

姚颜莹, 吴景贵, 李建明, 等. 利用 SPORL 法对玉米秸秆预处理最优条件的筛选[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(5): 1009–1015.

YAO Yan-ying, WU Jing-gui, LI Jian-ming, et al. Selection of optimal conditions for maize straw pretreatment by SPORL method[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(5): 1009–1015.

利用 SPORL 法对玉米秸秆预处理最优条件的筛选

姚颜莹, 吴景贵*, 李建明, 赵欣宇, 王彩云

(吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118)

摘要:通过 SPORL 法对玉米秸秆进行预处理并提高其产物有机质含量, 探寻固体产物在土壤培肥方面的可利用性及肥料化利用的可行性。在高温高压条件下, 以玉米秸秆固体产物的有机质含量作为评价指标, 首先筛选出一种最优催化剂, 并根据催化剂筛选结果, 对催化剂的用量、反应温度进行单因素试验, 确定各单因素的条件范围, 在此基础上优化反应条件, 最后对预处理固体产物的腐殖化程度进行分析。催化剂筛选的结果表明: 酸性亚硫酸铵预处理玉米秸秆后的固体产物有机质含量高于其他处理组; 以硝酸用量、亚硫酸铵用量和反应温度为三个主要试验因素, 进行单因素试验, 硝酸用量 (V/V) 在 3%~7%、亚硫酸铵用量 (相对于原料干质量, m/m) 在 10%~20%、反应温度在 130~150 °C 范围内, 其固体产物有机质含量较高; 以玉米秸秆固体产物有机质含量为响应指标, 对试验进行设计并优化反应条件, 优化后的反应条件是硝酸用量 5.4%、亚硫酸铵用量 18%、反应温度 150 °C, 有机质含量预测值为 794.40 $g \cdot kg^{-1}$; 验证试验中有机质含量为 788.70 $g \cdot kg^{-1}$, 与预测值的相对偏差为 5.70 $g \cdot kg^{-1}$ 。秸秆固体产物腐殖化分析结果表明, 经 SPORL 法预处理后玉米秸秆固体产物类腐殖物质 (HLE) 和类胡敏酸 (HLA) 数量分别增长至 20.30 $g \cdot kg^{-1}$ 和 18.76 $g \cdot kg^{-1}$, 类胡敏酸与类富里酸比值 (HLA/FLA) 增长至 12.19。研究表明, 玉米秸秆经 SPORL 法预处理可以产生有机质含量较高的固体产物, 并可促进固体产物类腐殖质的形成, 提高腐殖化程度。

关键词: SPORL 法; 玉米秸秆; 响应面法; 腐殖化

中图分类号: X712 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2018)05-1009-07 doi:10.11654/jaes.2017-1194

Selection of optimal conditions for maize straw pretreatment by SPORL method

YAO Yan-ying, WU Jing-gui*, LI Jian-ming, ZHAO Xin-yu, WANG Cai-yun

(College of Resources and Environment Sciences, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

Abstract: In this study, we explored the possibility of producing organic fertilizer with the solid product from maize straw treated by the Sulfite Pretreatment to Overcome Recalcitrance of Lignocelluloses (SPORL) method. The acidic ammonium sulfite was chosen as a catalyst because it could generate a solid product with the highest organic matter content. The catalyst is composed of nitric acid and ammonium sulfite, and the pretreatment process is affected by temperature. Thereafter, a single-factor experiment was carried out to assess the application rate of nitric acid and ammonium sulfite, and reaction temperature. The results showed that the solid product had a higher organic matter content when maize straw was treated with 10%~20% ammonium sulfite (relative to dry weight of the solid, m/m) and 3%~7% of nitric acid (V/V) at 130~150 °C. Accordingly, the response surface methodology was applied to redesign and optimize the pretreatment conditions using organic matter content of the solid product as a response index. Under the optimized reaction conditions, the maize straw treated with 5.4% nitric acid and 18% ammonium sulfite at 150 °C could yield a solid product with an organic matter content as high as 794.40 $g \cdot kg^{-1}$, which was 5.70 $g \cdot kg^{-1}$ more than that obtained in the validation tests. Analysis of humification of the solid product showed that SPORL could promote the formation of humic acid and improve the degree of humification. Therefore, when the maize straw was treated with acidic ammonium sul-

收稿日期: 2017-09-01 录用日期: 2018-01-02

作者简介: 姚颜莹 (1992—), 女, 内蒙古呼伦贝尔人, 硕士研究生, 研究方向为农业废弃物资源化利用。E-mail: yaoyanying@foxmail.com

* 通信作者: 吴景贵 E-mail: wujingguik@163.com

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFD0201801); 吉林省科技厅重大科技招标专项 (20150203004NY)

Project supported: National Key R&D Program of China (2017YFD0201801); Research Foundation of the Science & Technology Agency of Jilin Province, China (20150203004NY)

fit a catalyst in a reactor at high temperature and high pressure, liginosulfonates could be formed, which could subsequently convert into humic substances that contains a mixture of lingohumic acids and a smaller proportion of low-molecular-weight organic compounds. This method can add to the value of maize straw resource reuse.

Keywords: SPORL method; maize straw; response surface methodology; humification

秸秆是我国农业生产中最主要的副产物之一,据统计,2015 年全国秸秆资源量达到 10.4 亿 t,可收集资源量为 9.0 亿 t,其中玉米秸秆是全国各类农作物秸秆中最主要的秸秆资源^[1]。秸秆的资源化和无害化利用,是秸秆资源利用的主要研究方向^[2-3]。目前,秸秆的肥料化利用以直接还田和堆腐还田为主^[4-7],但是这两种方式存在腐解不彻底、养分释放量少等缺点^[8]。因此,通过秸秆快速腐解达到提高秸秆利用率的目的已成为秸秆肥料化利用的热点问题。

近年来,由美国农业部林产品研究所和美国威斯康星大学麦迪逊分校合作开发的亚硫酸盐法(Sulfite Pretreatment to Overcome Recalcitrance of Lignocelluloses, SPORL 法)处理木质纤维素类原料^[9-11],对促进原料的酶水解及提高糖化产率具有较好的效果^[12-14]。SPORL 法是在高温条件下,利用亚硫酸盐或亚硫酸氢盐作为催化剂对原料进行处理,进而使原料中的木质素发生磺化反应生成木质素磺酸盐,以增加木质素的亲水性,使秸秆中复杂难分解的有机物质快速分解成小分子物质^[15];木质素磺酸盐氧化和水解的产物为木质素腐植酸盐,与天然腐殖质相比,其氮含量较低,磺酸基比例较高,但两者较为相近,可将木质素腐植酸认为是天然腐殖质的类似物^[16-17],预处理过程可视作强制腐殖化过程。目前 SPORL 法用于秸秆能源化的前处理和秸秆造纸行业的研究较多^[18-22]。朱文远等^[23]采用酸性亚硫酸氢钠对棉秆进行处理,并对棉秆的酶水解效率和棉秆组分溶出规律进行研究,发现酸用量和亚硫酸氢钠用量的增加可以提高纤维素的降解溶出和木质素的磺化溶出;王德汉等^[24]以造纸黑液为原料,使其与亚硫酸钠进行磺化改性后引入锌微量元素,制成螯合锌肥,在石灰性土壤上施用,这种肥料的生物有效性高于无机锌肥,且具有供锌平稳、缓释的特点。SPORL 法直接对玉米秸秆进行处理并对固体产物有机质含量变化及腐殖化程度的研究未见报道。

本研究利用 SPORL 法处理玉米秸秆的基本原理对原料进行预处理,结合响应面优化法(Response Surface Methodology, RSM)^[25-26],以固体产物的有机质含量作为评价指标,首先筛选出一种最优催化剂,并

根据催化剂筛选结果,对催化剂的用量、反应温度进行单因素试验,确定各单因素的条件范围,在此基础上优化反应条件,最后对预处理固体产物的腐殖化进行分析,以期 SPORL 法对玉米秸秆预处理后的固体产物能够合理利用提供理论指导和相关的数据支持。

1 材料与方法

1.1 材料

玉米秸秆取自吉林农业大学农安试验田,自然风干,粉碎,过 60 目筛。供试秸秆的有机碳为 $436.43 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

1.2 催化剂的筛选

根据 SPORL 法的经典工艺流程^[9-10],本试验对其进行改进,如图 1 所示。分别以亚硫酸铵、硝酸-亚硫酸铵、氢氧化钾-亚硫酸铵作为催化剂,对它们的催化效果进行比较筛选。根据文献^[27-28]以及预实验结果,设计 4 个处理:(1)亚硫酸铵:亚硫酸铵用量 15%(相对于原料干质量, m/m ,下同);(2)酸性亚硫酸铵:硝酸用量 5%(V/V ,下同)+亚硫酸铵 15%;(3)碱性亚硫酸铵:氢氧化钾用量 5%(W/V ,下同)+亚硫酸铵 15%;(4)对照组。每个处理 3 次重复。其他处理条件为:液料比 10:1(V/m ,下同)、反应温度 120°C ,达到

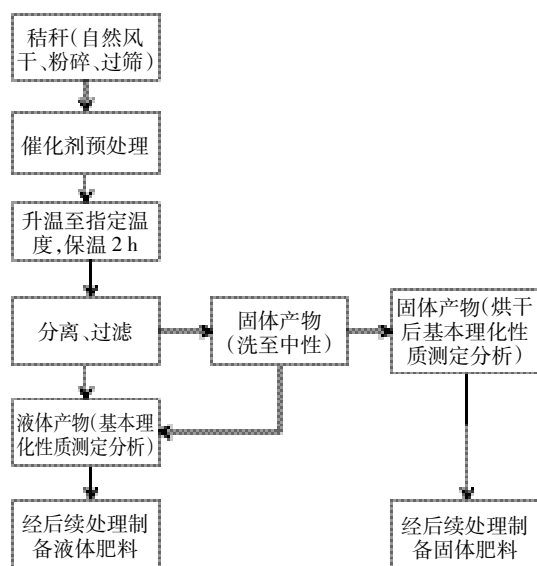


图 1 SPORL 法工艺路线改进

Figure 1 The process improvement route of SPORL

设定温度后保温 2 h,将秸秆置于高温高压反应釜内,分别加入催化剂,密闭反应釜,并开始加热;反应结束后,待反应釜降至常温,取出釜内秸秆,用 200 目尼龙网袋进行过滤分离,并洗至中性,液体产物收集后置于 4 ℃冰箱中,用于后续分析,固体产物烘干后对其有机质含量进行测定分析。

1.3 单因素试验

1.3.1 硝酸用量的筛选

硝酸的用量分别为 0、1%、3%、5%、7%、9%,亚硫酸铵用量为 15%,反应温度 120 ℃,其他试验步骤同 1.2。

1.3.2 亚硫酸铵用量的筛选

亚硫酸铵用量分别为 0、5%、10%、15%、20%、25%,硝酸用量为 5%,反应温度 120 ℃,其他试验步骤同 1.2。

1.3.3 反应温度的筛选

试验反应温度分别设为 120、130、140、150、160、180 ℃,硝酸用量为 5%,亚硫酸铵用量为 15%,其他试验步骤同 1.2。

1.4 响应面试验设计

根据单因素试验结果,借助 Design-Expert 软件对响应面试验进行设计分析及条件优化,以硝酸用量、亚硫酸铵用量、反应温度作为 3 个自变量,分别记为 A、B、C,每个因素取 3 个水平,设计共 17 个试验点的响应面分析试验,以秸秆固体产物有机质含量(Y)作为响应值,建立回归方程;并与响应面模型进行拟合,按照模型预测得到的参数进行秸秆 SPORL 法预处理的验证试验,比较秸秆固体产物有机质含量的预测值与实测值,验证模型的可靠性,以确定最后的优化结果。

1.5 分析方法与数据处理

有机质含量的测定采用重铬酸钾容量法^[29]。玉米秸秆固体产物中类腐殖质(HLE)的提取与测定参照土壤腐殖质组成修改法^[30]进行组分(类胡敏酸 HLA、类富里酸 FLA)提取,其提取物的含碳量均采用重铬酸钾容量法测定。实验数据利用 Design-Expert 8.05b 分析软件建立多元二次模型方程。

2 结果与分析

2.1 催化剂的筛选

以亚硫酸铵、酸性亚硫酸铵和碱性亚硫酸铵作为催化剂,在高温高压反应釜内对玉米秸秆进行处理,各催化剂对固体产物有机质含量的影响见图 2。由图

2 可知,各催化剂处理组固体产物的有机质含量高于对照组,酸性亚硫酸铵处理组的有机质含量高于其他催化剂处理组,其有机质含量达到 $688.10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。结果表明,催化剂在高温条件下可以提高秸秆固体产物有机质含量。玉米秸秆的木质纤维素结构是由纤维素、半纤维素、木质素构成,它们之间存在着不同的化学键,致使木质纤维素的结构紧密、性质稳定,在催化剂的作用下,木质纤维素之间的酯键、氢键等化学键断裂;酸性条件使木质纤维素进行酸性水解,纤维素和半纤维素的聚合度下降;酸性亚硫酸铵作为催化剂起作用的活性基团是 SO_3^- 和 HSO_3^- ,使玉米秸秆中木质素结构单元的酚型和非酚型 α -醚键断裂, α -碳原子被磺化,磺化反应引进了磺酸基,形成木质素磺酸盐,其在达到适宜温度并持续保温一段时间后可以转化为木质素腐植酸盐,从而使有机质含量增加。碱性亚硫酸铵处理组的有机质含量低于酸性亚硫酸铵处理组,可能是由于碱性亚硫酸铵只能使木质素中酚型 α -醚键断裂,降低磺化反应的反应程度,使木质素磺酸盐的生成量低于酸性亚硫酸铵处理组;同时,固体产物中的类腐殖质部分溶于碱性溶液中,从而使有机质含量低于酸性亚硫酸铵处理组并高于对照组。此外,亚硫酸铵水解呈弱碱性,酸性处理条件可以对产物起到中和作用,而碱性亚硫酸铵处理组的后续处理难度较大、能源消耗过多。综上所述,选定酸性亚硫酸铵作为预处理催化剂。

2.2 各因素对固体产物有机质含量的影响

硝酸用量对固体产物有机质含量的影响见图 3。从图中可以发现,硝酸用量在 0~5%之间时,有机质的含量随着硝酸用量的升高而升高;硝酸用量达到

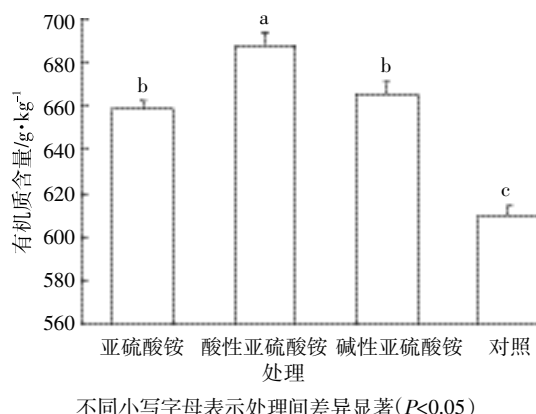


图 2 不同催化剂对秸秆固体产物有机质含量的影响
Figure 2 Effects of different catalysts on organic matter content of straw

5%时,有机质含量达到 $706.83 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$;而当硝酸的用量大于 5%时,有机质含量呈下降趋势且趋势明显。硝酸用量对固体产物有机质含量的影响较为显著,这可能是由于硝酸的加入使反应体系呈酸性,破坏玉米秸秆木质纤维素之间的化学键,同时加快磺化反应进程;在酸性环境下,木质素的结构单元中存在的亲核部位与亲核试剂(SO_3^- 或 HSO_3^-)一起对正碳离子的亲电中心进行竞争发生缩合反应,缩合后的木质素在缩合的部位难以再发生磺化反应,从而抑制了木质素磺酸盐的生成及其腐殖化进程;随着硝酸用量的增加,反应体系中 pH 逐渐降低,木质素的缩合反应愈加增多,导致固体产物中有机质含量降低。图 3 中秸秆固体产物有机质含量在较高范围的硝酸用量是 3%~7%。

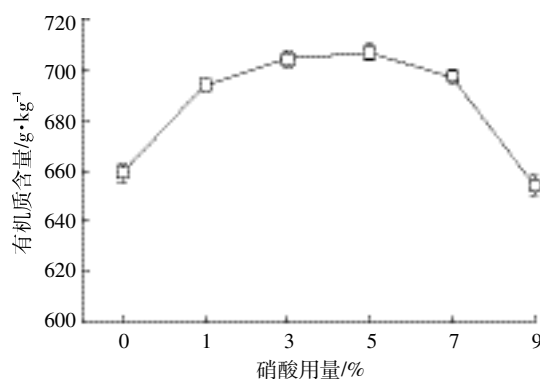


图 3 硝酸用量对固体产物有机质含量的影响

Figure 3 Effects of nitric acid content on organic matter

亚硫酸铵用量对固体产物有机质含量的影响见图 4。亚硫酸铵的用量达到 10%时,固体产物的有机质含量达到 $710.10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。亚硫酸铵用量对固体产物有机质含量的影响可能是由于亚硫酸铵的加入使反应体系引入了大量的 SO_3^- 和 HSO_3^- ,促进木质素的磺化反应,生成木质素磺酸盐,木质素磺酸盐在高温条件下经过一定的保温时间,能够生成天然腐殖质的类似物木质素腐植酸盐,使固体产物的有机质含量增多。当亚硫酸铵用量大于 10%时,固体产物有机质含量变化趋于平稳,这一现象的出现推测是由于在当前温度条件下,亚硫酸铵用量的增加使引入的磺酸基含量持续增多,被磺化的木质素达到饱和状态,可被腐殖化的木质素磺酸盐含量不再发生变化,最终固体产物中有机质含量的变化幅度变小。因此,由图 4 可以确定亚硫酸铵用量的范围是 10%~20%。

反应温度对固体产物有机质含量的影响见图 5。

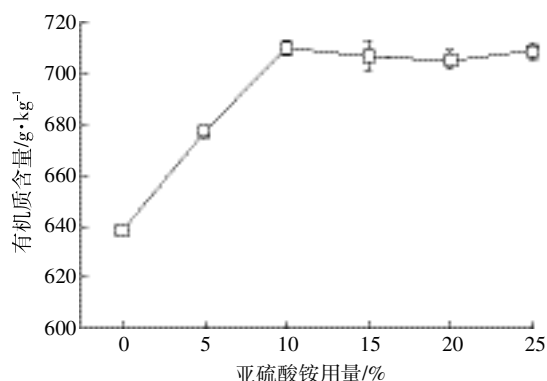


图 4 亚硫酸铵用量对固体产物有机质含量的影响

Figure 4 Effects of ammonium sulfite content on organic matter

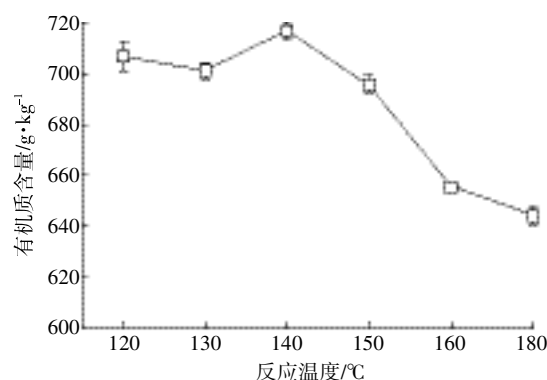


图 5 反应温度对固体产物有机质含量的影响

Figure 5 Effects of reaction temperature on organic matter

由图可知,反应温度低于 140°C 时,固体产物有机质含量随着温度的升高而增加, 140°C 时达到最大值,为 $716.53 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$;当反应温度高于 140°C 时有机质含量降低的幅度也随之增加。有研究表明反应温度的变化可以使木质素的磺化和溶出呈现明显的阶段性,主要分为两个阶段:(1)当反应温度低于 140°C 时,固体产物有机质含量的变化可能是由于温度的升高使反应体系中分子活性增大和有关离子(磺化剂和盐基)的大量浸透,加剧了木质素的磺化反应,使其逐步形成固态木质素磺酸盐,同时温度变化促进了木质素磺酸盐的腐殖化进程,此时木质素的磺化速率大于溶出速率。(2)温度的持续升高使木质素的磺化反应继续进行,生成的木质素磺酸盐亲水性增强,加快了木质素磺酸盐的溶出速率,此时溶出速率大于磺化速率,导致固体产物中有机质含量的不断下降。由图 5 可以确定秸秆固体产物有机质含量在较高范围的反应温度为 $130\sim 150^\circ\text{C}$ 。

综上,经过对单因素试验结果的分析,硝酸用量为 3%~7%、亚硫酸铵用量为 10%~20%、反应温度在

130~150 ℃之间时,玉米秸秆固体产物有机质含量达到较高的范围。

2.3 响应面优化设计结果与分析

为进一步优化玉米秸秆 SPORL 法预处理的反应条件,借助 Design-Expert 软件对响应面试验进行设计并分析,以硝酸用量、亚硫酸铵用量及反应温度作为 3 个影响因素,按照最佳单因素处理条件,利用响应面分析法中的 Box-Behnken 试验设计原理进行响应面分析试验,试验设计和结果见表 1。通过对试验数据的多元二次回归拟合,可以得到硝酸用量(A)、亚硫酸铵用量(B)、反应温度(C)与固体产物有机质含量(Y)的二次回归方程,如下:

$$Y=761.40+16.99A+40.85B+8.49C+4.90AB-6.78AC+2.2BC-26.19A^2-15.11B^2+2.41C^2$$

由方差分析可以得到,该模型和实际数值的拟合度较高,且回归方程中各因素与响应值之间进行的拟合效果较好、试验误差较小。该回归方程系数的显著性分析表明,变量 A 、 B 、 C 对响应值的线性效应达到极显著水平, A 、 B 的二次项以及交互项 AB 、 AC 对响应值的影响呈显著水平。

响应面法的三维曲面图,能够直观地反映各因素之间的交互效应对响应值的影响。通过对数据的拟合分析可以得到硝酸用量、亚硫酸铵用量、反应温度对

固体产物有机质含量的三维曲面图,见图 6。由图 6a 可知,当硝酸用量为 7%、亚硫酸铵用量为 20%、反应温度为 140 ℃时,有机质含量为最大值 786.80 g·kg⁻¹,硝酸用量和亚硫酸铵用量的交互作用影响显著,这可能是由于单纯增加硝酸用量会加剧木质素的缩合反应,而在亚硫酸铵作用下,适当的硝酸用量可以使固体产物有机质含量升高。图 6b 中,当亚硫酸铵用量不变,硝酸用量为 5%,反应温度为 140 ℃时,图中有一顶点为最大值 764.80 g·kg⁻¹。由此可知,硝酸用量与反应温度共同作用能够增加固体产物有机质含量。图 6c 中发现,较温度相比,亚硫酸铵用量的效应面曲线较陡,等高线变化幅度较大,说明此时亚硫酸铵用量对有机质含量的影响较温度更为显著。图 6 中,在每个响应面图中找到的一个顶点,代表响应值在所考察范围内

表 1 响应面试验设计和结果

Table 1 Results of RSM experiments

序号	A 硝酸用量/%	B 亚硫酸铵用量/%	C 反应温度/℃	Y 有机质含量/g·kg ⁻¹
1	3	10	140	663.20
2	7	10	140	694.10
3	3	20	140	736.30
4	7	20	140	786.80
5	3	15	130	708.30
6	7	15	130	749.10
7	3	15	150	739.70
8	7	15	150	753.40
9	5	10	130	702.60
10	5	20	130	778.70
11	5	10	150	714.30
12	5	20	150	799.20
13	5	15	140	761.80
14	5	15	140	764.80
15	5	15	140	759.40
16	5	15	140	762.50
17	5	15	140	758.50

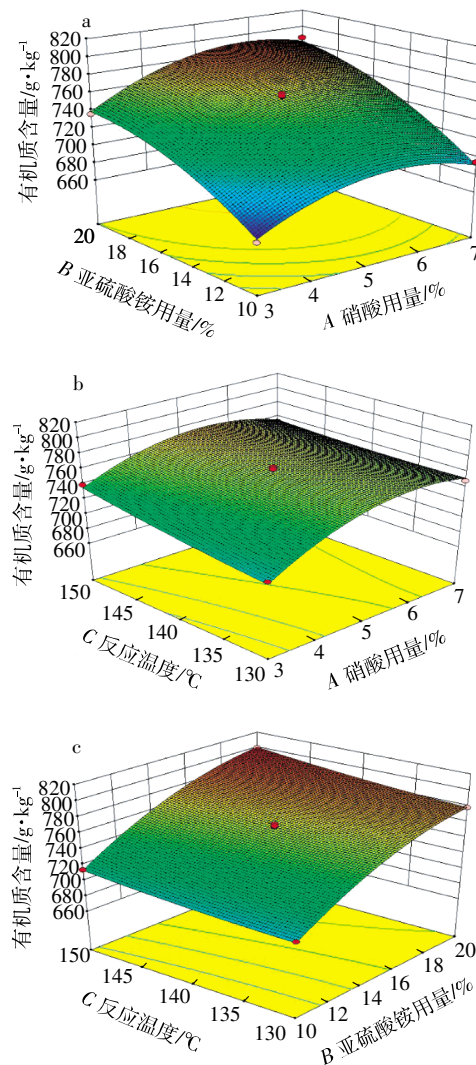


图 6 各因素交互作用的三维曲面图

Figure 6 Each factor and its interaction in response surface chart

存在的极值。

2.4 最优条件的预测及模型验证

通过响应面及回归模型的分析结果,在试验因素的水平范围之内,可以确定最优试验条件:硝酸用量 5.37%、亚硫酸铵用量 18.03%、反应温度 150 ℃,在此条件下固体产物有机质含量预测值为 794.40 g·kg⁻¹。基于操作的可行性,将优化条件进行改进,结果为硝酸用量 5.4%、亚硫酸铵用量 18%、反应温度 150 ℃,并进行 3 组平行验证试验,试验结果为有机质含量 788.70 g·kg⁻¹,验证试验结果与预测值的偏差为 5.70 g·kg⁻¹,实测值与预测值接近,该回归方程对固体产物有机质含量的分析预测可靠准确。

2.5 秸秆固体产物腐殖化分析

SPORL 法预处理玉米秸秆发生磺化反应生成木质素磺酸盐,而在达到适宜温度并持续一定时间的同时,可以进行木质素磺酸盐向腐殖质类似物的转化,类腐殖质各组分数量变化如表 2 所示。经 SPORL 法预处理的玉米秸秆固体产物的 HLE 和 HLA 数量增长明显,而 FLA 数量由 8.17 g·kg⁻¹ 降低至 1.54 g·kg⁻¹。HLA 和 FLA 是类腐殖质的主要组分,是由脂肪族和芳香族结构聚合而成的高分子化合物。HLE 和 HLA 的增长说明了 SPORL 法预处理促进了玉米秸秆固体产物中类腐殖质的形成。FLA 是类腐殖质中分子量较小、活性较大、氧化程度较高的组分,预处理过程中,硝酸的加入、反应温度的升高以及后续的水洗步骤都是导致 FLA 数量降低的重要原因。HLA/FLA 是表征玉米秸秆固体产物稳定度的重要指标,HLA/FLA 的升高说明经过 SPORL 法预处理可以使玉米秸秆固体产物腐殖化程度提高。

表 2 玉米秸秆固体产物腐殖化分析

Table 2 Results of RSM experiments

项目	HLE/g·kg ⁻¹	HLA/g·kg ⁻¹	FLA/g·kg ⁻¹	HLA/FLA
玉米秸秆	14.42±0.83	6.25±0.64	8.17±0.23	0.76
玉米秸秆固体产物	20.30±0.19	18.76±0.11	1.54±0.08	12.19

3 结论

(1) 酸性亚硫酸铵预处理玉米秸秆后的固体产物有机质含量较高。

(2) 单因素试验可以确定硝酸用量在 3%~7% 范围内、亚硫酸铵用量在 10%~20% 范围内、反应温度在 130~150 ℃ 范围内,秸秆固体产物有机质含量较高。

(3) 通过对预处理反应条件的优化,得到最佳预

处理条件为硝酸用量 5.4%、亚硫酸铵用量 18%、反应温度 150 ℃。

(4) SPORL 法预处理可以增加玉米秸秆固体产物类腐殖质、类胡敏酸数量,并提高其腐殖化程度。

参考文献:

- [1] 左旭,王红彦,王亚静,等. 中国玉米秸秆资源量估算及其自然适宜性评价[J]. 中国农业资源与区划, 2015, 36(6):5-10.
ZUO Xu, WANG Hong-yan, WANG Ya-jing, et al. Estimation and suitability evaluation of corn straw resources in China[J]. *Chinese Journal of Agricultural Resources and Regional Planning*, 2015, 36(6):5-10.
- [2] 崔蜜蜜,蒋琳莉,颜廷武. 基于资源密度的作物秸秆资源化利用潜力测算与市场评估[J]. 中国农业大学学报, 2016, 21(6):117-131.
CUI Mi-mi, JIANG Lin-li, YAN Ting-wu. Potential evaluation and market assessment on crop straw resource utilization based on resource density[J]. *Journal of China Agricultural University*, 2016, 21(6):117-131.
- [3] 张培栋,杨艳丽,李光全,等. 中国农作物秸秆能源化潜力估算[J]. 可再生能源, 2007, 25(6):80-83.
ZHANG Pei-dong, YANG Yan-li, LI Guang-quan, et al. Energy potentiality of crop straw resources in China[J]. *Renewable Energy Resources*, 2007, 25(6):80-83.
- [4] 袁嫚嫚,郭刚,胡润,等. 秸秆还田配施化肥对稻油轮作土壤有机碳组分及产量影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2017, 23(1):27-35.
YUAN Man-man, GUO Gang, HU Run, et al. Effects of straw returning plus fertilization on soil organic carbon components and crop yields in rice-rapeseed rotation system[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizer*, 2017, 23(1):27-35.
- [5] 李新华,郭洪海,朱振林,等. 不同秸秆还田模式对土壤有机碳及其活性组分的影响[J]. 农业工程学报, 2016, 32(9):130-135.
LI Xin-hua, GUO Hong-hai, ZHU Zhen-lin, et al. Effects of different straw return modes on contents of soil organic carbon and fractions of soil active carbon[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, 32(9):130-135.
- [6] 李涛,葛晓颖,何春娥,等. 豆科秸秆、氮肥配施玉米秸秆还田对秸秆矿化和微生物功能多样性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(12):2377-2384.
LI Tao, GE Xiao-ying, HE Chun-e, et al. Effects of straw retention with mixing maize straw by alfalfa straw or N fertilizer on carbon and nitrogen mineralization and microbial functional diversity[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(12):2377-2384.
- [7] 杨丽丽,周米良,邓小华,等. 不同腐熟剂对玉米秸秆腐解及养分释放动态的影响[J]. 中国农学通报, 2016, 32(30):32-37.
YANG Li-li, ZHOU Mi-liang, DENG Xiao-hua, et al. Decomposition rate and nutrient release of corn stalk treated with different decomposition maturing agents[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2016, 32(30):32-37.
- [8] 解恒参,赵晓倩. 农作物秸秆综合利用的研究进展综述[J]. 环境科学与管理, 2015, 40(1):86-90.
XIE Heng-shen, ZHAO Xiao-qian. Research progress of comprehensive

- utilization of crop straw[J]. *Environmental Science and Management*, 2015, 40(1):86-90.
- [9] Wang G S, Pan X J, Zhu J Y, et al. Sulfite pretreatment to overcome recalcitrance of lignocellulose(SPORL) for robust enzymatic saccharification of hardwoods[J]. *Biotechnology Progress*, 2009, 25(4):1086-1093.
- [10] Zhu J Y, Pan X J, Wang G S, et al. Sulfite pretreatment(SPORL) for robust enzymatic saccharification of spruce and red pine[J]. *Bioresour. Technology*, 2009, 100(8):2411-2418.
- [11] Tian S, Zhu W, Gleisner R, et al. Comparisons of SPORL and dilute acid pretreatments for sugar and ethanol productions from aspen[J]. *Biotechnology Progress*, 2011, 27(2):419-427.
- [12] 刘云云, 王高升, 普春刚, 等. 亚硫酸氢盐预处理对玉米秸秆酶水解的影响[J]. *林产化学与工业*, 2010, 30(4):73-77.
- LIU Yun-yun, WANG Gao-sheng, PU Chun-gang, et al. Effect of bisulfite pretreatment on enzymatic hydrolysis of corn stalk[J]. *Chemistry & Industry of Forest Products*, 2010, 30(4):73-77.
- [13] 齐临冬, 王高升, 于孟辉, 等. 亚硫酸盐预处理对棉秆酶水解的影响[J]. *农业工程学报*, 2011, 27(9):276-281.
- QI Lin-dong, WANG Gao-sheng, YU Meng-hui, et al. Effect of sulfite pretreatment on enzymatic hydrolysis of cotton stalk[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2011, 27(9):276-281.
- [14] 刘志佳, 董益帆, 兰天晴. 亚硫酸盐预处理对蔗渣酶解效率的影响[J]. *林产化学与工业*, 2016, 36(5):89-94.
- LIU Zhi-jia, DONG Yi-fan, LAN Tian-qing. Effect of sulfite pretreatment on hydrolysis efficiency of sugarcane bagasse[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2016, 36(5):89-94.
- [15] 朱文远. SPORL 预处理技术在木质生物质转化中应用研究[D]. 广州:华南理工大学, 2010.
- ZHU Wen-yuan. On application of SPORL pretreatment process in woody biomass conversion[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2010.
- [16] Novák F, Šestaubrová M, Hrabal R. Structural features of lignohumic acids[J]. *Humic Acid*, 2015, 1093:179-185.
- [17] 王德汉, 彭俊杰, 林辉东, 等. 木质素磺酸盐对尿素氮转化与蔬菜硝酸盐积累的影响[J]. *环境科学*, 2003, 24(5):141-145.
- WANG De-han, PENG Jun-jie, LIN Hui-dong, et al. Effect of lignosulfonates on controlling of urea nitrogen transformation and nitrate accumulation in vegetable[J]. *Environmental Science*, 2003, 24(5):141-145.
- [18] 王 琰, 朱杨苏, 勇 强, 等. 酶水解 pH 值对酸性亚硫酸氢盐预处理杨木糖化效率的影响[J]. *纤维素科学与技术*, 2015, 23(3):15-21.
- WANG Yan, ZHU Yang-su, YONG Qiang, et al. Effects of pH on the enzymatic saccharification of acid sodium bisulfite pretreated poplar[J]. *Journal of Cellulose Science and Technology*, 2015, 23(3):15-21.
- [19] Lan T Q, Lou H, Zhu J Y. Enzymatic saccharification of lignocelluloses should be conducted at elevated pH 5.2~6.2[J]. *Bioenergy Research*, 2013, 6(2):476-485.
- [20] Shuai L, Yang Q, Zhu J Y, et al. Comparative study of SPORL and dilute-acid pretreatments of spruce for cellulosic ethanol production[J]. *Bioresour. Technology*, 2010, 101(9):3106-3114.
- [21] Zhou H F, Zhu J Y, Gleisner R, et al. Pilot-scale demonstration of SPORL for bioconversion of lodgepole pine to bioethanol and lignosulfonate[J]. *Holzforchung*, 2016, 70(1):21-30.
- [22] 杨甲一, 王高升, 许 杰. 亚硫酸盐预处理对麦草组分分离和糖化的影响[J]. *中华纸业*, 2010, 31(14):15-20.
- YANG Jia-yi, WANG Gao-sheng, XU Jie. Effects of sulfite pretreatment on the components separation and saccharification of wheat straw[J]. *China Pulp & Paper Industry*, 2010, 31(14):15-20.
- [23] 朱文远, 姜 波, 寇佳文, 等. 酸性亚硫酸盐预处理对棉秆糖化效率的影响[J]. *纤维素科学与技术*, 2015, 23(4):23-29.
- ZHU Wen-yuan, JIANG Bo, KOU Jia-wen, et al. Effects of bisulfite pretreatment on enzymatic saccharification of cotton stalk[J]. *Journal of Cellulose Science and Technology*, 2015, 23(4):23-29.
- [24] 王德汉, 彭俊杰, 肖雄师, 等. 利用麦草造纸碱木素生产螯合锌肥及其对玉米生长的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 2004, 10(1):78-81.
- WANG De-han, PENG Jun-jie, XIAO Xiong-shi, et al. Using paper-making alkaline lignin to produce zinc lignosulfonate and its effect on corn growth[J]. *Plant Nutrition & Fertilizing Science*, 2004, 10(1):78-81.
- [25] 张泽志, 韩春亮, 李成未. 响应面法在试验设计与优化中的应用[J]. *河南教育学院学报:自然科学版*, 2011, 20(4):34-37.
- ZHANG Ze-zhi, HAN Chun-liang, LI Cheng-wei. Application of response surface method in experimental design and optimization[J]. *Journal of Henan Institute of Education*, 2011, 20(4):34-37.
- [26] 任天宝, 马孝琴, 徐桂转, 等. 响应面法优化玉米秸秆蒸汽爆破预处理条件[J]. *农业工程学报*, 2011, 27(9):282-286.
- REN Tian-bao, MA Xiao-qin, XU Gui-zhuan, et al. Optimizing steam explosion pretreatment conditions of corn stalk by response surface methodology[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2011, 27(9):282-286.
- [27] 刘 欢, 庞 博, 李海明, 等. 改善玉米秸秆酶水解糖化得率的碱性亚硫酸盐法预处理工艺的优化[J]. *中华纸业*, 2014(2):10-14.
- LIU Huan, PANG Bo, LI Hai-ming, et al. Optimization of alkaline sulfite pretreatment of corn stover for improving enzymatic hydrolysis saccharification yield[J]. *China Pulp & Paper Industry*, 2014(2):10-14.
- [28] 王菲菲. 不同预处理方法对玉米秸秆木质素吸附纤维素酶特征的影响[D]. 济南:山东大学, 2014.
- WANG Fei-fei. The influence of lignin from corn stover after different pretreatment methods to cellulase[D]. Jinan:Shandong University, 2014.
- [29] 中华人民共和国农业部. NY 525—2012 有机肥料[S]. 北京:中国农业出版社, 2012.
- Ministry of Agriculture of PRC. NY 525—2012 Organic fertilizer[S]. Beijing:China Agriculture Press, 2012.
- [30] Kumada K, Sato O, Ohsumi Y, et al. Humus composition of mountain soils in central Japan with special reference to the distribution of type humic acid[J]. *Soil Science & Plant Nutrition*, 1967, 13(5):151-158.