

农作物秸秆纤维提取技术研究进展

杨艺, 彭华, 邓凯, 纪雄辉, 戴艳娇, 宋敏

引用本文:

杨艺, 彭华, 邓凯, 纪雄辉, 戴艳娇, 宋敏. 农作物秸秆纤维提取技术研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(11): 2386-2397.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0719>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

红壤丘陵区旱地和水旱轮作地土壤中纤维素降解功能微生物群落特征

王雨晴, 陈香碧, 董明哲, 冯书珍, 胡亚军, 苏以荣, 葛体达, 张振华, 李巧云
农业环境科学学报. 2017, 36(10): 2071-2079 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0493>

高温秸秆降解菌的筛选及其纤维素酶活性研究

江高飞, 暴彦灼, 杨天杰, 郑海平, 梅新兰, 韦中, 徐阳春, 沈其荣
农业环境科学学报. 2020, 39(10): 2465-2472 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0958>

固态发酵中2种微生物降解玉米秸秆效果的对比研究

李立波, 任晓冬, 窦森
农业环境科学学报. 2017, 36(10): 2136-2142 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0336>

降解水稻秸秆细菌-真菌复合菌系的构建与评价

梅新兰, 郑海平, 李水仙, 杨天杰, 江高飞, 韦中, 徐阳春, 沈其荣
农业环境科学学报. 2021, 40(10): 2217-2225 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0051>

典型农作物秸秆组成及燃烧动力学分析

赵文霞, 杨朝旭, 刘帅, 任爱玲
农业环境科学学报. 2019, 38(4): 921-927 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0692>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

杨艺, 彭华, 邓凯, 等. 农作物秸秆纤维提取技术研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(11): 2386-2397.

YANG Y, PENG H, DENG K, et al. Research progress of crop straw fiber extraction technology[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(11): 2386-2397.

农作物秸秆纤维提取技术研究进展

杨艺¹, 彭华^{1,2,3*}, 邓凯¹, 纪雄辉^{1,2,3}, 戴艳娇¹, 宋敏¹

(1. 湖南省农业科学院, 湖南省农业环境生态研究所, 长沙 410125; 2. 农业农村部长江中游平原农业环境重点实验室, 长沙 410125; 3. 湖南省洞庭湖流域农业面源污染防治工程技术研究中心, 长沙 410125)

摘要: 农业废弃物的高值化利用有助于缓解资源约束、减少环境污染。秸秆纤维素是细胞壁中最主要的物质, 与木质素和半纤维素稳定嵌套, 难以分离。因此, 秸秆有效组分分离提取是实现其高值化利用的基础和关键。本文对秸秆中纤维微观结构、形成机制及理化性质进行深入阐述, 介绍了提取纤维素的多种技术, 并对纤维素分离原理与优缺点进行了凝练。针对现有技术壁垒及局限性, 展望秸秆纤维分离、提取及纯化等的研究领域和发展方向, 以期探索出高效绿色环保的工艺技术, 实现秸秆纤维素的高值化利用奠定基础。

关键词: 农作物秸秆; 纤维素; 高值化利用; 提取技术

中图分类号: X71 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2023)11-2386-12 doi:10.11654/jaes.2023-0719

Research progress of crop straw fiber extraction technology

YANG Yi¹, PENG Hua^{1,2,3*}, DENG Kai¹, JI Xionghui^{1,2,3}, DAI Yanjiao¹, SONG Min¹

(1. Hunan Academy of Agricultural Sciences, Institute of Agricultural Environment and Ecology of Hunan Province, Changsha 410125, China; 2. Key Laboratory of Agricultural Environment in the Middle Yangtze River Plain, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Changsha 410125, China; 3. Engineering Technology Research Center for Agricultural Non Point Source Pollution Control in Dongting Lake Basin, Hunan Province, Changsha 410125, China)

Abstract: The high-value utilization of agricultural waste can help to alleviate resource constraints and reduce environmental pollution. Cellulose is the most dominant substance in the cell walls of straw, which is stably nested within lignin and hemicellulose and is difficult to separate. Therefore, the separation and extraction of effective components of straw are key to achieving its high-value utilization. In this study, first, the microstructure, formation mechanism, and physicochemical properties of fibers in straw are elaborated in depth; second, various technologies for cellulose extraction are introduced and the principle of cellulose separation and advantages and disadvantages of cellulose separation are condensed; finally, in view of the existing technological barriers and limitations, we look ahead to the research field and development direction of the separation, extraction, and purification of straw fibers with the aim of exploring efficient and green techniques. Finally, the research areas and development directions of straw fiber separation, extraction, and purification are anticipated in view of the existing technological barriers and limitations, with a view to laying a foundation for exploring efficient and green technology and achieving high-value utilization of straw cellulose.

Keywords: crop straw; cellulose; high-value utilization; extraction technology

收稿日期: 2023-09-05 录用日期: 2023-10-13

作者简介: 杨艺(1997—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为农田土壤重金属污染治理以及秸秆综合利用。E-mail: yangyi00L@163.com

*通信作者: 彭华 E-mail: penghua@hunaas.cn

基金项目: 湖南省农业科技创新基金项目(2022CX82, 2023CX47)

Project supported: Hunan Provincial Agricultural Science and Technology Innovation Fund Project(2022CX82, 2023CX47)

农作物秸秆资源化利用对节约资源、保护生态环境、发展社会经济均有重大意义,是当前国内外研究的热点。有关资料表明,我国作为秸秆生产大国,每年主要作物秸秆产量接近10亿t^[1]。秸秆中富含大量纤维素。纤维素是一种具有机械强度高、透水性强、可降解等诸多优点的多功能生物材料。纤维素作为纺织原料,能够替代棉花和化纤^[2];作为绿色替代产品,可替代原油,生产各种类型的可降解薄膜,如可降解地膜、保鲜膜、玻璃纸等^[3],减少引起白色污染的塑料薄膜使用,另外,还可用于生产不同用途的功能纤维、羟丙基甲基纤维素等^[4],逐渐被广泛应用于医疗、电子科技等各个领域。因此,秸秆纤维素生物材料的生产与应用前景广阔。

秸秆纤维素的提取包括物理、化学、生物以及联合等方法。其中,物理法主要是通过机械破碎^[5]、蒸汽爆破^[6]、微波^[7]等物理方式打破秸秆组分间结构而使纤维素分离;传统的无机溶剂中以强酸、强碱为关键成分的化学法提取效率虽然高但污染严重,新型绿色有机溶剂(例如深度共熔溶剂)能选择性溶解非纤维部分;生物法则主要通过酶解使纤维素脱离细胞壁结构而得以分离并提纯。总体而言,秸秆纤维素提取技术和工艺提取精度不高、效率低下,且无统一的行业工艺化提取标准,从而导致纤维素产品质量参差不齐,且多为粗纤维等低端材料,严重影响了秸秆纤维素资源的高值化利用。因此,本文总结了当前的提取方法,并对比分析方法技术的特点与优劣,提出合理建议,为纤维素提取方法的改进,促进纤维素的高值化利用提供参考。

1 秸秆中的纤维素

纤维素是秸秆中最主要的组成部分,且在农作物

生长中扮演重要角色。农作物秸秆中含有>50%的粗纤维成分,其中水稻、小麦、玉米、油菜、棉花等主要农作物秸秆中纤维素含量均在40%左右(表1)。纤维素主要存在于秸秆细胞壁中,以微纤丝形式作为“骨架”为细胞壁提供机械骨架与支撑力,并与周围的半纤维素、木质素大分子,以及少量粗蛋白、果胶等共同构建形成细胞壁三维立体结构^[10]。细胞壁稳固的三维结构也是阻碍纤维素分离的关键因素。

1.1 纤维素、半纤维素、木质素的微观结构

纤维素是由 β -D-葡萄糖残基之间通过1,4-苷键联结而成,以纤维二糖作为基本组成单位。纤维素的分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$,结构式如图1所示。纤维素通过1,4-苷键、氢键、疏水作用力、范德华引力等相互作用力形成特定层次结构特征,其具有高稳定性,难以被分解。纤维素分为4层结构:同源直链多糖结构、纤维碳链形成的碳链片层结构、碳链片层形成的规整性结晶结构——微纤丝、微纤丝形成的纤维束状超分子结构^[11]。微纤维是纤维素关键骨架,通常认为

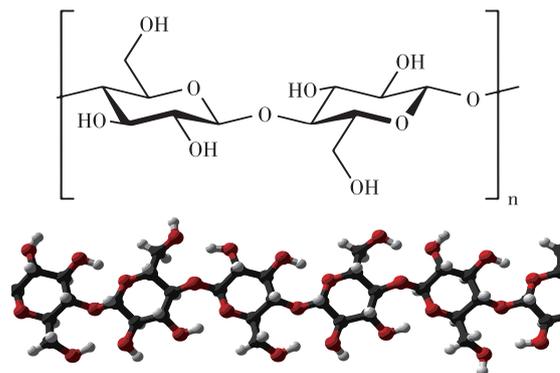


图1 纤维素结构示意图

Figure 1 Schematic diagram of cellulose structure

表1 5种典型农作物秸秆成分表^[8-9]

Table 1 Composition of five typical crop straws^[8-9]

成分 Composition	水稻 Rice	小麦 Wheat	玉米 Maize	油菜 Rape	棉花 Cotton
纤维素 Cellulose/%	36.21~48.88	25.03~50.56	31.57~48.65	30.41~51.96	25.03~51.96
半纤维素 Hemicellulose/%	9.98~23.70	13.80~30.40	9.63~26.46	8.93~19.53	8.93~30.40
木质素 Lignin/%	11.59~26.70	15.13~27.90	14.66~30.02	12.07~25.47	11.59~33.03
水溶性碳水化合物 Water soluble carbohydrates/%	0.49~12.65	0.36~4.41	0.91~18.47	0.40~2.39	0.36~18.47
粗蛋白质 Crude protein/%	1.25~7.94	1.52~6.27	2.21~10.60	1.44~10.55	1.25~10.60
总P Total P/(g·kg ⁻¹)	0.30~10.59	0.13~1.75	0.04~3.65	0.15~3.42	0.04~10.59
总K Total K/(g·kg ⁻¹)	6.26~35.38	2.78~47.81	3.70~38.41	2.94~31.58	1.30~47.81
N/%	0.13~1.58	0.23~1.04	0.15~1.68	0.23~1.69	0.56~1.69
S/%	0.18~0.77	0.19~0.90	0.15~1.04	0.29~1.21	0.18~1.30
灰分 Ash/%	8.62~19.45	3.37~15.55	1.77~16.65	2.83~12.12	1.81~7.47

氢键是纤维素微纤维内部内聚力和非纤维素吸附的主要因素。然而,近期一些研究发现纤维素微纤维团中不只是氢键占主导地位,由碳氧吸引而产生的,受立体电子调控的分散力和静电作用也是影响纤维素结构与特性的关键因素^[12-13]。研究表明,微纤维表面通过多类型价键、多样结合方式,与水分子、其他微纤维表面或非纤维素聚合物相互作用^[14]。同时,纤维素大分子之间链中位上有3个自由羟基,其中两个为仲羟基(C2、C3),一个为伯羟基(C6),它们具有一般醇羟基的性质,能发生酶化、醚化等反应,伯羟基的活泼性较高。纤维素大分子链中的苷键对碱的稳定性较高,在酸中易发生水解,使大分子链聚合度降低,大分子间作用力减弱,纤维强度降低^[15]。

半纤维素由两种以上糖基构成并具有分枝结构葡聚糖,其主要成分葡萄糖、木聚糖、葡甘露糖、甘露糖、半乳甘露糖等。半纤维素因与水有相对亲和力而使其呈现黏性状态,无规则地分布于纤维素微纤维之中起着黏合剂的作用。半纤维素聚合度(Degree of polymerization, DP)为50~200,禾本科植物半纤维素的DP值小于100,显著低于纤维素(DP:500~25 000)^[16],此外,半纤维素晶体结构少且排布不紧密^[17],相较于纤维素结构不稳定,最易被分解。

木质素是一种复杂的三维网络聚合物,主要由苯丙烷单元通过C—C和C—O的不规则耦合而成。木质素通过物理或化学结合方式使纤维素微纤维间黏结和加固^[18],增加细胞壁机械强度和抵抗微生物侵蚀的能力。木质素结构中存在羟基和许多极性基团,从而形成了较强的分子内和分子间氢键,使木质素极其稳定很难溶解,这也是阻碍纤维素分离的关键屏障^[19]。

1.2 秸秆中纤维素与半纤维素和木质素的结合方式

在秸秆细胞壁中,纤维素微丝作为结构骨干,半纤维素通过丰富的氢键作为纤维素的填料,并通过共价键与木质素连接,3个组分交错链接共同形成直径为14~23 nm的微纤维。这些微纤维进一步通过木质素的黏合作用黏合在一起,聚集成稳固的细胞壁结构。其中,木质素还通过醚键、苯糖苷键、缩醛键、C—C键、酯键等化学键与碳水化合物交联,形成木质素-碳水化合物复合物(LCCs),进一步增加了细胞壁网络结构的复杂性以及抵抗力^[19]。

近期研究发现^[20], α -醚键和 γ -酯键以及苯基糖苷键是连接纤维素-木质素的关键化学键。此外,半纤维素和木质素之间还存在其他化学键相互作用,主要通过半纤维素中的半乳糖残基、半纤维素分子与木

质素侧链上的阿拉伯糖残基碳水化合物之间的化学键相互连接^[21]。纤维素、木质素、半纤维素3个组分相互交联形成网络交错式结构进一步增加了细胞壁的机械强度,使其结构稳定,具有高抗性和不溶性^[22]。纤维素受到木质素和半纤维素的牵制,限制了外来物质(化学溶剂、生物酶等)的可及性,使其保持坚固状态难以被剥离^[23],分离提纯纤维素的关键即通过多种方式(物理、化学、生物或者联合)打破植物细胞壁的抗性(物理结构以及多层化学键),将纤维素、半纤维素、木质素3个组分分离(图2),使纤维素得以释放^[24]。

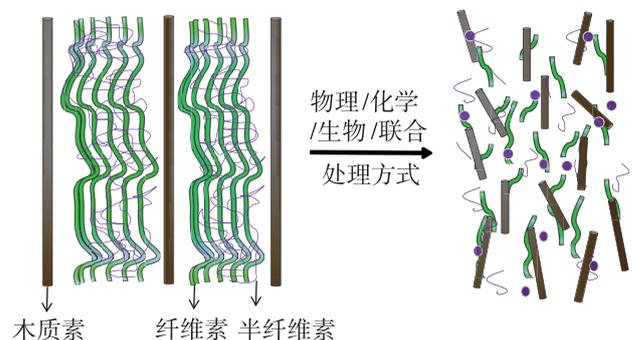


图2 细胞壁解构——纤维素的分离

Figure 2 Cell wall deconstruction: separation of cellulose

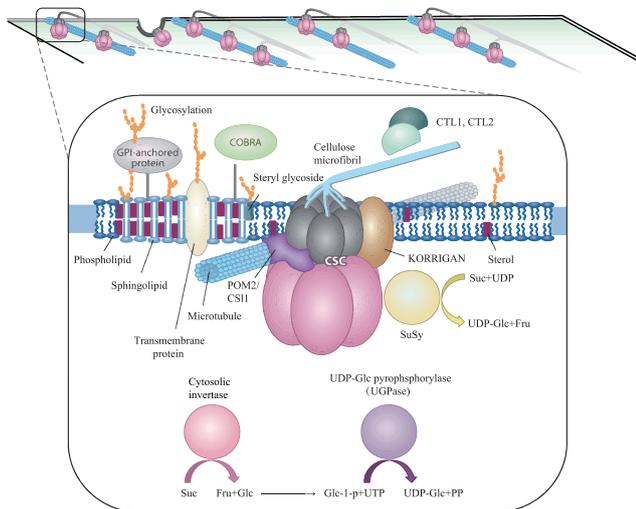
2 纤维素的形成与特征

2.1 纤维素形成过程

纤维素由纤维细胞通过光合作用产生。在植物生长过程中,纤维细胞先后经过伸长和细胞壁增厚两个阶段,而纤维素的生成主要在细胞壁增厚阶段^[25]。细胞质膜上的由6个球状蛋白质复合体构成呈现玫瑰花型的纤维素合酶复合体(Cellulose synthase complex, CSC)是生成纤维素的关键物质,具体生成过程如图3所示:首先CSC释放催化纤维素合成的纤维素酶(Cellulose synthase, CesA),随后CesA以UDP-葡萄糖为底物合成 β -1,4-糖苷键并连接形成的同源多糖直链,多糖直链进一步平行排列构成丝状不溶性微纤维结构——微纤丝^[26]。多根微纤丝之间最后通过范德华引力、氢键、疏水作用等作用力产生引力与排斥力,形成纤维束状的超分子结构进而构成纤维素。纤维素的四级化学结构使其稳定性强、抗性强、不易被分解。

2.2 不同作物类型纤维素理化性质差异

不同作物类型在组织结构及功能上有所不同。例如:甘蔗作物主要由次生木质部组成,麦秸秆是维

图3 纤维素形成机制^[25]Figure 3 Formation mechanism of cellulose^[25]

管束、薄壁组织和表皮组成的复合体。油菜秸秆和马铃薯秆茎主要由薄壁细胞组成^[27]。不同品种之间组织结构的不同直接决定着作物纤维素物化性质的区别^[27],从而影响秸秆纤维素提取技术的选择,以及产品性质的差异性。

2.2.1 吸湿性与膨胀力

吸湿性是纤维素基本物理性能之一,天然纤维素纤维大分子中含有的大量—OH可以与H₂O分子形成配位键,能够从气态环境中吸收水分。吸湿性与作物的化学组成和微观结构密切相关,结构疏松、多毛细孔、含羟基键越多吸湿率越高,反之则越低。王磊等^[28]通过红外光谱表征、XRD等分析,发现小麦、水稻、芦苇、油菜等9种秸秆纤维均含有羟基,均有一定的吸水性,同时发现小麦秸秆吸湿率最大,达到20.2%,芝麻秸秆最小,仅7.3%。膨胀力指材料在吸水过程中,体积膨胀而产生的压力。膨胀力越大,表明材料能承受的压力越大,分子间相互作用力越大,分子键不易被打破。小麦秸秆纤维素膨胀力为7.4~8.8 cm³·g⁻¹^[29];甘蔗渣纤维素膨胀力为8.3 cm³·g⁻¹左右^[30];玉米秸秆的膨胀力相对较低,约为5.2 cm³·g⁻¹^[31]。吸湿率与膨胀力决定着纤维素分子间相互作用力以及承受压力的大小,针对不同品种之间差异性,可选择不同处理方式及不同调节破裂力度,以使秸秆各组分在得以充分分离的前提下,减少对纤维素结构的破坏。

2.2.2 黏度

黏度是指定温下纤维素在溶液中流动阻力的大小,受分子量大小直接影响,且与聚合度呈正相关关系^[32]。纤维素黏性越大,在溶液中受到的阻力越大,

分子间相互作用力越大,聚合度越高,纤维素物化性质(溶解性、机械强度等)越稳定^[33]。不同作物秸秆纤维素相对分子作用力、分子量的差异性,导致黏度差异明显。Yadav等^[34]研究发现,玉米秸秆黏度为1.9 Pa·s、玉米麸为29.1 Pa·s、小麦秸秆为7.8 Pa·s、水稻秸秆和高粱秆分别为0.42 Pa·s和7.3 Pa·s,作物间黏度的巨大差异可能是由于糖组成以及阿拉伯木聚糖聚合物的分支不同,一般来说,阿拉伯木聚糖含量越高、分支度越多的样品黏度值越高。黏度大小不仅受材料本身结构形态分子作用力的影响,而且还与提取过程的化学溶剂相关。例如,常见的绿色浸提剂DES其黏度较高,所提取出来的纤维素材料相应也具备高黏性^[35]。同时,黏度大小决定着制作成的纤维材料的应用范围,例如,高黏度纤维素基功能材料可用作结构材料的增强材料^[36]。

2.2.3 结晶度

纤维素结晶度是决定其力学性能的关键因素。结晶度越高,纤维中分子排列越规整,缝隙孔洞较少且较小,分子间的结合力(氢键、范德华力等)越强,纤维的断裂强度越高,但其伸长率降低,脆性增加^[37]。稻草纤维的结晶度约为63%,与亚麻纤维的结晶度(65%)相似,但高于玉米壳、玉米秆等作物(结晶度约为50%)^[38]。微纤维的聚集模式和结晶度不但直接决定纤维素内部结构的稳定性,也影响纤维素与其他非纤维物质(木质素、半纤维素)之间结构结合的稳固性^[37],是不同作物秸秆分离提纯纤维素应充分考虑的关键影响因素。

2.2.4 纤维模量

纤维的模量直接决定着由纤维制成的产品的柔软度和灵活性,较低的模量意味着更柔软和灵活的纤维。研究发现,水稻、小麦纤维模量约为200 g·denier⁻¹,与亚麻纤维(203 g·denier⁻¹)相似,高于玉米壳和玉米秆纤维(36 g·denier⁻¹和127 g·denier⁻¹)等其他作物。水稻、小麦纤维等具备高断裂性,制成的产品具有高耐用性,适用于多数高价值的纤维应用,而玉米壳和玉米秸秆纤维、高粱秆等具备高柔软度和高灵活性而适合应用于纺织等领域^[39]。

3 纤维素提取技术

3.1 物理方式

物理方式能有效打破秸秆中纤维素与木质素、半纤维素之间的物理结构,使得聚合物之间链结构以及聚集结构部分破裂,增大纤维素可及度,有效提高纤

纤维素得率。当前常见的物理预处理方式为:机械破碎法、蒸汽爆破法、微波处理法等^[5]。

3.1.1 机械破碎法

机械破碎操作简单、成本较低,是当前最易实现的工业化处理之一。机械粉碎通过切割、碰撞、撕裂等使植物组织间聚集结构部分被打破,纤维素、半纤维素和木质素三维结构部分破裂、位置发生变化,纤维素结晶度下降,处于半游离状态^[40-41]。此过程有效增大了纤维素可及度,为后续处理降低物理抗性的同时增大了反应接触面积,有利于纤维素的分离。研究表明,粉碎力度是影响细胞壁中各组分分离的最关键因素^[42],主要分为粗粉碎、细粉碎、微粉碎。

3.1.1.1 粗粉碎

当前广泛应用的3种农用机械如图4所示。研究发现机械粉碎预处理的过程中,物料越细,越易破坏木质素、半纤维素结构,提高纤维素得率。其中,锤片式粉碎机效果最佳,相较于其他两种机械方式耗时短、耗能低、粉碎粒径最小、损失率几乎为零^[44]。锤片式粉碎机粉体直径仍在10~20 mm左右,对秸秆组织、细胞壁等破坏较小,纤维素提取效果不佳。

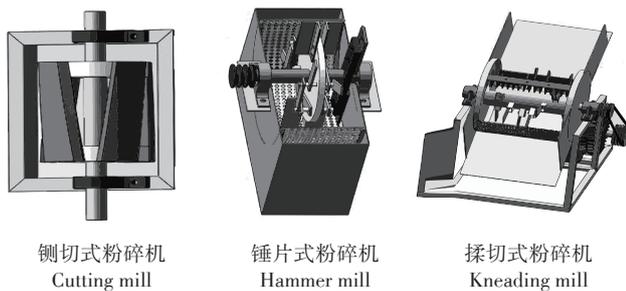


图4 3种常见农用机械^[43]

Figure 4 Three common agricultural machinery^[43]

3.1.1.2 细粉碎

细粉碎常用机械为离心研磨机,利用高转速、高碰撞力使得物料在筛面和转子间进行反复剪切和摩擦。离心研磨机一般可得到500~1 000 μm 的秸秆粉体,研究表明^[45]此时秸秆的大部分组织结构(表皮和维管束等)都被破坏,细胞壁中木质纤维素表面结构被部分剥离,产生薄膜状或微纤维状碎片,纤维素的提取效率得到有效提高。

3.1.1.3 微粉碎

微粉碎常用机械为垂吊式球磨机,利用球形或棒形磨介质通过不同运动形式将秸秆碾磨至30~50 μm 尺度大小。研究发现,微粉碎使得秸秆网状纤维结构崩塌,纤维内部孔隙暴露于粉体表面致使比表面积显

著增大,纤维素结晶度降低,纤维素提取效率提高5%~15%^[46]。

大量研究发现,破碎尺度在500~50 μm 时能有效打破细胞壁中木质素-半纤维素-纤维素之间的物理凝聚结构,增大纤维素可及度,提高后续纤维素的分离效率^[47]。当粉碎尺度达到45 μm 甚至更小时,机械能过剩而转化成自由能,易引起晶格畸变及缺陷,降低纤维素性能,而且造成能量的非必要损耗^[48]。在机械破碎法中粉碎程度起关键决定作用,在保证物料适当破碎尺度的前提下,应当充分考虑机械设备成本、能源消耗、物料损失,从而降低成本,提高效率,避免非必要损耗。

3.1.2 蒸汽爆破法

蒸汽爆破法是一种被广泛应用的水热处理方式,相对于传统的机械法破碎力度更强。蒸汽爆破法是通过蒸汽加热过程中形成的有机酸水解糖苷键,以及由水分膨胀形成的剪切力使纤维素-半纤维素-木质素结构中的酯键和醚键分解,使纤维素处于脱离状态。该过程分为两个阶段:开裂和爆破减压。这两个阶段的累积效应包括改变材料物理性质(比表面积、保水能力、颜色、纤维素结晶率),水解半纤维素组分(单糖和低聚糖的释放)和打破木质素化学结构,破坏物料细胞壁结构等。在蒸汽爆破处理过程中,木质素熔化、降解、再聚合迁移到细胞壁中,并在材料表面重新分布,半纤维素的去除率随着物料类型的变化而不断变化^[49]。蒸汽爆破法在纤维素提取工艺中得到了广泛应用,当前蒸汽爆破工艺分离条件为:温度保持160~260 $^{\circ}\text{C}$,对应压力保持在0.69~4.83 MPa。在此条件下纤维素、半纤维素、木质素能有效分离,纤维素提取效率为60%~70%^[50]。蒸汽爆破处理不需要回收试剂,对环境影响小,且对硬木质、颗粒材料处理效果较好,另外还可以通过添加酸或碱催化剂提高处理效率。但是,蒸汽爆破对温度控制要求高、耗能大,而且在预处理过程中,纤维素、半纤维素、木质素在高温下会被损耗并产生如脂肪酸、芳香类化合物等对后续酶解、提纯等存在抑制作用的物质。

3.1.3 微波处理法

微波处理法是近年发展起来的一种新方法,由于其具有非接触式、无污染、耗时短等优势而受到广泛关注。微波是通过交替变化的电场,高热量与微波能量引起分子振动,造成分子间摩擦、碰撞,从而打破组分之间的极性结构,同时导致纤维素位置结构发生变化^[51-52]。微波过程的反应时间、功率、温度是影响处

理效果的关键要素。一般来说微波处理所需反应时间为15~45 min,功率为100、400、800 W,温度为100~150 ℃。其中,温度对纤维中纤维素含量的影响最大,当温度达到140 ℃时,纤维素纯度可高达90.66%^[53]。此外,物料的厚度和体积也会影响微波处理的效果。升温速率随物料厚度和体积的增大而减小^[54]。研究发现,与传统的加热水解相比,微波可减少50%~75%的反应时间或67%的化学成本^[54],但其反应条件要求相对严苛,耗能较大,难以实现大规模工业化。

单一的物理方法通常只是打破物理结构、软化秸秆,提高纤维素的可及度,利于纤维素的剥离,但无法完全分离提纯纤维素或提取的纤维纯度较低,因此物理方式通常与其他方法联合使用,作为一种辅助方式进一步提高化学、生物方式的提取效率和纯度。

3.2 化学方式

化学方式主要通过无机和有机溶剂来分离提纯纤维素。其中,常用的无机溶剂包括强酸和强碱,而相较更绿色环保的有机溶剂常用体系主要有:有机酸、N-甲基吗啉-N-氧化物/水体系、深度共熔溶剂体系等^[55]。

3.2.1 无机溶剂

无机溶剂主要为强酸、强碱或强氧化性物质,通过调节不同溶剂配比水解脱除秸秆中的非纤维素物质,常被称为酸碱提取法。酸碱提取法工艺较为成熟,广泛应用于工业提取纤维素。其主要原理是在处理过程中半纤维素乙酰基和糖醛酸取代基脱落、破坏木质素结构,同时纤维素充分吸收极性液体,体积增大、内聚力下降、纤维变软发生润胀现象^[56]。不同类型的酸碱溶液已被运用于生产中,如过氧化氢、盐酸、硝酸、氢氧化钠等,具体如表2所示。当前,氢氧化钠溶液应用较多^[59],主要是由于木质素中的烷基-芳基

键在碱性环境下极易断裂,能有效去除木质素,并且可以在各种条件下工作。经碱处理后,半纤维素和木质素损失显著。而且纤维表面从粗糙到光滑,处理后的热稳定性、结晶度和疏水性均有所提高^[60]。

酸碱式提取方式主要受到物料比、浓度、温度等工艺参数的影响。根据以往的研究,酸碱处理的温度要求通常在100~180 ℃之间,酸浓度在0.5%~10%之间,碱浓度保持在5%~15%^[61]。由于酸碱一般具有腐蚀性,过高的温度对反应设备提出了很高的要求,后续酸、碱回收的难度极大增加了预处理成本。虽然酸碱处理能高效提纯纤维素,但是这种方法的局限性也很明显。利用大量化学试剂对物料进行预处理,会产生多种副产物,阻碍目标产物的分离,降低其纯度,从而影响产品的性能,且排放的大量化学废物会对生态环境造成污染,因此,提高单糖收率、减少副产物量、使反应条件更温和、采用绿色高效的非均相酸催化剂、降低酸性试剂成本是研究热点,也是未来工艺的必经之路。

3.2.2 有机溶剂

(1)有机酸。近年来,环保工艺备受关注,研究者开始利用有机酸代替传统酸碱,打破半纤维素氢键和断裂木质素醚键,分离纤维素。常见的有机酸溶剂包括甲苯磺酸、甲酸、乙酸、左旋丙酸等^[62]。王建等^[63]按照1:10的固液比将高浓度p-TsOH水溶液(质量分数为80%)加入玉米芯原料,保持反应温度120 ℃,反应60 min,有效脱除了木质素和半纤维素,纤维素的得率为34.1%、纯度为88.5%。何文强等^[64]发现在甲酸质量分数88.0%、反应时间3 h、水浴温度100 ℃和料液比1:10的条件下,南荻中半纤维素、木质素和纤维素3组分能得到高效分离,其回收率高达90%,结晶度提高11%。朱盛伟等^[65]利用质量分数88.0%的甲酸处理缅甸黄花梨生物质,在温度110 ℃下反应2 h,

表2 不同提取方式纤维素产率对比^[57-58]

Table 2 Comparison of cellulose yield in different extraction methods^[57-58]

化学方式 Chemical method	固液比 Solid-liquid ratio/%	产率 Agricultural productivity/%	纤维素含量 Cellulose content/%
过氧化氢 Hydrogen peroxide	1:60	57.6	60.28
5% 硝酸 5% Nitric acid	1:30	39.41	47.72
氢氧化钠-亚氯酸钠法 Sodium hydroxide-sodium chlorite method	1:9;1:32	38.60	86.65
过氧化氢-盐酸法 Hydrogen peroxide-hydrochloric acid method	1:40;1:100	41.72	87.32
硝酸-氢氧化钠法 Nitric acid-sodium hydroxide method	1:8;1:9	36.10	88.25
硫酸-氢氧化钠法 Sulfuric acid-sodium hydroxide method	1:30;1:2	30.23	95.45
氢氧化钠-过氧化氢-硝酸法 Sodium hydroxide-hydrogen peroxide-nitric acid method	1:2;1:37;1:10	22.26	84.69

纤维素得率为89.6%，木质素含量质量分数为90.0%，而且分离出来的纤维素、木质素进行乙酰化修饰改性后可用于功能性生物基材料的开发。Assonfack等^[66]利用比例为5:3:2的甲酸:乙酸:水，在107℃下处理热带农业植物残留物3h，有机酸产率高达53.7%，结晶度提高至73.0%。与传统无机酸处理相比，高纯度纤维素、纤维素衍生物以及高价值副产物是有机酸的主要经济关注点^[67]，此外，在无机酸处理过程中会产生大量无机污染物，而有机酸提取是一种相对绿色的提取方式，反应更温和，且更易回收重复利用。目前，关于新型有机酸的合成、更深入的有机酸处理机理以及有机酸的再循环过程均值得进一步探索研究。

(2) N-甲基吗啉-N-氧化物/水(NMMO/H₂O)体系。在20世纪80年代，基于NMMO的纤维素提取技术实现了溶解纤维素的工业化生产^[68]。NMMO水溶剂是纤维素溶解的最佳溶剂体系，也是迄今为止唯一实现工业化生产的纤维素溶剂。NMMO纤维制造工艺流程如图5所示^[69]。纤维素膨胀现象是纤维素溶解的一个必要的先决条件。在膨胀过程中，溶剂分子(NMMO和水)渗透到纤维素结构的晶间和晶内区域，由于NMMO具有强偶极性的活性N—O部分，从而使得纤维素链和面部的分子间氢键裂解，得到纤维素溶液^[70]。该工艺过程绿色环保且提取效率较高，但NMMO溶解过程也存在一些缺点，如高温处理导致溶

解过程易发生氧化副反应，使得在NMMO/纤维素/水中产生大量的副产物，从而造成一系列的有害影响，如纤维素降解、由此产生的纤维暂时或永久变色、产品性能下降、NMMO显著分解、热稳定剂消耗增加等^[71]。

(3) 深度共熔溶剂(DES)体系。深度共熔溶剂是由氢键供体(HBDs)和氢键受体(HBAs)组成的绿色溶剂体系。DES主要通过HBD与秸秆细胞壁中的三大组分(木质素、半纤维素、纤维素)形成氢键，从而削弱组分之间氢键的相互作用，选择性溶解半纤维素和木质素，进而使得纤维素得以脱离提纯^[72-73]。当前，由氯化胆碱(ChCl)和乳酸^[74]、氯化胆碱和单乙醇胺^[75]、氯化胆碱和乙酰丙酸^[76]组成的体系在生物质分离处理中利用率最高，其处理条件相对传统溶剂方式更温和，一般保持温度在100~120℃下处理2~6h能实现3组分高效分离，纤维素得率、含量约保持在45%、80%左右，木质素、半纤维素的脱除率可高达95.0%、75.0%左右。这些DES可以促进木质素-碳水化合物复合物和木质素分子中各种化学键(例如醚键和酯键)的质子催化裂解。一般来说，无论使用何种HBAs，羧酸基DESs在木质素分馏方面的表现都强于含有其他功能的DESs^[77]。DES作为一种新型绿色溶剂，相较于其他有机溶剂具有更小毒性和更低成本，可以提高生物的降解性和酶的相容性，而且可回收再

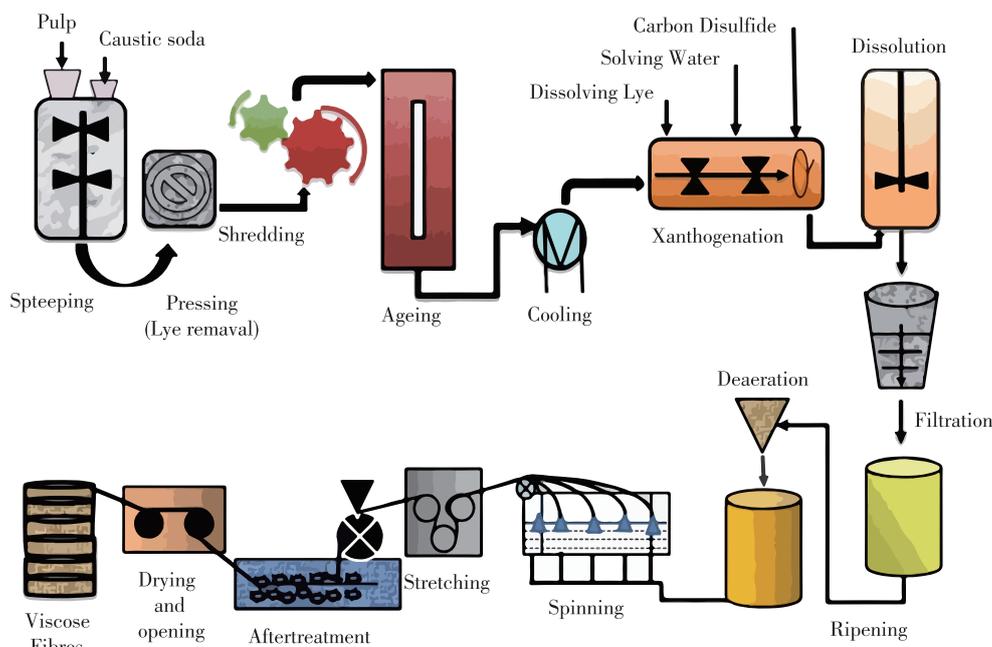


图5 NMMO纤维制造工艺^[69]

Figure 5 NMMO fiber manufacturing process^[69]

利用,重复循环利用3~5次后依然保持稳定的提取率^[78],当前被认为是最有前景的新型绿色溶剂之一。但是DES广泛运用还存在难度,主要由于其黏度相对较高,不利于传质,难以大规模生产。

常用的无机酸碱化学提取方式反应剧烈、耗时短、提取效率高,但反应过程易产生副产物降低纤维素纯度,且排放出大量化学污染物质对环境造成影响。有机溶剂体系绿色环保、反应温和,可高效分离木质素、半纤维素以及纤维素组分,而且可实现溶剂的重复循环利用,但成本较高、工艺过程要求严格,难以实现大规模生产。

3.3 生物方式

生物法提取纤维一般分为生物酶法和微生物法。生物酶法是从微生物中提取出半纤维素酶、木质素酶等功能性生物酶,选择性地将秸秆中的半纤维素、木质素等物质分解成小分子糖类,从而释放出纤维素。束缚纤维素的最关键物质——木质素聚合物是基于过氧化物酶介导的自由基偶联而形成的,其与碳水化合物、蛋白质交联构成三维网络结构^[79]。木质素水解酶一般有两种反应机制:一是通过形成具有稳定自由基的氨基酸(色氨酸、组氨酸或酪氨酸)与过氧化物酶中的血红素基团相连,从而与木质素偶联,使其分裂;二是通过释放小分子化合物形成稳定的自由基,扩散于秸秆木质纤维素之间,裂解C—C键,介导开环反应,使木质素分解成游离态小分子^[78]。Jéssic等^[80]利用复合酶对甘蔗渣和水稻秸秆进行水解提取纤维素,发现酶促反应时间越长、纤维晶体直径越短则越有利于形成纳米纤维素。与此同时,在酶解过程中释放出的富含可溶性糖等物质,可用于生产乙醇或其他生物基产品。

微生物法的首要工作就是筛选培养出能够选择性降解非纤维素物质的功能性生物菌种。其主要机理是菌种通过产生氧化和水解酶选择性地利用木质素、半纤维素作为碳源供给生长繁殖^[81],此过程则是打破秸秆中木质纤维素稳固结构而使纤维素得以剥离。据统计,目前报道较多的微生物种类主要有褐腐、白腐、软腐真菌等,其中白腐真菌因其效率高而最为常用^[82]。白腐真菌能够分泌193种氧化酶,包括木质素过氧化物酶、过氧化物锰酶和漆酶等,但大多数白腐真菌同时分解木质素和全纤维素(纤维素和半纤维素),而且反应所需时间较长导致纤维素损耗,回收率低^[83]。近期,新发现的厌氧真菌具备高度针对性降解植物生物质(木质素)能力,是促进木质纤维素解构的优质酶源,其中,厌氧肠道真菌 *Neocallimastigomy-*

cetes 因具有蕴藏新型木质纤维素活性酶的巨大潜力而脱颖而出^[84]。二维异核单量子相干核磁共振(2D-HSQC-NMR)光谱学方法作为当前有效研究验证木质纤维素降解机理的方式之一^[85],已助描述白腐和褐腐真菌脱木质素机制,鉴定出一种由副孢子NO148产生的新型木质素酶,并表明来自白蚁微生物群的菌群中具有抗木质素活性。Lankiewicz等^[86]同样利用2D-HSQC-NMR方法表明厌氧真菌引起的木质素变化是由木质素-多糖键的裂解引起的,并根据2D-HSQC-NMR数据集,通过对木质素聚合物中多种键类型的重构,表明厌氧真菌酶系统产生的自由基或其他小分子非特异性地导致了木质素的键断裂。

厌氧真菌与当前常见的木质素功能菌群(白腐真菌、褐腐真菌、细菌等)的最大区别在于其能够在缺氧的情况下产生木质素降解自由基^[87-88]。而且,厌氧真菌的木质素解构过程比其他生物木质素分解过程速度更快,但其解构程度相对低于白腐真菌。除此之外,厌氧微生物在脱除木质素的同时,获取了碳水化合物聚合物中的不稳定碳,这些碳可以直接将温室气体矿化或转移到其他过程,如动物代谢^[86]。近年来,关于描述 *Neocallimastigomycetes* 及其酶的进展十分迅速,而且将会持续扩大。特别是厌氧真菌基因组的直接操作、厌氧真菌酶的有效异源表达,以及将木质纤维素中的化学变化与真菌基因调控直接联系起来的能力,这将加速 *Neocallimastigomycetes* 木质纤维素活性酶的发现和后续发展。

生物处理法具有绿色环保、不产生抑制性化合物、成本低等优点,但同时也受到很多因素的制约,内部因素主要受微生物种类和秸秆类型(种类、性质和结构)的差异影响。另外微生物的生存受很多外部环境因素的影响,例如温度、湿度、pH、氧气和营养等都会影响微生物的生长以及处理效果^[89]。因此,高提取效率、高环境耐受性微生物的筛选,适宜的降解方法和反应环境是需要不断研究的问题。

3.4 联合方式

为克服单一预处理的不足,近年来开发了多种作用的联合预处理技术。与单一作用相比,大多数组合方法显著改善了秸秆纤维素性能并有效提高了其产量、纯度。此外,通过联合作用,在不影响预处理效率的情况下,大多可以减少输入能量和运行成本^[90]。当前联合预处理技术通常为物理-化学预处理、生物-化学预处理和物理-生物预处理三大类。冯志强等^[91]利用微波辅助氢氧化钠提取柚皮纤维素,纤维素中所

残留的半纤维素与木质素相较于传统方法更少,相同时间内有效提高了纤维素的提取效率。Lv等^[92]通过与传统的硫酸法对比,研究出了微波与乳酸处理相结合的红麻韧皮部纤维分离技术,并采用湿化学分析、SEM、FTIR、GPC和NMR等方法对粗红麻韧皮和生产的纤维进行了表征,结果表明,与传统方法(木质素去除率88.3%,纤维素 $M_w=607\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)相比,新方法具有更高的木质素去除能力(94.7%)和更完整的纤维素保存能力($M_w=1\ 174\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$),TG和NMR分析表明,分离出的粗木质素热稳定性高,结构变化小,均一性较好,接近天然木质素,经计算新方法的处理时间缩减了82.3%,减少了能量损失和废液污染,研究证明微波辅助乳酸处理可以有效分离纤维,且损伤和污染较小。Jin等^[93]结合使用生物(疣孢漆斑菌和黑曲霉)和化学方法从玉米秸秆中分离纤维素,经过四步预处理得到的纤维素相对含量达到92.4%,比化学预处理后得到的纤维素相对含量高6.6%,这表明化学预处理与添加的真菌相互促进,有效提高了纤维素得率及纯度。

目前统计分析发现,物化预处理是最灵活、研究最广泛的一种预处理方法,它在较短的处理时间内(除冷冻/解冻-化学处理外)能有效提高秸秆纤维素产量。机械破碎、蒸汽爆破、微波与化学预处理相结合,作为物化预处理的典型代表,当前仍然存在成本高、环境污染大、抑制产物产量大等问题。在物理-生物预处理中,生物工艺可以缓解一些高强度物理工艺(如微波和挤压)产生的有毒副产物的影响,从而实现高生物甲烷产量和低环境污染。然而,处理时间长,微生物试剂和设备昂贵,限制了其应用。生物化学预处理在提高提取效率方面不如其他组合策略有效,但因需要最少的能量投入而具备开发潜力。当前,利用联合方式探索开发低成本、高效率、有利于环境保护的新型提取技术是未来研究的趋势。

4 结论与展望

农作物秸秆是当前未被开发利用的、纤维素最为丰富的生物质资源之一,植物纤维素作为多功能材料,能广泛应用于医学、环保、化工、电子科技等高精尖领域,实现废弃物再利用的同时创造经济价值。但综合过去数十年探索的纤维素提取方式,在考虑成本、经济、环境等因素条件下,尚未找到能广泛应用于工业生产的最优提取方案。因此,本文通过综述物理、化学、生物等不同类型提取技术的机理及优劣势,

以期为实现高精纤维素工业化生产提供理论依据。研究表明,每种处理技术都有其独特的优势,但也存在显著缺陷。当前,多力促进的联合处理技术在各种物料和加工条件中具有灵活性和可调节性,比单一预处理具有更大的潜力。综合评价表明,物理化学预处理效率高,预处理时间短,具有较大的规模化应用潜力,但仍然需要降低预处理成本和能耗,并消除二次抑制剂的产生。生物化学和物理生物预处理可以在温和的条件下操作,但其成本较高、环境条件要求严苛、处理时间长。尽管目前使用的大多数联合处理方式能有效提高秸秆纤维的产量、质量,但需要优化单一提取技术、研究协同机制以进一步提升联合效果。

考虑到目前提取技术受到设备条件、成本、环境等多方面因素的影响,结合当前各类方式的提取特点及工业水平现状,提出如下建议:

(1)物理方式应进一步提升配套设施设备,加大粉碎力度,使破碎后物料尺度保持在微米级别才能显著提高后续处理的提取效率。

(2)化学方式应当从经济、环保、节能、减排多角度出发,在现有非酸非碱高效绿色提取技术研究基础上进一步加大研究力度,实现工业化生产代替酸碱试剂。

(3)生物方式应优化功能菌种的培养条件、诱变育种甚至利用基因工程等方式来优化筛选功能微生物以达到高效、高产的目的。

(4)联合方式应当首先打破技术壁垒,从经济、环保、高产等多角度优化物化生单一提取技术,探索协调方式影响机制,为进一步探索高效率、高纯度、低成本、绿色安全的联合提取模式奠定基础。

参考文献:

- [1] GAO Z P. Quantity and utilization of crop straw resources in China[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2020, 598 (1):012103.
- [2] FELGUEIRAS C, AZOIA N G, GONCALVES C, et al. Trends on the cellulose-based textiles: raw materials and technologies[J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2021, 9:608826.
- [3] XU Y M, LI Q, MAN L P. Bamboo-derived carboxymethyl cellulose for liquid film as renewable and biodegradable agriculture mulching[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 192:611-617.
- [4] REHMAN N, MUHAMMAD N, ULLAH H, et al. Extraction and characterization of novel cellulose nanocrystals from *Artemisia scoparia* straw and their application in hydroxypropyl methyl cellulose (HPMC) films[J]. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 2023, 237 (8): 1243-1256.
- [5] CHEN H Y, LIU J B, CHANG X, et al. A review on the pretreatment of

- lignocellulose for high-value chemicals[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 160:196–206.
- [6] ZHANG B G, LI H Z, CHEN L M, et al. Recent advances in the bioconversion of waste straw biomass with steam explosion technique: a comprehensive review[J]. *Processes*, 2022, 10:1959.
- [7] YAN D, JI Q H, YU X J, et al. Multimode-ultrasound and microwave assisted natural ternary deep eutectic solvent sequential pretreatments for corn straw biomass deconstruction under mild conditions[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, 72:105414.
- [8] WANG X L, YANG Z L, LIU X, et al. The composition characteristics of different crop straw types and their multivariate analysis and comparison[J]. *Waste Management*, 2020, 110:87–97.
- [9] 牛文娟. 主要农作物秸秆组成成分和能源利用潜力[D]. 北京: 中国农业大学, 2015. NIU W J. The composition and energy utilization potential of main crop straw[D]. Beijing: China Agricultural University, 2015.
- [10] ZHANG L L, LU H L, YU J, et al. Contribution of lignin to the microstructure and physical performance of three-dimensional lignocellulose hydrogels[J]. *Cellulose*, 2019, 26(4):2375–2388.
- [11] 王玉荣, 陶莲, 许贵善, 等. 秸秆木质纤维素微观结构及其裂解方法[J]. 中国饲料, 2016, 12:38–41. WANG Y R, TAO L, XU G S, et al. The microstructure and pyrolysis method of straw lignocellulose[J]. *China Feed*, 2016, 12:38–41.
- [12] WOHLERT M, BENSELFELT T, WGBERG L, et al. Cellulose and the role of hydrogen bonds: not in charge of everything[J]. *Cellulose*, 2022, 29:1–23.
- [13] JARVIS M C. Hydrogen bonding and other non-covalent interactions at the surfaces of cellulose microfibrils[J]. *Cellulose*, 2022, 29(2):667–687.
- [14] LING Z, EDWARDS J V, NAM S, et al. Conformational analysis of xylobiose by DFT quantum mechanics[J]. *Cellulose*, 2020, 27(3):1207–1224.
- [15] CHEN X L, YU J, ZHANG Z B, et al. Study on structure and thermal stability properties of cellulose fibers from rice straw[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 85(1):245–250.
- [16] KARIMI Arimi K, TAHERZADEH M J. A critical review on analysis in pretreatment of lignocelluloses: degree of polymerization, adsorption / desorption, and accessibility[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 203:348–356.
- [17] KIRUI A, ZHAO W C, DELIGEY F, et al. Carbohydrate-aromatic interface and molecular architecture of lignocellulose[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1):538.
- [18] GARLAPATI V K, CHANDEL A K, KUMAR S P J, et al. Circular economy aspects of lignin: towards a lignocellulose biorefinery[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 130:109977.
- [19] SUN Q, CHEN W J, PANG B, et al. Ultrastructural change in lignocellulosic biomass during hydrothermal pretreatment[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 341:125807.
- [20] XIE Y M, ZHANG K, CUI S, et al. A review on the structure and biodegradation of cellulose-lignin complexes[J]. *Paper and Biomaterials*, 2020, 5(4):44–50.
- [21] XU C, ZHANG X, HUSSEIN Z, et al. Influence of the structure and properties of lignocellulose on the physicochemical characteristics of lignocellulose-based residues used as an environmentally friendly substrate[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 790:148089.
- [22] MADADI M, ELSAYED M, SUN F, et al. Sustainable lignocellulose fractionation by integrating p-toluenesulfonic acid/pentanol pretreatment with mannitol for efficient production of glucose, native-like lignin, and furfural[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 371:128591.
- [23] CHEN C, BOLDOR D, AITA G, et al. Ethanol production from sorghum by a microwave-assisted dilute ammonia pretreatment[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 110:190–197.
- [24] SANDERSON K. Lignocellulose: a chewy problem[J]. *Nature*, 2011, 474(7352):S12–S14.
- [25] PAAJANEN A, CECCHERINI S, MALONEY T, et al. Chirality and bound water in the hierarchical cellulose structure[J]. *Cellulose*, 2019, 26(10):5877–5892.
- [26] MCFARLANE H E, DÖRING A, PERSSON S. The cell biology of cellulose synthesis[J]. *Annual Review of Plant Biology*, 2014, 65(1):69–94.
- [27] ABE K, YANO H. Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates of wood, rice straw and potato tuber[J]. *Cellulose*, 2009, 16(6):1017–1023.
- [28] 王磊, 何春霞, 姜良朋, 等. 9种植物秸秆纤维理化性能对比研究[J]. 南京农业大学学报, 2019, 42(4):775–780. WANG L, HE C X, JIANG L P, et al. A comparative study on the physicochemical properties of nine kinds of plant straw fibers[J]. *Journal of Nanjing Agricultural University*, 2019, 42(4):775–780.
- [29] 邵承斌, 李仁炳, 梅永强. 麦草膳食纤维的制备与性质[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版), 2005(3):226–228. SHAO C B, LI R B, MEI Y Q. Preparation and properties of wheat straw dietary fiber[J]. *Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition)*, 2005(3):226–228.
- [30] 罗素娟, 樊晓丹, 韦毅, 等. 以甘蔗渣为原料制备纤维素粉的生产工艺[J]. 化工进展, 2005(11):115–118. LUO S J, FAN X D, WEI Y, et al. The production process of cellulose powder using sugarcane bagasse as raw material[J]. *Progress in Chemical Engineering*, 2005(11):115–118.
- [31] 孙海涛. 玉米秸秆纤维素及玉米磷酸酯淀粉基可食膜的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2017. SUN H T. Research on edible films based on corn straw cellulose and corn phosphate starch[D]. Changchun: Jilin University, 2017.
- [32] HARLAND W G. Relation between intrinsic viscosity and degree of polymerization[J]. *Nature*, 1952, 170(4329):667.
- [33] HALLAC B B, RAGAUSKAS A J. Analyzing cellulose degree of polymerization and its relevancy to cellulosic ethanol[J]. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2011, 5(2):215–225.
- [34] YADAV M P, KALE M S, HICKS K B, et al. Isolation, characterization and the functional properties of cellulosic arabinoxylan fiber isolated from agricultural processing by-products, agricultural residues and energy crops[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 63:545–551.
- [35] WANG H Q, LI J C, ZENG X H, et al. Extraction of cellulose nanocrystals using a recyclable deep eutectic solvent[J]. *Cellulose*, 2020, 27(3):1301–1314.
- [36] LI Y Y, WANG B, MA M G, et al. Review of recent development on preparation, properties, and applications of cellulose-based function-

- al materials[J]. *International Journal of Polymer Science*, 2018, 2018: 1–18.
- [37] NISHIYAMA Y. Structure and properties of the cellulose microfibril [J]. *Journal of Wood Science*, 2009, 55(4): 241–249.
- [38] MOHAMMED A A B A, HASAN Z, OMRAN A A B, et al. Corn: its structure, polymer, fiber, composite, properties, and applications[J]. *Polymers*, 2022, 14(20): 4396.
- [39] REDDY N, YANG Y Q. Properties of high-quality long natural cellulose fibers from rice straw[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(21): 8077–8081.
- [40] RAJENDRAN K, DRIELAK E, VARMA V S, et al. Updates on the pretreatment of lignocellulosic feedstocks for bioenergy production: a review[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2018, 8(2): 471–483.
- [41] CAI Y F, ZHENG Z H, SCHAFFER F, et al. A review about pretreatment of lignocellulosic biomass in anaerobic digestion: achievement and challenge in Germany and China[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 299: 126885.
- [42] CHATURVEDI T, HULKKO L S S, FREDSGAARD M, et al. Extraction, isolation, and purification of value-added chemicals from lignocellulosic biomass[J]. *Processes*, 2022, 10(9): 1752.
- [43] RAZALI N A M, MOHD S R, OTHMAN R N I R, et al. Comparative study on extraction of cellulose fiber from rice straw waste from chemo-mechanical and pulping method[J]. *Polymers*, 2022, 14(3): 387.
- [44] 兰星, 郑勇, 王刚, 等. 甘蔗叶粉碎机机械性能试验的比较与分析[J]. *农机化研究*, 2013, 35(11): 188–192. LAN X, ZHENG Y, WANG G, et al. Comparison and analysis of mechanical performance tests for sugarcane leaf crushers[J]. *Agricultural Mechanization Research*, 2013, 35(11): 188–192.
- [45] 陈渊, 黄祖强, 杨家添, 等. 机械活化预处理甘蔗渣制备醋酸纤维素的工艺[J]. *农业工程学报*, 2010, 26(9): 374–380. CHEN Y, HUANG Z Q, YANG J T, et al. Preparation of cellulose acetate from bagasse pretreated by mechanical activation[J]. *Transactions of the CSAE*, 2010, 26(9): 374–380.
- [46] 纪冠亚. 不同尺度机械粉碎对秸秆物性及酶解效率的影响和机理研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2018. JI G Y. Study on the effect and mechanism of mechanical crushing at different scales on the physical properties and enzymatic hydrolysis efficiency of straw[D]. Beijing: China Agricultural University, 2018.
- [47] MANIAN A P, CORDIN M, PHAM T. Extraction of cellulose fibers from flax and hemp: a review[J]. *Cellulose*, 2021, 28(13): 1–20.
- [48] KHALIL H A, DAVOUDPOUR Y, ISLAM M N, et al. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: a review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 99: 649–665.
- [49] SU G M, XIONG J H, LI Q S, et al. Gaseous formaldehyde adsorption by eco-friendly, porous bamboo carbon microfibers obtained by steam explosion, carbonization, and plasma activation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 455: 140686.
- [50] TORGBO S, QUAN V M, SUKYAI P. Cellulosic value-added products from sugarcane bagasse[J]. *Cellulose*, 2021, 28(9): 5219–5240.
- [51] LI H Q, QU Y S, YANG Y Q, et al. Microwave irradiation: a green and efficient way to pretreat biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 199: 34–41.
- [52] HALDAR D, PURKAIT M K. A review on the environment-friendly emerging techniques for pretreatment of lignocellulosic biomass: mechanistic insight and advancements[J]. *Chemosphere*, 2021, 264: 128523.
- [53] LIU Q, HE W Q, AGUEDO M, et al. Microwave-assisted alkali hydrolysis for cellulose isolation from wheat straw: influence of reaction conditions and non-thermal effects of microwave[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 253: 117170.
- [54] MIKULSKI D, KŁOSOWSKI G, MENKA A, et al. Microwave-assisted pretreatment of maize distillery stillage with the use of dilute sulfuric acid in the production of cellulosic ethanol[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 278: 318–328.
- [55] MUHAMMAD S N, BAMBANG A W, ABDUL W Y, et al. Eco-friendly extraction and characterization of cellulose from oil palm Empty fruit bunches[J]. *BioResources*, 2013, 8(2): 2161–2172.
- [56] KHUI P L N, RAHMAN M R, BAKRI M K B. A review on the extraction of cellulose and nanocellulose as a filler through solid waste management[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2023, 36(3): 1306–1327.
- [57] 蔡向远, 李凯. 小麦秸秆纤维素的提取方法对比研究[J]. *科学技术创新*, 2021(22): 23–24. CAI X Y, LI K. Comparative study on extraction methods of wheat straw cellulose[J]. *Science and Technology Innovation*, 2021(22): 23–24.
- [58] 张冬玲, 汪午. 农作物秸秆中纤维素的提取[J]. *环境与发展*, 2019, 31(3): 255–256. ZHANG D L, WANG W. Extraction of cellulose from crop straw[J]. *Environment and Development*, 2019, 31(3): 255–256.
- [59] YALÇIN MELIKOĞLU A, ERSUS BILEK S, CESUR S. Optimum alkaline treatment parameters for the extraction of cellulose and production of cellulose nanocrystals from apple pomace[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 215: 330–337.
- [60] ILANGOVAN M, GUNA V, PRAJWAL B, et al. Extraction and characterisation of natural cellulose fibers from *Kigelia africana*[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 236: 115996.
- [61] LORENCI WOJCIECHOWSKI A, DALMAS NETO C J, PORTO DE SOUZA VANDENBERGHE L, et al. Lignocellulosic biomass: acid and alkaline pretreatments and their effects on biomass recalcitrance: conventional processing and recent advances[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 304: 122848.
- [62] CHENG B G, ZHANG X, LIN Q X, et al. A new approach to recycle oxalic acid during lignocellulose pretreatment for xylose production [J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2018, 11(1): 324.
- [63] 王建, 张瑞敏, 权彩琳, 等. 玉米芯纤维素的绿色高效提取及其特性研究[J]. *陕西科技大学学报*, 2022, 40(1): 19–24. WANG J, ZHANG R M, QUAN C L, et al. Green and efficient extraction of corn cob cellulose and its characteristics[J]. *Journal of Shaanxi University of Science and Technology*, 2022, 40(1): 19–24.
- [64] 何文强, 武小芬, 刘云, 等. 甲酸法分离南荻木质纤维素组分及其结构分析[J]. *太阳能学报*, 2021, 42(11): 415–420. HE W Q, WU X F, LIU Y, et al. Separation and structural analysis of lignocellulosic components from southern silver carp using formic acid method[J]. *Journal of Solar Energy*, 2021, 42(11): 415–420.
- [65] 朱盛伟, 展旺, 于鸿飞, 等. 甲酸法绿色分离缅甸黄花梨中木质素

- 和纤维素的研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2019, 46(2): 57-63. ZHU S W, ZHAN W, YU H F, et al. Fractionation of lignin and cellulose from *Pterocarpus macarocarpus* Kurz using formic acid[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition)*, 2019, 46(2): 57-63.
- [66] ASSONFACK H L, YONA CHEUMANI A M, NDINTEH D, et al. Preparation and characterisation of cellulose by delignification of eteng (*Ceiba pentandra*) wood in formic acid-acetic acid-water solvent mixtures[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2022, 31(3): 913-921.
- [67] ZHANG K, PEI Z J, WANG D H. Organic solvent pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and biochemicals: a review[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 199: 21-33.
- [68] SAYYED A J, DESHMUKH N A, PINJARI D V. A critical review of manufacturing processes used in regenerated cellulosic fibres: viscose, cellulose acetate, cuprammonium, LiCl/DMAc, ionic liquids, and NMMO based lyocell[J]. *Cellulose*, 2019, 26(5): 2913-2940.
- [69] ANDRE P, KENNETH N M, PANG S S, et al. Reflections on the solubility of cellulose[J]. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(22): 11121-11130.
- [70] MBAKIDI J P, KERKACHE A, LAZAR F, et al. Dissolution of cellulose and lignin with biobased ionic liquids[J]. *Journal of Solution Chemistry*, 2022, 51(3): 345-356.
- [71] PROTZ R, LEHMANN A, GANSTER J, et al. Solubility and spinnability of cellulose-lignin blends in aqueous NMMO[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 251: 117027.
- [72] TANG X, ZUO M, LI Z, et al. Green processing of lignocellulosic biomass and its derivatives in deep eutectic solvents[J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(13): 2696-2706.
- [73] CHEN Y L, ZHANG X, YOU T T, et al. Deep eutectic solvents (DESs) for cellulose dissolution: a mini-review[J]. *Cellulose*, 2019, 26(1): 205-213.
- [74] ZHOU M, FAKAYODE O A, AHMED YAGOUB A E, et al. Lignin fractionation from lignocellulosic biomass using deep eutectic solvents and its valorization[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2022, 156: 111986.
- [75] XU H F, KONG Y, PENG J J, et al. Comprehensive analysis of important parameters of choline chloride-based deep eutectic solvent pretreatment of lignocellulosic biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 319: 124209.
- [76] MAGALHAES S, MOREIRA A, ALMEIDA R, et al. Acacia wood fractionation using deep eutectic solvents: extraction, recovery, and characterization of the different fractions[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(30): 26005-26014.
- [77] ZHOU M, FAKAYODE O A, REN M, et al. Green and sustainable extraction of lignin by deep eutectic solvent, its antioxidant activity, and applications in the food industry[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2023: 1-19.
- [78] LI M, JIANG B, WU W, et al. Current understanding and optimization strategies for efficient lignin-enzyme interaction: a review[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 195: 274-286.
- [79] VANHOLME R, DEMEDTS B, MORREEL K, et al. Lignin biosynthesis and structure[J]. *Plant Physiology*, 2010, 153(3): 895-905.
- [80] JÉSSICA D A, THALITA J B, PEDRO I C C, et al. Enzymatic deconstruction of sugarcane bagasse and straw to obtain cellulose nanomaterials[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(5): 2287-2299.
- [81] SHILVA S, XAVIER F, SAMIR K K, et al. Biological strategies for enhanced hydrolysis of lignocellulosic biomass during anaerobic digestion: current status and future perspectives[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 245(Pt A): 1245-1257.
- [82] ZHANG H, HAN L, DONG H. An insight to pretreatment, enzyme adsorption and enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass: experimental and modeling studies[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 140: 110758.
- [83] SAGGI S K, GUPTA G, DEY P. Biological pretreatment of lignocellulosic biomaterials[J]. *Advances in Biofeedstocks and Biofuels: Biofeedstocks and Their Processing*, 2017: 97-119.
- [84] LANKIEWICZ T S, LILLINGTON S P, O' MALLEY M A, et al. Enzyme discovery in anaerobic fungi (*Neocallimastigomycetes*) enables lignocellulosic biorefinery innovation[J]. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 2022, 86(4): 4122.
- [85] KIM H, RALPH J. Solution-state 2D NMR of ball-milled plant cell wall gels in DMSO-d(6)/pyridine-d(5) [J]. *Organic Biomolecular Chemistry*, 2010, 8(3): 576-591.
- [86] LANKIEWICZ T S, CHOUDHARY H, GAO Y, et al. Lignin deconstruction by anaerobic fungi[J]. *Nature Microbiology*, 2023, 8(4): 596-610.
- [87] KRISTEN M D, DEEPAK E, REBECCA E, et al. Evidence supporting dissimilatory and assimilatory lignin degradation in *Enterobacter lignolyticus* SCF1[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2013, 4: 280.
- [88] CHAPUT G, BILLINGS A F, DEDIEGO L, et al. Lignin induced iron reduction by novel sp., *Tolomonas lignolytic* BRL6-1[J]. *PLoS One*, 2020, 15(9): 233823.
- [89] GAO Y, GUO M, WANG D, et al. Advances in extraction, purification, structural characteristics and biological activities of hemicelluloses: a review[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 225: 467-483.
- [90] MA S, LI Y, LI J, et al. Features of single and combined technologies for lignocellulose pretreatment to enhance biomethane production[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 165: 112606.
- [91] 冯志强, 王彬莹, 章泳川, 等. 微波辅助提取柚皮纤维素及结构分析[J]. 粮食与油脂, 2022, 35(4): 124-128. FENG Z Q, WANG B Y, ZHANG Y C, et al. Microwave assisted extraction and structural analysis of cellulose from pomelo peel[J]. *Grain and Oil*, 2022, 35(4): 124-128.
- [92] LV W W, XIA Z G, SONG Y, et al. Using microwave assisted organic acid treatment to separate cellulose fiber and lignin from kenaf bast [J]. *Industrial Crops & Products*, 2021, 171: 113934.
- [93] JIN Y P, ZHANG B, CHEN G, et al. Combining biological and chemical methods to disassemble of cellulose from corn straw for the preparation of porous carbons with enhanced adsorption performance[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 209(Pt A): 315-329.