

文章编号: 1007-4627(2019)03-0379-09

辐照前处理木质纤维素的研究进展

王俊凯¹, 许富强^{2,3}, 王曙阳^{2,3,†}, 董妙音^{2,3}, 杨宁⁴

1. 西北师范大学物理与工程学院, 兰州 730070;
2. 中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000;
3. 中国科学院大学核科学与技术学院, 北京 100049;
4. 西北师范大学生命科学院, 兰州 730070)

摘要: 本文对几种主要的辐照前处理木质纤维素方法的效果和特点进行较为全面的比较和总结, 旨在阐述微波、紫外线、 γ 射线、X射线、电子束、离子束等方式辐照前处理木质纤维素对其结构改变的机理尤其重点探讨了重离子辐照前处理引起木质纤维素同质异形体($I_{\alpha} \rightarrow I_{\beta}$)的转换机制。木质纤维素结晶度与酶消化率呈强相关性, 重离子辐照前处理可使木质纤维素中木质素和半纤维素部分破坏, 导致其相对结晶度增加, 从而增强了纤维素酶与木质纤维素的可及度, 提高了酶解产率。因而, 通过适当剂量的重离子辐照前处理可以显著提高酶对木质纤维素的生物转化效率和还原糖的产量, 这为辐照前处理提高木质纤维素的综合利用提供了理论指导。

关键词: 辐照前处理; 纤维素; 酶解产率; 可及度

中图分类号: Q681.2 **文献标志码:** A **DOI:** 10.11804/NuclPhysRev.36.03.379

1 引言

天然木质纤维素在组成结构上是以半纤维素和纤维素以及木质素组成。其中半纤维素和纤维素通过氢键结合, 木质素包裹在半纤维素和纤维素的外部, 从而形成难被纤维素酶等降解的生物物质抗降解屏障。前处理过程旨在促进木质纤维素的天然高分子结构分解成为易被微生物利用的结构。利用前处理方法可以破坏木质素、部分移除半纤维素, 从而使纤维素暴露出来, 从而改变木质纤维素的结晶结构。提高纤维素酶的可及度和木质纤维素的疏松性, 从而形成易损结构, 促进酶与底物的接触, 提高后续酶解的效率和糖得率。

目前, 木质纤维素前处理方法主要包括物理、化学、生物以及物理化学的方法^[3]。辐照前处理作为一种具有前景的物理处理方式, 近年来已经成为前处理提高木质纤维素生物转化率的研究热点。目前, 用于木质纤维素辐照前处理的主要有 γ 射线、电子束、微波、 α 粒子、重离子束等方法, 并取得了显著的成效^[4-6]。本文将对几种主要的辐照前处理纤维素方法的效果和特点进行比较和总结, 以期对辐照前处理提高木质纤维素的综合利用提供理论指导。

2 辐射的分类

辐射按其能量的大小可分为电离辐射和非电离辐射。电离辐射能量高, 可电离原子。电离过程是指电离辐射从电子壳层中将电子击出, 使原子变成离子带正电。电离辐射的特点是波长短、频率高、能量高、种类多。 α 、 β 、 γ 及中子均可被加速至足够高的能量从而成为电离辐射^[7]。非电离辐射的能量远较电离辐射低。非电离辐射不能将物质电离, 只能改变原子或分子的振动、旋转或价层电子轨态。不同种类的非电离辐射对生物活组织可产生不同的生物学作用^[8]。辐射一般由辐射源产生, 辐射源是指那些能产生辐射的物质和装置。常见的辐射源有放射性核素、粒子加速器和核反应堆等^[9]。本文主要对微波、紫外线、 γ 射线、X射线、电子束、重离子束辐照前处理木质纤维素的作用效果和机理进行了讨论。

2.1 微波辐照对木质纤维素的影响

微波辐照前处理的原理是微波辐射可引发电解质和偶极子的分子运动, 致使被处理材料的内部温度迅速升高。由于微波前处理升高的温度和木质纤维素的三种组分热软化温度相一致, 因此, 该前处理方式可显

收稿日期: 2019-02-22; 修改日期: 2019-07-20

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(11305225); 中国科学院重点部署项目(KFZD-SW-109)

作者简介: 王俊凯(2000-), 男, 甘肃兰州人, 本科在读, 从事物理学及其应用研究; E-mail: 15101310467@163.com

† 通信作者: 王曙阳, E-mail: wangsy@impcas.ac.cn.

著降低木质纤维素的结晶度^[10]。Yang 等^[11]等对水稻秸秆利用微波前处理,处理后其降解能力明显提高,沼气产量增加了 54.7%。微波前处理木质纤维素的优点是耗时短,操作过程简单^[12]。因此,为了提高木质纤维素的整体水解产率,微波辐照前处理通常配合酸处理、碱处理、蒸汽爆破、离子液体等对木质纤维素实现综合处理,以最大化提高生物燃料的产量。对木质纤维素的前处理的研究大多聚焦于使用酸、碱处理,以及将纤维素浸泡在含 K^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Br 等各类离子溶液中^[13-14], 或将其暴露在纯氧环境下,乃至用蒸汽爆破法等。有研究表明,微生物配合微波辐照前处理的方法比单纯辐照在更低剂量下取得更明显的效果^[15](见图 1)。

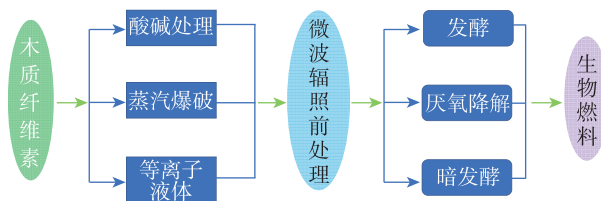


图 1 (在线彩图)微波辐照前处理配合其它方法综合处理木质纤维素示意图

Zumar 等^[16]探讨了酸或碱辅助微波辐照前处理木质纤维素显著提高木质纤维素的可溶性以及纤维素水解转化为单糖的机理。微波辐照处理具有破坏物质复杂结构、降低微粒尺寸、增加表面积、脱去木质素和半纤维素等作用。微波通过对木质纤维素结晶度的影响,促进了纤维素分子在与溶液混合时的释放。

Sung 等^[17]通过微波辐照配合离子液体溶液预处理纤维素,使纤维素在酶解过程中还原糖的释放速度和产量显著增加。其主要原因除了经离子液体溶解预处理引起纤维素晶体结构的变化外,微波辐照不仅能导致纤维素聚合度降低,促进了纤维素的溶解,还能降低再生纤维素时残留在离子液体中纤维素的含量。另有研究发现,微波前处理使木质纤维素晶体粒度和聚合度下降,使其表面积增加,这是微波前处理提高生物质转化的主要原因^[16-17]。

2.2 紫外线对木质纤维素的影响

林燕萍等^[18]通过紫外线辐照对纤维素膜性能影响的研究发现,纤维素的晶粒尺寸与结晶指数随辐射剂量的增大而降低,并得出紫外线辐照引起纤维素 I_β 转化为纤维素 I_α 的结论。然而,诸多纤维素结构解析的文献^[19-22]表明,天然纤维素由纤维素 I 型组成, I 型纤维素存在两种亚型,即 I 型纤维素 α 亚型(I_α)和 β 亚

型(I_β), I_β 的结构由双链单斜晶组成, I_α 是由三斜晶胞组成,包括一条链和 I_β , I_β 比 I_α 稳定^[20, 23], 在不同退火条件下可以实现 I_α 到 I_β 的转化(见图 2)。因此,本文对林燕萍等的研究结论进行了深入分析,认为紫外线辐照使纤维素结晶指数降低,最可能的原因是 I_α 在辐射过程中发生链的断裂(氢键的断裂),使 I_α 转化为 I_β , 但很难发生纤维素 I_β 转化为纤维素 I_α 而导致结晶度降低的情况。

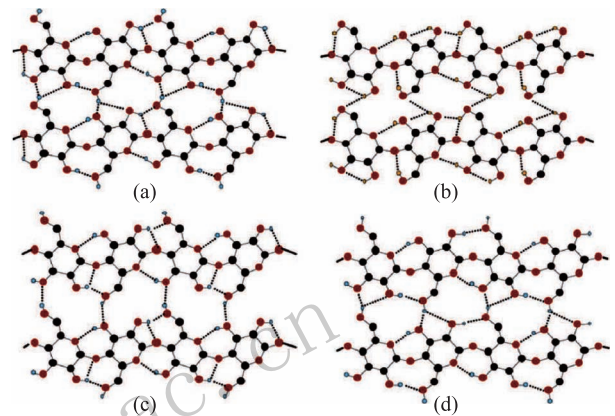


图 2 (在线彩图)纤维素 I_α 和 I_β 中的结构模式^[24]

(a)、(b) 纤维素 I_α 中两种相互转换的氢键网络; (c) I_β 起始晶胞单元中主要的氢键网络; (d) I_β 中心晶胞单元中主要的氢键网络

2.3 γ 射线对木质纤维素的影响

γ 射线源主要包括钴 60 (1.17 MeV 和 1.33 MeV) 在内的大部分 γ 射线高能放射源。He 等^[25]和 Wu^[10]用 γ 射线辐照处理玉米秸秆、干草等,再加纤维素酶处理,可使酶解玉米秸秆、干草的葡萄糖得率高达 23.5%。Sun 等^[26]采用 γ 射线对毛竹进行辐照处理。在较低剂量的辐照处理时,可使其中的半纤维素发生部分降解,并且产生的半纤维素降解产物可和木质素及纤维素等成分聚合,使木质素和纤维素的含量升高,致使其相对结晶度升高;当 γ 射线的剂量升高至 100 kGy 时,可加剧毛竹的降解,使纤维素、半纤维素和木质素均遭到一定程度的破坏,其含量也相应降低,导致其相对结晶度显著降低,并且随辐射剂量的增大,结晶度的降低幅度也随之增大(见图 3)。

2.4 X 射线对木质纤维素的影响

X 射线主要通过相干散射与物质(纤维素)相互作用。通常, X 射线辐照过程传递给分子的能量不足以引起化学变化,因而目前常用 X 衍射对纤维素成分进行分析。目前有许多学者在研究物理、化学及物理化学方法处理对木质纤维素成分的影响中,均采用 X 射线衍射分析纤维素的结晶指数、晶格间距及晶粒大小等指标变化^[27-29]。

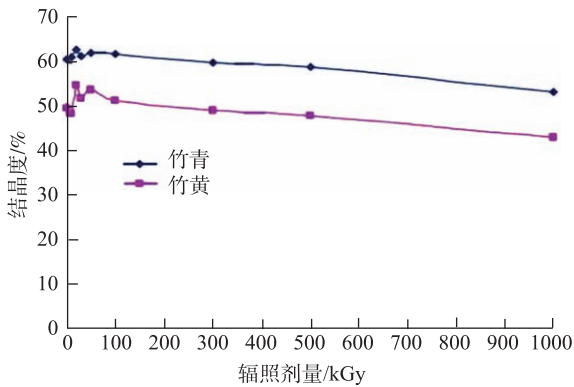


图 3 毛竹各组分结晶度随 γ 射线辐射剂量的变化^[26]

Ju 等^[27]以漂白木浆为原料制备的纳米晶纤维素为模型基质, 用一种改进的 X 射线衍射法测定纤维素的结晶度, 发现 10° 到 75° 的 2θ 范围可以更可靠地测量纤维素的结晶指数、晶体间距以及纤维素晶体的微晶尺寸。杨莫愁^[30]采用 X 射线衍射测量纤维素的结晶度以研究植物纤维素结晶度对燃烧热解的影响, 发现其燃烧热解起始温度、最大热失重速率、最大热失重速率处温度、点燃温度、最大热释放速率和总热释放量均随结晶度的减小而降低, 得出了高结晶度纤维素热稳定性较好的

结论。

2.5 电子束辐照对木质纤维素的影响

电子束辐照处理功率大, 可控性强, 电子束方向集中, 又易被物质吸收, 因此能量利用率高, 辐照时间短, 由空气导致的氧化效应也很弱。尤其是电子辐射源的启闭方便, 运行维护容易安全, 也没有放射性废物产生^[9]。

崔国士等^[5]将纤维素浆粕通过引布进行电子加速器辐照, 辐照处理后的纤维素浆粕中加入一定浓度的 NaOH 溶液湿法磨浆、中和、洗涤后高压均质处理, 成功制备出纳米纤维素分散液 (见图 4)^[31-33]。电子束的吸收剂量对磨浆效果具有显著的影响, 吸收剂量越高, 磨浆产生的纤维分散液的稳定性越好。当吸收剂量为 30 kGy 时, 纤维分散液的稳定性显著高于空白对照。当吸收剂量达到 100 和 200 kGy 和时, 纤维分散液未检测到上清液 (见表 1)。随着吸收剂量的增加, 分散液中超微细纤维 (长度约 $1 \mu\text{m}$) 的数量和比例呈增多趋势, 剩余的粗纤维则逐渐减少 (见图 5)。在纳米纤维素分散液制备中, 电子束辐照对纤维在磨浆过程中的分丝帚化和磨浆后的纤维分散液稳定性起到了重要作用。



图 4 (在线彩图) 电子束辐照纤维素浆粕制备纳米纤维素示意图

表 1 吸收剂量对纤维分散液稳定性的影响^[5]

吸收剂量/kGy	纤维分散液清液体积/mL
0	53
30	24
60	10
100	0
200	0

刘伟^[34]采用高能电子束辐照前处理技术制备高性能的活性炭。在低剂量辐照处理时, 不仅使活性炭表面的杂质被除去, 而且使活性炭表面变得粗糙不平, 提高了活性炭的吸附能力; 当辐射剂量升高到 800 kGy 时, 随着辐射强度的增大, 对活性炭纤维的撞击更剧烈。这会造成活性炭孔结构的严重破坏, 显著降低活性炭的吸附能力。

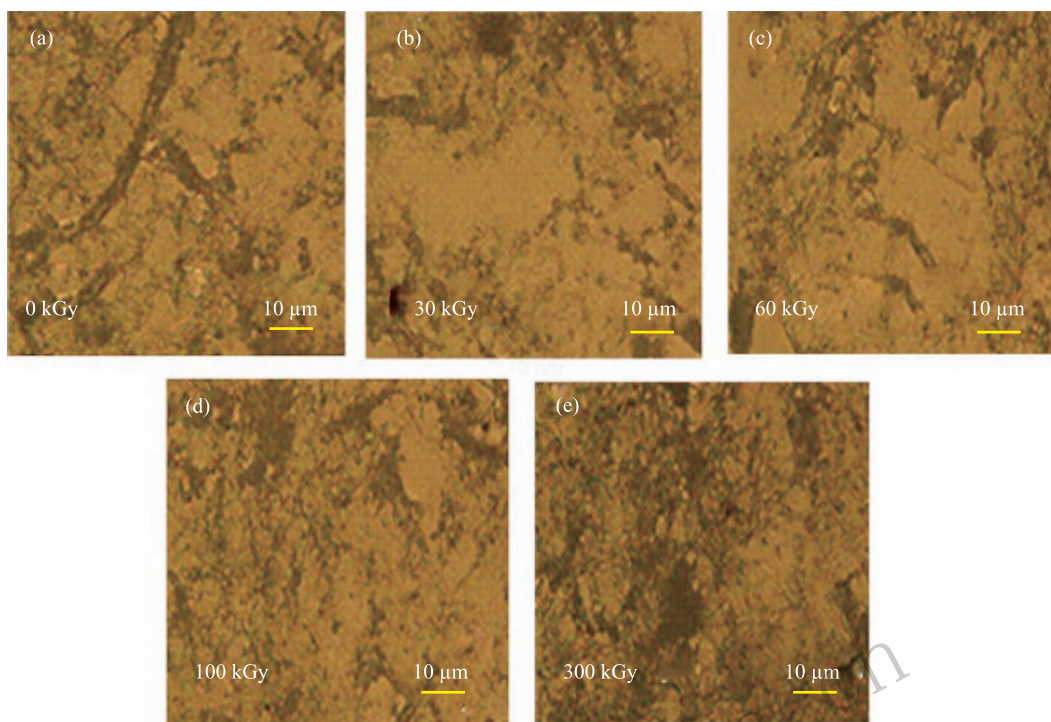


图 5 (在线彩图) 不同吸收剂量条件下磨浆获得纤维素分散液的显微镜图片^[5]

崔国士等^[35]研究了电子束辐照对木浆粕纤维素降解的影响。结果表明,在一定吸收剂量范围内,木浆粕纤维素的聚合度、结晶度和吸收剂量呈负相关。低吸收剂量时,电子束辐照前处理引起的聚合度下降幅度较大,但结晶指数变化不明显;较高吸收剂量时,前处理引起的聚合度的下降幅度变小(如图6),但随辐射剂量的增大,浆粕纤维素的结晶指数明显下降(如表2)。因此,一定剂量的电子束辐照可破坏纤维素分子的晶体结构,使浆粕纤维素中结晶结构减少,非结晶结构增加,有利于木浆纤维素的降解,且降解程度随着吸收剂量的增加而增加。

司戈丽等^[36]研究了利用电子束辐照苧麻纤维以改

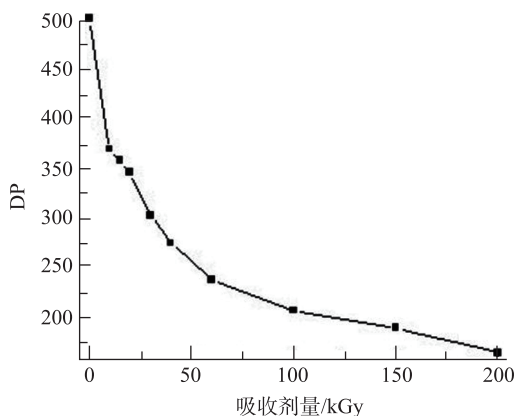


图 6 木浆粕纤维素聚合度随电子束吸收剂量的变化^[35]

表 2 电子束辐照对木浆粕纤维素结晶指数影响^[35]

吸收剂量/kGy	木浆粕纤维素结晶指数
0	83.50
30	83.39
200	82.00

变其结晶度的方法。结果表明,苧麻纤维的结晶度随辐射剂量增加而降低(见图7)。许多学者的研究得出一致性结果,高能电子束低剂量照射(小于100 kGy)时对纤维素结晶度几乎没有影响^[37-38],这是因为物质对电子束能量的吸收非常均匀,使得电子束对结晶区和非结晶区都进行了相同程度的破坏。

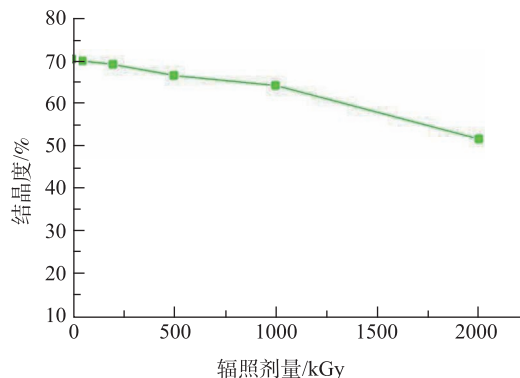


图 7 电子束辐照剂量对棉纤维结晶度的影响^[34]

Bak 等^[39]用电子束辐照前处理稻草以提高纤维素酶和 β -葡萄糖苷酶对木质纤维素的水解能力。稻草经

过流强 0.12 mA、能量 1 MeV、辐射剂量 80 kGy 电子束前处理, 酶水解 132 h 后葡萄糖理论产率达到 52.1%, 显著高于未辐射处理稻草组 (22.6%)。电子束辐照前处理对稻草表面造成了明显的损伤, 并增加了稻草木质纤维素的结晶指数; 此外, 在不同条件电子束辐照前处理的样品中, 稻草的结晶度与酶消化率呈强相关性, 随着稻草结晶度的增大, 酶对稻草的消化率也随之提高。

纤维素辐射降解过程中, 在辐照终止后, 纤维素会在一段时间内继续降解的现象称为辐照的后效应。宫宁瑞等^[40]对电子束辐照前处理纤维素的后效应进行研究, 发现, 电子束辐照随吸收剂量的增加, 辐照后效应也随之增加, 但两者之间并无直接的关系。在 600 Gy 高能电子辐射下, 较低吸收剂量时, 辐照后效应占总效应的百分比越大, 其对纤维素粘度变化的影响也越大; 而在较高吸收剂量时, 其后效应占总效应的百分比比较小。辐照后随着时间的增长, 辐照后效应不断减小, 直到辐照后效应可以忽略; 并且辐照后效应随着辐射时吸收剂量的增大,

作用越明显。

2.6 离子束辐照对木质纤维素的影响

离子束辐照对物质的作用有直接作用和间接作用。直接作用是指物质分子直接受到离子辐射, 吸收辐射能量并导致损伤的过程。间接作用是指离子首先与机体水分子作用, 产生的羟自由基、氢原子、水合电子等活性粒子与木质纤维素材料发生相互作用, 导致其结构发生变化^[26]。高能离子束辐照前处理木质纤维素会对其表面和深层结构造成破坏, 会产生明显的降解效应与辐照后效应^[35]。

王曙阳等^[6]采用重离子 ($^{12}\text{C}^{6+}$ 离子束) 辐照对甜高粱秸秆木质纤维素生物质材料进行前处理, 以提高木质纤维素酶水解产率 (见图 8)。适当辐照剂量的重离子束前处理可以显著提高秸秆的生物转化效率和还原糖的产量。在适当辐照剂量 (600 Gy) 处理下, 甜高粱秸秆酶解 36 h 产生还原糖 7.23 mg/mL, 与空白对照相比, 酶糖化能力提高 46.7%。

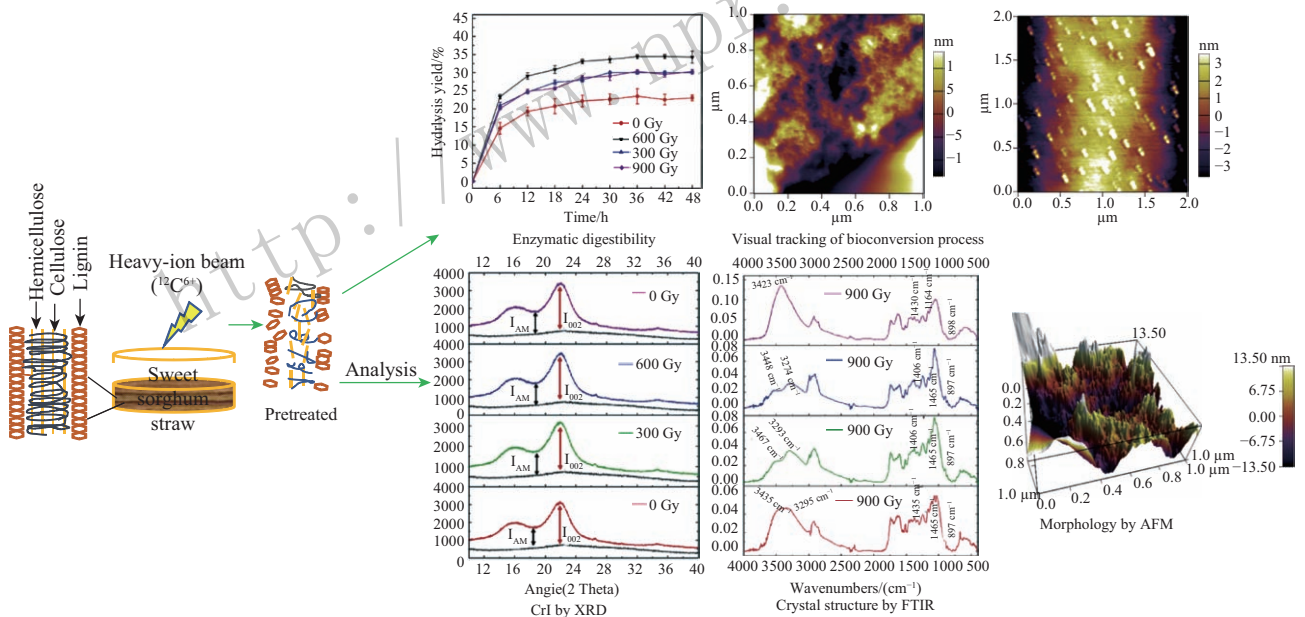


图 8 (在线彩图) 离子束辐照处理甜高粱秸秆酶解及其机理研究

许富强等^[41]对重离子束辐照前处理甜高粱秸秆提高酶解产率的机理进行了研究。X 射线衍射 (XRD) 图谱显示, 不同剂量的重离子辐照处理对甜高粱秸秆中纤维素的晶体结构造成不同程度破坏。经过辐照剂量 600 Gy、能量 80 MeV/u $^{12}\text{C}^{6+}$ 离子束前处理, 甜高粱秸秆纤维素结晶度指数增加, I_{α} 是亚稳态的结构, 其结晶度较 I_{β} 高, 纤维素同质异形体中 I_{α} 比例升高。通过傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 可知, 随着 $^{12}\text{C}^{6+}$ 辐照前处

理剂量的增加, 纤维素同质异形体 I_{β} 含量增加, 这是由于同质异形体 I_{α} 三斜晶链 (氢键) 断裂逐步转化为 I_{β} 的原因所致; 在 900 Gy 的辐射剂量时, 纤维素同质异形体只有 I_{β} , 没有检测到 I_{α} , 这可能是由于在 $^{12}\text{C}^{6+}$ 离子辐射剂量增大的过程中, I_{α} 逐渐被破坏, 生成稳定的 I_{β} 造成的。根据纤维素结构和辐照秸秆的表征分析, 构建了纤维素同质异形体 ($\alpha \rightarrow \beta$) 的转换模型 (见图 9), 结构式中的箭头表示重离子辐照前处理过程中断裂的氢

键。该文章采用原子力显微镜 (AFM) 可视化追踪了不同剂量辐照前处理的秸秆的酶水解转化过程, 并在 600 Gy 前处理下, 秸秆水解 6 h 后, 首次观察到秸秆表面成对分布的突起物 (图 10)。 $^{12}\text{C}^{6+}$ 离子束对甜高粱秸秆纤维素辐照前处理, 提高了纤维素酶对底物的可及度, 从而提高生物质材料的水解产率。

针对观察到的秸秆表面成对分布的突起物现象, 是纤维素共有特性还是甜高粱秸秆纤维素特有? 是重离子束辐射的特性还是辐照前处理的共性? 需要进一步的研究。此外, 重离子束辐照前处理会对纤维素产生一定的降解后效应, 中国科学院近代物理研究所王曙阳课题组在设计重离子辐照对甜高粱秸秆木质纤维素酶解影响的研究中, 采用辐照前处理三个月后的甜高粱材料, 研究辐射引起纤维素结构变化及其对酶解的影响, 该研究结果为 $^{12}\text{C}^{6+}$ 离子束辐照对甜高粱秸秆木质纤维素改性的综合效应提供了很好的典范。

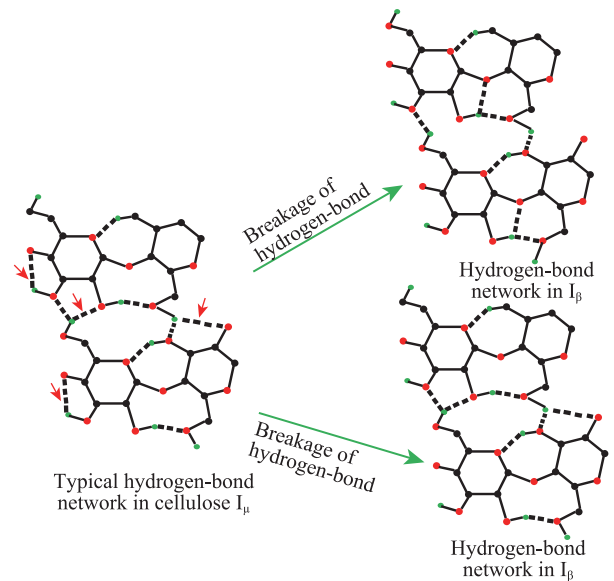


图 9 (在线彩图)重离子束辐照造成纤维素 I 型同质异型体的转化模型^[41]

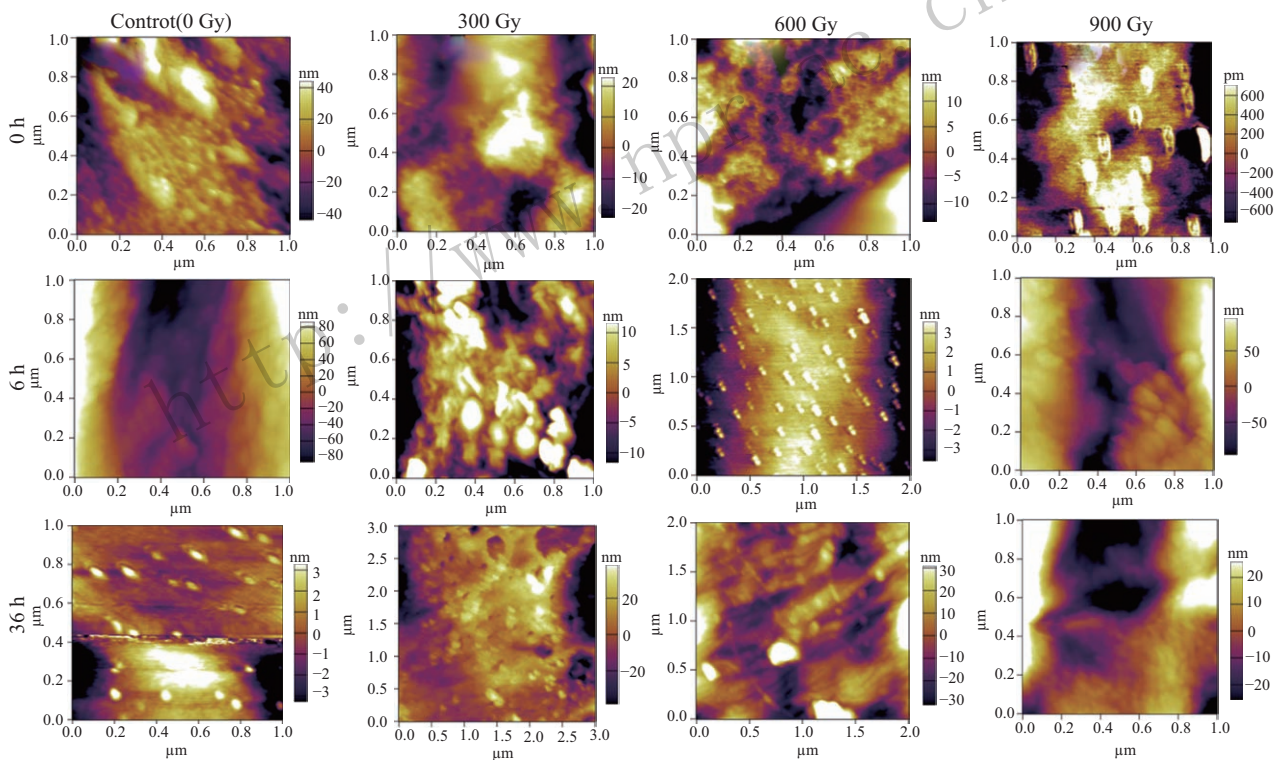


图 10 (在线彩图) AFM 对辐照秸秆表面超微结构的研究及示踪^[41]

有研究报道称, 钠盐处理可使纤维素 I 型转化为纤维素 II 型^[20], 辐照前处理很难引起纤维素晶体类型的变化。中国科学院近代物理研究所王曙阳课题组将 $^{12}\text{C}^{6+}$ 离子束辐照处理的甜高粱秸秆分两组, 一组根据文献报道的方法^[42]对辐照材料除杂后进行 FTIR 秸秆表征分析, 结果见图 11。从图 11 可知, 在 1429, 1163, 893 cm^{-1} 附近的出峰位置、峰形和峰强弱可以

推断出, 在辐照剂量为 0, 300, 600 Gy 的甜高粱秸秆纤维素结晶类型为纤维素 I 型, 在辐照剂量为 900 Gy 的甜高粱秸秆纤维素结晶类型为 II 型 (FTIR 在 3487, 3383, 3321, 3310, 3170, 1417, 1160 和 893 cm^{-1} 位置出峰), 可能原因是辐射处理后的材料在进行 FTIR 分析之前, 用化学试剂进行了材料的除杂或纤维素提纯的步骤, 而这些化学试剂有些 (如氯仿、钠盐、铵盐等) 具有致纤维

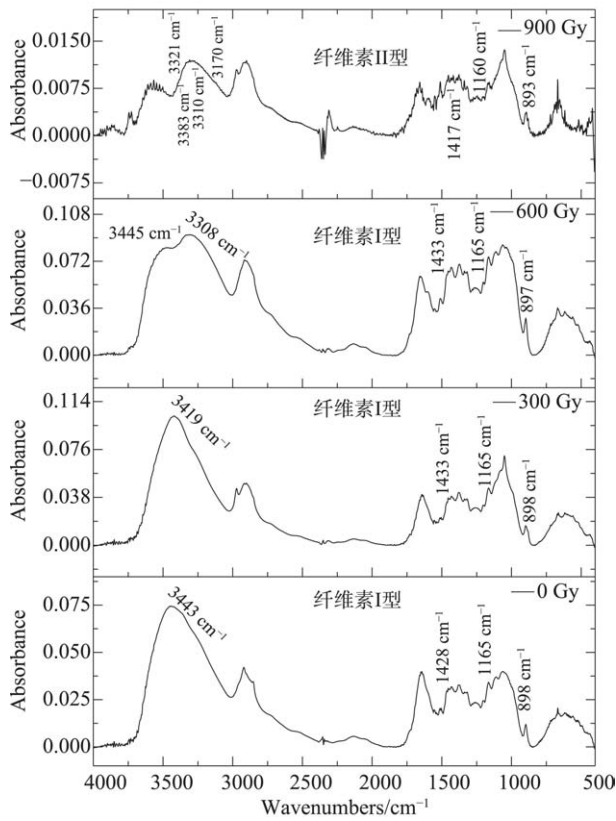


图 11 (在线彩图)不同剂量辐照对除杂处理后甜高粱秸秆的 FTIR 表征

素结构改变的作用, 引起了木质纤维素 I 型和 II 型间的改变; 另一组辐照处理的甜高粱秸秆直接进行 FTIR 秸秆表征分析, 结果见图 12。从图 12 可知, 在 3435, 3295, 1435, 1164 和 898 cm^{-1} 附近的出峰位置、峰形和峰强弱可以推断出, 在辐照剂量为 0, 300, 600 Gy 的甜高粱秸秆是纤维素 I 型的同质异形体 (α 和 β) 的混合物, 在辐照剂量为 900 Gy 处理组的样本中仅有纯的纤维素 I $_{\beta}$ (FTIR 在 3423、1430、1164 和 898 cm^{-1} 的位置出峰), 没有出现纤维素结晶类型为 II 型的特征峰。该实验结果说明辐照没有引起纤维素晶体类型的变化, 纤维素晶体类型从 I 型到 II 型的转变是化学试剂前处理的结果。

Tissot 等^[43]证实, 在空气中, 当木质纤维素暴露于高剂量的 γ 射线或电子束辐照条件下会产生一些抑制剂, 如: 氢、CO、CO₂、羧基和羰基化合物、2-氧葡萄糖酸等。这些副产物对酵母发酵生产生物燃料有害, 但高能重离子束辐照中这些抑制剂的产生显著低于其余辐照处理方式。在木质纤维素类原材料生物转化过程中, 关键环节是将经过处理的木质纤维素利用纤维素酶进行水解, 将其降解成可发酵的糖(如葡萄糖等), 不同类型的微生物发酵及生物炼制过程生产生物燃料(如生物乙

醇、生物柴油、生物丁醇等)、化工产品、生物制剂及其他高附加值产品。辐射条件下产生的抑制剂副产物越少, 木质纤维素降解的糖源发酵利用率越高, 越有利于提高辐照前处理木质纤维素的生物转化率^[44]。

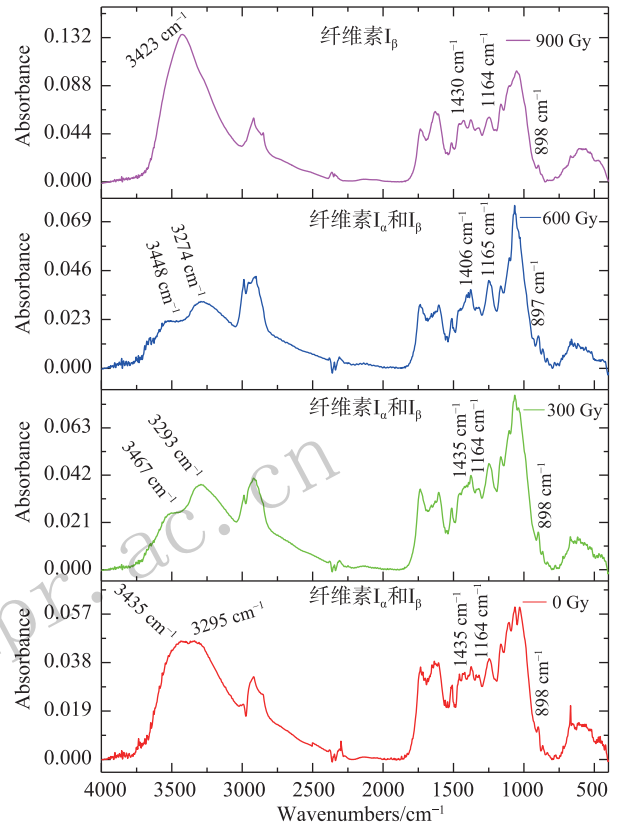


图 12 (在线彩图)不同剂量辐照处理甜高粱秸秆的 FTIR 表征

3 总结与展望

辐照前处理木质纤维素被认为是一种有发展前景的提高酶水解产率的物理方法, 具有条件温和、节省时间和减少抑制剂产生等方面明显的优势^[37]。不同的辐照前处理方法, 对木质纤维素有不同的最佳辐照剂量和作用特点。辐照前处理对木质纤维素的表面结构有显著的破坏, 既增加了酶对底物的可及度, 也提高了酶对底物的水解程度。低剂量的重离子束会破坏木质纤维素的表面结构, 但并非辐照剂量越高越好, 大剂量辐照下木质纤维素严重破坏, 不利于纤维素酶结构中催化结合域对纤维素的吸附, 反而不利于糖的产生, 在最适辐照剂量下才能最大限度地提高酶解纤维素糖的得率和水解产率。

钴 60 作为主要的 γ 放射源, 它处理木质纤维素的成本低廉。紫外线前处理能量低, 穿透力弱, 常用于物体表面的消毒灭菌和表面结构改造。微波前处理木质纤

纤维素的优点是耗时短, 操作过程简单, 所具有的与半纤维素、木质素以及纤维素的热软化温度相一致的独特特点, 使其处理效果优良。通常采用微波辐照前处理配合酸处理、碱处理、蒸汽爆破、离子液体等对木质纤维素综合处理, 以提高生物燃料的产量。相比于 ^{60}Co - γ 射线辐射, 电子加速器处理木质纤维素具有定向、可控性强、能量转换率高和无废源污染产生等优点, 电子束辐照前处理木质纤维素作为一种高效、节能、环保的天然木质纤维素的前处理工艺, 可有效降低纤维素的聚合度和结晶度^[36-38]可在结晶区和无定形区形成均匀的降解。重离子辐照所体现出的极低的抑制剂产率的特性, 在木质纤维素生物质转化为高附加值生物产品有明显优势, 可以降低高成本对其应用的限制, 发挥重离子束辐照处理的高线性能量转移和生物学效应的特性。

从工业应用角度来看, 辐照处理木质纤维素的研究方向主要为降低辐照剂量, 最大限度利用低能辐射, 配合化学和生物处理方法, 以达到降低成本, 提升处理效果的目标。

参考文献:

- [1] ARANTES V, SADDLER J N. *Biotechnology for Biofuels*, 2010, **3**(1): 4.
- [2] LYND L, LASER M D, DALE B, *et al.* *Nature Biotechnology*, 2008, **26**(2): 169.
- [3] KUMARI, D, SINGH, R. *Renew Sust Energ Rev*, 2018, **90**: 877.
- [4] LIU Y, ZHOU H, WANG S, *et al.* *Bioresource Technology*, 2015, **182**: 289.
- [5] CUI G T, YANG B, ZHAO H Y, *et al.* *Journal of Radiation Research and Radiation technology*, 2018, **36**(05): 30. (in Chinese)
(崔国士, 杨蓓, 赵红英, 等. 辐射研究与辐射工艺学报, 2018, **36**(05): 30.)
- [6] WANG S Y, XU F Q, WANG J K, *et al.* A Method to Improve the Enzymatic Hydrolysis Efficiency of Lignocellulose, China, 201910091234.4. C12N 1/18[P]. [2019-01-30]. (in Chinese)
(王曙阳, 许富强, 王俊凯, 等. 一种提高木质纤维素的酶水解效率的方法. 中国, CN201910091234.4. C12N 1/18[P]. [2019-01-30].)
- [7] WANG B Z. Application of Radiation Technology in the Treatment of Three Wastes[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1983: 11. (in Chinese)
(王宝章. 辐射技术在治理三废中的应用. 北京: 原子能出版社, 1983: 11.)
- [8] ZHAO W Y, PAN X M. Radiation Processing Technology and Its Application- High-tech Green Processing Industry[M]. Beijing: Weapon Industry Press, 2003: 4. (in Chinese)
- [9] SHEN Z Q. Study on the Improvement of Sugar Production by Enzymatic Hydrolysis of Wheat Straw by Irradiation Pretreatment[D]. Changsha: Hunan University, 2008.
(沈志强. 辐射预处理提高小麦秸秆酶解产糖的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2008.)
- [10] WU C H. *Prataculture & Animal Husbandry*, 2015(02): 1. (in Chinese)
(吴春会. 草业与畜牧, 2015(02): 1.)
- [11] YANG M G, CHAI L Z, BI X J. *Journal of Agricultural Engineering*, 2011, **27**(02): 387. (in Chinese)
(杨明妮, 柴连周, 毕先钧. 农业工程学报, 2011, **27**(02): 387.)
- [12] TANG H T. The Effect of Irradiation Pretreatment on Hydrolyzing Enzyme of Corn Straw[D]. Beijing: Chinese academy of agricultural sciences, 2012. (in Chinese)
(唐洪涛. 辐射预处理对玉米秸秆酶解产糖率的影响[D]. 北京: 中国农业科学院, 2012.)
- [13] CUI L H, WANG M, WEI X Y, *et al.* *Chinese Journal of Tropical Crops*, 2015, **36**(02): 411. (in Chinese)
(崔丽虹, 王蒙, 魏晓奕, 等. 热带作物学报. 2015, 36(02): 411.)
- [14] KARAMJEET K, URMILA G P. *RENEWABLE Energy*, 2016, **92**: 178.
- [15] ZHANG Y, LI S X, WANG H B, *et al.* *Cellulose science and technology*, 2017, **25**(01): 7. (in Chinese)
(张毅, 李双喜, 王海宝, 等. 纤维素科学与技术, 2017, **25**(01): 7.)
- [16] ZUMAR M A. *Bundhoo Renewable and Sustainable Energy Review*, 2018, **82**: 1149.
- [17] SUNG H H, NGOC L M, GWANGMIN A, *et al.* *Bioresource Technology*, 2011, **102**: 1214.
- [18] LIN Y P. *Textile Dyeing and Finishing Journal*, 2017, **39**(04): 48. (in Chinese)
(林燕萍. 染整技术. 2017, **39**(04): 48)
- [19] O'SULLIVAN A C. *Cellulose*, 1997, **4**(3): 173.
- [20] HABIBI Y, LUCIAN L A, ROJAS O J. *Chem Rev*, 2010, **110**: 3479.
- [21] ATALLA R H, VANDERHART D L. *Science*, 1984, **223**: 283.
- [22] KARIMI K, SHAFIEI M, KUMAR R. *Biofuel Technologies* [M]. Berlin: Springer, 2013, 53.
- [23] DEBZI E M, CHANZY H, SUGIYAMA J, *et al.* *Macromolecules*, 1991, **24**: 6816.
- [24] STURCOVA A, HIS I, APPERLEY D C, *et al.* *Biomacromolecules*, 2004, **5**: 1333.
- [25] HE Y L, WANG Y H. *Nuclear technology*, 1987(02): 1. (in Chinese)
(何源禄, 王玉华. 核技术, 1987(02): 1.)
- [26] SUN F B. Study on the Irradiation Effect and Mechanism of Co^{60} Gamma Rays on Bamboo[D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry Sciences, 2010. (in Chinese)
(孙丰波. 竹材 Co^{60} 射线辐射效应及其机理研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2010.)
- [27] JU X H, BOWDEN M, BROWN E E, *et al.* *Carbohydrate Polymers*, 2015, **123**: 476.

- [28] NAM S H, FRENCH A D, CONDON B D, *et al.* *Carbohydrate Polymers*, 2016, **135**: 1.
- [29] FERNEEA R, FLOREAA I, MANEAA D L, *et al.* *Procedia Manufacturing*, 2018, **22**: 372.
- [30] YANG M C. Study on Combustion Pyrolysis Characteristics of Cellulose with Different Crystallinity[D]. Hefei: China University of Science and Technology, 2019.
(杨莫愁. 不同结晶度纤维素的燃烧热解特性研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.)
- [31] LI Y, WANG K X, ZHENG Z H, *et al.* *Paper and Paper Making*, 2016, **35**(12): 26. (in Chinese)
(李逸, 王可鑫, 郑卓辉, 等. 纸和造纸, 2016, **35**(22): 26.)
- [32] XU W Y. The Research of Nanocellulose Fiber Raw Material Preparation[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016. (in Chinese)
(徐威宇. 植物纤维原料制备纳米纤维素的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.)
- [33] WU Q L, MEI C T, HAN J Q, *et al.* *Jouranal of Forestry Engineering*, 2018, **3**(01): 1. (in Chinese)
(吴清林, 梅长彤, 韩景泉, 等. 林业工程学报, 2018, **3**(1): 1.)
- [34] LIU W, AHANG Y, HAO J G. *Tianjin Textile Technology*, 2014(02): 27. (in Chinese)
(刘伟, 张玥, 郝建钢. 天津纺织科技, 2014(02): 27.)
- [35] CUI G S, SHU X J, ZHANG R R, *et al.* *HENAN SCIENCE*, 2019, **37**(2): 179. (in Chinese)
- (崔国士, 束兴娟, 张蕊蕊, 等. 河南科学. 2019, **37**(2): 179.)
- [36] SI G L, HAN Z L, HOU C Y. *Nuclear Technology*, 2013, **36**(07): 28. (in Chinese)
(司戈丽, 韩兆磊, 侯春宇. 核技术, 2013, **36**(07): 28)
- [37] CHENG B L, WANG Y L, REN Y L, *et al.* *Journal of Textile Industry*, 2007(06): 16. (in Chinese)
(程博闻, 汪渊龙, 任元林, 等. 纺织学报, 2007(06): 16.)
- [38] YANG B, SHU X J, CUI G S, *et al.* *Henan Chemical Industry*, 2018(12): 18. (in Chinese)
(杨蓓, 束兴娟, 崔国士, 等. 河南化工, 2018 (12): 18.)
- [39] BAK J S, KO J K, HAN Y H, *et al.* *Bioresour Technol*, 2009, **100**(3): 1285.
- [40] GONG N R, CHANG D H, ZHANG J R, *et al.* *Journal of Beijing Institute of Technology*, 1998 (05): 647. (in Chinese)
(宫宁瑞, 常德华, 张剑蓉, 等. 北京理工大学学报, 1998(05): 647.)
- [41] XU F Q, WANG J K, DONG M Y, *et al.* *Carbohydrate Polymers*, 2019, **222**: 114976.
- [42] JIN S B. *Biotechnology Reports*[R]. Amsterdam: Netherlands, 2014: 30.
- [43] TISSOT C, GRDANOVSKA S, BARKATT A, *et al.* *Radiation Physics and Chemistry*, 2013, (84): 185.
- [44] YILMAZ S, SELIM H. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, **25**: 420.

Research Progress in Radiation Pretreatments of Lignocellulose

WANG Junkai¹, XU Fuqiang^{2,3}, WANG Shuyang^{2,3,†}, DONG Miaoyin^{2,3}, YANG Ning⁴

(1. College of Physics and Electronic Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China;

2. Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

3. School of Nuclear Science and Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

4. College of Life Sciences, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: In this paper, the effects and characteristics of several main irradiated pretreatment methods for lignocellulose are compared and summarized comprehensively. The mechanism of lignocellulose pretreated by microwave, ultraviolet, gamma ray, X ray, electron beam and ion beam were expounded. In particular, the transformation of polymorphs in lignocellulose ($I_{\alpha} \rightarrow I_{\beta}$) caused by pretreatment with heavy ion beams irradiation was discussed. The crystallinity index of lignocellulose was strongly correlated with enzyme digestibility. The pretreatment of heavy ion beam radiation can destroy the lignin and hemicellulose partially, resulting in an increase in its relative crystallization, which enhances the accessibility of cellulase and lignocellulose, also increase the enzymatic hydrolysis yield. Therefore, the biotransformation efficiency of enzyme to lignocellulose and the yield of reducing sugar can be significantly improved at the appropriate dose of heavy ion beam radiation pretreatment, which provides the theoretical guidance for radiation pretreatment to improve the comprehensive utilization of lignocellulose.

Key words: radiation pretreatment; cellulose; enzymatic hydrolysis yield; accessibility

Received date: 22 Feb. 2019; **Revised date:** 20 Jul. 2019

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (11305225); Key Projects of Chinese Academy of Sciences (KFZD-SW-109)

† **Corresponding author:** WANG Shuyang, E-mail: wangsy@impcas.ac.cn.