



引用格式:宋丽丽,谢建松,张宁亮,等. 氢氧化钙预处理对3种秸秆酶解糖化效率的影响[J]. 轻工学报,2017,32(4):21-29.

中图分类号:TK6 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.4.004

文章编号:2096-1553(2017)04-0021-09

氢氧化钙预处理 对3种秸秆酶解糖化效率的影响

Effect of lime pretreatment to the enzymatic saccharification efficiency of three kinds of straws

宋丽丽¹, 谢建松², 张宁亮¹, 陆美霞¹

SONG Li-li¹, XIE Jian-song², ZHANG Ning-liang¹, LU Mei-xia¹

1. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001;

2. 中粮工程科技(郑州)有限公司, 河南 郑州 450002

1. College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. COFCO Engineering and Technology (Zhengzhou) Co., Ltd., Zhengzhou 450002, China

关键词:

氢氧化钙预处理; 秸秆; 酶解糖化; 木质纤维素; 还原糖转化率

Key words:

lime pretreatment; straw; enzymatic saccharification; lignocellulose; conversion ratio of reducing sugar

摘要:选取玉米秸秆、稻草秸秆和小麦秸秆为原料,研究不同氢氧化钙预处理条件对3种秸秆酶解糖化效率的影响。结果表明,小麦秸秆和稻草秸秆的最高还原糖转化率分别为60.38%和46.77%(90℃条件下预处理2h),玉米秸秆达到最高还原糖转化率(56.82%)则需进一步提高预处理温度(121℃条件下预处理1h),3种秸秆中小麦秸秆较适合使用氢氧化钙预处理方式。对预处理秸秆木质纤维素各成分与红外微观结构分析表明,氢氧化钙预处理能显著降解小麦秸秆中的木质素,木质素选择性降解促进了木质纤维素大分子空间结构屏障的破坏,保留了更多纤维素以供后期酶解糖化利用,进而提升了秸秆酶解糖化效率。

收稿日期:2016-07-13;修回日期:2016-12-03

基金项目:河南省科技攻关项目(152102110104);郑州轻工业学院博士基金项目(2013BSJJ005);郑州轻工业学院大学生科技创新项目(2015DC097)

作者简介:宋丽丽(1987—),女,河南省信阳市人,郑州轻工业学院讲师,博士,主要研究方向为生物质能源与生物炼制。

Abstract: Corn straw, rice straw and wheat straw were chosen as the substrates, and the effect of lime pretreatment time and temperature were comparatively examined by determination of the enzymatic transformation ratio. Results showed the yield of reducing sugar of wheat straw and rice straw could reach 60.38% and 46.77% respectively after lime pretreatment of 2 h at the temperature of 90 °C. In contrast, corn straw needed more higher pretreated temperature of 121 °C for 1 h, whose yield of reducing sugar reached 56.82%. Wheat straw was more suitable for the pretreatment using lime. Further microstructural analysis of the straw samples was investigated by infrared spectrum, results showed that lime pretreatment could significantly degrade lignin in wheat straw. The selective degradation of lignin promoted the destruction of the spatial structure barrier of lignocellulosic macromolecules, retained more cellulose for later enzymatic saccharification, and improved straw enzymatic saccharification efficiency.

0 引言

在石油、煤炭等石化能源日益濒于枯竭的今天,将木质纤维素作为原料用于生产可再生生物质乙醇是实现清洁能源可持续利用的有效途径之一^[1-3].木质纤维素是由木质素、纤维素和半纤维素等组分高度交联而成的、具有复杂致密结构的物质^[2].木质纤维素所具有的这种多组分、异质性的高分子聚合物结构对纤维素酶酶解过程表现出一定的抗性^[3],因此,实现高效生物转化的关键在于破除木质纤维素的结构屏障^[1,4].

利用预处理技术可有效降低原料抗性屏障,提高纤维素酶水解效率.当前,许多热化学技术已广泛应用于木质纤维素的预处理,如稀酸预处理、稀碱预处理、湿氧化预处理、蒸汽爆破预处理、有机溶剂预处理等^[1,4-7].预处理通常导致原料多孔性增加、纤维素结晶度降低,还可以降低原料中木质素和半纤维素的含量,增加纤维质乙醇的转化效率^[8].相对于其他预处理方式,氢氧化钙预处理反应条件相对温和,试剂可回收利用.不同于氢氧化钠速效攻击底物的特性,氢氧化钙作为一种微溶于水的物质,在 Ca^{2+} 不断解离释放的过程中,可持续温和地对木质纤维素改性,达到破除其结构屏障的目的^[9-10].还原糖,也称为可发酵性糖,是具有还原性的糖类物质的统称,主要包括葡萄糖、乳糖、半乳糖、果糖、甘露糖等单糖或多糖,可用来

发酵生产乙醇等生物质燃料^[11].酶解糖化效率不仅是评价预处理效果好坏的重要指标,也是衡量后续乙醇发酵产量的关键因素. B. C. Saha等^[12-13]采用氢氧化钙溶液处理稻壳和麦秆(121 °C, 1h),最终乙醇得率分别达到11 g/L和20 g/L. J. Xu等^[14]将低浓度氢氧化钠和氢氧化钙溶液混合,用于处理柳枝稷,大大降低了预处理成本,提升了酶解效率.由于氢氧化钙反应条件比较温和,因此通常需要较长的反应时间或较高的反应温度^[15],因而如何建立温和氢氧化钙预处理体系成为提升氢氧化钙预处理效率的关键.另一方面,由于木质纤维素种类繁多,不同种类的木质纤维素其组成成分、结构特征、酶反应特性、酶解抗性等各不相同.利用不同木质纤维素作为生物质能源的生产底物,其生产效率与反应过程也不相同.河南作为农业大省,可开发利用的秸秆类木质纤维素资源相当丰富,因此高效利用各类农作物秸秆废弃物不但能够实现资源的综合利用,提升经济效益,而且还具有重要的生态意义.

本研究拟采用氢氧化钙预处理方法,分别对玉米秸秆、小麦秸秆和稻草秸秆的酶解糖化效率进行研究,从预处理前后秸秆的酶解糖化效率、组成成分变化和红外微观结构改变3个方面比较不同种类秸秆的酶解抗性和结构特性,以期建立温和氢氧化钙预处理体系,为不同种类木质纤维素预处理提供研究依据.

1 材料与方法

1.1 主要材料与仪器

主要材料:玉米秸秆、稻草秸秆和小麦秸秆,均来自河南信阳,将收集的新鲜秸秆自然晒干后粉碎,保存于通风干燥处,选择20—60目的秸秆粉末作为实验材料;纤维素酶(固体酶),购于无锡酶制剂公司,经测定其总纤维素酶酶活为100 FPU/g酶粉;氢氧化钙,分析纯,购自天津科密欧化学试剂有限公司。

主要仪器:HWS-12电热恒温水浴锅,DHG-9140A电热鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司产;T6紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司产;ME204E/02电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司产;Vertex 70傅里叶变换红外光谱仪,德国Bruker公司产。

1.2 实验方法

1.2.1 氢氧化钙预处理 氢氧化钙添加量为100 mg/g秸秆,蒸馏水添加量为20 mL/g秸秆。预处理条件分别为:50℃预处理1 h,2 h,3 h和4 h;90℃预处理0.5 h,1 h,2 h和3 h;121℃预处理0.5 h和1 h。处理后的秸秆样品水洗至中性,将其置于60℃烘箱72 h,烘干后测定秸秆失重率:

$$\text{失重率} = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100\%$$

其中, M_1 为处理前秸秆的质量/g, M_2 为处理后秸秆的质量/g。

1.2.2 酶解糖化效率计算 将氢氧化钙预处理后的3种秸秆置于50 mmol·L⁻¹醋酸-醋酸钠缓冲溶液(pH=4.8)中,固液比为 m (秸秆): V (缓冲液)=1:50,其中纤维素酶添加量为30 FPU/g秸秆,50℃酶解反应72 h,离心取上清液,采用DNS法测定酶解液中还原糖含量,通过下式计算还原糖转化率^[16]。

$$\text{还原糖转化率} =$$

$$\frac{\text{酶解后还原糖的质量} \times 0.9}{\text{酶解前称取基质的质量}} \times 100\%$$

其中,0.9表示纤维素转化为葡萄糖的转化系数。

1.2.3 木质纤维素组分测算 秸秆中纤维素、半纤维素和木质素的含量测定方法参照美国可再生能源实验室NREL制定的标准^[17],纤维素解率、半纤维素降解率、木质素降解率的计算公式分别如下:

$$\text{纤维素降解率} =$$

$$\frac{\text{原料秸秆纤维素含量} - \text{预处理后秸秆纤维素含量}}{\text{原料秸秆纤维素含量}} \times 100\%$$

$$\text{半纤维素降解率} =$$

$$\frac{\text{原料秸秆半纤维素含量} - \text{预处理后秸秆半纤维素含量}}{\text{原料秸秆半纤维素含量}} \times 100\%$$

$$\text{木质素降解率} =$$

$$\frac{\text{原料秸秆木质素含量} - \text{预处理后秸秆木质素含量}}{\text{原料秸秆木质素含量}} \times 100\%$$

1.2.4 红外光谱分析 准确称取样品2 mg与40 mg的溴化钾均匀混合,10 MPa保持3~4 min,制成均匀透明膜片测样。采用傅里叶变换红外光谱仪得到FT-IR谱图,测量谱区为400~4000 cm⁻¹;采样速率为80张谱/s;分辨率为0.4 cm⁻¹。采用OMNIC软件分析。

1.3 统计分析

测定结果采用Excell软件进行均值和方差分析。

2 结果与分析

2.1 不同温度下氢氧化钙预处理时间对3种秸秆酶解糖化效率的影响

50℃条件下氢氧化钙预处理时间对3种秸秆失重率与还原糖转化率的影响如图1所示。由图1可以看出,3种原料秸秆未经任何处理时,还原糖转化率均较低(10%左右),随着预处理时间的延长,秸秆结构被破坏,失重率增加,还原糖转化率逐步提高。在一定时间范围

内,预处理后秸秆质量损失增加,表明木质纤维素大分子结构被破坏,原料疏松度和多孔性增强,可溶性物质含量增加,纤维质原料的转化效率提高^[1].但如果质量损失过大(>50%),则会造成可利用底物(如纤维素)过度损失,反而会降低纤维质的利用效率.不同种类秸秆对氢氧化钙预处理的反应抗性不同:玉米秸秆反应抗性较高,50℃预处理4 h后还原糖转化率为27.66%,仅比预处理前提高1.72倍;而小麦秸秆结构抗性较低,50℃预处理1 h后还原糖转化率较预处理前就提高1.28倍.随着预处理时间的进一步延长,还原糖转化率逐渐提高,4 h后达到52.43%,较预处理前提高了3.35倍.稻草秸秆在反应初始阶段抗性较高,还原糖转化率并无明显提升,随着预处理时间的延长,还原糖转化率在3 h时达到最大值(36.35%),较预处理前提高了2.98倍.由此可知,尽管50℃氢氧化钙预处理能有效地促进3种秸秆酶解糖化效率的提升,但3种秸秆反应特性各不相同.其中,玉米秸秆对氢氧化钙预处理的反应抗性最大,酶解糖化得率最低;稻草秸秆酶解糖化效率居中,但是随着预处理时间的延长,质量损失

在3种秸秆中最高;小麦秸秆经氢氧化钙预处理后酶解糖化效率最高,而且质量损失最小,说明在50℃条件下,氢氧化钙预处理能高效破坏小麦秸秆酶解抗性屏障,提升纤维素酶解糖化效率,从而促进可发酵性还原糖的释放.

图2为90℃条件下氢氧化钙预处理时间对3种秸秆失重率与还原糖转化率的影响.由图2可以看出,3种秸秆还原糖转化率变化显著,随着预处理时间的延长,还原糖转化率出现先升高后下降的趋势,说明提高预处理温度,即增强反应剧烈程度,有可能造成底物中较多可利用糖(五碳糖和六碳糖)的损失,即使增加预处理反应时间,还原糖转化率仍出现较大程度的下降.3种原料均在90℃预处理2 h时还原糖转化率达到最大值.其中,小麦秸秆还原糖转化率达到60.38%,较预处理前提高4.02倍;稻草秸秆还原糖转化率为46.77%,较预处理前提高4.08倍;玉米秸秆还原糖转化率最低,只有40.09%.质量损失方面,稻草秸秆质量损失最大,玉米秸秆次之,小麦秸秆最低.综上可知:提升氢氧化钙预处理温度,能有效增强酶解糖

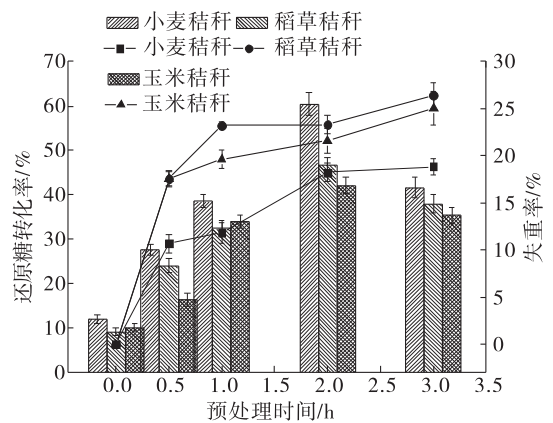
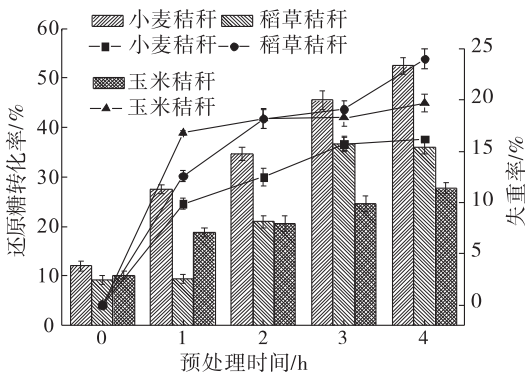


图1 50℃条件下氢氧化钙预处理时间对3种秸秆失重率与还原糖转化率的影响 (柱状图表示还原糖转化率,线形图表示失重率)

图2 90℃条件下氢氧化钙预处理时间对3种秸秆失重率与还原糖转化率的影响 (柱状图表示还原糖转化率,线形图表示失重率)

Fig.1 The effect of lime pretreatment at 50℃ to the weight loss and transformation ratio of three kinds of straws

Fig.2 The effect of lime pretreatment at 90℃ to the weight loss and transformation ratio of three kinds of straws

化效率,提升还原糖转化率;但并不是预处理条件越剧烈越好,进一步提升预处理反应剧烈程度,可能造成较多可利用底物的损失,反而使酶解糖化效率下降.90℃条件下,小麦秸秆酶解糖化效率最佳,即还原糖转化率最高,质量损失最小,预处理效果达到较理想的水平.

图3为121℃条件下氢氧化钙预处理时间对3种秸秆失重率和还原糖转化率的影响.由图3可以看出,121℃预处理1h时,玉米秸秆表现出了较高的酶解糖化效率,还原糖的转化率最高达56.82%,明显高于小麦秸秆(43.05%)和稻草秸秆(43.43%).由于反应温度的提升,氢氧化钙对秸秆的破坏程度也进一步加剧,秸秆中大分子不溶性物质被降解为可溶性小分子物质,导致玉米秸秆质量损失较大.当反应时间从0.5h延长至1h,玉米秸秆质量损失提高25%,但还原糖转化率提升了43.63%,说明提升反应条件剧烈程度,导致玉米秸秆失重率增加,其质量损失主要来自于秸秆中抗性物质如木质素的降解,从而使得玉米秸秆的结构抗性降低,提升其酶解糖化效率.

综上可知,不同种类的木质纤维素由于底

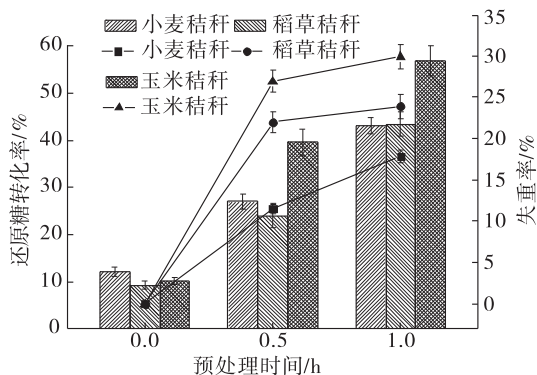


图3 121℃条件下氢氧化钙预处理时间对3种秸秆失重率与还原糖转化率的影响(柱状图表示还原糖转化率,线形图表示失重率)

Fig.3 The effect of lime pretreatment at 121℃ to the mass loss and transformation ratio of three kinds of straws

物结构不同,对不同预处理条件的抗性也不同,玉米秸秆需要较高的预处理条件(121℃),而小麦秸秆和稻草秸秆的结构抗性较小,反应条件温和,在90℃下预处理1h时还原糖转化率最高,分别达60.38%和46.77%.

通过对比3种秸秆在不同反应条件下还原糖转化率结果可知:1)不同预处理条件下,3种秸秆还原糖的释放量均有明显提升,说明氢氧化钙预处理能够有效破坏底物大分子结构,有利于酶解糖化过程中可利用底物的释放;2)不同秸秆最大还原糖转化率不同(最佳预处理条件也不同),说明底物结构特性不同导致酶解抗性和后期酶解糖化效率均有所差异,需借助木质纤维素结构进行进一步的分析.综合考虑预处理成本与还原糖转化率,后续实验的最佳预处理方式为:90℃条件下氢氧化钙处理2h.

2.2 氢氧化钙预处理对3种秸秆木质纤维素各组分降解率的影响

氢氧化钙预处理后木质纤维素各组分的降解效率直接影响后期酶解糖化效率,选择以90℃条件下氢氧化钙预处理2h的样品做组分分析,3种秸秆木质纤维素各组分降解率见表1.

木质素是纤维素释放的结构性屏障,阻碍纤维素酶解反应的进行,因此木质素的有效降解是提升酶解糖化的关键^[5].由表1可知,氢氧

表1 氢氧化钙预处理后3种秸秆木质纤维素各组分降解率

Table 1 The degradation rate of component composition in three kinds of straws after

| 秸秆种类 | lime pretreatment | | % |
|------|-------------------|--------------|--------------|
| | 纤维素降解率 | 半纤维素降解率 | |
| 小麦秸秆 | 11.43 ± 0.84 | 23.81 ± 2.19 | 30.48 ± 2.10 |
| 稻草秸秆 | 18.37 ± 1.45 | 20.35 ± 1.38 | 22.31 ± 1.36 |
| 玉米秸秆 | 17.98 ± 1.45 | 36.87 ± 1.49 | 26.63 ± 1.36 |

化钙预处理能降解3种秸秆中的木质素,但由于不同种类底物结构及组成成分的差异,3种秸秆木质纤维素各组分降解率不相同.氢氧化钙预处理小麦秸秆的过程主要是选择性降解木质素,其中木质素降解率为30.48%,纤维素降解率仅为11.43%,还原糖得到较大程度的保留,有利于后期酶解糖化还原糖的释放.氢氧化钙预处理稻草秸秆实现了对木质纤维素各组分的同步降解,纤维素、半纤维素和木质素降解率差别不大,分别为18.37%、20.35%和22.31%.尽管木质素降解程度略高,但是纤维素和半纤维素的损失率也较高,造成后期酶解糖化可利用底物含量减少,还原糖的转化率较小麦秸秆有所降低.氢氧化钙对玉米秸秆的降解效率较高(36.87%),但主要体现于对半纤维素的选择性降解,表现为后期酶解糖化效率较低.

综上所述,木质素的选择性降解是酶解糖化效率提升的关键因素,但由于3种秸秆结构及其纤维素、半纤维素和木质素含量不同,氢氧化钙对其降解效率的影响也不同.其中,小麦秸秆木质素降解较多,而纤维素、半纤维素得到较大程度的保留,较适合使用氢氧化钙预处理方式.

2.3 氢氧化钙预处理对3种秸秆微观结构的影响

综合比较不同预处理条件下3种秸秆酶解糖化效率、失重率及木质纤维素各组分降解率的变化,选择以90℃条件下氢氧化钙处理2h的样品做红外分析,其特征吸收峰见图4.

1515 cm^{-1} 代表木质素苯环C=C双键振动形成的吸收强度,该吸收峰在木质纤维素混合物中是相对较“纯”的谱带,未有其他物质掺杂,因此,通常以1515 cm^{-1} 处的特征吸收峰来表征木质素结构^[18].由图4可以看出,3种秸秆经过氢氧化钙预处理后在1515 cm^{-1} 处特征吸

收峰显著减弱,而在898 cm^{-1} 处的特征吸收峰(纤维素特征吸收峰)均有所增强,说明氢氧化钙预处理能够选择性地降解木质素,即木质素苯环结构被打开,纤维素和半纤维素含量相对提升,有利于后期酶解过程中释放较多的还原糖.其中,预处理后稻草秸秆红外吸收光谱与预处理前相比主要体现在1515 cm^{-1} 处苯环特征吸收峰上,说明氢氧化钙预处理特异性打开了稻草秸秆木质素苯环结构.玉米秸秆除在1515 cm^{-1} 处吸收峰减弱之外,在1639 cm^{-1} 处(木质素C=O伸缩振动),1240 cm^{-1} (紫丁香基—C—O—C键不对称伸缩振动)^[19]吸收峰均有所减弱,说明氢氧化钙预处理玉米秸秆不仅降解了木质素的苯环结构单元,对其苯环侧链基团(如C=O,C—O—C)等也有一定程度的改性.小麦秸秆在处理1515 cm^{-1} ,1729 cm^{-1} (半纤维素C=O伸缩振动),1250~1450 cm^{-1} (纤维素半纤维素C—H伸缩振动,苯环C=O振动,纤维素—OH面内形变)等^[19]处的特征吸收带基本消失,表明氢氧化钙预处理在降解小麦秸秆木质素的同时,其半纤维素、纤维素和木质素的联键结构(LCC联键)也被破坏,木质纤维素大分子空间网状结构被打开.

根据文献报道^[11,18-19],在研究木质纤维素时常用1515 cm^{-1} 木质素的特征吸收峰分别与1373 cm^{-1} ,1161 cm^{-1} 和898 cm^{-1} 等糖类吸收峰峰高的比值来衡量木质纤维素组分相对含量的变化.其中1373 cm^{-1} (纤维素和半纤维素中—CH₃的C—H面内对称弯曲振动)、1161 cm^{-1} (纤维素和半纤维素中醚键C—O—C的不对称伸缩振动)和898 cm^{-1} (纤维素特征吸收峰)这3个吸收峰也是较纯粹的多糖类特征吸收峰^[20],与木质素引起的特征吸收峰差异较大.表2为3种秸秆经过预处理后特征吸收峰强度的变化倍数.

由表2可知,经氢氧化钙预处理后,3种秸

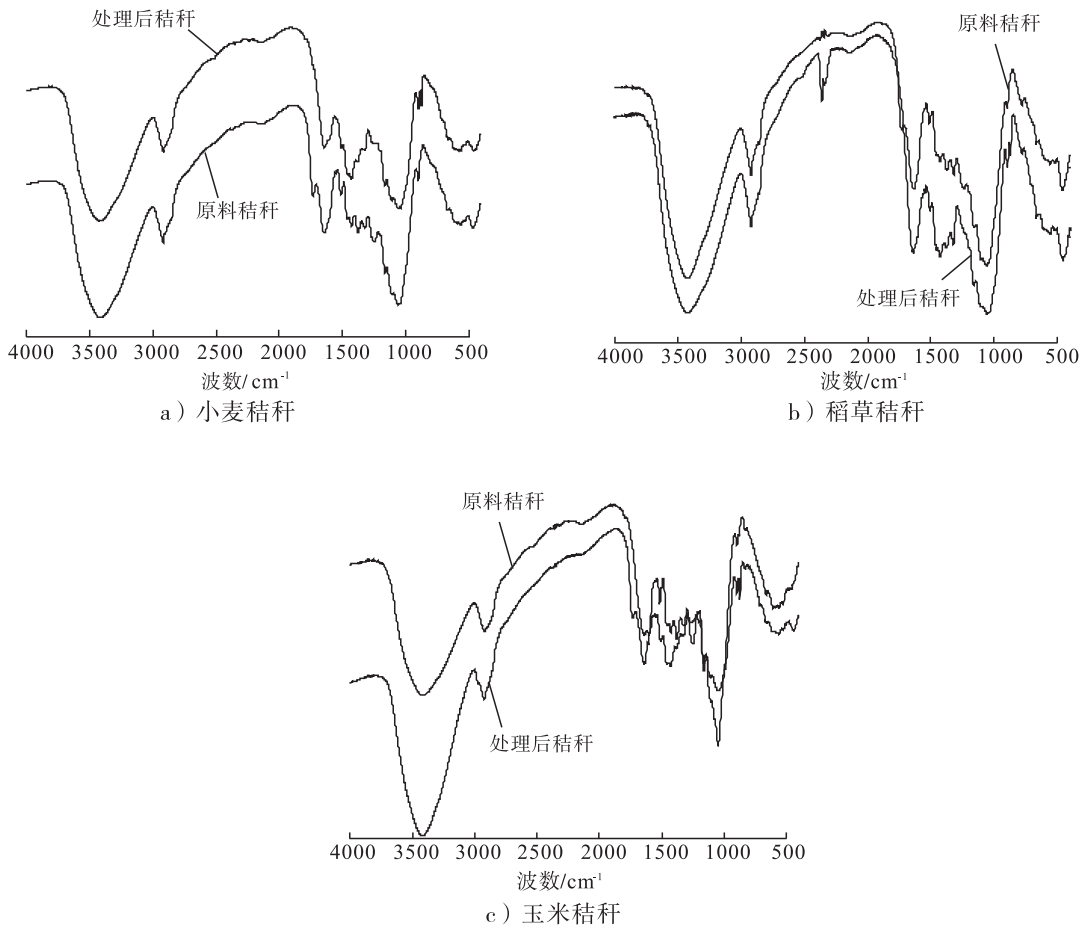


图4 氢氧化钙处理前后3种秸秆 FT-IR 图谱

Fig. 4 FT-IR spectra of three kinds of straws before and after lime pretreatment

表2 氢氧化钙预处理前后3种秸秆木质素与多糖吸收峰强度分析

Table 2 Relative intensity of lignin-associated band with carbohydrate bands for varying samples before and after lime pretreatment

| 处理方式 | 样品 | 1515/898 峰高比值 | 1515/1161 峰高比值 | 1515/1373 峰高比值 |
|-------------|------|------------------|-------------------|-------------------|
| 未处理 | 玉米秸秆 | 3.500 0 | 0.807 0 | 1.166 7 |
| | 稻草秸秆 | 1.357 0 | 1.100 0 | 1.125 0 |
| | 小麦秸秆 | 1.166 7 | 1.050 0 | 1.105 2 |
| 氢氧化钙 预处理 | 玉米秸秆 | 0.888 9 | 0.666 7 | 1.143 0 |
| | 稻草秸秆 | 0.529 4 | 0.473 7 | 1.000 0 |
| | 小麦秸秆 | 0.090 9 | 0.250 0 | 0.375 0 |

秆在 1515/898, 1515/1161 和 1515/1373 处的峰高比值均降低, 即木质素特征吸收峰的强度相对于半纤维素、纤维素特征吸收峰的强度明

显降低, 这进一步说明氢氧化钙预处理具有较强的木质素选择性降解能力. 苯环作为木质素大分子的基本结构单元, 其显著降解说明木质素大分子骨架已被解构, 经过预处理, 木质素改性, 抗性屏障降低. 同时氢氧化钙预处理能够有效地去除木质素屏障并对木质素结构进行改性, 增大纤维素的接触面积, 有利于纤维素酶的降解. 其中, 由于玉米秸秆 1515/898 峰高比值显著高于其他两种秸秆, 推测其木质素苯环结构更复杂, 酶解抗性屏障作用显著, 需要更加剧烈的预处理条件 (如 121 °C) 才能提升酶解糖化效率. 相对其他两种秸秆, 小麦秸秆 1515/898 峰高比值显著降低, 表明氢氧化钙更易破坏小麦秸秆结构, 有利于可利用底物的释放. 稻草秸秆经处理后各峰高比值居于小麦秸秆和玉

米秸秆之间,结合表1木质纤维素各组分分析结果,氢氧化钙对稻草秸秆预处理效果体现于对3种组分的同步降解,即在降解木质素的同时,纤维素与半纤维素的损失也进一步增加,虽然稻草秸秆的酶解抗性较低,但由于预处理过程中可利用底物的损失,造成稻草秸秆酶解糖化效率低于小麦秸秆。

综上,3种秸秆中,氢氧化钙预处理对小麦秸秆微观结构的改性作用最为明显,经预处理后的小麦秸秆红外特征谱图明显区别于未处理样品,说明氢氧化钙预处理对小麦秸秆结构破坏剧烈,除木质素被降解外,木质素、纤维素和半纤维素之间的联键结构均被破坏,木质纤维素大分子屏障作用被解除。木质素一直被认为是阻碍木质纤维素高效转化的重要因素^[1],对比预处理前后3种秸秆的还原糖转化率、组分变化与红外微观结构差异,可以发现除木质素本身是酶解抗性关键因素之外,木质素与纤维素、半纤维素之间的联键作用也是影响后期酶解糖化的关键因素,木质纤维素大分子空间网状结构作用的解除,有利于纤维素酶吸附到纤维素分子表面,促进可利用底物的释放效率。

3 结论

以小麦秸秆、玉米秸秆、稻草秸秆为原料,比较氢氧化钙在50℃、90℃和121℃预处理温度下不同反应时间对3种秸秆酶解糖化效果的影响,结果表明,氢氧化钙预处理能够显著提升3种底物的酶解糖化效率。当氢氧化钙预处理条件为90℃保持2h时,小麦秸秆和稻草秸秆还原糖转化效率最高,分别达到60.38%和46.77%,玉米秸秆在氢氧化钙121℃处理1h时还原糖转化率达到56.82%。木质纤维素各组分分析结果表明,氢氧化钙预处理能显著降解小麦秸秆中的木质素,保留更多纤维素以供后期酶解糖化利用。木质素选择性降解是提升

酶解糖化的关键因素。进一步通过红外结构分析表明,氢氧化钙预处理能够显著降解木质素苯环结构单元,LCC联键作用的破坏是影响秸秆酶解糖化效率的关键。由于天然秸秆结构复杂,下一步的研究需进一步将木质素组分提纯,结合核磁共振和热裂解气质联用等手段对其微观结构作进一步分析,以确定氢氧化钙预处理的关键作用结构靶点与对木质素的改性作用之机理。

参考文献:

- [1] SUN Y, CHENG J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review [J]. *Bioresource Technology*, 2002, 83(1): 1.
- [2] OCTAVE S, THOMAS D. Biorefinery: toward an industrial metabolism [J]. *Biochimie*, 2009, 91: 659.
- [3] 王敏, 王倩, 吴荣荣. 木质纤维素生产燃料乙醇预处理技术研究进展 [J]. *衡水学院学报*, 2010, 12(4): 106.
- [4] SAHA B C, ITEN L B, COTTA M A, et al. Dilute acid pretreatment, enzymatic saccharification, and fermentation of rice hulls to ethanol [J]. *Biotechnology Progress*, 2005, 21(3): 816.
- [5] ZHU M Q, WEN J L, SU Y Q, et al. Effect of structural changes of lignin during the autohydrolysis and organosolv pretreatment on *Eucommia ulmoides* Oliver for an effective enzymatic hydrolysis [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 185: 378.
- [6] 徐春燕, 姚福军, 张娜. 促进柠条酶解糖化的预处理方法比较 [J]. *西部林业科学*, 2015, 44(1): 9.
- [7] 赵律, 李志光, 李辉勇, 等. 木质纤维素预处理技术研究进展 [J]. *化学与生物工程*, 2007, 24(5): 5.

- [8] KUMAR R, WYMAN C E. Cellulase adsorption and relationship to features of corn stover solids produced by leading pretreatments [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2009, 103 (2): 252.
- [9] 曹春梅, 闫贵龙. 石灰处理秸秆的适宜剂量优选 [J]. *中国草食动物*, 2005, 25(4): 35.
- [10] XU J, CHENG J J. Pretreatment of switchgrass for sugar production with the combination of sodium hydroxide and lime [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(4): 3861.
- [11] 孙万里, 陶文沂. 木质素与半纤维素对稻草秸秆酶解的影响 [J]. *食品与生物技术学报*, 2010, 2(1): 18.
- [12] SAHA B C, COTTA M A. Lime pretreatment, enzymatic saccharification and fermentation of rice hulls to ethanol [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2008, 32(10): 971.
- [13] SAHA B C, COTTA M A. Enzymatic hydrolysis and fermentation of lime pretreated wheat straw to ethanol [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2007, 82(10): 913.
- [14] XU J, CHENG J J. Pretreatment of switchgrass for sugar production with the combination of sodium hydroxide and lime [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(4): 3861.
- [15] YOU T T, ZHANG L M, ZHOU S K, et al. Structural elucidation of lignin-carbohydrate complex (LCC) preparations and lignin from *Arundo donax* Linn [J]. *Industrial Crops and Products*, 2015, 71: 65.
- [16] MATA G, SAVOIE J M. Extracellular enzyme activities in six *Lentinula edodes* strains during cultivation in wheat straw [J]. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 1998, 14(4): 513.
- [17] SLUTER A, HAMES B, RUIZ R, et al. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass [EB/OL]. (2011 - 07 - 08) [2016 - 05 - 16]. http://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/ac202668c/suppl_file/ac202668c_si_004.pdf.
- [18] PANDEY K K, PITMAN A J. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2003, 52(3): 151.
- [19] YANG X W, MA F Y, ZENG Y L, et al. Structure alteration of lignin in corn stover degraded by white-rot fungus *Irpex lacteus* CD₂ [J]. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 2010, 64(2): 119.
- [20] PAREEK N, GILLGREN T, JÖNSSON L J. Adsorption of proteins involved in hydrolysis of lignocellulose on lignins and hemicelluloses [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 148(7): 70.