和剪切作用下引起物理、化学性质的改变, 依靠螺旋挤出转速及温度打破木质纤维结构, 引发去纤维化、纤维化效应, 缩短纤维长度, 改善了酶对底物的可及性^[1]。

1.1.2 高能辐射

高能辐射是用高能射线如电子射线、 γ 射线对原料进行预处理,可使纤维素聚合度下降,降解为小纤维片段、寡糖甚至纤维二糖,使结构松散,打破纤维素晶体结构,增加反应活性^[1]。

采用 γ 射线辐照处理秸秆,可使纤维素酶解转化率提高至88.7%。KIM等[3]证明电子束照射确实能增加纤维素的酶解率:秸秆用80kGy、0.12mA、1MeV的电子束照射后酶解葡萄糖得率达52.1%,比直接酶解的22.6%增加近30%。

1.2化学方法

1.2.1酸预处理

酸法是研究得

最早、最深入的化学预处理方法

,分为低温浓酸法和高温稀酸法。低温浓酸(如72% H_2SO_4 、41% HCl 、100% TFA)处理效果通常优于高温稀酸,能溶解大部分纤维素和半纤维素,但是其毒性、腐蚀性及危害大,需要特殊的防腐反应器,酸回收难度较大,后期中和需消耗大量的碱,因此应用受到限制^[2]。

稀酸法是目前较常用而成熟的方法之一,生物质在较高温度(如140~190 $^{\circ}C$)和低浓度酸(如0.1%~1%硫酸)作用下,可实现较高的反应速率,半纤维素组分几乎100%除去,纤维素的平均聚合度下降,反应能力增大,酶水解率显著提高,但去除木质素不很有效。稀酸法因其效果好、污染少成为研究的热点并获得了较大进展,如美国国家可再生能源实验室(NREL)开发了比较成熟的稀硫酸预处理—酶解发酵工艺并建成了中试装置。稀酸法最大的缺点是产生副产物如甲酸、乙酸、糠醛、羟甲基糠醛、糖醛酸、己糖酸等,即影响酶解又抑制微生物生长和发酵。稀酸法可在较高温度(180 $^{\circ}C$)处理较短时间(5min)也可在较低温度(120 $^{\circ}C$)处理较长时间(30~90min),温度和酸浓度越剧烈预处理效果越好,但抑制产物会增加。

CHEN等^[4]提出“半纤维素/纤维素分离-分步发酵”(XCFSF)工艺路线,玉米芯经稀硫酸预处理后木糖得率为78.4%,纤维素回收率为96.81%,水解木糖和纤维素残渣酶解后的糖液发酵乙醇,酶解残渣同步糖化发酵(SF),最终将70.4%的半纤维素和89.77%的纤维素转化为乙醇。酸可以用硫酸、硝酸、盐酸、磷酸、碳酸等无机酸,也可用乙酸、丙酸、草酸等有机酸。将蔗渣在高于160 $^{\circ}C$ 条件下经稀磷酸预处理,可有效水解半纤维素为单糖,且副反应少^[5]。用80%乙酸、0.92%硝酸在120 $^{\circ}C$ 处理麦秆20min,81%的半纤维素和92%的木质素被水解或降解,同时纤维素结晶度降低,升高温度或增大硝酸浓度会加速纤维素的乙酰化。稀酸法结合新型的反应器如逆流收缩床,可改善处理效果,得到很高的葡萄糖得率。

1.2.2碱预处理

碱预处理是用 $NaOH$ 、 $Ca(OH)_2$

、 NH_3 等的水溶液脱除木质素和部分半纤维素,有效增加酶分子对纤维素的可及性,从而显著提高糖化率。碱能破坏木质素结构,溶解木质素,削弱纤维素和半纤维素之间的氢键及半纤维素和其它组分的酯键,增加空隙率,半纤维素部分溶解、纤维素则因水化作用而膨胀,结晶度降低。跟酸处理不同,一部分碱与生物质会发生反应转化为不可回收的盐而损失掉^[1]。

$NaOH$ 不易回收,成本高且污染环境,而 $Ca(OH)_2$

预处理试剂成本低、安全性高,可通过生成不溶的 $CaCO_3$

得到回收。碱法可在高温(100~150 $^{\circ}C$)、低浓度下短时间处理,也可在低温、高浓度下处理较长时间,通常对农业废弃物

比对木料

更加有效。JEYA等

[6]将稻秆按固液比1:4与2% $NaOH$ 混

合,85 $^{\circ}C$ 保温1h,酶解率达到88%。KIM等^[7]

用15%氨水(固液比1:6)60 $^{\circ}C$ 浸没玉米秸秆12h,可去除62%的木质素,保留了100%的葡聚糖和85%的木聚糖,酶解率分别提高至85%和78%,经同步糖化共发酵(SSCF)乙醇得率达77%。高粱纤维、氨、水按比例1:0.14:8混合于160 $^{\circ}C$ 、160psi压力下处理1h,约44%木质素和35%半纤维素被脱除,半纤维素回收率、纤维素酶解率分别达到84%、73%;经酿酒酵母发酵,乙醇得率25g/100g干料,比未预处理条件下提高了2.5倍^[8]。

1.2.3氧化法

氧化法是利用 O_2 、 O_3 、 H_2O_2

等强氧化剂将木质素氧化分解,同时溶出大部分半纤维素,纤维素几乎不受影响而保留下来。

木质纤维原料于室温在碱性(如 $pH=11\sim 12$) H_2O_2

水溶液中浸泡一定时间(如4~16h),通过脱除木质素来提高酶解率:麦秆可发酵糖酶解转化率达到97%。研究表明,经 H_2O_2 预处理后蔗渣酶解敏感性大大增加:2% H_2O_2 、30℃处理8h,50%的木质素和大部分半纤维素溶解,葡萄糖回收率达95%。臭氧法一般在常温常压下进行,条件温和、操作简便,能有效降解木质素和部分半纤维素,无酸碱残留、不产生抑制物质,其处理效果主要受到物料水分、粒径和 O_3 浓度的影响,缺点是需消耗大量臭氧,成本昂贵^[9]。

湿式氧化法(WO)通常是在

高于120℃条件下(如148~200℃),以水、空气/氧气、碱(

Na_2CO_3

)共同处理木质纤维素原料一段时间(如30min),发生水解产酸和氧化反应,包括木质素降解、氧化,半纤维素降解为单糖溶解,纤维素部分降解。温度、时间和氧分压是重要因素,此法能有效将纤维素与木质素、半纤维素分离,不会产生糠醛、羟甲基糠醛等发酵

抑制物,溶解的半纤维素、羧酸等还是微生物的营养来源^[2]

。WO处理可提高蔗渣酶解转化率,但酸、碱条件下效果差异很大。195℃处理15min可溶解93%~94%的半纤维素和40%~50%的木质素,而185℃碱性WO处理5min仅溶解30%的半纤维素和20%的木质素;碱性条件可减少糠醛的生成;185℃酸性WO处理5min液相中糖得率最高(16.1g/100g),而195℃碱性WO处理15min条件下获得了最高的纤维素含量(70%)和最高的酶解转化率(74.9%)^[10]。

1.2.4 离子液体抽提

离子液体是一类新型纤维素溶剂,一般由有机阳离子和无机阴离子所组成,是低温($<100^\circ C$)下呈液态的离子型有机化合物,具有极低的蒸汽压、良好的热稳定性和一些奇特的物理化学性质^[1]

。作为一种新型的预处理技术,离子液体对纤维素有良好的溶解能力,未经任何前处理的纤维素在氯化1-丁基-3-甲基咪唑(BMIMCl, [C4mim]Cl)的溶解度达到300g/L以上。

ZHU等^[11]使用BMIMCl在微波辐射和加压的条件下溶解木质纤维素原料,纤维素乙醇或丁醇的发酵转化效率明显高于蒸汽爆破、化学预

处理等常规工艺,且再生的纤维素性质如酶解

性得到显著改善。LEE等^[12]用1-乙基-3-甲基咪唑乙酸([Emim][CH₃

COO])溶解木质纤维中的木质素,结果表明脱除40%的木质素则可使酶解率提高至90%以上。然而,在大规模应用之前,离子液体的低成本回收技术及其对酶和微生物的毒性还需进一步研究。

1.2.5 有机溶剂法

有机溶剂法是利用有机溶剂在高温(如150~200℃)下破坏木质素-碳水化合物复合体(LCC),分解木质素网络、脱除木素,还可能去除部分半纤维素,同时可回收得到纯度较高、低分子量的木质素产品。有机溶剂常包括醇类(甲醇、乙醇)、酮类(丙酮)、酯类、醚类、酚类(苯酚)、甘醇类(乙二醇、甘油)、酸类(甲酸、乙酸、草酸、水杨酸)等,出于成本考虑,选用低分子量、低沸点的醇

类如乙醇、甲醇等比高沸点的更加有利^[2]。辐射松在最优条件下(195℃、 $pH=2.0$ 、丙酮-水体积比1:1)经丙酮-水体系预处理5min,最高乙醇得率达99.5%^[13]

。某些研究中,酸催化的有机溶剂法对于水解半纤维素、提高木糖得率非常有效。有机溶剂法可降低成本,避免生成抑制性副产物,但同时存在腐蚀、毒性及环境污染等问题。

1.3 物理-化学方法

1.3.1 蒸汽爆破

蒸汽爆破是一个“热-化学降解(自催化水解)-机械爆破”过程:以高温(如160~230℃)蒸气快速加热纤维原料,维持一段时间(如2~10min),结束时瞬间泄压实施爆破,实现原料组分分离和结构改变,增加其反应活性,提高酶解率。高温下水解离度增加, H^+ 催化部分半纤维素水解并释放乙酰基成为乙酸,这进一步加速了半纤维素的水解。爆破时

高温

蒸汽急剧

膨胀做功, 温度和

压力迅速下降终止了水解反应, 剪切

力作用于孔隙结构使物料蓬松, 可及性提高^[1]。预处理后纤维素的结晶度和聚合度下降, 纤维素-半纤维素-木质素的结构被破坏, 半纤维素自水解转变成单糖和寡糖, 木质素发生部分降解, O/C和H/C原子比、疏水性等性质也发生变化。影响蒸汽爆破的因素有原料种类、颗粒大小、爆破压力、温度和维压时间等, 其中温度(T)和时间(t)可由强度因子(RO)来描述^[2]:

$$RO=t \times e^{[(T-100)/14.5]}$$

蒸汽爆破投资少、能量效率高、糖回收率高、无危险的化学试剂、生产安全、环境影响小, 适用于硬木及农业废弃物等(如杨木、稻秆、橄榄废弃物、玉米秆、麦秆), 但对软木的效果不是很好。

CHEN等^[14]

开发了无污染汽爆技术, 不加任何化学试剂, 只需控制秸秆的水分含量便可分离出80%以上的半纤维素, 纤维素酶解率达到90%以上, 该技术已成功放大至5m³装置。加入某些化学催化剂可改善汽爆处理效果, 提高半纤维素水解、降低处理强度、减少副反应、改善酶解效果, 如SO₂

汽爆法、碱汽爆法、稀酸汽爆法等。添加SO₂

对松木片进行蒸汽爆破, 纤维素转化率 > 90%。碱(NaOH)催化蒸汽爆破处理大麦秆、小麦秆, 原料中30%、40%的阿拉伯木聚糖以

大分子量形式被提取出来,

纤维素完全保留, 72h酶解率分别达到80%~90%和70%~

85%^[15]

。汽爆前将物料在稀酸如亚硫酸、硫酸、乙酸等中浸泡可提高选择性和酶解效果。以乙酸、乙醇、酒石酸预浸麦秆然后蒸汽爆破, 糖化率均显著提高^[16]。SASSNER等^[17]

考察了温度(180~210℃)、时间(4、8、12min)和硫酸浓度(0.25%或0.5%)对汽爆预处理的影响, 在最优条件下(200℃、4min、0.5%硫酸), 100g干柳木可产葡萄糖、木糖55.6g, 预处理物料经SSF乙醇得率达到79%。

1.3.2 高温液态水

高温液态水(HLW)处理是将物料于160~230℃高压热水中批式或连续处理2~20min, 使物料的40%~60%溶解, 包括几乎所有的半纤维素(以寡聚糖形式溶出)、约35%~60%木质素及少量纤维素, 半纤维素的回收率可高于90%, 增大物料对酶的敏感可及表面面积,

增加酶解可及性, 不溶物纤维素酶解转化率超过90%^[2]

。HLW处理强度会显著影响半纤维素收率和酶解糖得率, 不同的物料最佳处理条件通常有差异。HLW的优点是具有更高的戊糖回收率, 不需中和处理, 降低了成本, 环境污染小, 不需过多的粉碎处理, 发酵抑制性副产物产生较少, 但HLW只能在较低固体含量(≤20%)条件下进行, 能耗较大^[1-2]。

水的pH值和固体含量均影响预处理效果: 随着固体含量的增加, 液态热水pH值相应下降, 木糖回收率降低, 当液态热水pH值从3.7降至3.3时, 木糖的回收率从83%降至66%。对于半纤维素回收率和酶解率, 二者的最优HLW处理条件并不一致, 麦秆经184℃处理24min半纤维素回收率最高(71.2%), 而214℃处理2.7min的酶解率最高(90.6%), 这预示采用二步法可能会获得最高的糖收率^[18]

。Yu等^[19]以二步法高温热水预处理桉木碎片: 第一步180℃、20min抽提半纤维素, 收率86.4%; 第二步200℃处理20min以提高酶解率, 酶解后总糖回收率达到96.63%。另外, 添加CO₂可以明显提高HLW预处理的分离效果。

提高HLW温度形成超临界水(温度和压力高于临界点374.2℃、22.1MPa的水)即成为所谓的超临界水预处理, 利用水在临界点时溶剂化能力突然增强, 电离程度突然增大等性质, 电离的H⁺作催化剂进行水解使物料中纤维素溶解, 实现与木质素的完全分离^[20]。

1.3.3 氨纤维爆破

氨纤维爆破(Ammonia Fiber

Explosion, AFEX)即将木质纤维原料在液态氨中处理一定时间, 然后瞬间释放压力进行爆破。

AFEX可使纤维素结晶分解及半纤维素解聚,并从纤维素/半纤维素中去除木质素和少量半纤维素。典型的AFEX温度在90~100℃,时间20~30min,1kg原料用1~2kg液氨,由于液氨迅速汽化而产生骤冷作用,不仅有助于增加纤维素表面积,还可避免高温下糖的降解及有害物的产生,99%的NH₃可回收,剩余的可作发酵氮源。AFEX简单高效,能耗较低,不需洗涤脱毒,也无需添加营养素或采取其它步骤就可用于生产乙醇,是一种大有前景的预处理技术。240g玉米秆(湿度60%)加入150g液氨,AFEX处理(4.48MPa、15min、初始温度130±5℃、结束温度110±5℃)后预处理物料不经洗涤、脱毒,也不额外加入营养成分,直接酶解后由工程菌株发酵,乙醇浓度为40g/L,乙醇得率(以未处理玉米秆计)达到较高水平(19.15%)^[21]。LEE等^[22]AFEX处理百慕大草后其组分未改变,但增加了酶解率及可发酵性糖的转化,100℃处理30min后酶解率为94.8%。

1.3.4微波与超声波处理

微波处理包括热效应和非热效应,可改变纤维的超分子结构,使纤维素结晶区尺寸发生变化;能够部分降解木质素和半纤维素,增加可及度,提高纤维素酶水解效率^[1]。微波处理的热效果明显优于常规加热,提取麦壳半纤维素的抽提率最高达50%,且微波强度、酸碱条件对得率和分子量都会产生较大影响,加入碱特别是NaOH效果较好^[23]。微波处理时间短、热效率高、操作简单、糖化效果明显,但由于费用高,目前难以工业化应用。

超声波可产生力学效应、空化效应和热效应,其不仅能强化传质,增加酶分子与底物表面的接触,对物料本身也能产生结构上的影响^[2]。

以超声波辅助的0.5MKOH溶液萃取麦秆,半纤维素得率与普通加热碱法抽提相比有所提高,且得到的半纤维素相对分子量较高、木素含量较低。另外,空泡破裂产生的冲击作用也可打开底物表面以促进酶分子的作用,提高酶向底物表面的传输效率,打破木质纤维素原料包裹结构、降低反应过程中的传质阻力^[1]。

1.3.5 CO₂爆破

CO₂

爆破类似于蒸汽爆破,在一定温度及高压

下(如35℃、7.3MPa),物料与CO₂

临界流体反应一段时间后突然开阀减压,造成

纤维素晶体的爆裂。CO₂超临界流体具有极强的溶解力,能溶解SiO₂

、木质素等,可使纤维素原料脱除木质

素,分离出纤维素,改善纤维素的性质^[1]。CO₂分子大小与H₂O、NH₃

相当,在高压下可以

相似的方式渗透进入微孔结构,有利于物

料结构上的爆破。此外,水与CO₂

反应形成碳酸,可进一步催化木质纤维素原料组分的

水解。CO₂

爆破抑制物生产

量较低,但糖得率比蒸汽爆破和AFEX稍低,然而对于某些原料(如蔗渣、废纸),CO₂爆破则更加经济高效^[2]。

1.4分步组合预处理工艺

基于半纤维素、纤维素、木质素的不同性质,充分考虑到不同预处理方法的特点,通过集成、连续地组合运用几种预处理技术对原料组分实施分离,实现生物质资源的综合利用。

1.4.1蒸汽爆破+有机溶剂

采用蒸汽爆破-乙醇碱性水溶液萃取二步偶联预处理胡枝子:2.5MPa、4min蒸汽爆破后以60%乙醇(含1%NaOH)抽提分离,处理后纤维素比例提高到86.9%。陈洪章等^[25]

联合蒸汽爆破和乙醇萃取对麦秆三大组分进行分离,提出了一条经济可行的组分分离工艺过程,半纤维素和木质素的回收率分别达到了80%和75%,预处理物料的纤维素酶解率达90%以上,总糖得率为55.55%,吨原料处理成本可控制在200元以下。

1.4.2碱法+稀酸法

即先利用碱法脱除木质素,然后稀酸水解除去半纤维素。杨木或蔗渣先经6%NaOH处理后以固液比1:6在15%过氧

乙酸中室温浸泡7天,乙醇得率分别为92.8%、91.9%。100g碎秸秆按125g/L比例加入 $\rho(\text{NaOH})=20\text{g/L}$ 碱液,于85℃处理90min。残渣水洗至中性,烘干后取100g按200g/L比例加入 $\rho(\text{过氧化乙酸})=60\text{g/L}$ 酸液,于75℃处理2h,半纤维素、木质素脱除率分别达65.9%、92.7%^[26]。

1.4.3 高温热水+碱法

HLW处理可高效选择性水解半纤维素,碱法能有效除去木质素。KIM等^[27]提出了高温热水-氨循环渗滤抽提(HLW-ARP)的二步分离法。玉米秸秆经高温热水(190℃、30min)去除半纤维素(92%~95%),然后于170℃、2.3MPa、5mL/min以15%氨水渗滤抽提60min除去75%~81%的木质素,木聚糖回收率83%~86%,残渣中纤维素含量达到78%~85%,酶解率达88.5%,经SSF最高乙醇得率为84%。

1.4.4 稀酸法+有机溶剂

采用低温酸水解—醇酸水体系抽提的二步组合预处理方法,即0.25~1.25mol/L稀硫酸100℃预处理10~60min水解半纤维素,再以62.5%~87.5%的乙醇酸性水溶液(1mol/L硫酸)81℃抽提90min提取木质素,纤维素损失率<2%,木质素脱除率>70%。曾晶等^[28]将高温稀酸水解同乙醇萃取偶联对麦秆中纤维素、半纤维素、木质素进行分级分离,麦秆细粉于140℃、固液比1:20、0.5% H_2SO_4 处理10min,半纤维素含量由34.6%降到4.34%,木糖得率74.1%;处理后的残渣按固液比1:50加入40%(V/V)乙醇(含0.3%NaOH)180℃抽提30min,粗木质素得率达89.5%,所得粗纤维素疏松质软,回收率达到83.2%。

1.4.5 蒸汽爆破+离子液体^[29]

陈洪章在中国专利中公开了一种汽爆与离子液体联用的方法:秸秆首先经汽爆处理,热水洗涤除去半纤维素,干燥后与离子液体混合,微波或直接加热,处理后反复将残余离子液体冲洗干净,50℃、pH4.8酶解48~72h,酶解率几乎100%。

1.5 生物法

生物法预处理是利用微生物降解木质素和部分半纤维素,提高纤维素和半纤维素的酶解糖化率。木腐菌是能分解木质素的微生物,常分为白腐菌、褐腐菌和软腐菌,其中白腐菌最为有效^[1]。白腐菌是自然界最主要的木素降解菌,包括黄孢原毛平革菌(*Phanerochaete chrysosporium*)、撕裂蜡孔菌(*Ceriporiella lacera*-ta)等。白腐菌在降解过程中分泌的胞外氧化酶主要包括木质素过氧化物酶(LiP)、锰过氧化物酶(MnP)、漆酶(Laccase),能有效地将木质素降解为水和 CO_2 。

。KUCHAR等^[30]以分离出的白腐菌(RCK-1)处理小麦秆,获得了高木质素降解率和低纤维素降解率,糖得率高、抑制物浓度低,乙醇得率达到0.48g/g。此外,利用少动鞘氨醇单胞菌(*Sphingomonas paucimobilis*)和环状芽孢杆菌(*Bacillus circulans*)进行预处理,可显著提高办公废料的酶解率,最优条件下糖得率可达94%。生物法能耗低、无污染、条件温和,但目前还在研究阶段,木质素降解菌种类少、木质素分解酶类的酶活力低、处理速率慢,如利用基因工程等技术对菌种和酶进行改造,提高酶活力,也有望应用于规模化生产。

2 结语

木质纤维素的乙醇转化是当前世界性的热门研究课题,预处理技术作为关键步骤和核心技术更是研究开发的焦点。现有的预处理技术存在着许多不足,每一种预处理方法都有各自的特色和优缺点,如物理法不能分离组分、能耗较高;稀酸法、蒸汽爆破等木质素脱除能力差且易产生抑制性副产物,而碱法、有机溶剂分离木质素能力强,但半纤维素得率不高。因此,加大基础性研究力度,改进现有方法,进一步了解木质纤维素结构对处理过程的影响,深入探索预处理过程中反应机理及其应用是今后突破点之一。

再者,当前的预处理工艺多针对单一组分操作、简单粗暴,如果仅仅强调纤维素的转化而忽视了半纤维素、木质素,则很难实现木质纤维素的充分利用,使整体转化成本增加。木质纤维素是多组分的资源,对半纤维素、纤维素、木质素充分分离、转化和利用才是实现生物质能源及资源开发的可行途径,但单一预处理技术无法或很难同时实现三组分分离,故采用多种方法相结合,发挥各自优势、取长补短,开发更高效、无污染且低成本的集成预处理新技术是未来木质纤维素预处理技术的发展趋势。

参考文献

- [1]ALVIRA P , TOMAS P E , BALLESTEROS M , et al.Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis : A review[J].Bioresour Technol , 2010 , 101(13) : 4851 - 4861.
- [2]TAHERZADEH M J , KARIMI K.Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production : a review[J].Int J Mol Sci , 2008 , 9 : 1621-1651.
- [3]KIM K H , BAK J S , KO J K.Improved enzymatic hydrolysis yield of rice straw using electron beam irradiation pretreatment[J].Bioresour Technol , 2009 , 100(3) : 1285-1290.
- [4]CHEN Y F , DONG B Y , QIN W J.Xylose and cellulose fractionation from corncob with three different strategies and separate fermentation of them to bioethanol[J].Bioresour Technol , 2010 , 101 : 6 994-6 999.
- [5]GEDDES C C , PETERSON J J , ROSLANDER C , et al.Optimizing the saccharification of sugar cane bagasse using dilute phosphoric acid followed by fungal cellulases[J].Bioresour Technol , 2010 , 101 : 1851-1857.
- [6]JEYA M , ZHANG Y W , KIM I W.Enhanced saccharification of alkali-treated rice straw by cellulase from *Trametes hirsuta* and statistical optimization of hydrolysis conditions by RSM[J].Bioresour Technol , 2009 , 100 : 5155-5161.
- [7]KIM T H , LEE Y Y.Pretreatment of corn stover by soaking in aqueous ammonia at moderate temperatures[J].Appl Biochem Biotechnol , 2007 , 137-140(1-12) : 81-92.
- [8]SALVI D A , AITA G M , Robert D.Ethanol production from sorghum by a dilute ammonia pretreatment[J].J Ind Microbiol Biotechnol , 2010 , 37 : 27-34.
- [9]GARCIA C M T , GONZALEZ B G , INDACOECHEA I , et al.Effect of ozonolysis pretreatment on enzymatic digestibility of wheat and rye straw[J].Bioresour Technol , 2009 , 100 : 1 608-1 613.
- [10]MARTIN C , KLINKE H B , THOMSEN A B.Wet oxidation as a pretreatment method for enhancing the enzymatic convertibility of sugarcane bagasse[J].Enzyme Microb Tech , 2007 , 40 : 426-432.
- [11]ZHU S.Use of ionic liquids for the efficient utilization of lignocellulosic materials[J].J Chem Technol Biotechnol , 2008 , 83 : 777-779.
- [12]LEE S H , DOHERTY T V , LINHARDT R J , et al.Ionic liquid- mediated selective extraction of lignin from wood leading to enhanced enzymatic cellulose hydrolysis[J].Biotechnol Bioeng , 2009 , 102 : 1368-1376.
- [13]ARAQUE E , PARRA C , FREER J , et al.Evaluation of organosolv pre-treatment for the conversion of *Pinus radiata* D.Don to ethanol[J].Enzyme Microb Tech , 2007 , 43 : 214-219.
- [14]CHEN H Z , LIU L Y.Unpolluted fractionation of wheat straw by steam explosion and ethanol extraction[J].Bioresour Technol , 2007 , 98(3) : 666-676.
- [15]PERSSON T , REN J L , JOELSSON E.Fractionation of wheat and barley straw to access high- molecular- mass hemicelluloses prior to ethanol production[J].Bioresour Technol , 2009 , 100 : 3 906-3 913.
- [16]ZABIHI S , ALINIA R , ESMAEILZADEH F , et al.Pretreatment of wheat straw using steam , steam/acetic acid and steam/ethanol and its enzymatic hydrolysis for sugar production[J].Biosyst Eng , 2010 , 105(3) : 288-297.
- [17]SASSNER P , MARTENSSON C G , GALBE M.Steam pretreatment of H₂SO₄- impregnated *Salix* for the production of bioethanol[J].Bioresource Technol , 2008 , 99 : 137-145.
- [18]PEREZ J A , BALLESTEROS I , BALLESTEROS M.Optimizing Liquid Hot Water pretreatment conditions to enhance sugar recovery from wheat straw for fuel- ethanol production[J].Fuel , 2008 , 87 : 3640-3647.

- [19]YU Q , ZHUANG X S , YUAN Z H.Two- step liquid hot water pretreat-ment of Eucalyptus grandis to enhance sugar recovery and enzymatic di-gestibility of cellulose[J].Bioresour Technol , 2010 , 101 : 4895-4899.
- [20]ROGALINSKI T , INGRAM T , BRUNNER G.Hydrolysis of lignocellulos-ic biomass in water under elevated temperatures and pressures[J].J Su-percrit Fluid , 2008 , 47 : 54-63.
- [21]LAU M W , DALE B E.Cellulosic ethanol production from AFEX-treated corn stover using Saccharomyces cerevisiae 424A(LNH- ST)[J].PNAS , 2009 , 106(5) : 1 368-1 373.
- [22]LEE J M , JAMEEL H , VENDITTI R A.A comparison of the autohydrol-ysis and ammonia fiber explosion (AFEX) pretreatments on the subse-quent enzymatic hydrolysis of coastal Bermuda grass[J].Bioresour Technol , 2010 , 101 : 5 449-5 458.
- [23]ROOS A A , PERSSON T , KRAWCZYK H.Extraction of water- soluble hemicelluloses from barley husks[J].Bioresour Technol , 2009 , 100 : 763-769.
- [24]WANG K , JIANG J X , XU F , et al.Influence of steaming pressure on steam explosion pretreatment of Lespedeza stalks (Lespedeza crytobot-rya) : Part 1.Characteristics of degraded cellulose[J].Polym Degrad and Stabil , 2009 , 94(9) : 1 379-1 388.
- [25]陈洪章 , 李佐虎.木质纤维原料组分分离的研究[J].纤维素科学与技术 , 2003 , 11(4) : 32-40.
- [26]孙万里 , 陶文沂.稻草秸秆 3 种预处理方法的比较[J].精细化工 , 2009 , 26(7) : 656-658 , 674.
- [27]KIM T H , LEE Y Y.Pretreatment and fractionation of corn stover by am-monia recycle percolation process[J].Bioresour Technol , 2005 , 96 : 2007-2013.
- [28]曾晶 , 龚东平 , 龚大春 , 等.木质纤维素分级处理工艺[J].湖北农业科学 , 2009 , 48(1) : 164-167.
- [29]陈洪章.利用秸秆预处理和酶解工艺使秸秆纤维素完全酶解的方法 : 中国 , 200510011217.3.[P].2005-01-20.
- [30]KUHAR S , NAIR L M , KUHAD R C.Pretreatment of lignocellulosic ma-terial with fungi capable of higher lignin degradation and lower carbohy-drate degradation improves substrate acid hydrolysis and eventual con-version to ethanol[J].Can J Microbiol , 2008 , 54 : 305-313.

原文地址 : <http://www.china-nengyuan.com/tech/94765.html>