

doi:10.3969/j.issn.0253-2417.2020.06.015

非酶法催化木质纤维原料转化制备 低聚木糖研究进展



ZHANG Weiwei

张威伟¹, 张波², 张乐平¹, 蒋建新^{1*}

(1.北京林业大学 材料科学与技术学院;林业生物质材料与能源教育部工程研究中心,
北京 100083; 2.北京林业大学 生物科学与技术学院,北京 100083)

摘 要:低聚木糖(XOS)被认为是最有效的益生元之一,可广泛应用于医药保健品、食品添加剂、宠物食品和饲料等领域。传统的酶法生产XOS的效率低、生产周期长、生产成本较高,难以工业化大规模生产,因此近些年来非酶法催化转化制备XOS成为了该领域研究热点。介绍了XOS的化学结构、理化性质及生理功能,系统综述了酸水解法、蒸汽爆破法、自动水解法(乙酰基辅助催化)、亚临界CO₂辅助自动水解和无机盐催化等非酶法催化转化XOS工艺过程、工艺特点、XOS得率及优缺点。最后,总结了目前该领域研究中存在的问题,并展望了未来的研究方向。

关键词:低聚木糖;木质纤维原料;益生元;工业化;非酶法催化

中图分类号:TQ35

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2020)06-0118-11

引文格式:张威伟,张波,张乐平,等.非酶法催化木质纤维原料转化制备低聚木糖研究进展[J].林产化学与工业,2020,40(6):118-128.

Progress on Production of Xylo-oligosaccharides from Lignocellulosic Materials by Non-enzymatic Catalysis

ZHANG Weiwei¹, ZHANG Bo², ZHANG Leping¹, JIANG Jianxin¹

(1.College of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University; Engineering Research Center of Forestry Biomass Materials and Energy, Beijing 100083, China; 2.College of Biological Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: Xylo-oligosaccharides (XOS), as one of the most effective prebiotics, are widely applied in medicine and health production, food additive, pet food and feed, etc. The production of XOS by enzymatic hydrolysis has the disadvantages of low efficiency, long production cycle and high cost, which is difficult for large-scale industrial production. Therefore, non-enzymatic production of XOS has become a hot spot in recent years. This paper introduced the chemical structure, physicochemical properties and biological properties of XOS. Then, the process, technological characteristics, XOS yield and relative merits of non-enzymatic catalysis methods (such as acid hydrolysis, steam explosion, autohydrolysis, subcritical CO₂ and inorganic salt treatment) were systematically summarized. Finally, the suggestions for future research on XOS were provided based on the understanding of problems existing in the current research.

Key word: xylo-oligosaccharides; lignocellulosic materials; prebiotics; industrial scale; non-enzymatic methods

随着人们生活水平的提高和健康意识的增强,消费者更热衷于天然产品用作药膳来治疗相关疾病,并对食品营养价值和健康益处提出了更高的要求。不可消化的碳水化合物如膳食纤维和功能性低聚糖等已经被证实对健康具有良好的促进作用^[1-3]。低聚木糖(XOS)是由2~10个木糖以 β -1,4-糖苷键连接形成直链或支链的低聚糖,因聚合度(D_p)越小对人体健康的改善效果越明显,通常聚合度2~7的

收稿日期:2020-06-29

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2019YFD1002404);国家自然科学基金资助项目(31070510)

作者简介:张威伟(1992—),男,山东枣庄人,博士生,主要从事木质纤维素生物质制备化学品研究工作

*通讯作者:蒋建新,教授,博士生导师,主要从事林产化工与生物质能源材料研究;E-mail:jiangjx@bjfu.edu.cn。

XOS 被认为是功能性 XOS^[3-4]。与低聚果糖和大豆低聚糖等相比,XOS 具有优异的理化性质和显著的双歧杆菌增殖效果,而且用量小、耐酸、耐热,被广泛应用于食品、饮料、医疗保健品、宠物食品和饲料等领域^[5-7]。然而,自然界中天然 XOS 的量极少,而 XOS 需求量正在不断增加,开发绿色、高效、低成本的低聚木糖生产方法成为近 20 年国内外研究的热点之一^[8]。利用成本低廉且资源丰富的木质纤维原料(LCMs)生产 XOS 得到了广大科研工作者的认可^[9]。目前,XOS 生产方法主要分为酶法和非酶法。酶法生产 XOS 是利用内切型木聚糖酶定向分解木聚糖,副产物较少,有利于后续工艺中 XOS 的分离和纯化。但是内切酶的价格昂贵,酶法生产 XOS 所需周期过长;且几乎没有能被木聚糖酶直接利用的原料,需要对原料进行预处理,加大了生产成本和生产周期^[10]。非酶法生产 XOS 无需木聚糖酶降解,只需一步处理直接把原料中的半纤维素降解成 XOS,很大程度地缩短了生产周期、降低生产成本^[10-12]。我国是农、林业大国,木质纤维原料储量丰富且廉价易得。木质纤维原料,如农林废弃物,主要由纤维素、半纤维素和木质素构成^[13-15]。如果能将农林废弃物中的半纤维素制备成高附加值的 XOS,不仅可以合理处理农林废弃物,变废为宝,而且可以促进我国 XOS 行业的长远发展。目前用于 XOS 生产的农林废弃物主要有小麦秸秆^[16-17]、玉米秸秆^[18-19]、玉米芯^[20-21]、甘蔗渣^[22-23]、白桦残枝^[24]、杨树锯屑^[25]、榛子壳^[26]、油茶壳^[10]、开心果壳^[27]等。作者就 XOS 的理化性质、生理功能及非酶法生产 XOS 工艺的研究进展进行综述,旨在为相关领域的学者利用 LCMs 高效制备 XOS 和实现商业化 XOS 生产提供参考。

1 低聚木糖的理化性质和生理功能

低聚木糖(XOS)是一种乳白色或浅黄色粉末。由 2~7 个 D-木糖通过 β -1,4-糖苷键连接形成的聚合物称为功能性 XOS,由 2~5 个 D-木糖单元连接形成的 XOS 通常称为低聚合度的 XOS,其中以木二糖和木三糖为主要的有效成分^[28]。XOS 具有良好的耐酸和耐热性,将其储存在 37℃、pH 值 2.5~8 的条件下,性质几乎不发生变化;同时当 pH 值为 2~7,在 100℃加热 1 h 仍然不会分解^[5,29-30],这说明 XOS 具有良好稳定性,可广泛用于酸性或需要高温处理的食品中。XOS 的甜度约为蔗糖的 40%~50%,甜质与砂糖相似。此外,XOS 的平均热量为 14.3 J/g,其中木二糖和木三糖的热量均约为 8.4 J/g,可作为低热量的食品添加剂^[31-33]。

益生元的概念由 Gibson 和 Roberfroid 首次提出^[34],是指不易被消化的食物成分可以选择性地刺激宿主肠道中的一种或几种细菌生长,从而有利于宿主的健康^[35-36]。XOS,尤其是聚合度(D_p)2~5 的 XOS,可以选择性地促进双歧杆菌等有益菌地增殖,显著抑制肠道内有害菌地生长,从而改善肠道微生态环境,提高机体免疫力,预防疾病发生^[37-39]。因此,XOS 可以作为益生元使用。此外,XOS 具有低甜度和低能量的特点,并且人体消化酶系统很难分解 XOS,因此不易将其转化为脂肪和胆固醇,可供患有肥胖症和糖尿病等的患者食用^[40-42]。当 XOS 和蔗糖并用时,能够有效阻止蔗糖被龋齿病原菌利用而生成牙垢,同时可抑制葡萄糖在牙齿上的附着,起到预防龋齿的功效^[43-46]。此外,XOS 与钙共同食用时,能够促进钙吸收,是开发孕妇和老年食品的理想原料^[47-49]。当 XOS 添加到宠物食品中,通过其在宠物肠道中的调节作用能够减少食物在肠道中的停留时间,使得多余的营养物质不被吸收而排出体外,从而降低宠物肥胖症发生的几率。同时,XOS 能够促进宠物幼崽对钙的吸收,有利于宠物幼崽骨骼的形成^[50-51]。

2 非酶法催化生产 XOS

目前,非酶法生产 XOS 的方法主要包括酸水解^[52-53]、蒸汽爆破^[54-55]、自动水解^[56]、亚临界 CO₂ 辅助自动水解^[57-58] 和无机盐催化^[59-60] 等。

2.1 酸水解法

2.1.1 酸水解法机理 酸水解催化降解半纤维素的机理为酸在水中解离生成的氢离子(H^+)能够与水结合生成水合氢离子(H_3O^+),生成的 H_3O^+ 能使半纤维素中的糖苷键上的氧原子迅速质子化,形成共轭酸减弱糖苷键键能而使其发生断裂;被降解的半纤维素末端形成的正碳离子与水反应最终生成低聚

糖或单糖,同时释放出质子;释放的质子又与水反应生成 H_3O^+ ,继续参与新的水解反应^[61-63]。根据反应温度的高低,半纤维素的稀酸水解可分为高温水解($>160\text{ }^\circ\text{C}$)和低温水解。通常在高温条件下进行稀酸水解,半纤维素降解反应相当快,多用于单糖和糠醛的生产;因此稀酸水解法生产 XOS 多在较低温度下进行,通过部分水解原料中半纤维素中的木聚糖生产 XOS。酸水解法包括无机酸水解和有机酸水解,常用的无机酸包括盐酸(HCl)^[53]、硫酸(H_2SO_4)^[62-63]等,常用的有机酸包括甲酸^[64]、乙酸^[65-67]、葡萄糖酸^[68-69]、木糖酸^[70]等。

2.1.2 无机酸水解 Zhang 等^[53]报道了 HCl 和 H_2SO_4 对玉米芯生产 XOS 的影响。研究表明:0.002 mol/L HCl (pH 值 2.7) 在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 处理玉米芯 30 min, XOS ($D_p\ 2\sim6$) 的得率为 22.54%, 木糖得率为 11.39%, 糠醛和 5-HMF 的质量浓度分别为 0.97 和 0.28 g/L; 同等条件下用 0.001 mol/L (pH 值 2.7) 的 H_2SO_4 处理玉米芯, XOS ($D_p\ 2\sim6$) 的得率仅为 9.38%, 木糖得率为 4.10%, 并且生成了 0.09 g/L 的糠醛和 0.05 g/L 的 5-HMF; 经过 0.002 mol/L HCl 和 0.001 mol/L H_2SO_4 处理后的玉米芯, XOS 得率很低, 主要是在较低温度 ($150\text{ }^\circ\text{C}$)、较低酸浓度的条件下木聚糖并不能有效地降解为 XOS。Otieno 等^[63]研究发现当用浓度为 0.01 mol/L 的 H_2SO_4 在 $145\text{ }^\circ\text{C}$ 处理甘蔗渣 60 min 时, 木聚糖 ($D_p\ 2\sim20$) 的总得率为 32.22%, 其中 XOS ($D_p\ 2\sim6$) 得率为 22.77%, 木糖得率为 1.12%。在较低温度下, 稀酸处理木质纤维原料 (LCMs) 生产 XOS, XOS 得率先随着时间的延长而增加, 当增加到最大值后会随着时间的延长而降低, 主要是在酸性条件下 LCMs 中的木聚糖降解先生成聚合度不同的 XOS, 继续增加反应时间, XOS 会进一步水解生成单糖甚至单糖降解产物。无机酸水解制备 XOS 的工艺条件及得率如表 1 所示, 反应温度、反应时间及酸浓度对 XOS 的得率起着主导作用, 因此, 合理地控制反应温度、反应时间及酸浓度能够有效提高 XOS 得率, 降低木糖得率。但是, 酸水解速度快、水解条件很难控制、对设备腐蚀性大、产生大量酸性废水污染环境等缺点极大程度地限制了无机酸生产 XOS 的应用^[10-12]。

2.1.3 有机酸水解 相对无机酸而言, 有机酸对设备的腐蚀性小、绿色环保, 近几年引起了科研工作者的广泛关注^[64-68]。Zhou 等^[66]采用 10% 的乙酸在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 、30 min 条件下处理甘蔗渣, XOS ($D_p\ 2\sim6$) 的得率为 39.10%, 木糖的得率为 7.88%, 同时生成 0.46 g/L 的糠醛和 0.09 g/L 的 5-HMF。Lai 等^[67]研究发现杨树锯屑经 5% 乙酸在 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 处理 30 min, 总 XOS 的得率为 37.60%, 木糖的得率为 19.19%, 虽然在高温下有大量的木糖生成, 但是生成糠醛的质量浓度仅为 0.26 g/L。这表明乙酸预处理生产 XOS 能够有效地把 LCMs 中的木聚糖降解为 XOS 和木糖。相对于无机酸而言, 有机酸降解木糖生成糠醛需要更高的活化能, 使得木糖更难降解为糠醛, 所以也会很大程度降低糠醛等有害物质的生成^[67-68]。严羽欢^[64]以有机酸甲酸为催化剂处理玉米芯生产 XOS, 研究发现 0.2 mol/L 甲酸处理玉米芯 60 min 时, 反应温度从 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 升高至 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 时, XOS ($D_p\ 2\sim6$) 得率由 17.52% 增加至 34.42%, 当预处理温度为 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 获得最大 XOS 得率 (38.30%), 木糖的得率为 11.85%。Han 等^[69]利用 0.6 mol/L 的葡萄糖酸在 $154\text{ }^\circ\text{C}$ 处理玉米芯, XOS ($D_p\ 2\sim6$) 的得率高达 56.20%。Guo 等^[70]研究表明木糖酸在 $145\text{ }^\circ\text{C}$ 下处理玉米芯 75 min, XOS ($D_p\ 2\sim6$) 的得率为 54.16%, 木糖得率为 22.31%, 同时生成的糠醛质量浓度仅为 0.23 g/L。有机酸水解制备 XOS 的工艺条件及得率亦见表 1。

相对无机酸预处理而言, 有机酸预处理 LCMs 更适合应用于 XOS 的生产, 其不但能够提高 XOS 得率, 而且能够有效抑制糠醛的生成, 但大量的木糖生成会一定程度地降低 XOS 的得率, 且有机酸一般酸性较弱, 所需有机酸浓度高, 加大了生产成本。因此后续关于有机酸生产 XOS 的研究工作应该围绕如何降低木糖得率以及更大程度提高 XOS 得率进行, 同时应该开发更多常见的有机酸 (如乳酸) 用于处理生产 XOS。

2.2 蒸汽爆破法

蒸汽爆破法处理 LCMs 的原理是将气相蒸煮和蒸汽爆破过程相结合, 其本质上是一个热机械化学过程。在高温高压处理过程中, 蒸汽先把物料迅速加热到所需的预处理温度, 半纤维素侧链的乙酰基等基团水解生成有机酸, 有机酸能够作为催化剂促进半纤维素的降解。同时, 高压条件下水蒸气通过扩散作用渗透到 LCMs 的细胞壁内, 使复合胞间层的木质素发生软化和部分降解, 一定程度上削弱了纤维之

间的粘合作用。其次,在蒸汽爆破的过程中,由于压力的骤降,细胞壁里的冷凝水蒸气瞬间蒸发,对周围的细胞壁结构产生一个剪切力,导致木质纤维细胞壁破裂,有利于半纤维素的降解^[71]。该法生产 XOS 具有工艺简单、无污染、能耗低、生产周期短等优点^[54-55]。Carvalho 等^[54]利用蒸汽爆破在 150 ℃处理甘蔗渣 30 min,得到的 XOS(D_p 2~6)的得率仅为 5.20%。周晓青等^[55]将 100 g 红柳在温度 200 ℃、维持压力 2 min 的条件下进行蒸汽爆破,总 XOS 的得率为 49.80%。Bhatia 等^[71]将芒草在 200 ℃维持压力 1.5 MPa、10 min 条件下进行蒸汽爆破,总 XOS 得率约为 50%,其中 XOS(D_p 2~5)得率约为 40%,木糖得率为 10.30%,糠醛的质量浓度为 4.4 g/L,5-HMF 的质量浓度为 3.7 g/L。蒸汽爆破法在较高的处理温度时会导致大量有毒的糠醛和5-HMF 的生成,生成的 XOS 颜色较深,增加了后期纯化和精制的成本。

表 1 酸水解制备 XOS 的工艺条件及得率

Table 1 The conditions and XOS yield by acid hydrolysis treatment								
原料 raw material	酸 acid	温度/℃ temp	时间/min time	XOS/ %	木糖/% xylose	糠醛/(g·L ⁻¹) furfural	5-HMF/ (g·L ⁻¹)	文献 reference
玉米芯 corncob	0.002 mol/L HCl	150	30	22.54	11.39	0.97	0.28	[53]
玉米芯 corncob	0.001 mol/L H ₂ SO ₄	150	30	9.38	4.10	0.09	0.05	[53]
甘蔗渣 sugarcane bagasse	0.01 mol/L H ₂ SO ₄	145	60	22.77	1.12	0.02	0.01	[63]
玉米芯 corncob	0.2 mol/L 甲酸 formic acid	140	60	17.52	0.70			[64]
玉米芯 corncob	0.2 mol/L 甲酸 formic acid	150	60	34.42	6.00			[64]
玉米芯 corncob	0.2 mol/L 甲酸 formic acid	160	60	38.30	11.85			[64]
甘蔗渣 sugarcane bagasse	10% 乙酸 acetic acid	150	30	39.10	7.88	0.46	0.09	[66]
杨树锯屑 poplar sawdust	5% 乙酸 acetic acid	170	30	37.60	19.19	0.26		[67]
玉米芯 corncob	0.6 mol/L 葡萄糖酸 gluconic acid	154	47	56.20	17.44			[69]
玉米芯 corncob	5% 木糖酸 xylpnic acid	145	75	54.16	22.31	0.23	0.24	[70]

2.3 自动水解

自动水解是指在高温高压条件下,水自水解生成的 H₃O⁺ 及半纤维素上脱落的乙酰基生成的乙酸促进半纤维素主链的糖苷键断裂,从而导致半纤维素的聚合度降低生成 XOS^[50,56]。因此,自动水解一定程度上可以归结为酸处理的一种,但该过程无需使用除水以外的任何化学试剂,没有额外加入酸,对设备无腐蚀性,生产周期短,在反应较温和的条件下生成少量的单糖及其降解产物,是一种环境友好型的 XOS 生产方法^[72-73]。此外,高选择性是自动水解的另一个优点,在自动水解过程中,半纤维素被降解为可溶性的 XOS 和单糖,而纤维素保留在固体残渣中可进一步利用,如用于酶解发酵生产乙醇^[10,50]。近年来开展了许多关于自水解法制备 XOS 的反应动力学研究,对 XOS、木糖及其降解产物建立了一系列动力学模型,研究发现较高的水解温度导致自水解产物选择性地偏向于 XOS^[72-73]。Xiao 等^[74]利用自动水解法处理竹子生产 XOS 的研究中发现,当竹子在 180 ℃处理30 min,总 XOS 的得率为 47.49%,其中 XOS(D_p 2~5)的得率为 19.16%,木糖得率为 4.79%,糠醛的质量浓度为 0.36 g/L,5-HMF 的质量浓度为 0.15 g/L。Surek 等^[26]在 150~200 ℃,采用水热法处理榛子壳 5~45 min,当处理条件为 190 ℃、5 min 时,总 XOS 获得最大得率为 62%,其中 XOS(D_p 2~5)的得率仅有 10%左右。本课题组研究了在 160~200 ℃水热法处理对甘蔗渣生产 XOS,在180 ℃、10 min 时,总 XOS 的得率为 30.86%,其中 XOS

(D_p 2~5)的得率仅为 9.13%,几乎没有木糖生成(得率为 0.08%);当温度为 200 ℃处理 10 min 时,XOS(D_p 2~5)得率为 50.35%,木糖的得率为 14.59%^[10]。自动水解制备 XOS 的工艺条件及得率如表 2 所示。

表 2 自动水解制备 XOS 的工艺条件及得率
Table 2 The conditions and XOS yield by autohydrolysis treatment

原料 raw material	温度/℃ temp.	时间/min time	总 XOS/% total XOS	XOS(D_p 2~5)/ %	木糖/% xylose	糠醛/(g·L ⁻¹) furfural	文献 reference
竹子 bamboo	180	30	47.49	19.16	4.79	0.36	[74]
榛子壳 hazelnut shell	190	5	62	10	4.10		[26]
甘蔗渣 sugarcane bagasse	180	10	30.86	9.13	0.08		[10]
甘蔗渣 sugarcane bagasse	200	10	51.28	50.35	14.59		[10]

在自动水解过程中,XOS 表现为典型的反应中间产物,在中等水解反应条件下达到最大产量。XOS 或半纤维素的相对分子质量的分布既依赖于所用的底物,也依赖于反应条件(处理温度和时间)。加重处理条件虽然能够降低 XOS 的聚合度,但是也会导致 XOS 分解生成大量的木糖和糠醛。为解决以上问题,本课题组通过引入富含乙酰基的白桦锯屑来促进自动水解的进行,研究发现甘蔗渣在 160 ℃处理 100 min 时,总 XOS 的得率为 43.08%,其中 XOS(D_p 2~5)的得率为 31.43%;当 35% 的白桦代替部分甘蔗渣进行自动水解时,在同样条件下处理,总 XOS 的得率为 49.65%,其中 XOS(D_p 2~5)的得率为 36.94%^[10]。在温和处理温度下,富含乙酰基的白桦的引入能够生成乙酸进一步促进半纤维素的降解,从而能够提高 XOS 的产量,乙酰基辅助自动水解甘蔗渣制备 XOS 的过程如图 1 所示。乙酰基辅助自动水解在温和条件下能够提高总 XOS 得率,同时,还能增加低聚合度 XOS(D_p 2~5)的产量。换句话说,相对于单一自动水解,在获得相同 XOS 得率时,乙酰基辅助自动水解所需处理温度更低,说明乙酰基的引入能够在一定程度上降低反应温度,从而能够降低能耗、节约生产成本。但是,自动水解和乙酰基辅助自动水解方法生产 XOS 仍需要在较高温度(160~220 ℃)下进行,得到的 XOS 颜色偏黄,需进一步脱色、纯化处理。

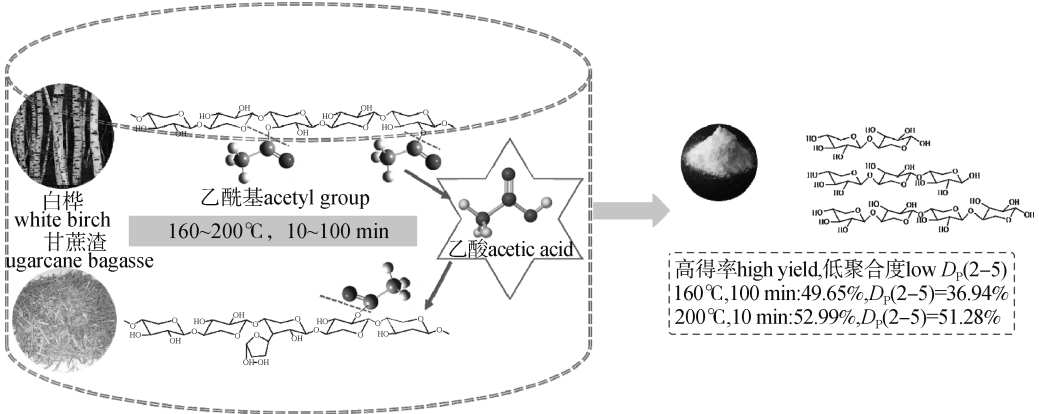


图 1 乙酰基辅助自动水解甘蔗渣制备 XOS^[10]

Fig. 1 Acetyl-assisted autohydrolysis of sugarcane bagasse for the production of XOS^[10]

2.4 亚临界 CO₂辅助自动水解

CO₂的临界温度为 31.1 ℃,临界压力为 7.36 MPa,亚临界 CO₂辅助自动水解又称高压 CO₂-H₂O 处理。亚临界 CO₂ 是相对于超临界 CO₂而定义的,亚临界 CO₂(压力 <7.36 MPa),所需压力较小,能一定程度降低对设备的要求。CO₂作为一种绿色、廉价的催化剂,在高压水体系中可以生成 H₂CO₃,从而能够

替代传统的无机酸。亚临界 CO₂辅助自动水解因具有无需使用有毒试剂、绿色环保、成本低廉、副产物少等优点引起了广大科研工作者的关注。在亚临界 CO₂辅助自动水解过程中,高压 CO₂能够原位形成 H₂CO₃,生成酸性环境,并且经两步解离迅速降低体系 pH 值,从而能够选择性地促进半纤维素的降解;同时,高压 CO₂很容易渗透到顽固 LCMs 的多孔结构中,提高了 LCMs 的浸润和溶胀能力,有利于木质纤维结构解聚,从而提高半纤维素水解速率^[75-76]。但是,亚临界 CO₂辅助自动水解 LCMs 需要反应设备能够耐高压高温,对设备要求较高,一定程度地增加了生产成本。Liu 等^[57]在亚临界 CO₂辅助自动水解处理玉米秸秆研究中发现,170 ℃,40 min,CO₂压力 5 MPa,XOS(*D*_p 2~4)的得率为 44.4%,木糖得率为 4.8%,糠醛质量浓度为 0.34 g/L,5-HMF 质量浓度为 0.03 g/L。Zhang 等^[75]研究发现,在 160 ℃,CO₂压力为 5 MPa 条件下处理甘蔗渣60 min,总 XOS 得率为 51.01%,木糖得率为 8.41%,生成的糠醛质量浓度为 1.21 g/L。Ozbek 等^[51]在 182 ℃,CO₂压力为 5 MPa 时处理开心果壳,总 XOS 得率为 65.0%,单糖得率为 2.4%,生成的糠醛质量浓度为 0.3 g/L。Silva 等^[76]研究发现,在 210 ℃、CO₂压力为6 MPa 条件下处理小麦秸秆,总 XOS 得率为 70.6%,单糖为 16.1%,糠醛质量浓度为 3.2 g/L。相比自动水解生产 XOS,亚临界 CO₂辅助自动水解能够一定程度地降低反应所需的温度。亚临界 CO₂辅助自动水解制备 XOS 的工艺条件及得率见表 3。

表 3 亚临界 CO₂辅助自动水解制备 XOS 的工艺条件及得率

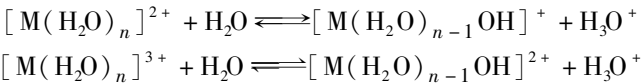
Table 3 The conditions and XOS yield by subcritical CO₂-assisted autohydrolysis treatment

原料 raw material	温度/℃ temp.	时间/min time	CO ₂ 压力/MPa CO ₂ pressure	XOS/% XOS	木糖/% xylose	糠醛/(g·L ⁻¹) furfural	文献 reference
开心果壳 pistachio	182		5	65.0	2.4	0.3	[51]
玉米秸秆 corn straw	170	40	5	44.40	4.8	0.34	[57]
甘蔗渣 sugarcane bagasse	160	60	5	51.01	8.41	1.21	[75]
小麦秸秆 wheat straw	210	1.74	6	70.6	16.1	3.2	[76]

亚临界 CO₂辅助自动水解主要受处理温度、反应时间和 CO₂压力的影响。亚临界 CO₂辅助自动水解 LCMs 制备 XOS 在适当的处理条件下能够有效地促进半纤维素降解生成 XOS;反之,在较剧烈的处理条件下,会导致生成的 XOS 进一步降解生成单糖甚至糠醛。同自动水解和乙酰基辅助自动水解方法生产 XOS 一样,亚临界 CO₂辅助自动水解也需要在较高温度下实现(160~220 ℃),同样存在得到的 XOS 颜色偏黄,需进行脱色、纯化处理等问题。

2.5 无机盐催化

相比无机酸或碱预处理,无机盐预处理 LCMs 可以有效提高纤维素和半纤维素的降解效率。已经证实大多数无机盐(MgCl₂、CaCl₂、FeCl₂、FeSO₄、Fe₂(SO₄)₃和 FeCl₃等)能够促进半纤维素的降解,从而提高酶水解纤维素转化葡萄糖的效率^[59-60]。无机盐催化降解半纤维素的机理是无机盐溶于水,由于金属离子的吸电子作用,可以与水分子生成配合物,配合物可以起到 Lewis 酸的作用并促进糖苷键的断裂,同时金属阳离子配合物能够水解生成水合氢离子,促进半纤维素的降解^[12]。无机盐水解机理反应方程如下:



最初关于无机盐处理 LCMs 的研究主要集中在木糖和糠醛生产方面,无机盐催化生产 XOS 是近几年新兴的一种 XOS 制备方法。无机盐催化相对于传统的酸碱处理方法具有较高的催化活性、低成本、低毒性,以及对设备腐蚀性小、可回收等优点^[77]。You 等^[12]报道了 0.1 mol/L ZnCl₂在 170 ℃处理油茶壳 30 min,XOS(*D*_p 2~5)得率高达 61.38%,木糖得率为 10.13%,糠醛质量浓度为 2.11 g/L。Zhang 等^[59]利用 MgCl₂和 FeCl₂催化甘蔗渣生产 XOS,甘蔗渣在 0.1 mol/L MgCl₂、180 ℃处理 10 min 的条件下,XOS(*D*_p 2~5)的得率为 53.79%,木糖的得率为 12.28%,远高于同等条件下自动水解生产 XOS

(D_p 2~5)的得率(9.13%);当用0.1 mol/L FeCl_2 在140℃处理甘蔗渣10 min时,XOS(D_p 2~5)的得率为41.89%,表明在该条件下自动水解法是几乎不能有效降解半纤维素,而 MgCl_2 和 FeCl_2 的加入大大提高了降解效率。在此基础上,又通过离子耦合工艺(0.05 mol/L FeCl_2 + 0.05 mol/L MgCl_2)在140℃处理甘蔗渣30 min,XOS(D_p 2~5)的得率达到54.68%^[59], FeCl_2 和 MgCl_2 共催化甘蔗渣制备XOS的过程如图2所示。

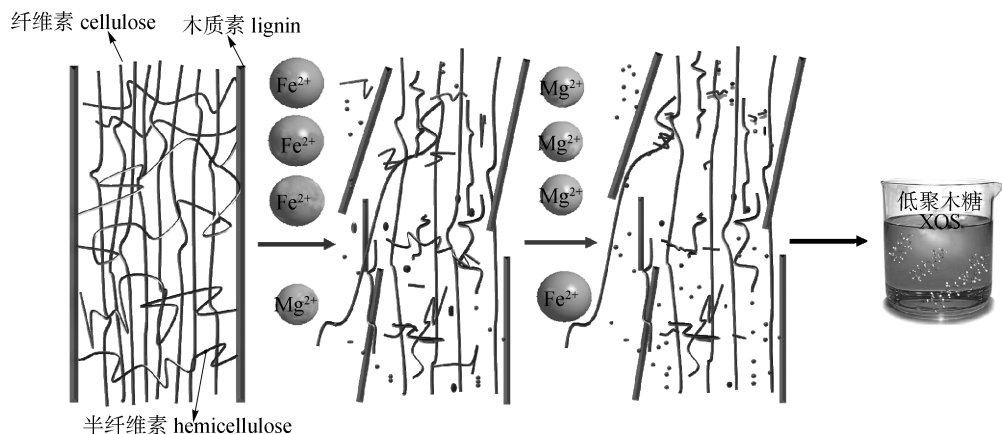


图2 氯化镁和氯化亚铁共催化甘蔗渣制备XOS^[59]

Fig.2 Co-catalysis of MgCl_2 and FeCl_2 for XOS production from sugarcane bagasse^[59]

海水中含有大量的无机盐离子如 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和少量的 Fe^{3+} ,在175℃下,Zhang等^[56]利用海水处理甘蔗渣30 min得到的XOS(D_p 2~5)的得率高达67.12%,单糖得率为18.75%。海水资源丰富且廉价,利用海水资源处理LCMs能够节省大量的淡水资源,同时由于海水中存在大量的金属阳离子,能一定程度地促进半纤维素的降解。由于金属离子的高催化性,无机盐预处理生产XOS比自动水解、蒸汽爆破、亚临界 CO_2 辅助自动水解生产XOS所需的处理温度更低(140~180℃),能降低反应能耗,同时减少对设备的要求,一定程度地能减少生产成本,且选用对人体有益的离子催化生产XOS,后期纯化过程无需脱除。但是,根据所选无机盐种类和处理温度的不同,可能会造成XOS颜色较深、副产物较多,需后期进行纯化。

3 结语与展望

我国是农业大国,每年都会产生大量的农林业废弃物。合理利用农林业废弃物生产高附加值XOS,不但能有效降低环境污染,还能够促进农林生物质资源高值化利用。非酶法催化LCMs生产XOS可以克服传统酶法生产XOS存在的效率低、生产周期长等缺点。酸水解法中,有机酸水解法能够有效地抑制糠醛等副产物的生成;蒸汽爆破法工艺简单,具有无污染、低能耗、生产周期短且可与后续纤维素生物转化过程耦合等优点;自动水解法无需添加化学试剂,对设备无腐蚀,生产周期短,在较温和的条件下生成少量的单糖及其降解产物,是一种绿色环保的XOS生产方法,乙酰基辅助自动水解法能够降低反应温度、提高产量、减少生产成本;亚临界 CO_2 辅助自动水解无需使用有毒试剂,绿色环保;无机盐催化具有高效、低成本、可回收、对设备要求低、反应能耗低等优点。

目前大多数XOS生产方法仍然存在一些缺点,且XOS相关产品没有被广泛应用,因此以后关于XOS的相关研究应该围绕以下几个方面展开:1)我国对于XOS的研究和应用及规模化生产还处于起步阶段,今后的发展方向应以工业化为主,优化生产工艺和纯化工艺,开发更多XOS产品用于食品、药品、饲料和保健品等领域。2)虽然自动水解、亚临界 CO_2 辅助自动水解和无机盐催化等方法生产XOS的得率较高、方法绿色、生产成本低,但是由于高温处理会促进单糖焦糖化和Maillard等副反应而生成深色物质及木糖等还原糖降解反应产生的深色色素等会导致XOS的颜色较深,后期需经纯化、脱色处理;而现有的XOS分离纯化技术得到的产品具有纯度不高和生产成本过高等问题,因此需利用新技术

和新设备开展针对该类方法生产 XOS 的高效率、低成本的脱色、分离和纯化技术的相关研究工作。3) 围绕低成本、高得率、副产物少、绿色环保等要求,开发新型、高效 XOS 生产工艺。4) LCMs 预处理能源化学品转化与 XOS 联产研究,提高生物质资源利用率,提升生物质精炼综合效益。

参考文献:

- [1] BIRD A R, BROWN I L, TOPPING D L. Low and high amylose maize starches acetylated by a commercial or a laboratory process both deliver acetate to the large bowel of rats[J]. *Food Hydrocolloids*, 2006, 20(8): 1135–1140.
- [2] MUSSATTO S I. Non-digestible oligosaccharides: A review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 68(3): 587–597.
- [3] HONG C Y, CORBETT D, VENDITTI R, et al. Xylooligosaccharides as prebiotics from biomass autohydrolyzate[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2019, 111: 703–710.
- [4] DAWOOD M A, KOSHIO S. Recent advances in the role of probiotics and prebiotics in carp aquaculture: A review[J]. *Aquaculture*, 2016, 454: 243–251.
- [5] AMORIM C, SILVERIO S C, PRATHER K L J, et al. From lignocellulosic residues to market: Production and commercial potential of xylooligosaccharides[J/OL]. *Biotechnology Advances*, 2019, 37(7): 1–36 [2020-01-20]. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.05.003>.
- [6] 连之娜, 王艳娥, 罗京, 等. 木聚糖高温自水解和醇沉分离制备低聚木糖[J]. *林产化学与工业*, 2020, 40(2): 33–41.
LIAN Z N, WANG Y E, LUO J, et al. Preparation of xylooligosaccharides by ethanol precipitation separation from autohydrolysis of enzymatic hydrolysis residue of xylan[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2020, 40(2): 33–41.
- [7] 杨淑娟, 游艳芝, 张宏伟, 等. 碱-乙醇预处理提高甘蔗渣酶法制备低聚木糖效率研究[J]. *北京林业大学学报*, 2018, 40(2): 114–120.
YANG S J, YOU Y Z, ZHANG W W, et al. NaOH-ethanol pretreatment increasing preparation efficiency of xylo-oligosaccharide from sugarcane bagasse with enzymatic hydrolysis[J]. *Journal of Beijing Forestry University*, 2018, 40(2): 114–120.
- [8] ZHANG W W, YOU Y Z, LEI F H, et al. Acetyl-assisted autohydrolysis of sugarcane bagasse for the production of xylo-oligosaccharides without additional chemicals[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 265: 387–393.
- [9] CARVALHO A F Z, NETO P O, SILVA D F, et al. Xylo-oligosaccharides from lignocellulosic materials: Chemical structure, health benefits and production by chemical and enzymatic hydrolysis[J]. *Food Research International*, 2013, 51: 75–85.
- [10] YOU Y Z, ZHANG X K, LI P F, et al. Co-production of xylooligosaccharides and activated carbons from *Camellia oleifera* shell treated by the catalysis and activation of zinc chloride[J/OL]. *Bioresource Technology*, 2020, 306: 1–10 [2020-01-26]. <https://doi.org/10.1016/j.biotech.2020.123131>.
- [11] REMON J, LI T Z, CHUCK C J, et al. Toward renewable-based, food-applicable prebiotics from biomass: A one-step, additive-free, microwave-assisted hydrothermal process for the production of high purity xylooligosaccharides from beech wood hemicellulose[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7: 16160–16172.
- [12] LIU L, REN J W, ZHANG Y T, et al. Simultaneously separation of xylo-oligosaccharide and liginosulfonate from wheat straw magnesium bisulfite pretreatment spent liquor using ion exchange resin[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 249: 189–195.
- [13] XU H, PENG J, KONG Y, et al. Key process parameters for deep eutectic solvents pretreatment of lignocellulosic biomass materials: A review[J/OL]. *Bioresource Technology*, 2020, 310: 1–14 [2020-01-30]. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123416>.
- [14] KHAN T A, SAUD A S, JAMARI S S, et al. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review[J/OL]. *Biomass and Bioenergy*, 2019, 130: 1–16 [2020-01-30]. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105384>.
- [15] 蒋建新, 郑天然, 冯月, 等. 表面活性剂促进纤维原料酶解转化过程研究进展[J]. *林业工程学报*, 2019, 4(4): 12–21.
JIANG J X, ZHENG T R, FENG Y, et al. Progress in enzymatic hydrolysis and transformation of lignocellulosic materials promoted by surfactants[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2019, 4(4): 12–21.
- [16] HUANG C, LAI C, WU X, et al. An integrated process to produce bio-ethanol and xylooligosaccharides rich in xylobiose and xylotriose from high ash content waste wheat straw[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 241: 228–235.
- [17] WU X X, HUANG C, TANG W, et al. Use of metal chlorides during waste wheat straw autohydrolysis to overcome the self-buffering effect[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 268: 259–265.
- [18] XU Z S, ZHANG S S, MU Y L, et al. *Paenibacillus panacisoli* enhances growth of *Lactobacillus spp.* by producing xylooligosaccharides in corn stover ensilages[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 184: 435–444.
- [19] MONZI P, AILING H, DUARTE L C, et al. Assessment of the bifidogenic effect of substituted xylo-oligosaccharides obtained from corn straw[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 136: 466–473.
- [20] KUNDU P, KUMAR S, AHUWALIA V, et al. Extraction of arabinoxylan from corn cob through modified alkaline protocol to improve xylooligosaccharides synthesis[J]. *Bioresource Technology Reports*, 2018, 3: 51–58.

- [21] CHANG S, CHU J, GUO Y, et al. An efficient production of high-pure xylooligosaccharides from corn cob with affinity adsorption-enzymatic reaction integrated approach[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 241: 1043–1049.
- [22] KAUR R, UPPAL S K, SHARMA P. Production of xylooligosaccharides from sugarcane bagasse and evaluation of their prebiotic potency *in vitro*[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2019, 10(9): 2627–2635.
- [23] BIAN J, PENG P, PENG F, et al. Microwave-assisted acid hydrolysis to produce xylooligosaccharides from sugarcane bagasse hemicelluloses [J]. *Food Chemistry*, 2014, 156: 7–13.
- [24] AACHARY A A, PRAPULLA S G. Corn cob-induced endo-1,4- β -D-xylanase of *Aspergillus oryzae* MTCC 5154: Production and characterization of xylobiose from glucuronoxylan[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2008, 56(11): 3981–3988.
- [25] RUI M, BAI Y, HUANG H, et al. Utility of thermostable xylanases of *Mycothermus thermophilus* in generating prebiotic xylooligosaccharides [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2017, 65(6): 1139–1145.
- [26] SUREK E, BUYUKKILECI A O. Production of xylooligosaccharides by autohydrolysis of hazelnut (*Corylus avellana* L.) shell [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 174: 565–571.
- [27] OZBEK N H, FOCKINK D H, YANIK D K, et al. The green biorefinery concept for the valorisation of pistachio shell by high-pressure CO₂/H₂O system[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 196: 842–851.
- [28] COELHO E, ROCHA M A M, MOREIRA A S P, et al. Revisiting the structural features of arabinoxylans from brewers' spent grain[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 139: 167–176.
- [29] ARAGON C C, SANTOS A F, RULZ-MATUTE A I, et al. Continuous production of xylooligosaccharides in a packed bed reactor with immobilized-stabilized biocatalysts of xylanase from *Aspergillus versicolor*[J]. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2013, 98: 8–14.
- [30] MANO M C R, NERI-NUMA I A, SILVA J B, et al. Oligosaccharide biotechnology: An approach of prebiotic revolution on the industry[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2018, 102: 17–37.
- [31] 崔媛媛, 郑文静, 许琳琳, 等. 低聚木糖的研究进展[J]. *中国调味品*, 2019, 42(9): 168–172.
- CUI Y Y, ZHENG W J, XU L L, et al. Research progress of xylo-oligosaccharide[J]. *China Condiment*, 2019, 42(9): 168–172.
- [32] XUE J L, ZHAO S, LIANG R M. A biotechnological process efficiently co-produces two high value-added products, glucose and xylooligosaccharides, from sugarcane bagasse[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 204: 130–138.
- [33] CHOQUE D G T, TAMASHIRO W M S C, JUNIOR M R M, et al. The putative effects of prebiotics as immunomodulatory agents[J]. *Food Research International*, 2011, 40: 3167–3173.
- [34] GIBSON G R, PROBERT H M, LOO J V, et al. Dietary modulation of the human colonic microbiota: Updating the concept of prebiotics[J]. *The Journal of Nutrition*, 1995, 125(6): 1401–1412.
- [35] GIBSON G R, HUTKINS R, SANDERS M E, et al. The International Scientific Association for Probiotics and Prebiotics (ISAPP) consensus statement on the definition and scope of prebiotics[J]. *Nature Reviews Gastroenterology & Hepatology*, 2017, 14: 491–502.
- [36] SOPHONPUTTANAPHOCA S, PRIDAM C, CHINNAK J, et al. Production of non-digestible oligosaccharides as value-added by-products from rice straw[J]. *Pacific Agriculture and Natural Resources*, 2018, 52: 169–175.
- [37] NABARLATZ D, MONTANE D, KARDOSOVA A, et al. Almond shell xylo-oligosaccharides exhibiting immunostimulatory activity [J]. *Carbohydrate Research*, 2007, 342(8): 1122–1128.
- [38] BOONCHUAY P, TECHAPUM C, LEKSAWASDI N, et al. An integrated process for xylooligosaccharide and bioethanol production from corn cob[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 256: 399–407.
- [39] 卜晓莉, 余世袁, 徐勇, 等. 双歧杆菌在低聚木糖基质中的增殖和代谢过程[J]. *林产化学与工业*, 2007, 27(3): 11–14.
- BO X L, YU S Y, XU Y, et al. Proliferation and metabolizing process of bifidobacterium in xylo-oligosaccharides culture medium [J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2007, 27(3): 11–14.
- [40] PALFRAMAN R J, GIBSON G R, RASTALL R A. Carbohydrate preferences of *Bifidobacterium* species isolated from the human gut [J]. *Current Issues in Intestinal Microbiology*, 2013, 4: 71–75.
- [41] HSY C K, LIAO J W, CHUANG Y C, et al. Xylooligosaccharides and fructooligosaccharides affect the intestinal microbiota and precancerous colonic lesion development in rats[J]. *Journal of Nutrition*, 2004, 134(6): 1523–1528.
- [42] SORAYA S, GHOLAMREZA B, MARIA D, et al. Plant-derived supplementary carbohydrates, polysaccharides and oligosaccharides in management of diabetes mellitus: A comprehensive review[J]. *Food Reviews International*, 2019, 35: 563–586.
- [43] 吕银德, 赵俊芳. 功能性低聚木糖的研究进展[J]. *农产品加工·学刊*, 2011(6): 96–98.
- LYU Y D, ZHAO J F. Research progress of xylo-oligosaccharides[J]. *Academic Periodical of Farm Products Processing*, 2011(6): 96–98.
- [44] YANG J, SUMMANEN P H, HENNING S M, et al. Xylooligosaccharide supplementation alters gut bacteria in both healthy and prediabetic adults: A pilot study[J]. *Frontiers in Physiology*, 2015, 1(6): 216–236.
- [45] 尤新. 功能性低聚糖发展动向及前景[J]. *中国食品添加剂*, 2008(3): 45–49.
- YOU X. Function and prospect on oligosaccharide[J]. *China Food Additives*, 2008(3): 45–49.

- [46] 凌沛学, 朱希强, 苏移山, 等. 低聚木糖功能与应用研究进展[J]. 食品与药品, 2007, 9(9): 35-39.
LING P X, ZHU X Q, SU Y S, et al. Progress in the functions and applications of xylo-oligosaccharides[J]. Food and Drug, 2007, 9(9): 35-39.
- [47] AACHARY A A, PRAPULLA S G. Xylooligosaccharides (XOS) as an emerging prebiotic: Microbial synthesis, utilization, structural characterization, bioactive properties, and applications[J]. Comprehensive Reviews in Food Science & Food Safety, 2011, 10(1): 2-16.
- [48] VAZQUEZ M J, ALONSO J L, DOMMGUEZ H, et al. Xylo-oligosaccharides: Manufacture and applications[J]. Trends in Food Science & Technology, 2000(11): 387-393.
- [49] 邱伟芬. 功能性低聚糖的开发应用前景[J]. 食品科技, 2001(3): 27-31.
QIU W F. Development and application prospect of functional oligosaccharides[J]. Food Science and Technology, 2001(3): 27-31.
- [50] CHEN G. Composition, useful in a drug, food, pet food and healthcare product for reducing cholesterol level, comprises xylo-oligosaccharide and L-arabinose; CN102613455-A[P]. 2012-08-01.
- [51] TOKUNO T. Pet food for treating atopic dermatitis, contains acidic xylo-oligosaccharide containing uronic-acid residue, starch and fats and oils; JP2007300849-A[P]. 2007-11-22.
- [52] ZHANG Y D, YU G, LI B, et al. Hemicellulose isolation, characterization, and the production of xylo-oligosaccharides from the wastewater of a viscose fiber mill[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 141: 238-243.
- [53] ZHANG H Y, XU Y, YU S Y. Co-production of functional xylooligosaccharides and fermentable sugars from corncob with effective acetic acid prehydrolysis[J]. Bioresource Technology, 2017, 234: 343-349.
- [54] CARVALHO A F A, MARCONDESS W F, NETO P O, et al. The potential of tailoring the conditions of steam explosion to produce xylooligosaccharides from sugarcane bagasse[J]. Bioresource Technology, 2018, 250: 221-229.
- [55] 周晓青, 黄曹兴, 李鑫, 等. 红柳制备低聚木糖和纤维低聚糖的研究[J]. 南京林业大学学报, 2015, 39(2): 111-115.
ZHOU X Q, HUANG C X, LI X, et al. Research on xylo-oligosaccharides and cello-oligosaccharides preparation from *Tamarix ramosissima* [J]. Journal of Nanjing Forestry University, 2015, 39(2): 111-115.
- [56] ZHANG X K, ZHANG W W, LEI F H, et al. Coproduction of xylooligosaccharides and fermentable sugars from sugarcane bagasse by seawater hydrothermal pretreatment[J/OL]. Bioresource Technology, 2020, 309: 1-29 [2020-01-30]. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123385>.
- [57] LIU X, WEI W Q, WU S B. Subcritical CO₂-assisted autohydrolysis for the coproduction of oligosaccharides and fermentable sugar from corn straw[J]. Cellulose, 2019, 26: 7889-7903.
- [58] AHMAD N, ZAKARIA M R, YUSOFF M Z M, et al. Subcritical water-carbon dioxide pretreatment of oil palm mesocarp fiber for xylooligosaccharide and glucose production[J/OL]. Molecules, 2018, 23: 1-14 [2020-01-30]. <https://doi.org/10.3390/molecules23061310>.
- [59] ZHANG W W, LEI F H, LI P F, et al. Co-catalysis of magnesium chloride and ferrous chloride for xylooligosaccharides and glucose production from sugarcane bagasse[J/OL]. Bioresource Technology, 2019, 291: 1-32 [2020-01-30]. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121839>.
- [60] REN J W, LIU L, ZHOU J, et al. Co-production of ethanol, xylo-oligosaccharides and magnesium lignosulfonate from wheat straw by a controlled magnesium bisulfite pretreatment(MBSP)[J]. Industrial Crops & Products, 2018, 113: 128-134.
- [61] 金强, 张红漫, 严立石, 等. 生物质半纤维素稀酸水解反应[J]. 化学进展, 2010, 22(4): 654-662.
JIN Q, ZHANG H M, YAN L S, et al. Dilute acid hydrolysis reaction of biomass hemicellulose[J]. Progress in Chemistry, 2010, 22(4): 654-662.
- [62] CHEMIN M, WIROTIUS A L, HAM-PICHAVENTF, et al. Well-defined oligosaccharides by mild acidic hydrolysis of hemicelluloses[J]. European Polymer Journal, 2015, 66: 190-197.
- [63] OTIENO D O, AHRING B K. A thermochemical pretreatment process to produce xylooligosaccharides(XOS), arabinoooligosaccharides(AOS) and mannoooligosaccharides(MOS) from lignocellulosic biomasses[J]. Bioresource Technology, 2012, 112: 285-292.
- [64] 严羽欢. 玉米芯预处理制备半纤维素衍生糖[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
YAN Y H. Preparation of hemicellulose derived sugar from corncob pretreatment[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018.
- [65] ZHANG H Y, ZHOU X L, XU Y, et al. Production of xylooligosaccharides from waste xylan, obtained from viscose fiber processing, by selective hydrolysis using concentrated acetic acid[J]. Journal of Wood Chemistry and Technology, 2017, 37: 1-9.
- [66] ZHOU X, XU Y. Integrative process for sugarcane bagasse biorefinery to co-produce xylooligosaccharides and gluconic acid[J]. Bioresource Technology, 2019, 282: 81-87.
- [67] LAI C H, JIA Y, WANG J L, et al. Co-production of xylooligosaccharides and fermentable sugars from poplar through acetic acid pretreatment followed by poly(ethylene glycol) ether assisted alkali treatment[J/OL]. Bioresource Technology, 2019, 288: 1-8 [2020-02-02]. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121569>.

- [68] ZHOU X, ZHAO J L, ZHANG X T, et al. An eco-friendly biorefinery strategy for xylooligosaccharides production from sugarcane bagasse using cellulosic derived gluconic acid as efficient catalyst[J/OL]. *Bioresource Technology*, 2019, 289: 1–8 [2020-02-02]. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121755>.
- [69] HAN J, CAO R, ZHOU X, et al. An integrated biorefinery process for adding values to corncob in coproduction of xylooligosaccharides and glucose starting from pretreatment with gluconic acid[J/OL]. *Bioresource Technology*, 2020, 307: 1–7 [2020-02-10]. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123200>.
- [70] GUO J M, CAO R, HUANG K X, et al. Comparison of selective acidolysis of xylan and enzymatic hydrolysability of cellulose in various lignocellulosic materials by a novel xylonic acid catalysis method[J/OL]. *Bioresource Technology*, 2020, 304: 1–36 [2020-02-10]. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122943>.
- [71] BHATIA R, WINTERS A, BRYANT D N, et al. Pilot-scale production of xylo-oligosaccharides and fermentable sugars from *Miscanthus* using steam explosion pretreatment[J/OL]. *Bioresource Technology*, 2019, 296: 1–41 [2020-02-02]. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122285>.
- [72] VILA C, GARROTE G, DOMINGUEZ H, et al. Hydrolytic processing of rice husks in aqueous media: A kinetic assessment[J]. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 2002, 67(4): 509–530.
- [73] YOON J, LEE H W, SIM S, et al. Hydrolysis kinetics of tulip tree xylan in hot compressed water[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 214: 679–685.
- [74] XIAO X, BIAN J, PENG X P, et al. Autohydrolysis of bamboo (*Dendrocalamus giganteus* Munro) culm for the production of xylo-oligosaccharides[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 138: 63–70.
- [75] ZHANG H D, WU S B. Subcritical CO₂ pretreatment of sugarcane bagasse and its enzymatic hydrolysis for sugar production[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 149: 546–550.
- [76] SILVA S P, MORAIS A R C, BOGEL-LUKASIK R. The CO₂-assisted autohydrolysis of wheat straw[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16: 238–246.
- [77] TAN L P, WANG M M, LI X Z, et al. Fractionation of oil palm empty fruit bunch by bisulfite pretreatment for the production of bioethanol and high value products[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 200: 572–578.

本刊信息

中国科学引文数据库(CSCD)来源期刊 收录证书

林产化学与工业

依据文献计量学的理论和方法,通过定量与定性相结合的综合评审,
贵刊被收录为中国科学引文数据库(CSCD)来源期刊,特颁发此证书。

证书编号: CSCD2019-0606

有效期: 2019年-2020年

发证日期: 2019年5月

查询网址: www.sciencechina.cn

