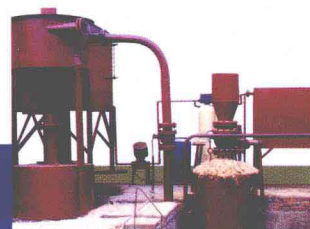


Biotechnology of Lignocellulose



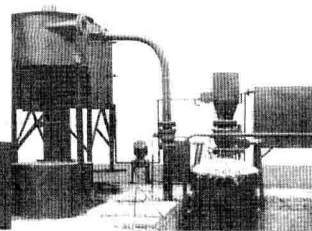
纤维素生物技术

第二版

陈洪章 著



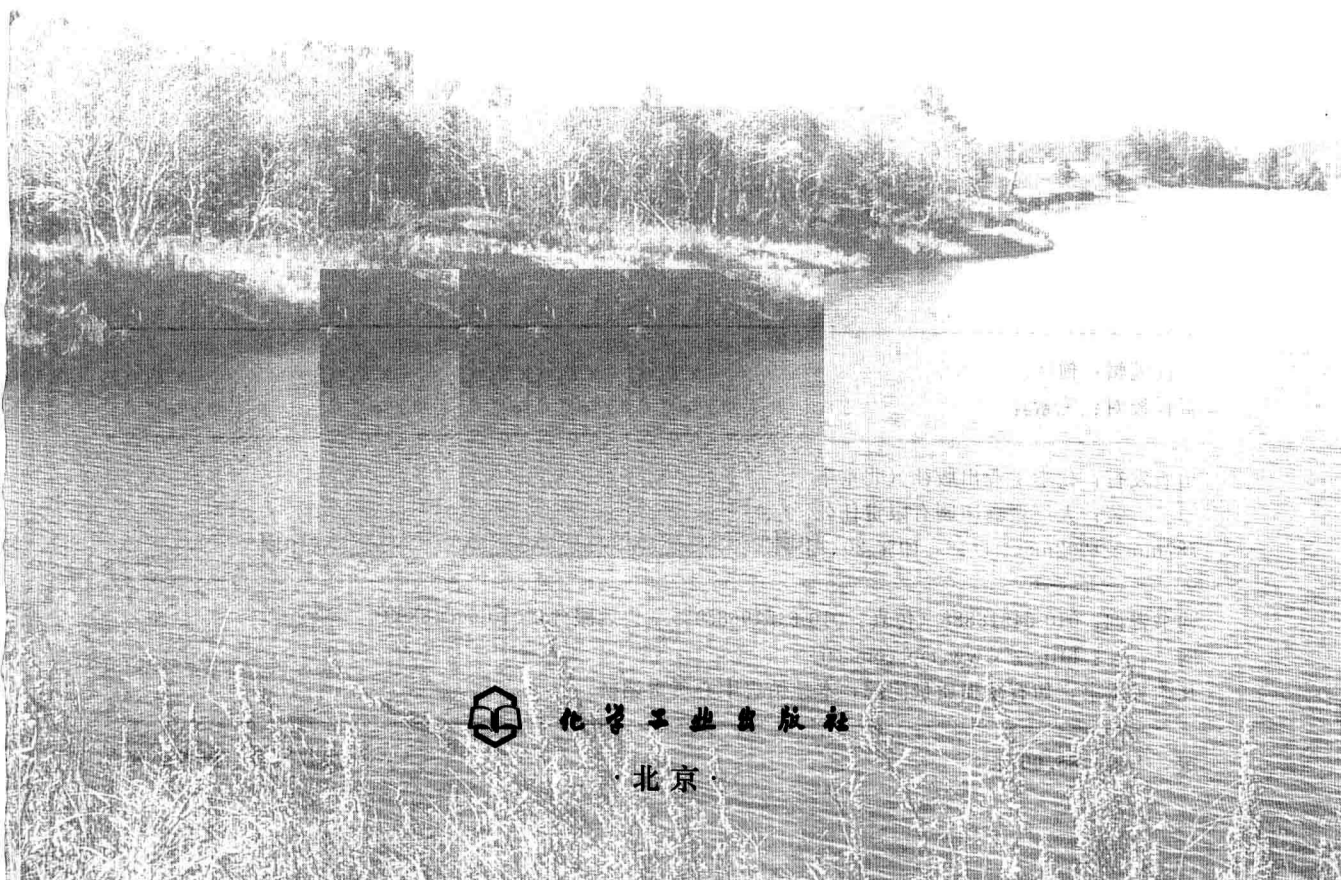
化学工业出版社



Biotechnology of Lignocellulose

纤维素生物技术

第二版



化学工业出版社

·北京·

图书在版编目 (CIP) 数据

纤维素生物技术/陈洪章著. —2 版. —北京: 化学工业出版社, 2011.1
ISBN 978-7-122-09998-3

I. 纤… II. 陈… III. 生物技术-应用-纤维素-原料 IV. TQ352.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 232032 号

责任编辑: 傅四周
责任校对: 王素芹

装帧设计: 刘丽华

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司
787mm×1092mm 1/16 印张 20 字数 520 千字 2011 年 2 月北京第 2 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 85.00 元

版权所有 违者必究

前 言

自 2005 年出版《纤维素生物技术》第一版以来,纤维素生物技术取得了飞速的发展,研究领域不断扩展。为了将我们几十年来在天然纤维素原料生物技术的大量研究过程中所积累下的一些经验与国内同行进行交流,在查阅大量文献的基础上,结合我们自身的工作,并综合国内外研究进展,编写了《纤维素生物技术》第二版,希望借此书抛砖引玉,为我国在生物质现代化利用技术方面得到更快的发展尽绵薄之力!如达此目的,则我心慰也!

新版在各章节的内容上均进行了改编、更新和增补。新版体现了我们近年来在纤维素生物技术发展中的新思路、新方法和新进展,从植物纤维的主要组成(如纤维素、半纤维素和木质素)及其结构入手,提出了天然纤维素原料“原料初级炼制”、“组分分离”、“分层多级利用”、“选择性结构拆分”等新理念、新概念;并在此基础上,将纤维素原料当成多级资源,重点介绍通过生物技术使纤维素原料在生态农业、生物能源、化工、制浆造纸等行业所发挥的作用,进而形成别具特色的天然纤维素原料生态工业园。本书可供从事纤维素科学研究、教学的科技人员及研究生阅读,也可为从事农业资源利用和产业开发的科技人员和管理人员提供参考。

作者在此领域 20 多年工作的成效,得益于山东大学微生物技术国家重点实验室高培基教授和曲音波教授的入门指导,以及中国科学院过程工程研究所李佐虎研究员给予的工程学教育和无私帮助;作者在纤维素生物技术领域的研究得到了国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2011CB707400)和中国科学院知识创新工程重要方向性项目(KSCX1-YW-11A 和 KG CX2-YW-328)的资助。另外,我的 20 多位研究生的研究工作对本书出版作出了重要贡献,特别是邱卫华博士、付小果硕士与张思婧,以及博士研究生于彬、王岚、张翔、陈国忠、李宏勋、赵军英、贺芹、王宁参与第二版部分章节写作和许多文字工作。在本书编著的过程中,参考了大量国内外前辈和同行们撰写的书籍和期刊论文资料,在此一并表示衷心的感谢。

书中若有不当之处,诚请读者批评指正。

陈洪章

2010 年 10 月

第一版前言

生物质是指由植物或动物生命体衍生得到的物质的总称，主要由有机物组成。我国年产生物质总量近 50 亿吨（干重），含有的潜能相当于 20 亿吨石油，为我国当前一次性能源耗量的 3 倍。其中植物生物质，如农作物秸秆、蔗渣、芦苇和竹子等，总量已超过 10 亿吨。就植物生物质的结构来看，主要由纤维素、半纤维素和木质素组成，本书姑且称这类生物质为天然纤维素原料。

绿色化学的兴起，循环经济和可持续发展战略的提出，使天然纤维素原料转化和利用的研究受到高度重视和广泛应用。特别是随着生物技术的兴起与发展，为天然纤维素原料的充分利用提供了更为广阔的技术平台。关于生物技术在天然纤维素原料中应用的报道很多，但遗憾的是，国内至今没有一本关于天然纤维素原料生物技术方面的专著或出版物。为弥补这一缺憾，也为了将我们几十年来对天然纤维素原料生物技术进行大量研究所积累下的一些经验与国内同行进行交流，在查阅大量文献的基础上，结合我们自身的工作，撰写了本书，希望借此书抛砖引玉，为我国在生物质利用技术方面得到更快的发展而尽绵薄之力！由于国内已经习惯将“天然纤维素原料、植物纤维原料或木质纤维素”统称为“纤维素”，因此把书名定为《纤维素生物技术》。本书首先从天然纤维素原料化学结构入手，接着重点介绍其生物学基础，而更大的篇幅则留给了生物技术在天然纤维素原料开发中的应用。

作者在此领域十几年工作的成效，得益于山东大学微生物技术国家重点实验室高培基教授和曲音波教授的入门指导，得益于中国科学院过程工程研究所李佐虎研究员给予的工程学教育和无私帮助，通过他们本人得到纤维素生物技术很好的系统培训；作者在该领域的研究得到了国家重点基础研究发展计划（“973”计划）（2004CB719700）、国家高技术研究发展计划（“863”计划）（2003AA514023）和中国科学院知识创新工程重要方向性项目（KJ CX2 SW 206）的资助；另外，我的十几位研究生的研究工作对本书出版做出了重要贡献，特别是博士研究生徐建、刘丽英、李冬敏、靳胜英、丁文勇、迟菲以及博士后杨森参与本书中部分章节的写作和许多文字工作。在此一并表示衷心的感谢。

书中有不当之处，诚请读者批评指正，并欢迎来函指导。

目 录

第 1 章 纤维素生物技术概述	1
1.1 天然纤维素原料定义	1
1.2 木质纤维素资源特点	1
1.2.1 原料组成结构复杂性	2
1.2.2 原料组织结构不均一性	3
1.3 纤维素生物技术开发研究的意义	6
1.3.1 在自然界物质循环中的作用	6
1.3.2 在绿色化学与工程中的地位与作用	7
1.3.3 纤维素生物技术在循环经济中的地位与作用	8
1.3.4 化学工业、发酵工业的原料战略转移	9
1.4 纤维素生物技术开发的研究进展	10
1.4.1 天然纤维素原料转化研究的发展过程	10
1.4.2 天然纤维素原料微生物转化存在的问题及前景	12
1.4.3 打开生物质资源宝库的钥匙——酶	12
参考文献	13
第 2 章 天然纤维素原料化学组成与结构	15
2.1 天然纤维素原料的主要成分	15
2.2 植物细胞壁生物结构	15
2.3 纤维素	17
2.3.1 纤维素的化学结构	18
2.3.2 纤维素的物理结构	18
2.3.3 纤维素的理化性质	19
2.3.4 纤维素的生物合成	22
2.4 半纤维素	25
2.4.1 半纤维素的化学结构	26
2.4.2 半纤维素的化学性质	27
2.4.3 半纤维素的生物合成	28
2.4.4 半纤维素的生理功能	28
2.5 木质素	28
2.5.1 木质素的分布	29
2.5.2 木质素的结构	29
2.5.3 木质素的理化性质	31
2.5.4 木质素的合成	33
2.5.5 木质素的生物功能	36
2.6 灰分	38
2.7 果胶	40
2.8 色素	40
2.9 细胞壁蛋白	41
2.9.1 结构蛋白	41
2.9.2 酶蛋白	42
2.9.3 疏水性蛋白	43

参考文献	43
第3章 纤维素生物学基础	47
3.1 降解天然纤维素原料的微生物	47
3.1.1 纤维素微生物	48
3.1.2 半纤维素微生物	51
3.1.3 木质素微生物	52
3.1.4 纤维素微生物群落	53
3.2 降解天然纤维素原料的动物	55
3.2.1 原生动物	55
3.2.2 无脊椎动物	55
3.3 纤维素酶学性质与酶解机制	57
3.3.1 纤维素酶学性质	57
3.3.2 纤维素酶解机制	61
3.4 纤维素酶解糖化	66
3.4.1 纤维素酶解的因素	66
3.4.2 纤维素酶解的方式	67
3.5 半纤维素生物转化	69
3.5.1 半纤维素的物质组分与结构特点	69
3.5.2 半纤维素的降解机理	70
3.6 木质素生物转化	71
3.6.1 木质素降解相关酶系	72
3.6.2 木质素降解的机理	73
3.7 天然纤维素原料微生物降解过程	74
3.7.1 天然纤维素原料的营养性质	74
3.7.2 微生物对纤维素原料的侵入	75
3.7.3 天然纤维素的微生物降解机理	76
3.8 纤维素生物技术生态学基础	80
3.8.1 纤维素微生物生态学发展历程	80
3.8.2 纤维素微生物与地球生态系统的碳素循环	81
3.8.3 工业生态学的形成及纤维素生物技术的生态产业化研究进展	82
参考文献	84
第4章 天然纤维素原料的预处理及初级炼制技术	89
4.1 天然纤维素原料初级炼制的内涵与发展历程	89
4.1.1 天然纤维素预处理的必要性	90
4.1.2 天然纤维素原料组分分离概念的提出	91
4.1.3 生物质原料炼制新思路——选择性结构拆分的提出	91
4.2 天然纤维素原料预处理技术	92
4.2.1 物理预处理	92
4.2.2 化学预处理	95
4.3 组分分离	99
4.3.1 组分分离的评价标准	99
4.3.2 组分分离技术研究进展	100
4.3.3 组分分离技术发展前景	102
4.4 选择性结构拆分	102
4.4.1 选择性结构拆分发展历程	102
4.4.2 选择性结构拆分技术现状分析	103

4.4.3 选择性结构拆分技术发展趋势·····	111
参考文献·····	112
第5章 纤维素生物技术与生态农业 ·····	116
5.1 生物饲料·····	116
5.1.1 单细胞蛋白·····	116
5.1.2 人工瘤胃发酵饲料·····	119
5.1.3 青贮饲料·····	119
5.1.4 微贮饲料·····	120
5.2 生物肥料·····	120
5.2.1 秸秆生态肥料·····	120
5.2.2 木质素肥料·····	122
5.3 生物农药·····	123
5.3.1 木霉菌生物农药·····	123
5.3.2 寡糖素·····	125
5.3.3 果胶酶·····	126
参考文献·····	127
第6章 纤维素生物技术与生物质能源 ·····	131
6.1 纤维素燃料乙醇发酵·····	131
6.1.1 木质纤维素生产乙醇的途径·····	132
6.1.2 木质纤维素发酵制备乙醇工艺·····	133
6.1.3 木质纤维素发酵燃料乙醇的关键技术·····	136
6.1.4 示范工程·····	137
6.2 生物制氢·····	137
6.2.1 氢能概述·····	137
6.2.2 制氢技术研究现状·····	138
6.2.3 生物质制氢的发展、现状及存在的问题·····	140
6.2.4 木质纤维素发酵制氢技术·····	143
6.3 沼气发酵·····	143
6.3.1 沼气国内外利用现状·····	144
6.3.2 沼气发酵生理生化过程·····	144
6.3.3 沼气的发酵工艺·····	144
6.3.4 沼气发酵的问题·····	146
6.3.5 木质纤维素产沼气的研究·····	146
参考文献·····	147
第7章 纤维素生物技术与化工 ·····	152
7.1 丙酮-丁醇的发酵生产·····	153
7.1.1 菌种的选育·····	153
7.1.2 丙酮-丁醇发酵菌株的底物利用·····	154
7.1.3 连续发酵和固定化细胞发酵·····	154
7.1.4 溶剂回收工艺·····	155
7.1.5 纤维素丁醇发酵技术现状及其问题·····	155
7.2 有机酸的生产·····	156
7.2.1 乳酸与聚乳酸·····	156
7.2.2 乙酰丙酸·····	158
7.2.3 柠檬酸·····	160
7.3 2,3-丁二醇的生产·····	161

7.3.1 产生 2,3-丁二醇的微生物	161
7.3.2 菌株的 2,3-丁二醇代谢途径	162
7.3.3 2,3-丁二醇的微生物转化	162
7.4 木糖醇的生产	166
7.4.1 产木糖醇的微生物	166
7.4.2 微生物体内木糖醇合成的调控	166
7.4.3 木糖醇的微生物转化	166
7.5 糠醛的生产	170
7.5.1 制备糠醛的原料	170
7.5.2 糠醛的制备方法	171
7.5.3 玉米秸秆半纤维素蒸汽爆破分离制备糠醛	172
7.6 黄原胶的生产	173
7.6.1 生产菌种及其改造	173
7.6.2 发酵的微生物转化	173
7.6.3 黄原胶生产技术的改进	174
7.7 细菌纤维素的生产	175
7.7.1 细菌纤维素的生产菌株	176
7.7.2 细菌纤维素的生物合成途径	176
7.7.3 细菌纤维素的微生物转化	176
7.8 木质素生物转化化工产品	179
7.8.1 酶法合成木质素基高分子材料	179
7.8.2 木质素的生物降解产物	179
参考文献	181

第 8 章 纤维素生物技术与制浆造纸

8.1 生物制浆	188
8.1.1 生物制浆机制	189
8.1.2 生物制浆用微生物及酶	190
8.1.3 生物制浆工业化及经济分析	190
8.1.4 生物制浆存在的问题	192
8.2 生物漂白	195
8.2.1 原料和纸浆中的半纤维素	196
8.2.2 木聚糖酶在漂白过程中的作用机制	196
8.2.3 木聚糖酶在生物漂白过程中的效能	198
8.2.4 生物漂白过程	198
8.2.5 生物辅助漂白工艺	199
8.2.6 木聚糖酶技术的开发和前景	199
8.2.7 木质素降解酶的生物漂白	199
8.3 生物技术在制浆造纸其他方面的应用	201
8.3.1 基因工程技术在改良造纸用材方面的应用	201
8.3.2 微生物发酵在亚硫酸盐制浆废液中的应用	202
参考文献	202

第 9 章 纤维素生物技术在其他工业中的应用

9.1 在纺织工业中的应用	204
9.1.1 棉纤维的结构与性能	204
9.1.2 再生纤维素纤维及其纺织品	207
9.2 在环境保护中的应用	209

9.2.1	白腐真菌在环境污染治理中的应用	209
9.2.2	秸秆生态工程恢复材料方面的应用	211
	参考文献	215
第 10 章	纤维素生物技术生态工业模式	217
10.1	清洁生产理论	217
10.2	循环经济	218
10.3	工业生态学	220
10.3.1	工业生态学概念演绎	221
10.3.2	工业生态学方法	221
10.3.3	工业生态学的研究领域与特点	222
10.3.4	工业生态学研究的意义	224
10.4	生态工业园区	225
10.4.1	生态工业园区的建设目标和特点	225
10.4.2	工业生态园区的设计	225
10.4.3	工业生态园区的建立	226
10.5	纤维质原料生物量全利用与生态工业工艺过程的分析	226
10.5.1	纤维质原料的直接转化	227
10.5.2	纤维质原料生物量全利用工业概貌	228
10.6	天然纤维素原料生物量全利用存在的问题	232
10.7	生态工业理念在天然纤维素生物量全利用技术中的应用	233
10.7.1	生态工业及其在生态农业产业结构中的作用	233
10.7.2	天然纤维素原料生物量全利用的技术体系与研究	235
10.8	纤维素生物技术生态产业新模式典型范例	236
10.8.1	秸秆生态板材生态肥料生态产业链示范	236
10.8.2	秸秆酶解发酵燃料乙醇生态产业链示范	236
10.8.3	秸秆半纤维素发酵丙酮-丁醇的综合利用	237
10.8.4	甜高粱发酵乙醇及联产有机肥料生态产业链	239
10.8.5	葛根发酵燃料乙醇及其联产葛根黄酮的生态产业链	240
10.8.6	麻类纤维清洁脱胶及其生态产业链	241
10.8.7	皇竹草醇电联产生态产业链	242
10.8.8	木质纤维素原料选择性液化及其生态产业链	243
	参考文献	244
第 11 章	纤维素生物技术研究方法	247
11.1	纤维素原料初级炼制过程研究方法	247
11.1.1	引言	247
11.1.2	纤维素原料初级炼制过程中形貌结构研究方法	247
11.1.3	纤维素原料初级炼制过程中组成研究方法	251
11.1.4	纤维素原料初级炼制过程中分子功能基含量研究方法	253
11.1.5	纤维素原料初级炼制过程工艺研究方法	254
11.2	纤维素微生物降解及酶解过程研究方法	255
11.2.1	引言	255
11.2.2	纤维素降解微生物资源学研究方法	256
11.2.3	纤维素降解微生物选育方法	259
11.2.4	纤维素降解相关酶系结构及活力测定方法	261
11.2.5	纤维素酶解机理研究方法	265
11.2.6	纤维素酶固定化及回收方法	267

11.3 纤维素发酵工程研究方法 268

11.3.1 引言 268

11.3.2 纤维素生物转化发酵抑制物产生及去除方法 269

11.3.3 纤维素酶的发酵与分离提取研究方法 273

11.3.4 纤维素糖平台 285

11.3.5 纤维素酶解发酵分离偶合方法 288

11.3.6 半纤维素发酵过程研究方法 289

11.3.7 木质素降解过程研究方法 291

11.4 纤维素原料生物转化过程工程研究方法 292

11.4.1 引言 292

11.4.2 纤维素生物转化过程放大与缩小研究方法 292

11.4.3 纤维素原料生物转化过程集成研究方法 294

11.4.4 纤维素生物转化生态产业链研究方法 297

11.4.5 纤维素生物转化过程技术经济分析方法 299

11.4.6 纤维素生物转化过程生命周期研究方法 302

参考文献 303

第 1 章 纤维素生物技术概述

1.1 天然纤维素原料定义

生物质 (biomass) 的概念最先应用于生态学,但现在很多是从资源利用或工业观点出发加以利用。在美国国家能源安全条例中,生物质的定义是指能再生的有机物质,包括农产品及农业废料、木材及木材废料、动物废料、城镇垃圾及水生植物^[1]。日本工业标准中将生物质定义为加入地球生物圈内物质循环系统的生物体派生的有机物的总称^[2]。生物质基本上是植物利用太阳能、水和二氧化碳经光合作用合成所获得的植物体,其最重要的特点是可再生性,故又称之为可再生性资源 (renewable resource)。如果能将植物所捕获的太阳能全部用于人类的营养,足以供应 1500 亿人口的需要,超过现有世界人口的 28 倍^[3]。

在生物质资源中,从可被生物技术转化利用的资源的角度来说,主要指蛋白质、淀粉、脂肪等动植物体内的能量储存物质和作为植物骨架结构的纤维素、半纤维素和木质素等植物细胞壁的主要成分。蛋白质、淀粉和脂肪等已获得广泛、有效的利用,这方面已有大量文献报道以及专著问世。本书则主要讲述生物技术在尚未被充分利用的由纤维素、半纤维素和木质素伴生形成的天然纤维素原料中的应用。这里所用的天然纤维素原料主要有两层含义,一是指绿色植物通过光合作用形成的一大类可再生资源;二是指这类资源具有复杂的结构,即由纤维素、半纤维素和木质素交织在一起而形成。

天然纤维素原料是地球上最丰富的可再生的有机物质。地球上从森林到海洋存在着数量巨大、种类繁多的生物质,而且在光合作用下新的生物质也在不断生成。据统计陆地地面以上总的生物质量约为 18000 亿吨,海洋中约有 40 亿吨,土壤中存在的生物质基本与陆地地面以上的相当^[4]。绝大部分的天然纤维素原料在自然环境中被各种微生物分解转化,最终形成 CO_2 和 H_2O 。虽然这是生态系统中碳循环的一个重要环节,但从人类利用自然资源角度讲,无疑是巨大的浪费。

我国的天然纤维素原料也很丰富,据 2001 年的统计,我国仅农作物秸秆资源量就达 7 亿吨,其中薪柴消耗量为 2.13 亿吨,我国人畜粪便资源年产干物质总量约为 1.36 亿吨,其中集约化养殖产生的人畜粪便干物质质量约为 0.37 亿吨^[5]。我国秸秆资源中以稻秸、玉米秸和麦秸为主,约占秸秆总资源量的 75.6%。其中产量最大的是稻秸,约占总秸秆产量的 29.93%;其次是玉米秸秆,约占总秸秆产量的 27.39%;小麦秸秆的产量占农作物总秸秆产量的第 3 位,约占 18.31%;其他的秸秆原料主要有:豆类秸秆产量约占 5.06%;薯秧产量约占 3.47%;油料作物秸秆约占 7.99%。近年来,随着种植业结构的调整,经济作物秸秆的产量占总秸秆产量的比例有所加大^[6]。此外,来自于林业副产品、城市垃圾和工业废弃物的天然纤维素原料数量也相当可观。

1.2 木质纤维素资源特点

为更好地开发和利用天然纤维素原料,首先应了解其特点:

- ① 来源丰富,数量巨大,具有可再生性;

② 分散于符合某种条件的地区，生产有季节性，原料的供应和集约生产规模可灵活掌握；

③ 原料形态多种多样，不同原料其纤维素、半纤维素和木质素的组成和结构有一定的差别；

④ 原料的比容大；

⑤ 原料的价格低廉，现作为废弃物。

这些特点说明天然纤维素原料具有解决当前世界面临的粮食短缺、能源危机和环境污染等问题的巨大潜力，但同时赋予了利用生物技术转化天然纤维素原料的困难。

中国秸秆的利用方式很多，主要分为能源化利用、直接还田、饲料化利用、作为工业原料以及食用菌基料等。各地经济发展水平、产业结构不同，其利用方式也不相同。结合实地调查和文献分析，经测算，在主要农作物秸秆中，2006 年用于农村居民生活用能的资源量约 1.08 亿吨，占理论资源量的 25%；直接还田约 1.30 亿吨（含未收集部分），占理论资源量的 30%；用作牲畜饲料约 0.79 亿吨，占理论资源量的 18%；用作造纸原料和食用菌基料分别为 0.20 亿吨和 0.10 亿吨，分别占理论资源量的 4.6% 和 2.3%；焚烧及废弃约 0.86 亿吨，占理论资源量的 20%^[7]。由此可见，秸秆在我国主要还是被用作燃料或在田间被直接烧掉，且被浪费的秸秆资源比例也较高，而作为工业原料的比例却非常低。这种产业结构不但破坏了生态平衡，使土壤肥力衰竭，造成农业上的恶性循环，而且污染了环境，还存在火灾隐患。同时，由于秸秆燃烧热能利用率极低（在 10% 以下），对资源也是极大的浪费。发展和利用生物技术分解和转化天然纤维素原料既是资源利用的有效途径，对于解决环境污染、食品短缺和能源危机又具有重大的现实意义。

1.2.1 原料组成结构复杂性

纤维素、半纤维素和木质素共同构成了植物细胞壁的主要成分^[8]，也即天然纤维素原料的主要组成成分。三种组分的总和占原料总重量的 80%，其中纤维素含量一般为 30%~35%，半纤维素含量一般为 25%~30%，木质素的含量一般为 10% 左右。除三大类组分外，还含有蛋白质、脂类、灰分、水分、果胶、低分子的碳水化合物等。其中秸秆的灰分含量一般在 5% 以上（稻草的灰分含量高达 15%），灰分中大部分为二氧化硅；秸秆的粗蛋白含量低，一般在 2%~8% 之间；脂类物质占秸秆重量的 1%~2%。秸秆成熟后，其中的维生素差不多全被破坏，因此秸秆中很少含有维生素。

纤维素是不溶于水的均一聚糖，由葡萄糖基通过 β -1,4 葡萄糖苷键连接起来的链状高分子化合物。纤维素分子常排列在一起以聚集态存在，其中一部分排列比较整齐，有规则，呈现清晰的 X 射线图，这部分称结晶区；排列不整齐、较松弛的部分称无定形区，纤维素的晶体结构常阻碍纤维素的降解。天然存在的纤维素分子的聚合度都高于 1000。

半纤维素是由两种或两种以上的单糖基组成的不均一聚糖，大部分带有短的侧链。构成半纤维素的糖基主要有木糖、葡萄糖、甘露糖、阿拉伯糖、半乳糖及它们的各种衍生物，秸秆的半纤维素组成主要是聚阿拉伯糖基葡萄糖醛酸木糖。半纤维素是无定形物质，是填充在纤维之间和微细纤维之间的“黏结剂”和“填充剂”，其聚合度较低（小于 200，多数为 80~120），易吸水润胀。

木质素是一类由苯基丙烷结构单体通过碳-碳键和醚键连接而成的具有三度空间结构的高分子聚合物^[9]。苯基丙烷结构单体根据其芳香核部分的不同分为三种：愈创木基丙烷、紫丁香基丙烷和对羟基苯丙烷（图 1-1）。秸秆中主要存在紫丁香基丙烷与愈创木基丙烷结构单体，有少量的对羟基苯丙烷结构单体。木质素是填充在胞间层及微细纤维之间的“黏结

剂”和“填充剂”。纤维素和半纤维素链内和链间主要是通过氢键连接，而木质素内部除了有强大的氢键连接外，还与半纤维素形成稳定的木质素-碳水化合物复合体。

在细胞壁结构中，纤维素分子链有规则地排列聚集成原细纤维，由原细纤维进一步组成微细纤维，微细纤维组成细小纤维。原细纤维之间填充着半纤维

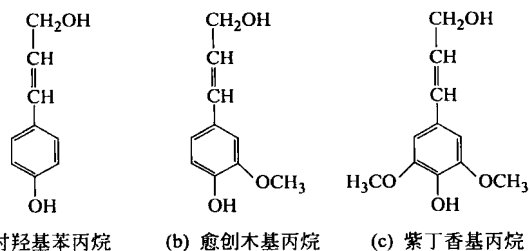


图 1-1 木质素的三个主要苯丙烷结构单体

素，微细纤维周围包裹着木质素和半纤维素，且木质素和半纤维素间存在化学连接。这样在细胞壁中纤维素以微细纤维的形式构成纤维素骨架，木质素和半纤维素以共价键的方式交联在一起，形成三维框架结构，把微纤维束镶嵌在里面。在细胞壁的外边，即两个细胞之间的胞间层，主要是果胶质，它们把两个细胞粘接在一起。这样，纤维素、半纤维素和木质素相互交织而形成复杂的难以降解的细胞壁结构。

纤维素、半纤维素和木质素相互交织的结构决定了任何一类成分的降解必然受到其他成分的制约。如木质素对纤维素酶和半纤维素酶降解秸秆中的碳水化合物有空间阻碍作用，致使许多纤维素分解菌不能分解完整的纤维质原料。秸秆的主要结构成分是化学性质很稳定的高分子化合物，这些高分子化合物不溶于水，也不溶于一般的有机溶剂，在常温下，也不被稀酸和稀碱所水解。秸秆直接进行纤维素酶水解，糖得率很低，在理论得率的 20% 以下。其中大多数还是易酶解的半纤维素酶解产生的戊糖和己糖。未经处理的原料在纤维素酶过量的条件下，大多酶解率低于 10%。不经预处理的秸秆的三大组分纤维素、木质素和半纤维素紧密地交联在一起，由于化学结构和性质完全不同，难以直接高价值利用，利用率很低。

1.2.2 原料组织结构不均一性

木质纤维类生物质原料的结构具有不均一性的特点，而且各部分的化学成分非常复杂，各种成分在生物质中的分布、含量以及结构因植物的种类、产地和生长期等的不同而异。

木质纤维素原料具有复杂的、不均一的多级结构，不同种类，甚至同种植物原料在器官水平、化学水平和组织水平上都存在高度不均一性。

(1) 生物结构的不均一性 秸秆生物结构的不均一性，即茎秆、叶、穗、鞘等各占一定比例，而且各部分的化学成分及纤维形态差异很大，某些部位的纤维特征还要优于某些阔叶木纤维，如麦草的节间和叶鞘、稻草的茎，这些部位中的纤维长度和杨树纤维长度类似甚至长于杨树纤维，而且纤维比较窄，具有很高的长宽比（表 1-1～表 1-4），这说明秸秆的这些部位具有高值利用的潜力。收获秸秆一般不进行不同器官的分离，因此整株秸秆中含有多种器官和组织。而木材在采伐后，一般要进行剥皮处理，实际使用的是整个树干的木质部。

表 1-1 生物质的化学组成（%，绝干原料）^[10]

种类	水溶性成分	纤维素	半纤维素	木质素	蜡	灰分
麦草	4.7	38.6	32.6	14.1	1.7	5.9
稻草	6.1	36.5	27.7	12.3	3.8	13.3
黑麦草	4.1	37.9	32.8	17.6	2.0	3.0
大麦草	6.8	34.8	27.9	14.6	1.9	5.7
燕麦草	4.6	38.5	31.7	16.8	2.2	6.1

续表

种类	水溶性成分	纤维素	半纤维素	木质素	蜡	灰分
玉米秆	5.6	38.5	28.0	15.0	3.6	4.2
玉米芯	4.2	43.2	31.8	14.6	3.9	2.2
西班牙草	6.1	35.8	28.7	17.8	3.4	6.5
制糖甜菜废丝	5.9	18.4	14.8	5.9	1.4	3.7
甘蔗渣	4.0	39.2	28.7	19.4	1.6	5.1
油棕榈纤维	5.0	40.2	32.1	18.7	0.5	3.4
麻焦纤维	3.7	60.4	20.8	12.4	0.8	2.5

表 1-2 麦草不同部位的纤维长宽比较^[11]

		长度/mm				宽度/ μm				长宽比
		平均	最大	最小	一般	平均	最大	最小	一般	
全部位		1.32	2.94	0.61	1.03~1.60	12.9	24.5	7.4	9.3~15.7	102
不同部位	茎	1.52	2.63	0.66	1.07~1.88	14.0	27.9	8.3	12.7~18.6	109
	节间	1.21	2.39	0.39	0.85~1.56	11.5	24.5	7.4	8.8~15.7	105
	叶鞘	1.26	3.31	0.44	0.70~1.80	14.7	34.3	8.8	9.8~18.6	86
	叶	0.86	1.47	0.24	0.59~1.16	12.1	19.6	6.4	8.8~18.6	71
	节	0.47	1.29	0.18	0.24~0.77	17.8	43.1	8.3	9.8~27.0	26

表 1-3 稻草不同部位的纤维长宽比较^[11]

		长度/mm				宽度/ μm				长宽比
		平均	最大	最小	一般	平均	最大	最小	一般	
全部位		0.92	3.07	0.26	0.47~1.43	8.1	17.2	4.3	6.0~9.5	114
不同部位	茎	1.00	2.13	0.47	0.75~1.17	8.9	20.6	4.3	6.5~12.9	112
	叶鞘	0.85	2.61	0.26	0.44~1.14	8.1	12.3	4.9	5.9~9.8	105
	叶	0.64	1.21	0.18	0.39~0.88	6.7	9.3	4.9	5.9~8.3	96
	节	0.33	0.68	0.14	0.20~0.46	9.9	14.7	4.9	7.4~13.7	33
	穗部	0.58	1.38	0.18	0.29~0.88	10.1	17.2	5.9	8.3~13.7	57

表 1-4 若干种杨木纤维的形态特征^[12]

材种	胡杨	山杨	毛白杨	大青杨	箭杆杨	214 杨	72 杨	63 杨	69 杨	大关杨
均长/mm	0.94	1.38	0.82	1.32	0.90	1.13	1.11	1.04	1.04	1.19
均宽/ μm	22.8	18.5	20.8	24.0	21.6	24.0	24.0	22.0	23.0	25.0
长宽比	41.2	74.0	34.4	55.0	42.0	47.0	46.3	47.3	45.2	47.6

秸秆类生物质的各种器官、组织、细胞的结构特点和成分均不同，因此其转化利用的方法也各异。以玉米秸秆为例，秸秆的皮部分为两部分，最外层为皮层，主要是表皮细胞，内层为皮下纤维层主要含纤维素，这是禾本科植物原料的造纸纤维的主要来源。同时皮部含有的灰分较少，因此，去除玉米秸秆皮部的外层，势必可以大大提高其纤维含量，为纤维素的应用提供基础。玉米秸秆的芯部主要是大量被薄壁细胞包围的维管束，因此芯部的半纤维素和纤维素及木质素的相对含量均较高，同时因大量薄壁细胞的存在使芯部结构疏松，具有很

强的吸水能力,因此该部适宜于作为某些大型真菌发酵载体,制取饴糖等。玉米秸秆的叶主要由表皮和叶肉组成,在表皮上分布有大量的硅细胞,因此,叶中的灰分含量最高。在叶肉中有被叶肉细胞包围的维管束,含量相对较少,因此叶中的纤维素含量相对较低。同时叶子能够卷曲和开张,这除了与运动细胞有关外,也与其木质化程度低有关。因此叶子较之其他部位适口性更好,适宜做家畜饲料。玉米秸秆的节在茎上膨大成一圈,上有叶着生,木质化程度高,因此木质素含量高,这与节部的结构有关。

(2) 化学成分的差异 秸秆中含有大量半纤维素,灰分含量高(大于1%),有些稻草则可高达10%以上。以稻草为例,稻草干物质细胞壁的成分主要是纤维素、半纤维素和木质素,它们相互交联的复杂结构组成了严密的植物防御体系,其外表还有矿物质、角质和栓质等。稻草的主要成分除了含有纤维素、半纤维素、木质素外,还含有粗蛋白(主要以结构蛋白的形式嵌合在细胞壁中)、酸类物质[包括对羟基苯甲酸(β -hydroxybenzoic acid)、香草酸(vanillic acid)、香豆酸(coumaric acid)、阿魏酸(frulic acid)]。一般来说,稻草中细胞成分含量为21%,细胞壁物质占79%(其中纤维素含量33%、半纤维素26%、木质素7%、硅化物13%)。

(3) 纤维形态的特征差异 秸秆中细小纤维组分及杂细胞组分含量高,多达40%~50%左右,纤维细胞含量低为40%~70%。而木材杂细胞含量低,纤维细胞含量高,阔叶材纤维细胞含量为60%~80%,针叶材含量达90%~95%。从表1-5可以看出麦草与木材相比,无论在化学组成,还是在木质素、半纤维素的结构上都存在很大差异。

表 1-5 麦草与木材的化学结构比较^[13]

项 目		麦 草	木 材
木 质 素	木质素的酚羟基(C ₉ 苯丙烷单元)	0.4~0.45/C ₉	0.1~0.3/C ₉
	木质素的酚羟基	44/100 单元	9~13/100 单元桦木
	木质素的羧基	13.8/100 单元	
	木质素的羧基	0.1~0.2/C ₉	—
	木质素中对香豆酸、酯键比例	2.60%酯键	大多不存在酯键
	木质素中阿魏酸	α -醚键	—
	磨木木质素分子量 M_w	7500	18200(桦木)
	多分散性		
	木质素中单元比例(V:S:H)	1:0.77:0.31	1:1.2:0.05(阔叶木); 1:0.02:0.009(针叶木)
	木质素-碳水化合物复合物(LCC)	占易溶木质素 60% 为 LCC	大残留 LCC
其 他	半纤维素聚合度	84	120
	半纤维素结构组成	90% 木聚糖	80%~90% 木聚糖(阔叶木); 60%~70% 甘露糖(针叶木)
	纤维素结晶度	40%~60%	60%~80%
	有机抽提物	1% 以下	4%(针叶木); 1% 以下(阔叶木)
	灰分	8%(60% 为 SiO ₂)	1% 以下(CaO, K ₂ O, Na ₂ O)
	纤维特征	1.0~1.5mm(长)	5mm(长)
	细小纤维和杂细胞	39%	5%(针叶木); 25%(阔叶木)

以上说明秸秆不同于木材,组成和结构上都具有“不均一性”这一特点,需要进行深入

研究,针对秸秆的特点进行组分分离。

陈洪章课题组曾针对秸秆整株利用价值低的问题,以玉米秸秆为代表,研究了玉米秸秆不同部位在化学性质、物理性质和纤维素酶解上的差异^[14]。从化学组成来看,皮中的纤维素含量最高(36.66%),与其他各部位的纤维素含量差异显著;叶中的半纤维素含量最高(33.86%);而木质素主要集中在皮和结,含量分别为14.23%和12.52%,两者差异显著,与其他各部位也差异显著;灰分则主要集中在叶部(11.63%),与其他各部位差异显著。纤维形态的特征存在差异,秸秆中细小纤维组分及杂细胞组分含量高,多达40%~50%左右,纤维细胞含量低为40%~70%。而木材杂细胞含量低,纤维细胞含量高,阔叶材纤维细胞

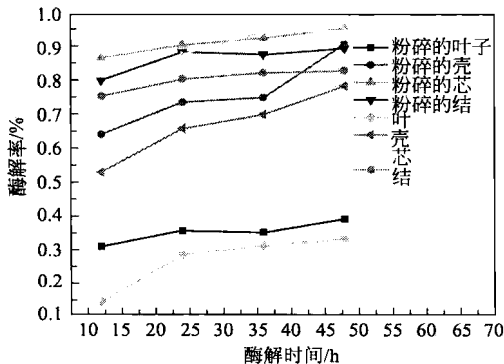


图 1-2 玉米秸秆不同部位的酶解效果(对纤维素)

含量为60%~80%,针叶材含量达90%~95%。各部位的纤维素酶解率也表现出不均一性,芯的酶解率最高,酶解24h后可达88.32%,而相同条件下叶的酶解率为28.33%(图1-2)。总体上,与木材相比,玉米秸秆的纤维素和木质素含量比较低,半纤维素含量较高,灰分含量高,而且在秸秆各个部分的分布也各不相同。而木材的纤维素(>45%)和木质素(>20%)含量较高,半纤维素的含量较低(一般<20%),灰分含量低(<1%),而且这三大组分主要集中在树干(木质部)。

天然纤维素原料自身的不均一性使得植物类生物质原料的化学成分和结构非常复杂,也

导致了不同生物质原料的预处理和利用方式存在很大的差异,甚至是截然不同的。并且原料的不均一性也造成了其生物转化性能的不均一性,这也正是造成天然纤维素原料难以高值转化的关键因素之一。但是,同时也正是由于天然木质纤维素原料复杂的结构组成和不均一性,使它具备了成为通用原料的潜力。因为复杂的组成决定了木质纤维素原料本身就是一个功能大分子体,不同的结构组分能够产生不同的功能产品。因此,当前最重要的问题是如何使生物质原料的结构组分能够“为我所用”,真正实现高效、高值转化,这仍然是很长一段时间内国内外学者致力解决的难题。

1.3 纤维素生物技术开发研究的意义

1.3.1 在自然界物质循环中的作用

微生物在自然界物质循环中起着十分重要的作用。微生物对有机物的分解以及动植物的呼吸作用,都要放出 CO_2 ,其中80%以上是微生物的活动产生的。如果没有微生物分解有机物,地球上的有机物将越来越多,不仅空气中有限的 CO_2 很快被植物光合作用所耗尽,地球生态系统中其他的无机元素循环也将中断。

人类社会的可持续发展需要人类的物质活动与自然生态循环协调一致,它要求从根本上改变人类的物质生活方式,重新回到生态系统的框架之内。自然界的生态体系是由复杂的封闭食物链构成的。光合作用合成植物生物质(纤维和淀粉等),它们被动物食用后转化为动物生物质,这两种生物质被微生物降解还原成水和二氧化碳。这个体系包含多种生物种群,使各级转化过程中的废料和能量都被利用。从而来自太阳的能量被充分利用后逐渐消耗,而构成生物的各种元素则被循环使用^[15]。但是,由初级生产者绿色植物利用光合作用所合成