

木质纤维原料预处理与水解技术的研究进展

湛含辉,黄丽霖

(湖南工业大学,湖南 株洲 412008)

摘要: 木质纤维原料发酵中预处理和水解过程是提高可发酵性糖转化为乙醇的关键。对不同预处理和水解方法的优缺点进行了比较,并分析了不同预处理方法对水解过程的影响和水解液的脱毒处理。此外,还指出了预处理和水解方法的发展方向。

关键词: 生物质能; 纤维乙醇; 预处理; 水解糖化; 水解液脱毒

中图分类号: TS261.1; TQ351.36; TQ353

文献标识码: B

文章编号: 1001-9286(2010)04-0083-04

Research Progress in Pretreatment and Hydrolysis of Lignocellulosic Materials

ZHAN Han-hui and HUANG Li-lin

(Hu'nan University of Technology, Zhuzhou, Hu'nan 412008, China)

Abstract: The pretreatment and hydrolysis of lignocellulosic materials are crucial to improving the conversion of fermentable sugar into ethanol. In this paper, the advantages and the disadvantages of different pretreatment and different hydrolysis methods were compared, and the effects of different pretreatment methods on hydrolysis and the detoxification of hydrolyzate were analyzed. Besides, the development trend of pretreatment and hydrolysis were put forward.

Key words: biomass energy; lignocellulosic ethanol; pretreatment; saccharification; hydrolyzate detoxification

面对化石燃料枯竭,能源消耗比率上升,开发太阳能、风能和生物质能等新能源成为发展的主要趋势^[1]。其中以沼气、生物制氢、生物柴油和生物乙醇等形式为主的生物质能有利于减少温室气体的排放,提供清洁、可再生的能源。目前,生物乙醇是世界上生产规模较大的生物能源,以纤维乙醇的研发较为广泛。美国和巴西等发达国家对其制定了相应的政策,在生产和使用上给予财政补贴和行政干预,并以立法的形式保证该产业的长期发展。我国生物能源的政策主要针对生物燃料(生物柴油和生物乙醇),通过制定相应的法律加强生物燃料在研究、补贴、税收和价格限制等政策措施^[2-3]。中国从2001年开始实施生物燃料项目,以发展木薯和纤维等非粮产业为主,其目标是增加可再生能源,增强国家能源安全和改善本国环境^[4],并在其生产和消费上给予补贴,并将其作为国家长期能源的发展战略之一。

国内外对纤维乙醇技术的研究已取得了一定的进展,但是在原料预处理和水解糖化技术中还存在一定的技术瓶颈。本文综述了近几年来国内外发展纤维乙醇中在原料预处理、水解过程中的研究方法、研究进展及其今后的发展前景。

1 木质纤维原料的预处理

木质纤维原料主要由纤维素、半纤维素和木质素组成。表1列出了几种木质纤维原料各组分的含量。纤维素是由葡萄糖通过 β -1,4糖苷键连接而成的线性长链高分子聚合物,在纤维素分子间的醇羟基形成强有力的氢键聚集成微纤维,具有很强的结晶性。半纤维素主要由木糖、阿拉伯糖、甘露糖等组成,无晶体结构,易被稀酸水解成单糖,而木糖在其中占一半以上的比例。木质素以苯丙烷为结构单元,通过醚键-碳键联接成具有三度空间结构的高聚物^[5],不能水解为单糖。它在纤维素周围形成保护层,降低了原料的利用率,也阻碍了微生物和酶降解纤维素,使得纤维素和半纤维素的水解成为原料生物降解的限速步骤^[6]。

木质纤维原料的预处理主要是破坏纤维素、木质素和半纤维素的连接,降低纤维素的结晶度,提高水解效率和原料的利用率。目前常用的方法主要有物理、化学、物理化学和生物方法。

1.1 物理法

物理法主要是破坏木质素与半纤维素和纤维素的结合层,降低它们间的聚合度。通常采用的是机械粉碎作为

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20876037)。

收稿日期:2010-01-26

作者简介:湛含辉(1961-),男,湖南汨罗人,湖南工业大学教授,博士后,主要从事环境工程及水处理技术与设备方面的研究。

表1 几种木质纤维原料的组分含量

原料	纤维素(%)	半纤维素(%)	木质素(%)
硬木	40~45	24~40	18~25
软木	45~50	25~35	25~35
甘蔗渣	43	31	11
玉米秸秆	41	24	17
麦秸秆	40	25	23
稻秸秆	35	24	12
叶子	15~20	80~85	0
废纸	60~70	10~20	5~10
草	25~40	25~40	10~30

初级处理来增加原料的比表面积。而超声波、微波和高能辐射处理能改变纤维的形态和超微结构,改善糖化效果,但它们处理费用高而难以实现工业应用。

1.2 化学法

化学法处理主要包括酸处理、碱处理、氧化处理和有机溶剂法,其中较为普遍研究和应用的是酸、碱处理法。

稀酸处理法是工业上最常用来预处理木质纤维原料的化学处理方法。它可以去除半纤维素,降低纤维素的聚合度,提高水解效率。但此方法不足的是,酸处理能把部分单糖继续水解转为乙醛等抑制物,因此使用该方法在处理后要首先对其进行中和处理才能用于发酵。

碱处理能去除原料中的木质素,溶解部分半纤维素和降低纤维素的结晶度。与酸处理法相比,它的反应温度比酸处理的温度低,但是会产生不溶性的副产物。此外,碱处理法还可破坏木质素与半纤维素间的化学键,增加内表面积,使木质素与碳水化合物间的结构链分离^[7]。尽管碱处理在一定程度上提高了底物的可发酵性,但是还存在不足,除了需要对处理后的碱液进行回收外,此方法在木质纤维原料中木质素含量高于20%时,不能提高后续酶水解效率^[8]。

相对于以上两种方法而言,氧化处理和有机溶剂法由于处理效率不及酸处理法明显而只适于实验室研究。氧化处理是利用 O_3 、 O_2 或 H_2O_2 等对木质纤维原料进行氧化。通常木质素在厌氧环境下不能被微生物降解,但其分子量分布有从大分子向小分子转化的趋势^[9]。而有机溶剂处理可断裂木质素和半纤维素内在的化学键,完全溶解木质素,引起纤维素的润胀,但使用的溶剂存在毒性,需进行回收处理。

1.3 物理化学法

物理化学处理法主要包括蒸汽爆破法、氨爆破处理和 CO_2 爆破法。

蒸汽爆破法是使蒸汽加热温度到 $150\sim 240\text{ }^\circ\text{C}$,让高温蒸汽渗入纤维内部,破坏细胞壁,使木质素与纤维素分离,在高温高压下加剧了纤维素内部氢键的破坏和有序

结构的变化,游离出新的羟基,也促进了半纤维素的水解和木质素的转化^[10]。通常此方法只适于用高压饱和蒸汽处理硬木和秸秆等木质纤维原料,且它在处理中会产生醛和有机酸等抑制物,需对其进行水洗中和。目前,蒸汽爆破法能在较短时间获得一定的处理效果,但是它的成本高,还不适于工业规模的应用。

与蒸汽爆破法原理相似的方法还有氨爆破处理和 CO_2 爆破法。尽管氨爆破处理可改变木质纤维素微结构和超分子结构,提高反应活性,不产生抑制物,但不适于处理木质素含量较高的物质,且需回收氨水而增加投资成本。而 CO_2 爆破法处理效果不及氨爆破。

1.4 生物法

生物处理是利用白腐菌、褐腐菌和软腐菌等真菌来分解木质素,以解除其对纤维素的包裹作用。其中,白腐菌是分解木质素能力最强的真菌,以黄孢原毛平革菌(*Phanerochaete chrysosporium*)^[11]的研究较为典型。它的反应条件温和,能选择性地分解木质素,同时会产生纤维素和半纤维素酶水解部分的纤维素和半纤维素。但与其他化学、物化方法相比,生物处理时对木质素降解有较强的专一性,且在降解时产生的抑制物较少。此外,它不需要额外投加酸碱进行中和处理,减少了投入的成本。但是生物法在处理时周期较长,且在分解木质素时会消耗部分纤维素,从而使得处理效率降低。

总的来说,以上预处理方法对木质纤维原料都有一定的处理效果。其中,物理法中常用机械粉碎作为木质纤维原料预处理前的初级处理,减小原料颗粒,增大表面积。而物理化学法由于处理时要消耗较高的能耗,增加处理成本而还不适于大规模工业应用。目前,应用较广、处理效果较为明显的酸处理法在处理上效果较好,由于酸处理过程中不仅解除木质素对纤维素和半纤维素的保护,使得半纤维素和部分纤维素得以溶解,对水解过程更为有利,但对于处理后的液体需要进行中和与脱毒处理,保证其不会对发酵过程产生抑制作用。相比于酸处理法,生物法处理对木质素的降解有较强的专一性,对木质素的去除率较高,但是由于它处理时间较长,影响了处理效率。因此,对于预处理方法的选取,需要根据原料种类、预处理目的等条件而定,只有适于处理原料、低能耗,对环境友好,且处理后对后续过程有利的方法才适合于发酵制取乙醇。

2 纤维乙醇的水解过程

木质纤维原料经过预处理后,它的结构变得松散,更多的纤维素和半纤维素暴露在表面,从而有利于水解为单糖。目前,木质纤维原料进行水解主要采用酸水解和酶

水解的方法。

酸水解主要有稀酸和浓酸水解。稀酸水解在温度为 160 °C, 压力为 1 MPa 下, 水解纤维素的无定形区, 其水解效率主要受酸的浓度、反应时间和温度的影响。浓酸水解先溶解纤维素, 对纤维素有去结晶作用, 反应速度较快, 糖化率可达 90%。江南大学^[12]研究的酸两步水解法, 对玉米芯先浓酸后稀酸水解, 最终得糖率为 81%。尽管酸水解能提高水解效率, 但水解后产生的抑制物和酸解液需脱毒和中和处理。

目前, 酶水解中研究较多的是里氏木霉^[13], 它产生的纤维素酶是多种酶组成的复合体, 包括内切葡聚酶、外切葡聚酶和 β -葡萄糖苷酶。当作用于纤维素表面时, 先由内切葡聚酶随机切割纤维素多糖链内部的无定形区, 使短链露出表面; 再由外切葡聚酶作用于还原性和非还原性多糖链的末端, 释放出葡萄糖或纤维二糖, 同时外切葡聚酶还作用于微晶纤维素, 从中剥离纤维素链; 最后 β -葡萄糖苷酶水解可溶性的纤维糊精和纤维二糖, 产生葡萄糖^[14]。

总的来说, 与酸水解相比, 酶水解的条件温和, 专一性较强, 具有催化糖基转移的作用和不产生抑制物等优势而引起众多学者的重视。而酸水解会产生乙酸和糠醛等发酵抑制物, 且处理强度较大时会使产物分解, 减少得糖率。但是酶水解对预处理有较高的要求, 若木质纤维素的结晶结构没有被破坏, 酶水解的效率得不到提高^[15]。但是酶水解过程中需要消耗大量的酶试剂, 因此, 寻找高效产酶的微生物、提高酶水解的效率和降低酶的使用成本是今后酶水解过程的研究方向。表 2 列出了酶水解不同的预处理条件下几种主要木质纤维原料的还原糖得率。

表 2 酶水解不同预处理原料的还原糖得率

原料	预处理方法	还原糖得率 (%)	文献
甘蔗渣	稀 H ₂ SO ₄	52.07	[16]
	蒸汽爆破+稀 H ₂ SO ₄	84.07	[17]
玉米秸秆	蒸汽爆破	87.17	[18]
	湿氧化法	85	[19]
高粱秸秆	稀 H ₂ SO ₄	42.97	[20]
	稀 H ₂ SO ₄ +超声波	58.35	[20]
稻秸秆	电子束辐射	52.1	[21]
	氨水	71.1	[22]

由表 2 数据可知, 同一种木质纤维原料采用不同的预处理方法其还原糖得率不同, 且不同原料采用相同预处理方法其还原糖得率也不相同。其中, 几种预处理方法的组合应用有利于进一步的酶解。因此, 酶处理的效率不仅取决于酶本身的活力外, 还受底物预处理程度的影响。

3 水解液脱毒

原料水解后需进行脱毒处理。特别在酸水解中, 水解

产生的葡萄糖和木糖会被进一步降解为羟甲基糖醛和糠醛^[23], 其毒性取决于它们在水解液中的浓度。其中羟甲基糖醛在水解中的转化速率比糠醛慢将近 4 倍, 所以它对菌体的抑制作用更长^[24]。通常脱毒的方法有真空蒸发、活性炭吸附、离子交换树脂和钙盐中和等 4 种方式, 因此, 需要将水解液先进行脱毒处理后再用于发酵, 提高发酵效率。

4 发展前景

当前纤维乙醇技术虽有成熟的工艺, 但仍需进一步解决在预处理和酶水解过程中的关键问题。在预处理方面, 需对预处理中的化学试剂进行有效的回收利用, 进一步研究和发展组合优势的预处理工艺。在水解方面, 通过降低酶的成本和提高酶的自身活力, 并深入研究纤维素酶等在水解纤维素等过程中的机理, 有效提高酶水解的效率。相信以上问题的解决, 有利于在纤维发酵乙醇工业中的广泛应用。

参考文献:

- [1] R.C. Saxena, D.K. Adhikari, H.B. Goyal. Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009, 13:167-178.
- [2] Mustafa Balat, Havva Balat. Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel [J]. *Applied Energy*, 2009, 86: 2273-2282.
- [3] Wang G, Lixin Z, Yanli Z, et.al. Liquid biofuels for transportation: Chinese potential and implications for sustainable agriculture and energy in the 21st century[D]. *Assessment Study*, Institute of Nuclear and New Energy Technology, 2006, 2.
- [4] Gnansounou E, Bedniaguine D, Dauriat A. Promoting bioethanol production through clean development mechanism: findings and lessons learnt from ASIATIC project[D]. In: *Proceedings of 7th IAEE European energy conference*, 2005, 8.
- [5] 杨淑蕙. 植物纤维化学(第 3 版)[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001.
- [6] Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., et.al. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass [J]. *Bioresour. Technol.* 2005, 96:673-686.
- [7] 鲁杰, 石淑兰, 邢效功, 等. NaOH 预处理对植物纤维素酶解特性的影响[J]. *纤维素科学与技术*, 2004, 12(1): 1-6.
- [8] Chang V. S., Nagwani M., Kim C.H., Holtzapple M. T. Oxidative lime pretreatment of high-lignin biomass [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2001, 94: 1-28.
- [9] Komilis Dimitris P, Ham Robert K. The effect of lignin and sugars to the aerobic decomposition of solid waste [J]. *Waste Management*, 2003, 23: 419-423.
- [10] 陈洪章, 李佐虎. 麦草蒸汽爆破处理的研究. 麦草蒸汽爆破处理作用机制分析[J]. *纤维素科学与技术*, 1999, 7(4): 14-22.

- [11] Jian Shi, Ratna R. Sharma-Shivappa. et al. Effect of microbial pretreatment on enzymatic hydrolysis and fermentation of cotton stalks for ethanol production[J]. Biomass and bioenergy, 2009, 33:88-96.
- [12] 王晨霞,方慧英,诸葛健.两步酸水解玉米芯条件及其酒精发酵的初步研究[J].食品与发酵工业,2004,30(4):36-39.
- [13] Zhang, Y.-H.P., Lynd, L.R. Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: noncomplexed cellulose systems [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2004, 8(7):797-824.
- [14] Lynd, L.R., Weimer, P.J., van Zyl, W.H., et al. Microbial cellulose utilization: fundamentals and biotechnology [J]. Microbiology and Molecular Biology Reviews. 2002, 66 (3):506-577.
- [15] Hamelinck CN, van Hooijdonk G, Faaij APC. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term [J].Biomass Bioenergy 2005, 28: 384-410.
- [16] 蓝艳华.甘蔗渣生产燃料乙醇研究现状与对策 [J].甘蔗糖业, 2007,(6):34-39.
- [17] 叶红,李家璜,等.甘蔗渣的蒸爆及水解技术的研究[J].化工生产与技术,2001,(3):3-5.
- [18] 欧阳嘉,董郑伟,谢喆.汽爆玉米秸秆渣诱导产纤维素酶及其水解特性[J].南京林业大学学报(自然科学版).2009,33(4):96-100.
- [19] Weimer P. J., Hackney J. M., French A. D.. Effects of chemical treatments and heating on the crystallinity of celluloses and their implications for evaluating the effect of crystallinity on cellulose biodegradation [J]. Biotechnology and Bioengineering, 1995, 48:169-178.
- [20] 周广麒,郭茵,吴琼.超声波对甜高粱秸秆酶水解影响的研究[J].中国酿造,2008,(22):54-56.
- [21] Jin Seop Bak, Ja Kyong Ko, Young Hwan Han et.al. Improved enzymatic hydrolysis yield of rice straw using electron beam irradiation pretreatment [J]. Bioresource Technology. 2009, 100(3):1285-1290.
- [22] Ja Kyong Ko, Jin Seop Bak, Min Woo Jung. Ethanol production from rice straw using optimized aqueous-ammonia soaking pretreatment and simultaneous saccharification and fermentation processes [J]. Bioresource Technology. 2009, 100:4374-4380.
- [23] Rajiv Ranjan, Stefan Thust, Chrysanthos E. Gounaris,et.al. Adsorption of fermentation inhibitors from lignocellulosic biomass hydrolyzates for improved ethanol yield and value-added product recovery [J]. Microporous and Mesoporous Materials. 2009,122:143-148.
- [24] Palmqvist, E., Hahn-Hagerdal, B., Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. inhibitors and mechanisms of inhibition [J]. Bioresource Technology, 2000, 74:25-33.

全国标准化委员会兼香型白酒分技术委员会成立

本刊讯 全国白酒标准化技术委员会兼香型白酒分技术委员会于2010年3月18日在安徽口子酒业隆重成立。国家标准化管理委员会、中国轻工业联合会、中国酿酒工业协会、中国食品工业协会、全国白酒标准化技术委员会及安徽省质量技术监督局的相关领导出席成立大会,安徽省人民政府副省长唐承沛,中共淮北市委书记毕美家、淮北市人民政府市长许崇信等领导出席会议并做重要讲话。

唐承沛副省长讲话指出,兼香型白酒分技术委员会及其秘书处落户安徽,不仅标志着安徽省实质性地参与国家标准化工作又向前迈进了一步,也为安徽加快实施技术标准战略增添了新的动力。近年来,安徽省委、省政府高度重视技术标准化工作,坚持把实施技术标准作为建设创新型安徽的关键环节,纳入“十一五”科技发展规划纲要,先后制定出台了《安徽省实施技术标准战略的意见》和《安徽省推进技术标准发展战略实施方案(2009年-2012年)》,有力推进了技术标准战略的深入实施。今后,安徽将一如既往地重视技术标准化工作,进一步加强人才队伍建设,建立健全创新激励机制,引导和支持企业、高等院校、科研院所和社会各界,广泛参与技术标准战略的实施,力争在行业标准、国家标准乃至国际标准的制定和修订上赢得更多“话语权”。

兼香型白酒分技术委员会是中国白酒行业成立的第七个分委会,是中国白酒文化、白酒产业进入新发展阶段的重要标志,同时,也是响应国家高度重视食品安全的要求,对消费者权益进行更全方位的保护,更有利于相关部门对兼香型白酒市场的监管和规范,增强兼香型白酒的市场竞争力,为兼香型白酒的发展打造技术与标准平台。

作为兼香型白酒优秀代表,口子酒业成为兼香型白酒标委会秘书处承担单位,主要负责组织全国兼香型白酒标准立项、起草和制定。现代中国白酒立足于以不同香型的口感特征满足市场,已成立的酱香型白酒分技术委员会秘书处设在茅台集团,浓香型白酒分技术委员会秘书处设在五粮液集团,清香型白酒分技术委员会设在汾酒集团,凤香型白酒分技术委员会秘书处承担单位为陕西西凤酒集团股份有限公司,豉香型白酒分技术委员会秘书处设在太吉酒厂,米香型白酒分技术委员会设在桂林三花股份有限公司。这些优秀品牌,共同组成了滋味万千、风格各异的中国白酒市场。然而,追求全方位饮酒舒适感,兼具众多香型特征并形成独特口感的“兼香型”白酒,因消费认知的缺乏,一直未能达到符合其香型口感特征应具备的市场份额。

大会期间,还举行了兼香型白酒标委会成立揭牌仪式,淮北市委书记毕美家、安徽省质量技术监督局局长张万宽为兼香型白酒标委会成立揭牌。与会领导为兼香型白酒标委会顾问、主任委员、副主任委员、委员颁发了“委任”证书,委员由21名成员组成,安徽口子酒业董事长徐进担任主任委员,湖北白云边酒业股份有限公司熊小毛和黑龙江玉泉酒业有限公司张玉柱担任副主任委员,中国食品工业协会白酒专业委员会副会长张菊明担任秘书长,安徽口子酒业有限责任公司张国强担任常务副秘书长。

兼香型白酒一般是指至少兼有两种以上香型特征的白酒。口子酒业作为兼香型白酒分标委秘书处单位,口子窖作为兼香型白酒的典范代表,以“香浓馥郁典雅”为最大特点,以幽雅的酱香和浓郁的窖香为主体香韵,舒适的粮香和口子特有的曲香加以修饰和衬托,将白酒不同香型的香味有机地结合在一起,浑然一体,这是对白酒技术的创新性继承,也更加适应现代人科学饮食的需要。

近年来,在党和政府的领导下,以及质检部门、国家标准化管理委员会、行业协会的指导下,兼香型白酒取得了长足的进步,生产规模和市场占有率不断攀升,深受消费者喜爱,成为和酱香、浓香比肩的畅销白酒香型。

口子酒业自成立以来,便致力于兼香型白酒的传承和发展。2001年,口子窖获国家原产地域保护产品之后,在企业标准的基础上,进一步研制了《原产地域口子窖酒的国家标准》并于2007年正式成为国家标准。此后,口子酒业更是以1998年创新推出的口子窖为兼香型白酒品牌,推进了“兼香型”白酒技术与文化的发展。(小雨)