

过氧化氢预处理强化木质纤维原料酶水解研究进展

张军华, 文沛瑶[△], 林子贺, 应文俊

(南京林业大学化学工程学院, 南京 210037)

摘要:在木质纤维素的生物降解和转化过程中,木质纤维素的复杂结构和木质素组分限制了碳水化合物的高效酶水解。过氧化氢预处理可以通过破坏木质纤维素的物理化学结构并氧化降解部分木质素,从而改善原料的酶水解效率。过氧化氢预处理主要有过氧化氢-酸、过氧化氢-碱、活化过氧化氢这3类预处理方法。笔者主要归纳了不同预处理过程中的木质素降解机理,总结了过氧化氢预处理强化木质纤维原料酶水解的效果,探讨了预处理对木质纤维原料降解产物的影响,评价了各类过氧化氢预处理的可行性和优缺点。最后,根据过氧化氢预处理的特点分析了过氧化氢预处理的研究策略,展望了过氧化氢预处理的发展趋势。从安全性和经济可行性的角度来看,低试剂用量、低温和低压的预处理条件是未来过氧化氢预处理的主要研究方向。

关键词:过氧化氢预处理;木质素氧化;降解产物;经济分析;研究策略

中图分类号:TQ35

文献标志码:A

文章编号:2096-1359(2024)02-0001-13

A review of enhancement of lignocellulose enzymatic hydrolysis via hydrogen peroxide pretreatments

ZHANG Junhua, WEN Peiyao[△], LIN Zihe, YING Wenjun

(College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: In the process of biomass conversion, the intricate structure and the presence of lignin in lignocelluloses hinder the saccharification of carbohydrate components through enzymatic hydrolysis. Pretreatment can remove lignin and destroy the physical and chemical structures of lignocelluloses, thus achieving efficient conversion of biomass to monosaccharide. Hydrogen peroxide is widely used in the pretreatment of lignocelluloses because of its strong oxidative degradation ability to lignin. Hydrogen peroxide pretreatment methods mainly consist of hydrogen peroxide-acid, hydrogen peroxide-alkali, and hydrogen peroxide-activator pretreatments. This review summarized the mechanism of lignin degradation in these hydrogen peroxide pretreatments. In acidic media, hydrogen peroxide acts as an electrophilic reagent by forming hydronium ion. The aromatic hydroxylation of hydronium ion by substitution/addition reaction is the main reaction for degradation of lignin in acidic media of hydrogen peroxide. In alkaline medium, some active reaction substances (hydrogen peroxide anion, hydroxyl group radical, and superoxide anion radical) are formed by the decomposition of hydrogen peroxide. The alkene and carbonyl groups of the side chain of lignin can be attacked by those active reaction substances with a nucleophilic reaction. In hydrogen peroxide-activator systems, hydrogen peroxide can be activated by transition metal ions to enhance the oxidation ability of the hydrogen peroxide for the lignin degradation. The improvements of enzymatic hydrolysis of lignocelluloses through hydrogen peroxide pretreatments were summarized. In the hydrogen peroxide pretreatment, hydrogen peroxide-acid pretreatment shows the strongest lignin removal ability and the higher improvement on the enzymatic hydrolysis of lignocelluloses. The main lignin degradation products in hydrogen peroxide pretreatment were organic carboxylic acids and phenolic compounds. The advantages and disadvantages of various hydrogen peroxide pretreatments were compared. The feasibility of various hydrogen peroxide pretreatment methods was evaluated by economic analysis. Hydrogen peroxide-alkali pretreatment shows the lowest economic cost in those three hydrogen peroxide pretreatment methods. Gramineous plants are suitable for hydrogen peroxide-alkali pretreatment and wood materials are suitable for the hydrogen peroxide-acid pretreatment. Finally, the development trend of hydrogen peroxide pretreatment was predicted and prospected based on the characteristics of these pretreatment methods. The decomposition of hydrogen peroxide,

收稿日期:2023-02-28

修回日期:2023-10-18

基金项目:国家自然科学基金(32171731);南京林业大学科研启动基金(GXL2018036)。

作者简介:张军华,男,教授,研究方向为木质纤维原料转化制取生物能源和化学加工。文沛瑶为共同第一作者。E-mail: junhuazhang@njfu.edu.cn

the design of reaction equipment, the safety of pretreatment systems, and the utilization of degradation products of lignocelluloses are the main research directions of hydrogen peroxide pretreatment in the future. In conclusion, hydrogen peroxide pretreatments with low reagent dose, low temperature, and low system pressure were the main research direction of hydrogen peroxide pretreatment in the future. The objective of this work was to comprehensively review various hydrogen peroxide pretreatment methods and offer insights into potential research directions in the field of hydrogen peroxide pretreatment.

Keywords: hydrogen peroxide pretreatment; oxidation of lignin; degradation product; economic analysis; research strategy

木质纤维原料主要包含纤维素、半纤维素和木质素。其中,碳水化合物组分经过酶解糖化后可以转化成生物能源和化学品^[1]。然而,在木质纤维素原料的酶解糖化过程中,木质素的空间阻碍和对纤维素酶的非生产性吸附影响了纤维素酶对底物的可及性,从而限制了原料的高效酶水解^[2]。使用预处理技术可以破坏木质纤维原料的物理结构并移除部分木质素,从而提高原料的酶解糖化效率^[3]。

过氧化氢是一种强氧化剂,对木质素有较强的氧化降解能力,因而被广泛应用于木质纤维原料的预处理^[4]。过氧化氢可以协同碱、酸或金属类催化剂对木质素进行氧化降解^[5]。过氧化氢预处理木质纤维原料的研究内容主要包括过氧化物的原位合成、木质素氧化降解机理、过氧化氢预处理改善原料酶水解特性、过氧化氢预处理降解产物等。基于过氧化氢预处理良好的木质素移除效果,其在木质纤维原料的生物炼制领域具有广阔的应用前景。

笔者首先介绍了过氧化氢-酸、过氧化氢-碱和活化过氧化氢预处理的反应机理;然后总结了3种预处理方法强化木质纤维原料酶水解的研究进展,归纳了各类预处理方法降解产物,对比了各类过氧化氢预处理的优缺点;最后对过氧化氢预处理技术应用于木质纤维素原料的前景进行了展望,为今后该预处理技术在生物炼制领域的应用提供参考。

1 过氧化氢预处理的方法

过氧化氢是一种绿色的强氧化剂,可以将木质素氧化降解成醛类、酚类、有机酸、小分子化合物,从而实现木质纤维原料中碳水化合物和木质素的分离^[5]。酸、碱或活化剂可增强过氧化氢的氧化效率。常见的过氧化氢预处理有过氧化氢-酸、过氧化氢-碱和活化过氧化氢3种方法。其中过氧化氢-酸预处理中常见的酸性试剂有甲酸、乙酸和磷酸^[6-8];过氧化氢-碱预处理中常见的碱性试剂有

氢氧化钠、氢氧化钙和碳酸钠^[9-11];活化过氧化氢预处理中常用的活化方式有紫外和过渡金属离子活化2种方式^[12-14]。

过氧化氢-酸体系主要产生过氧酸以实现木质素的氧化^[15]。过氧化氢-碱体系中,碱能促进过氧化氢分解产生活性物质(OOH^- 、 $\cdot\text{HO}$ 和 $\cdot\text{O}_2$)从而氧化木质素^[16]。此外,过氧化氢还可以通过活化产生自由基,实现木质素的高级氧化反应^[17]。由此可见,引入不同协同试剂会对过氧化氢氧化木质素的机理产生影响,进而影响过氧化氢预处理对木质素的移除效果。

2 过氧化氢-酸预处理

2.1 过氧化氢-酸预处理氧化木质素机理

在酸性介质中,过氧化氢通过形成水合氢离子(OH^+)作为亲电试剂^[4],其形成过程为: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2^+\text{OOH} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^+$,其中 OH^+ 是一种强亲电离子,容易与木质素中的富电子点位发生反应^[18]。 OH^+ 离子和木质素模型反应发现, OH^+ 取代/加成的芳环羟基化反应是过氧酸降解木质素的主要反应^[19]。

在酸性环境下,过氧化氢可以和酸混合形成过氧酸。具体的酸性过氧化氢氧化木质素的路径由对应酸形成的过氧化物所决定。例如,过氧化氢和硫酸、甲酸、乙酸可形成过氧硫酸、过氧甲酸和过氧乙酸。以过氧化氢-乙酸(HPAA)为例,HPAA溶液反应生成的过氧乙酸O—O键能为159 kJ/mol,低于过氧化氢的键能(213 kJ/mol),因而过氧乙酸具有更优异的活性^[20]。过氧乙酸的氧化还原电位与过氧化氢接近,因此也具有较强的氧化能力。此外,过氧乙酸溶液中可活化产生羟基、甲基、乙酰氧基和乙酰过氧基等活性自由基氧化降解有机物^[10]。这些活性物质直接参与木质素的氧化反应,从而增强HPAA对木质素的降解能力。

HPAA预处理中,过氧乙酸与木质素的初始反应是芳环、邻氧、对氧基团活性位的亲电羟基化反应^[21](图1),依次通过3个反应历程氧化木质素:

木质素基团的亲电羟基化反应、脱甲氧基化反应和 醌环氧化裂解开环^[5]。

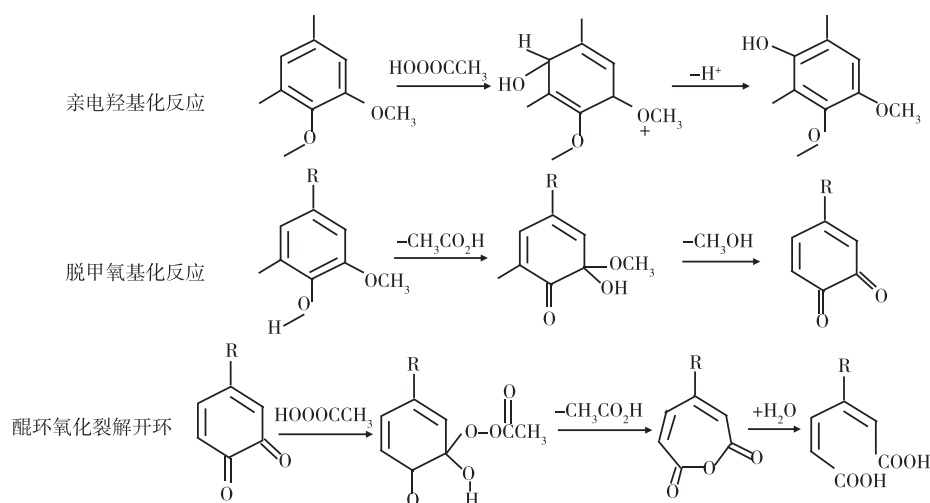


图1 过氧化氢-乙酸预处理解聚木质素模型物^[21]

Fig. 1 Depolymerization of model lignin by HPAAC pretreatment

过氧化氢-磷酸(PHP)预处理中,降解产物形成的过氧乙酸和过氧化氢生成的 OH^+ 是氧化木质素的主要物质^[22]。PHP预处理对木质素氧化降解路径如图2所示。由图2可见,其主要包括

木质素的愈创木酰基单元解聚、芳香环和侧脂肪链的分解,其中芳烃的开环反应和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键的裂解是PHP预处理中木质素氧化降解的2个重要途径。

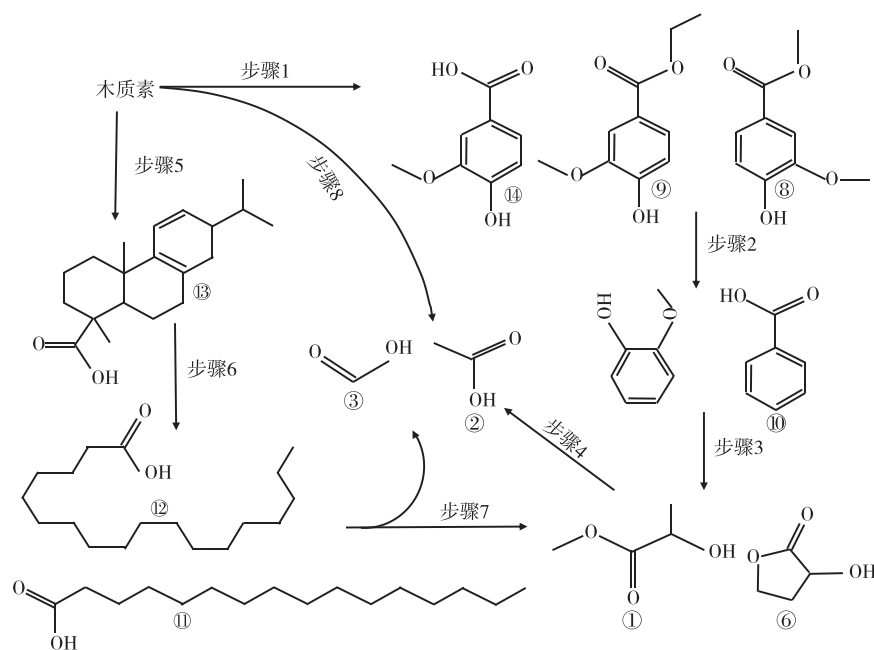


图2 过氧化氢-磷酸预处理中木质素模型物降解路径^[22]

Fig. 2 Degradation path of lignin model in PHP pretreatment

2.2 过氧化氢-酸预处理强化木质纤维原料酶水解

常见的过氧化氢-酸预处理主要有过氧化氢-甲酸、HPAA、PHP这3种预处理方法,其对木质纤维原料的木质素移除和酶水解改善的效果不同。

2.2.1 过氧化氢-甲酸预处理

过氧化氢和甲酸混合后产生过氧甲酸,其通过Baeyer-Villiger反应可以破坏木质素的 $\beta\text{-O-4}$ 醚

键,实现对木质素的高效降解^[6]。根据该原理,Chang等^[23]利用过氧化氢-甲酸预处理对糠醛中的木质素进行分离,制备了纳米纤维素、木质素和纳米木质素。如表1所示^[23-31],过氧化氢-甲酸预处理对糠醛渣和甘蔗渣的木质素移除十分高效。然而,在80~90℃预处理糠醛渣后,固形物回收率不足31%,这就表明有大量的碳水化合物组分被降

解除^[23]。采用室温条件的过氧化氢-甲酸预处理可以减少碳水化合物组分的损失。例如,室温条件下过氧化氢-甲酸预处理甘蔗渣可在移除 84.3% 木质素的同时,保证纤维素回收率高于 95%^[24],甘

蔗渣的酶水解糖化效率接近 100%。上述研究表明,过氧化氢-甲酸预处理不仅能在移除木质素组分的同时保留大部分碳水化合物组分,还极大改善了固体残渣的酶水解性能。

表 1 过氧化氢-酸预处理对木质纤维原料木质素移除和酶水解的影响
Table 1 Effect of hydrogen peroxide-acid pretreatment on lignin removal and enzymatic hydrolysis of lignocellulose materials

原料	预处理条件	木质素移除率/%	酶水解效果	参考文献
糠醛渣	过氧化氢-甲酸, 80~90 ℃, 6 h	>98.0	—	[23]
甘蔗渣	过氧化氢-甲酸, 室温, 2 h	84.3	酶解效率约 100%	[24]
稻草	HPAA, 80 ℃, 2 h	85.1	酶解糖质量浓度>10 g/L	[25]
杨树	HPAA, 60 ℃, 2 h	92.0	葡萄糖得率 95.0%	[26]
玉米秸秆	HPAA, 80 ℃, 2 h	45.0	糖化效率提高 2.1 倍	[27]
甘蔗渣	69.1%HPAA, 80 ℃, 26.5 h	97.1	水解得率 93.6%	[28]
小麦秸秆	PHP, 50 ℃, 5 h	78.3	水解得率约 100%	[29]
小麦秸秆	PHP, 50 ℃, 5 h	71.8	葡萄糖质量浓度 164.9 g/L	[30]
橡树	PHP, 50 ℃, 5 h	87.8	葡萄糖得率 100%	[31]

2.2.2 过氧化氢-乙酸预处理

HPAA 预处理也可对木质纤维原料的木质素选择性降解(表 1)。HPAA 预处理通过对木质素组分的移除,增加了纤维素酶对原料的纤维素可及性,从而改善了原料的酶水解效率^[27]。硫酸催化剂可以促进 HPAA 中的乙酸和过氧化氢合成过氧乙酸,从而强化 HPAA 预处理对木质素的移除效果。Tan 等^[28]使用质量分数 69.1% HPAA 溶液在 80 ℃ 下对甘蔗渣处理 26.5 h 后,97.1% 的木质素被移除。相同温度和 HPAA 浓度下,使用质量分数 0.5% 的硫酸作为催化剂,只需预处理 3 h 木质素移除率就可达 97%。Ying 等^[32]研究发现在 80% HPAA 预处理中,硫酸浓度从 0 mmol/L 增加至 200 mmol/L,杨木木质素移除率从 21% 提高至 86%。由此可见,硫酸催化在调控 HPAA 预处理效率和脱除木质素能力上具有重要作用。此外,HPAA 预处理会增加木质纤维原料的乙酰基含量,不利于后续的纤维素酶水解^[26,33]。Wen 等^[26]使用 1% NaOH 移除了 HPAA 预处理杨木中 92.0% 的乙酰基,将杨木酶水解的葡萄糖得率从 85.7% 提升至 95.0% 以上。Liao 等^[34]使用 NaOH 对 HPAA 预处理的杨木进行乙酰基的移除,结果不仅改善了酶水解得率,而且还节省了 33.3% 的 HPAA 用量。因此,HPAA 预处理协同脱乙酰化步骤可以实现最佳的预处理效果。

除此之外,HPAA 预处理后的木质纤维原料残渣富含纤维素组分,预处理液中溶解有部分半纤维素和木质素组分,这些分离的组分可转换为燃料、

化学品和生物基材料^[7]。

2.2.3 过氧化氢-磷酸预处理

PHP 预处理主要以降解木质纤维原料的半纤维素和木质素为主。PHP 预处理小麦秸秆后,残渣主要以纤维素为主,从预处理液中可以得到低聚糖和具有功能性官能团的木质素^[8]。Qiu 等^[30]研究表明,PHP (79.6% 磷酸和 1.9% 过氧化氢)移除了 71.8% 的小麦秸秆木质素,但半纤维素组分被完全降解。而经此条件预处理的原料在 20% 的底物质量分数下,酶水解的葡萄糖质量浓度可达 164.9 g/L,同步糖化发酵中的乙醇质量浓度可达 71.2 g/L。由此可知,PHP 预处理在制备高浓度单糖和同步糖化发酵制备乙醇中具有较好的应用前景。

PHP 预处理对木质素移除效率会因原料差异有所不同。从表 1 可以看出,PHP 在预处理杨树和橡树这类木材类原料时有着较高的木质素移除率,对秸秆类原料的木质素移除效果不佳,故而木材类原料更适合 PHP 预处理。

2.3 过氧化氢-酸预处理木质纤维素原料的降解产物

在过氧化氢-甲酸预处理中,木质素被过度降解成亲水性很强的小分子化合物,这导致后续降解产物很难被回收^[23]。过氧化氢-甲酸预处理主要以降解木质素组分为主,通过向预处理液中加蒸馏水回收 33.8%~46.6% 的木质素^[23]。类似地,HPAA 预处理液也可回收部分木质素^[19]。HPAA 中的木质素降解产物主要包括酚类和有机酸类

(香草酸、乳酸、丙二酸、乙醇酸、甲酸、琥珀酸、富马酸、苯甲酸)化合物^[23,35]。五氧化二铈可以催化过氧乙酸将木质素选择性氧化成单酚化合物,得率可达 47%^[21]。

PHP 预处理液中的纤维素降解产物主要为甲酸、乙酸、草酸、5-甲基-2-呋喃甲醛等^[36]。半纤维素在 PHP 预处理中发生氧化分解反应,氧化产物甲酸来源于半纤维素氧化,乙酸来源于半纤维素的乙酰基^[37]。PHP 中,木糖经过 2-呋喃羧酸→2 (5H)-呋喃酮→丙烯酸→甲酸这一主要途径进行氧化降解^[22]。PHP 预处理中,部分木质素可以通过沉淀回收^[38]。此外,木质素中烷烃结构还可以被 PHP 氧化成酚酸类化合物,烷烃结构被氧化成甲酸、乙酸等小分子有机酸^[22]。此外,PHP 中产生的有机酸会进一步和过氧化氢生成过氧有机酸从而加强氧化降解效果。过氧化氢-酸预处理降解产物的研究不仅有助于分析组分的降解路径,更是对该预处理制备高附加值化学品提供了参考。

2.4 过氧化氢-酸预处理的经济分析

基于 HPAA 预处理过程中的原料、电能和化学试剂进行经济分析可知,HPAA 预处理杨木生产乙醇的成本为 3.7 美元/L,其中过氧化氢和乙酸的使用成本为 1.9 美元/L^[35]。采用室温条件的过氧化氢-乙酸预处理并对条件加以优化,可以省去预处理的电能费用,同时乙醇生产成本可降低至 1.8 美元/L^[39]。PHP 预处理中,仅考虑磷酸、过氧化氢和酶的经济成本情况下,每处理 1 t 小麦秸秆需投入 6 119.5 元,可产出 8 294.0 元,利润为 2 174.5 元,理论上证明了 PHP 预处理在生产乙醇时的经济可行性^[40]。

试剂使用量过大是过氧化氢-酸预处理成本较高的主要原因。在后续研究中,降低试剂使用量、回收有机酸、提高试剂反应效率是降低过氧化氢-

酸预处理成本、促进其应用于生产的重要措施。

2.5 过氧化氢-酸预处理的优缺点

与直接使用过氧酸相比,过氧化氢-酸预处理能原位合成过氧酸进行木质素的氧化,具有操作简便、更易运输、不易爆炸等优点^[28,41]。在预处理温度低于 80 ℃ 的条件下,过氧化氢-甲酸、HPAA、PHP 这 3 种预处理方式均可以实现木质纤维原料中木质素组分的高效移除。过氧化氢-甲酸和 HPAA 预处理过程中半纤维素损失较少,而 PHP 预处理几乎能完全降解半纤维素^[40]。过氧化氢-酸预处理均使用了大量酸或过氧化氢,这导致其预处理成本偏高。PHP 预处理中的过氧化氢使用量可低于 3%,故而安全性能较好。相反,过氧化氢-甲酸和 HPAA 一般需使用 15% 的过氧化氢,在加热预处理的情况下极易发生爆炸。

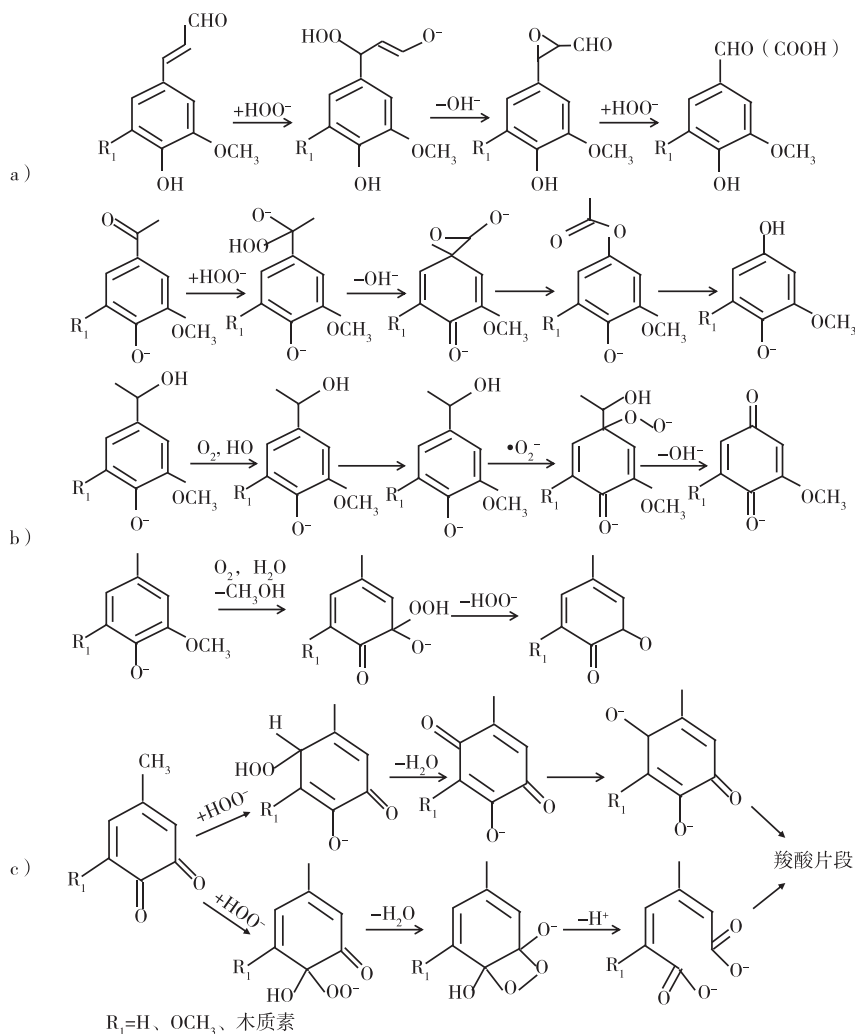
3 过氧化氢-碱预处理

3.1 过氧化氢-碱预处理氧化木质素的机理

有关过氧化氢-碱预处理对木质纤维原料中木质素移除和酶水解影响的报道如表 2 所示^[42-48]。在碱性介质中,过氧化氢氧化木质素的过程主要为亲核反应,活性反应物质主要包括过氧化氢阴离子(HOO⁻)、羟基和超氧阴离子自由基(HO⁻和·O₂⁻)^[4-5]。在碱性介质中形成的 HOO⁻是过氧化氢预处理过程中的主要活性物质,其形成过程为:H₂O₂+OH⁻↔OOH⁻+H₂O。这种阴离子是强亲核试剂,在预处理过程中优先攻击木质素侧链中的烯基和羰基,从而使醌类、肉桂醛和环共轭酮类等发色团在碱性条件下被转化为非发色基团^[5,49],氧化路径如图 3a 所示。此外,HOO⁻还可以氧化开环将木质素芳香环碎片进一步降解成醌,如图 3b 所示,最后形成一系列低分子羧酸^[5,49],氧化路径如图 3c 所示。

表 2 过氧化氢-碱预处理对木质纤维原料木质素移除和酶水解的影响
Table 2 Effect of hydrogen peroxide-alkali pretreatment on lignin removal and enzymatic hydrolysis of lignocellulose materials

原料	预处理条件	木质素移除率/%	半纤维素移除率/%	酶水解得率	参考文献
麦秆	2%过氧化氢,pH 11.5,35 ℃,24 h	50.0	10.0	>60%	[42]
杨木	2%过氧化氢,pH 11.5,35 ℃,24 h	29.0	<30.0	<30%	[42]
棕树干	3%过氧化氢,pH 11.5,70 ℃,0.5 h	50.0	57.1	59.8%	[43]
黄杉	4%过氧化氢,pH 11.6,180 ℃,1 h	22.0	78.0(葡甘露聚糖)	—	[44]
杨木	1%过氧化氢和 2%氢氧化钠,160 ℃,2 h	64.9	>50.0	88.2%	[45]
玉米芯	1%过氧化氢和 0.5%氢氧化钙,120 ℃,0.5 h	46.4	37.0	—	[46]
柚木	超声,1 mol/L 过氧化氢和 0.2 mol/L 碳酸钠,90 ℃,70 min	>86.0	>25.0	—	[47]
玉米秸秆	1.8%过氧化氢和 5%碳酸钠,120 ℃,1 h	57.7	<23.0	79%	[48]



a) 侧链氧化; b) 芳环氧化成醌; c) 芳环裂解。

图3 过氧化氢-碱对木质素的氧化机理^[5]

Fig. 3 Oxidation mechanisms of lignin by hydrogen peroxide

3.2 过氧化氢-碱预处理强化木质纤维原料酶水解

过氧化氢-碱预处理中常用的碱为氢氧化钠,此外,氢氧化钙和碳酸钠也可作为碱性试剂。

3.2.1 过氧化氢-氢氧化钠预处理

碱性过氧化氢能高效生成自由基,具有较强的脱木素能力,被广泛用于木质纤维原料的预处理。常用的碱性试剂为氢氧化钠,预处理体系的pH一般调控在11.5左右^[50]。Correia等^[9]研究发现,过氧化氢-氢氧化钠预处理中最佳底物质量分数应控制在10%以下。从表2可以看出,在相同的过氧化氢-氢氧化钠预处理条件下,禾本科植物木质素更容易被移除,纤维素更容易被酶降解。但是,过氧化氢-氢氧化钠预处理温度过高(>150℃)会导致半纤维素损失增大,而且木材类原料要想通过过氧化氢-氢氧化钠预处理实现高效酶水解需要较高的预处理温度。

3.2.2 过氧化氢-氢氧化钙预处理

氢氧化钙成本低于氢氧化钠,也可用于碱性过

氧化氢预处理中。相同条件下,过氧化氢-氢氧化钙预处理对玉米芯的木质素和半纤维素的移除效果不如过氧化氢-氢氧化钠预处理^[46]。在预处理甘蔗渣时也有相似的结论^[51]。此外,和过氧化氢-氢氧化钠预处理相比,过氧化氢-氢氧化钙预处理的原料酶水解效率更低^[46,51]。总体来看,使用氢氧化钙代替氢氧化钠虽能降低预处理成本,但是预处理效果不佳。

3.2.3 过氧化氢-碳酸钠预处理

过氧化氢和碳酸钠可以在室温和常压下反应生成过碳酸钠,并产生具有较高活性的自由基从而实现对木质素的氧化降解^[11]。从表2可看出,过氧化氢-碳酸钠预处理中半纤维素的脱除率不高(<30%)。若过氧化氢-碳酸钠结合超声波预处理,其对木质纤维原料木质素的移除效果优于过氧化氢-氢氧化钠预处理。

3.3 过氧化氢-碱预处理木质纤维原料的降解产物

过氧化氢-碱预处理液中,木质素组分可以通

过调节预处理液 pH 进行回收,半纤维素可加入 3 倍体积乙醇回收^[45,47]。过氧化氢-碱预处理黄杉时,半纤维素的降解产物主要以单糖、可溶性低聚糖和有机酸为主^[44]。过氧化氢-氢氧化钠氧化降解木质素时,30%~50%木质素可降解为单羧酸和二羧酸^[52]。过氧化氢-氢氧化钠预处理液中几乎不产生糠醛和 5-羟甲基糠醛等发酵抑制物,这有利于后续酶水解和发酵^[9]。

3.4 过氧化氢-碱预处理的经济分析

过氧化氢-碱处理可在较低的温度条件下进行,与普通酸碱预处理相比能耗更低^[53-54]。例如,在 50 ℃ 下使用过氧化氢-氢氧化钠预处理玉米秸秆 3 h,生物乙醇的生产成本最低仅为 0.45 美元/L^[55]。虽然该过程试剂使用较少且较低的反应温度降低了生物乙醇的生产能耗和成本,但纤维酶的使用和设备维护仍需一定成本^[54]。使用离子液体和稀酸预处理制备乙醇的成本分别为 1.30 和 0.84 美元/L^[56-57]。而过氧化氢-氢氧化钠预处理制备乙醇成本仅需 0.72 美元/L。因此,从成本角度来看,过氧化氢-氢氧化钠预处理最具有潜力。

虽然过氧化氢-碱预处理可以提高木质纤维原料发酵产甲烷的量,但是甲烷的总生产成本并不一定会降低。例如,当使用未处理的芒草制备甲烷时,其甲烷成本是 0.45 美元/m³^[58]。然而,过氧化氢-氢氧化钠预处理芒草后,制备甲烷的生产成本是 0.67 美元/m³^[58]。类似地,在藻类原料制备甲烷过程中,过氧化氢-碱预处理也增加了甲烷的生产成本^[54]。造成这一问题的主要原因是预处理中的化学试剂和后续处理成本过高。因此,过氧化氢-碱预处理不适合用于预处理木质纤维原料生产甲烷。

3.5 过氧化氢-碱预处理的优缺点

禾本科植物进行过氧化氢-碱预处理时,预处理温度一般低于 100 ℃,甚至可在 20~35 ℃^[20,55,59]。较低的预处理温度可以降低能耗、简化操作、缩减成本。但是,在阔叶材杨木的过氧化氢预处理中,预处理温度需要 160 ℃^[45]。较高的预处理温度不但会增加设备耐压要求,而且会增加爆炸的风险。因此过氧化氢-碱预处理更适合抗性较低的禾本科植物原料。过氧化氢溶液为弱酸性,故而在碱性条件下极易发生分解^[60]。过快的过氧化氢分解会导致其不能参与木质素的氧化而直接产生无效分解^[60]。此外,由于过氧化氢-碱预处理在碱性条件下进行,预处理液不仅容易腐蚀反应设备,增加维护成本,而且会对环境造成污染。

4 活化过氧化氢预处理

4.1 活化过氧化氢预处理氧化木质素机理

过氧化氢或过氧化氢-有机酸体系(过氧有机酸)可经紫外线、过渡金属离子(如铁和钴离子)、过渡金属氧化物和碳质材料活化而强化该体系氧化木质素的能力。此类反应被称为高级氧化反应,如芬顿反应预处理,它通过二价铁离子活化过氧化氢氧化降解木质素。其反应机理为: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OOH} + \text{H}^+$, $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$, $\cdot\text{OH} + \text{木质素} \rightarrow \text{木质素降解产物}$ 。其中,过氧化氢可以通过活化剂产生活性自由基降解有机物^[20]。活化过氧化氢降解木质素的机理还受体系 pH 的影响,其影响机理与酸碱催化过氧化氢机理相似,即碱性条件发生亲核反应,酸性条件发生亲电反应。

此外,活化剂还可以强化过氧化氢-有机酸体系中过氧有机酸的氧化性能。铁离子可活化过氧乙酸,产生一系列活性物质而氧化木质素。由于过氧乙酸溶液中混有过氧化氢,因此预处理液中的过氧乙酸和过氧化氢会被同时活化而参与木质素的降解反应^[61-62]。

4.2 活化过氧化氢预处理强化木质纤维原料酶水解

过氧化氢的活化方法主要有光催化和金属离子活化 2 种。常见的活化过氧化氢预处理主要有紫外光活化、铁离子活化和铜离子活化 3 种方法(表 3)^[63-68]。

4.2.1 过氧化氢-紫外光预处理

紫外光可以活化过氧化氢而增强其氧化能力,因而常被用于高级氧化反应技术^[12]。紫外光可使过氧化氢的 O—O 键发生断裂,生成 HO·,从而实现木质素的氧化降解^[69]。在此体系中,木质素氧化后可得到芳香中间体,它们经氧化开环可产生脂肪族羧酸,最后羧酸被氧化成二氧化碳和水^[70]。该方法仅使用过氧化氢作为试剂且容易去除,目前主要用于制浆造纸废液中木质素的降解^[12]。

4.2.2 过氧化氢-铁离子预处理

铁离子活化过氧化氢预处理也被称为芬顿预处理。如表 3 所示,芬顿预处理一般反应温度较低,木质素移除效果不佳。此外,芬顿预处理体系的 pH 会逐渐升高,铁离子易沉淀形成铁泥,造成催化剂损失。有报道采用沸石固定铁离子用于过氧化氢预处理,可减少催化剂损失。铁离子经过沸石固定后,催化剂协同 4% 过氧化氢处理桉木 90 min 后,酶解产生的还原糖高达 435.1 mg/g 桉

木^[65]。FeOCl 作为新的非均相芬顿催化剂也被用于过氧化氢预处理^[66],它被重复使用 5 次后仍能保持较高的催化活性(90%),它可以活化过氧化氢产生过氧根离子催化木质素的氧化降解,从而提

高纤维素酶的可及性,促进原料的纤维素酶水解。另外,值得注意的是,铁离子催化 HPAA 预处理杨木有较好的木质素移除率,但半纤维素损失高达 88.6%^[67]。

表 3 活化过氧化氢预处理对木质纤维原料木质素移除和酶水解的影响
Table 3 Effect of activation of hydrogen peroxide pretreatment on lignin removal and enzymatic hydrolyse of lignocellulose materials

原料	预处理条件	木质素移除率/%	酶水解效果	参考文献
剑麻	紫外,过氧化氢-碱,30 ℃,6 h	76.6	葡萄糖得率 91.6%	[63]
杨木	0.01 mol/L Fe ²⁺ 和 1 mol/L 过氧化氢,28 ℃,12 h	15.2	葡萄糖得率 405.9 mg/g	[13]
玉米秸秆	0.2 mol/L Fe ²⁺ 和 0.3%过氧化氢,25 ℃,24 h	14.2	还原糖浓度提升 1.21 倍	[64]
桉木	超声,沸石负载 Fe ²⁺ ,4%过氧化氢,90 min	27.8 降至 23.2	还原糖 435.1 mg/g,还原糖产量提升至 4.27 倍	[65]
玉米秸秆	0.16 g/L FeOCl,0.8 mol/L 过氧化氢,25 ℃,6 h	24.2	葡萄糖得率>50.0%	[66]
杨木	HPAA,0.05 mol/L 氯化铁,100 ℃,60 min	53.9	糖化效率 85.9%	[67]
松木	2 mmol/L Cu ²⁺ 和 1%过氧化氢,pH 11.5,30 ℃,24 h	—	葡萄糖得率 80.0%	[14]
桉木	第 1 步:2% NaOH,160 ℃,1 h 第 2 步:1 mmol/L Cu ²⁺ 和 2%过氧化氢,室温,24 h	>60.0	葡萄糖得率>80.0%	[68]

4.2.3 过氧化氢-铜离子预处理

在过氧化氢预处理中添加铜离子可以增加木质纤维原料细胞壁破坏程度,从而提高其酶水解效率^[14,71]。室温条件下对杨木、松木、桦木、枫木 4 种硬木原料进行碱性过氧化氢-铜离子预处理(1%过氧化氢和 2 mmol/L 铜离子),酶水解预处理后桦木的葡萄糖得率可达 80%以上,但是酶水解杨木和枫木的葡萄糖得率均低于 60%^[14]。由此可见,过氧化氢-铜离子预处理对木质纤维原料种类的选择有一定局限。为了改善碱性过氧化氢-铜离子预处理效果,通常在该预处理前再添加一步碱预处理,从而形成两步预处理策略^[69,72-74]。

4.3 活化过氧化氢预处理木质纤维原料的降解产物

过氧化氢经过活化后可以将木质素氧化成一些小分子酚类化合物或有机酸。此外,将碱性过氧化氢-铜离子预处理液的 pH 调节至 2 时,可以得到木质素沉淀^[72]。从碱性过氧化氢-铜离子预处理液中回收的木质素有较高的脂肪羟基含量和对异氰酸酯的反应活性,是生产聚氨酯的理想原料^[73]。在铁、铜离子作为催化剂时,过氧化氢可以将木聚糖氧化为多羟基羧酸^[75]。因此,活化过氧化氢预处理液中的木质素和半纤维素降解产物可用于制备一些高副加值的酚类和羧酸化合物^[76-78]。

4.4 活化过氧化氢预处理的经济分析

对碱处理和碱性过氧化氢-铜离子两步预处理过程中进行经济预算分析发现,当碱处理温度为 30 ℃ 时,两步预处理制备生物乙醇的成本是

1.1 美元/L^[79]。当碱提取温度提升至 120 ℃,生物乙醇的制备成本为 0.9 美元/L^[79]。适当提高碱提取温度可改善生物质原料的转换效率,从而降低乙醇生产成本。此外,通过在碱性过氧化氢-铜离子预处理中加入氧气作为助氧剂,生物乙醇的成本从 1.08 美元/L 降低至 0.85 美元/L^[80]。若对木质素加以回收利用,其成本可以进一步被压缩至 0.73 美元/L^[80]。在芬顿预处理的玉米秸秆酶水解中,纤维素酶成本是主要支出成本(6.27 美元/kg)^[81]。芬顿预处理不仅增加了玉米秸秆的乙醇产量,而且减少 76.2% 纤维素酶用量^[81]。在对 30 万 t/a 生物乙醇的技术经济分析中,芬顿预处理降低了 27.0% 的乙醇生产成本^[81]。

4.5 活化过氧化氢预处理的优缺点

活化过氧化氢预处理的温度不高,甚至可以在室温下进行,所以该预处理能耗较低^[79]。过氧化氢-紫外光预处理具有绿色无污染的特点,但是紫外光需要大量的能耗和设备的维护费用^[12]。过氧化氢-铜离子预处理单独使用效果不理想,需要协同碱处理同时使用,这增加了工艺步骤和生产成本^[80]。过氧化氢-铁离子预处理中,铁离子容易转换成铁泥造成催化剂损失^[66]。此外,活化过氧化氢预处理存在较多的过氧化氢无效分解。因此,开发稳定的过氧化氢活化方法是过氧化氢氧化脱除木质素未来重要的研究方向。

5 过氧化氢预处理的研究策略

禾本科原料只需移除部分木质素就可通过纤

纤维素酶对碳水化合物实现高效水解,而木材类原料往往需要移除大量的木质素组分后才能实现高效酶水解。离子液体、亚氯酸钠、乙醇、过氧化氢-乙酸预处理均可实现较高的木质素移除(表 4)^[82-84]。其中,离子液体和乙醇预处理试剂使用

量大且木聚糖有所损失。虽然亚氯酸钠和过氧化氢-乙酸预处理在移除木质素的同时可以保留较多的木聚糖。但是由于亚氯酸钠属于致癌物质,且预处理过程中会分解产生二氧化氯和氯气等有毒气体,这一缺点制约了亚氯酸钠预处理的使用^[85]。

表 4 不同过氧化氢预处理方法对木质纤维原料木质素移除的影响
Table 4 Effects of different pretreatment methods on lignin removal from biomass materials

原料	预处理	温度/℃	试剂用量	木聚糖 损失率/%	木质素 移除率/%	体系特点	参考 文献
杨木	亚氯酸钠	70	6%亚氯酸钠	8.4	84.7	易爆、有毒	[82]
木通残渣	离子液体	120	氯化胆碱-甲酸	87.0	40.7	试剂成本高	[83]
酿酒残渣	乙醇	180	50%乙醇	90.0	>60.0	易燃、易爆	[84]
甘蔗渣	过氧化氢-乙酸	80	69.1%HPAA	32.8	97.1	易爆、氧化性	[28]
小麦秸秆	过氧化氢-磷酸	40.2	79.6%磷酸+1.9%过氧化氢	100.0	71.8	氧化性、磷污染	[30]
黄杉	过氧化氢-氢氧化钠	180	4%过氧化氢	>90.0	22.0	过氧化氢分解、碱液	[45]
油棕树干	过氧化氢-氢氧化钠	70	3%过氧化氢	57.1	50.0	过氧化氢分解、碱液	[44]
杨木	过氧化氢-铁离子	28	0.01 mol/L 二价铁离子+ 1 mol/L 过氧化氢	—	15.2	过氧化氢分解、铁泥	[13]

过氧化氢可以分解成水和氧气,是一种绿色的预处理试剂。过氧化氢-碱预处理禾本科植物原料具有温度低、试剂量少等特点。过氧化氢-酸预处理对禾本科和木材类原料均有着较高的木质素移除效率,且原料的半纤维素保留率也较高。活化过氧化氢预处理可在近室温条件下完成。整体而言,3种过氧化氢预处理方法用于木质纤维素原料酶水解过程有一定潜力。从原料组分的利用效率来看,过氧化氢预处理在移除原料木质素组分的同时会有部分木聚糖损失,如 PHP 预处理中原料木聚糖损失率高于 90%,而 HPAA 预处理对原料木聚糖保留最多可达 80%以上,从而使更多的碳水化合物可用于制备可发酵糖。此外,Wang 等^[29]和 Qiu 等^[30]利用酸水解杨木原料,将木聚糖高效转化为低聚木糖,然后对水解残渣进行过氧化氢-乙酸预处理以脱除其中的木质素并改善其酶水解效率。该策略不仅减少了木聚糖在 HPAA 预处理中的损失,而且实现了低聚木糖和单糖的联产,提高了原料利用效率。

从安全角度来看,过氧化氢在高温、高浓度和催化剂存在的情况下,容易失控分解产生大量氧气,造成体系压力突然过大而引发爆炸。过氧化氢溶液为弱酸性且具有氧化性,故而在碱性和金属离子活化剂存在情况下可以快速分解,而酸性条件下其分解速率较慢。过氧化氢的使用装置属于危险品使用装置,因此需要严格控制试剂浓度和反应温度,并随时检测系统压力。

从成本角度来看,过氧化氢预处理的成本主要

体现在试剂使用量、反应温度和设备方面(表 4)。过氧化氢-碱预处理木材原料的温度要求较高。活化过氧化氢预处理中,过氧化氢和催化剂的大量损失会增加使用成本。此外,过氧化氢的氧化性对设备会造成一定腐蚀,从而增加设备维护成本。为减少成本,过氧化氢-甲酸和 HPAA 预处理液中的有机酸可以通过蒸馏或萃取进行回收。通过真空蒸发浓缩回收 PHP 预处理液中的磷酸,经过 11 次的磷酸循环回收使用可减少 86%的 PHP 预处理液使用量^[86]。过氧化氢预处理液中含有大量木质素和半纤维素降解产物,将它们高效转化和利用也是降低该预处理成本的关键之一。

6 展 望

过氧化氢预处理中,有关过氧化氢-氢氧化钠和 HPAA 两种预处理的报道最多。其中,过氧化氢-氢氧化钠预处理成本最低,更适合禾本科植物原料,HPAA 预处理更适合木材类原料。目前,活化过氧化氢预处理尚无合适的体系用于木质素的选择性移除,这也制约着此类预处理的发展。另外,易爆炸、试剂成本高、设备要求高等缺点限制了过氧化氢预处理的发展。因此,要完善过氧化氢预处理方法,开发高效、安全、低成本过氧化氢预处理技术,可从以下几个方面开展研究:

1)降低过氧化物的分解:预处理过程中,高温、灰分、催化剂和一些还原性物质均会加剧过氧化氢和过氧酸的自分解,控制自分解反应进程,使过氧化氢更多地参与木质素氧化是未来研究方向

之一。

2)改善过氧化氢预处理的安全性能:过氧化氢及其反应产生的过氧化物均为易爆物且反应容易失控。控制反应速率、设计专业的预处理反应设备、提高预处理体系安全性能十分必要。

3)降低试剂使用量:过氧化氢-酸预处理使用大量试剂导致其成本偏高,因此降低试剂使用量和成本也是未来研究的关键内容。

4)回收降解产物:预处理液中木质素组分可通过沉淀法回收,然而过度反应会使木质素难以沉淀,因此需要研究反应进程对木质素回收的影响。此外,单糖、有机酸、糠醛等降解产物的回收方法仍需要研究。

5)回收预处理液:预处理液中的过氧化氢容易产生爆炸,使用过氧化氢稳定剂协助回收预处理液可作为未来研究方向之一。

综上所述,理想的过氧化氢预处理技术需要尽可能地满足低成本、低能耗、反应条件温和、污染小、组分利用率高、酶水解效率高的条件。

参考文献(References):

- [1] DING S Y, LIU Y S, ZENG Y N, et al. How does plant cell wall nanoscale architecture correlate with enzymatic digestibility? [J]. *Science*, 2012, 338 (6110): 1055 - 1060. DOI: 10.1126/science.1227491.
- [2] DEMARTINI J D, PATTATHIL S, MILLER J S, et al. Investigating plant cell wall components that affect biomass recalcitrance in poplar and switchgrass [J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(3): 898-909. DOI: 10.1039/C3EE23801F.
- [3] IGARASHI K, UCHIHASHI T, KOIVULA A, et al. Traffic jams reduce hydrolytic efficiency of cellulase on cellulose surface [J]. *Science*, 2011, 333 (6047): 1279 - 1282. DOI: 10.1126/science.1208386.
- [4] MORE A, ELDER T, JIANG Z H. A review of lignin hydrogen peroxide oxidation chemistry with emphasis on aromatic aldehydes and acids [J]. *Holzforschung*, 2021, 75(9): 806-823. DOI: 10.1515/hf-2020-0165.
- [5] MA R S, XU Y, ZHANG X. Catalytic oxidation of biorefinery lignin to value-added chemicals to support sustainable biofuel production [J]. *ChemSusChem*, 2015, 8(1): 24-51. DOI: 10.1002/cssc.201402503.
- [6] LI X K, ZHANG Y G. Metal catalyst-free oxidative C—C bond cleavage of a lignin model compound by H₂O₂ in formic acid [J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(7): 1740-1745. DOI: 10.1002/cssc.201903180.
- [7] ZHOU Z Y, OUYANG D H, LIU D H, et al. Oxidative pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis: progress and challenges [J]. *Bioresource Technology*, 2023, 367: 128208. DOI: 10.1016/j.biortech.2022.128208.
- [8] WAN X, YAO F P, TIAN D, et al. Pretreatment of wheat straw with phosphoric acid and hydrogen peroxide to simultaneously facilitate cellulose digestibility and modify lignin as adsorbents [J]. *Biomolecules*, 2019, 9(12): 844. DOI: 10.3390/biom9120844.
- [9] CORREIA J A D, MARQUES J E, GONÇALVES L R B, et al. Alkaline hydrogen peroxide pretreatment of cashew apple bagasse for ethanol production: study of parameters [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 139: 249-256. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.03.153.
- [10] XIA Y, LIU Q Y, HU X H, et al. Structural evolution during corn stalk acidic and alkaline hydrogen peroxide pretreatment [J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, 176: 114386. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.114386.
- [11] NAKASHIMA K, EBI Y, KUBO M, et al. Pretreatment combining ultrasound and sodium percarbonate under mild conditions for efficient degradation of corn stover [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2016, 29: 455-460. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2015.10.017.
- [12] CATALKAYA E C, KARGI F. Advanced oxidation treatment of pulp mill effluent for TOC and toxicity removals [J]. *Journal of Environmental Management*, 2008, 87(3): 396-404. DOI: 10.1016/j.jenvman.2007.01.016.
- [13] WANG S J, SUN J, CHEN M J, et al. Effect of Fenton pretreatment on enzymatic hydrolysis of poplar [J]. *BioResources*, 2021, 16(1): 1980-1987. DOI: 10.15376/biores.16.1.1980-1987.
- [14] BANSAL N, BHALLA A, PATTATHIL S, et al. Cell wall-associated transition metals improve alkaline-oxidative pretreatment in diverse hardwoods [J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(5): 1405-1415. DOI: 10.1039/C5GC01748C.
- [15] WEI C J, CHENG C Y. Effect of hydrogen peroxide pretreatment on the structural features and the enzymatic hydrolysis of rice straw [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1985, 27(10): 1418-1426. DOI: 10.1002/bit.260271005.
- [16] ZHAO C, QIAO X L, SHAO Q J, et al. Synergistic effect of hydrogen peroxide and ammonia on lignin [J]. *Industrial Crops and Products*, 2020, 146: 112177. DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.112177.
- [17] GLEASON J E, BURBES D, KEEN O S. Hydrogen peroxide quenching with mineral catalysts after UV/H₂O₂ advanced oxidation [J]. *Journal of Environmental Engineering*. 2022, 148(3): 04021089. DOI: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001975.
- [18] SAKAI K, KISHIMOTO S. Delignification in peracetic bleaching. II. Peracetic acid oxidation of lignin [J]. *Journal of the Japan Wood Research Society*, 1966, 12(6): 310-315.
- [19] SUN R C, TOMKINSON J, ZHU W, et al. Delignification of maize stems by peroxymonosulfuric acid, peroxyformic acid, peracetic acid, and hydrogen peroxide. 1. Physicochemical and structural characterization of the solubilized lignins [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000, 48(4): 1253-1262. DOI: 10.1021/jf990646e.
- [20] 戴寅豪, 杨绍贵, 祁承都, 等. 活化过氧乙酸技术去除水体有机污染物研究进展 [J]. *环境化学*, 2021, 40(2): 497-508. DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2020083001.
- [20] DAI Y H, YANG S G, QI C D, et al. Activation of peracetic acid process for aquatic organic pollutants degradation: a review [J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(2): 497-508.
- [21] DUAN L, YU W D, LI Z L. Analysis of structural changes in jute fibers after peracetic acid treatment [J]. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2017, 12(1): 33-42. DOI: 10.1177/155892501701200104.
- [22] WANG Q, TIAN D, HU J G, et al. Fates of hemicellulose,

- lignin and cellulose in concentrated phosphoric acid with hydrogen peroxide (PHP) pretreatment [J]. RSC Advances, 2018, 8 (23): 12714–12723. DOI: 10.1039/c8ra00764k.
- [23] CHANG M M, WANG X H, LIN Q X, et al. Formic acid-hydrogen peroxide treatment of furfural residue for production of nanocellulose, lignin, and nano-scale lignin [J]. Green Chemistry, 2022, 24: 6232–6240. DOI: 10.1039/D2GC01211A.
- [24] 李宁, 孟繁阳, 杨海艳, 等. 过氧甲酸预处理对甘蔗渣酶解和发酵的影响 [J]. 生物质化学工程, 2022, 56 (5): 30–36. DOI: 10.3969/j.issn.1673-5854.2022.05.005.
- LI N, MENG F Y, YANG H Y, et al. Effect of peroxyformic acid pretreatment on enzymatic hydrolysis and fermentation efficiency of sugarcane bagasse [J]. Biomass Chemical Engineering, 2022, 56 (5): 30–36.
- [25] WI S G, CHO E J, LEE D S, et al. Lignocellulose conversion for biofuel: a new pretreatment greatly improves downstream biocatalytic hydrolysis of various lignocellulosic materials [J]. Biotechnology for Biofuels, 2015, 8: 228. DOI: 10.1186/s13068-015-0419-4.
- [26] WEN P Y, ZHANG Y, ZHU J J, et al. Alkaline post-incubation improves the saccharification of poplar after hydrogen peroxide-acetic acid pretreatment [J]. Biotechnology for Biofuels, 2021, 14 (1): 151. DOI: 10.1186/s13068-021-01999-7.
- [27] MOTA T R, OLIVEIRA D M, MORAIS G R, et al. Hydrogen peroxide-acetic acid pretreatment increases the saccharification and enzyme adsorption on lignocellulose [J]. Industrial Crops and Products, 2019, 140: 111657. DOI: 10.1016/j.indcrop.2019.111657.
- [28] TAN T, YANG R, SUN W D, et al. Peroxide-acetic acid pretreatment to remove bagasse lignin prior to enzymatic hydrolysis [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2009, 49 (4): 1473–1479. DOI: 10.1021/ie901529q.
- [29] WANG Q, HU J G, SHEN F, et al. Pretreating wheat straw by the concentrated phosphoric acid plus hydrogen peroxide (PHP): investigations on pretreatment conditions and structure changes [J]. Bioresource Technology, 2016, 199: 245–257. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.07.112.
- [30] QIU J W, MA L J, SHEN F, et al. Pretreating wheat straw by phosphoric acid plus hydrogen peroxide for enzymatic saccharification and ethanol production at high solid loading [J]. Bioresource Technology, 2017, 238: 174–181. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.04.040.
- [31] WANG Q, WANG Z H, SHEN F, et al. Pretreating lignocellulosic biomass by the concentrated phosphoric acid plus hydrogen peroxide (PHP) for enzymatic hydrolysis; evaluating the pretreatment flexibility on feedstocks and particle sizes [J]. Bioresource Technology, 2014, 166: 420–428. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.05.088.
- [32] YING W J, XU Y, ZHANG J H. Effect of sulfuric acid on production of xylooligosaccharides and monosaccharides from hydrogen peroxide-acetic acid-pretreated poplar [J]. Bioresource Technology, 2021, 321: 124472. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.124472.
- [33] WEN P Y, ZHANG T, WANG J Y, et al. Production of xylooligosaccharides and monosaccharides from poplar by a two-step acetic acid and peroxide/acetic acid pretreatment [J]. Biotechnology for Biofuels, 2019, 12: 87. DOI: 10.1186/s13068-019-1423-x.
- [34] LIAO H, YOU J X, WEN P Y, et al. Production of monosaccharides from poplar by a two-step hydrogen peroxide-acetic acid and sodium hydroxide pretreatment [J]. Industrial Crops and Products, 2021, 170: 113820. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.113820.
- [35] SONG Y, CHO E J, PARK C S, et al. A strategy for sequential fermentation by *Saccharomyces cerevisiae* and *Pichia stipitis* in bioethanol production from hardwoods [J]. Renewable Energy, 2019, 139: 1281–1289. DOI: 10.1016/j.renene.2019.03.032.
- [36] 王卿. 浓磷酸联合过氧化氢 (PHP) 预处理农林废弃物技术及机理研究 [D]. 成都: 四川农业大学, 2017.
- WANG Q. Pretreating agricultural and forestry wastes by the concentrated phosphoric acid plus hydrogen peroxide (PHP): technology and mechanism [D]. Chengdu: Sichuan Agricultural University, 2017.
- [37] 罗茂原. PHP 预处理木质纤维素体系中磷酸和过氧化氢的作用机制 [D]. 成都: 四川农业大学, 2019.
- LUO M Y. The synergistic effect of phosphoric acid and hydrogen peroxide during the PHP pretreatment for lignocellulosic biomass [D]. Chengdu: Sichuan Agricultural University, 2019.
- [38] LIU Z L, WAN X, WANG Q, et al. Performances of a multi-product strategy for bioethanol, lignin, and ultra-high surface area carbon from lignocellulose by PHP (phosphoric acid plus hydrogen peroxide) pretreatment platform [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2021, 150: 111503. DOI: 10.1016/j.rser.2021.111503.
- [39] WEN P Y, CHU J, ZHU J J, et al. Highly selective delignification of poplar by hydrogen peroxide-ethyl acetate pretreatment at room temperature [J]. Renewable Energy, 2022, 188: 1022–1028. DOI: 10.1016/j.renene.2022.02.094.
- [40] 姚丰沛. 浓磷酸联合过氧化氢预处理小麦秸秆磷回收工艺的研究 [D]. 成都: 四川农业大学, 2019.
- YAO F P. Phosphorus recovery process of wheat straw pretreated by concentrated phosphoric acid and hydrogen peroxide [D]. Chengdu: Sichuan Agricultural University, 2019.
- [41] YIN D T, JING Q, ALDAJANI W W, et al. Improved pretreatment of lignocellulosic biomass using enzymatically-generated peracetic acid [J]. Bioresource Technology, 2011, 102 (8): 5183–5192. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.01.079.
- [42] LUO M, TIAN D, SHEN F, et al. A comparative investigation of H_2O_2 -involved pretreatments on lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis [J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2019, 9 (2): 321–331. DOI: 10.1007/s13399-018-0364-0.
- [43] TAREEN A K, PUNSUVON V, PARAKULSUATID P. Investigation of alkaline hydrogen peroxide pretreatment to enhance enzymatic hydrolysis and phenolic compounds of oil palm trunk [J]. 3 Biotech, 2020, 10 (4): 179. DOI: 10.1007/s13205-020-02169-6.
- [44] ALVAREZ-VASCO C, ZHANG X. Alkaline hydrogen peroxide pretreatment of softwood: hemicellulose degradation pathways [J]. Bioresource Technology, 2013, 150: 321–327. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.10.020.
- [45] ZHANG L M, YOU T T, ZHANG L, et al. Enhanced fermentability of poplar by combination of alkaline peroxide pretreatment and semi-simultaneous saccharification and fermentation [J]. Bioresource Technology, 2014, 164: 292–298. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.04.075.
- [46] AYENI A O, DARAMOLA M O. Lignocellulosic biomass waste

- beneficiation; evaluation of oxidative and non-oxidative pretreatment methodologies of South African corn cob[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(2): 1771–1779. DOI: 10.1016/j.jece.2017.03.019
- [47] DEVADASU S, JOSHI S M, GOGATE P R, et al. Intensification of delignification of *Tectona grandis* saw dust as sustainable biomass using acoustic cavitation devices[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2020, 63: 104914. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2019.104914.
- [48] WANG R Z, YOU T T, YANG G H, et al. Efficient short time white rot-brown rot fungal pretreatments for the enhancement of enzymatic saccharification of corn cobs[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(11): 10849–10857. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b02786.
- [49] QU L J, ZHU S F, LIU M J, et al. The mechanism and technology parameters optimization of alkali-H₂O₂ one-bath cooking and bleaching of hemp[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 97(6): 2279–2285. DOI: 10.1002/app.22024.
- [50] ZHANG X, TU M B, PAICE M G. Routes to potential bioproducts from lignocellulosic biomass lignin and hemicelluloses[J]. *Bioenergy Research*, 2011, 4(4): 246–257. DOI: 10.1007/s12155-011-9147-1.
- [51] MELENDEZ-HERNANDEZ P A, HERNANDEZ-BELTRAN J U, HERNANDEZ-GUZMAN A, et al. Comparative of alkaline hydrogen peroxide pretreatment using NaOH and Ca(OH)₂ and their effects on enzymatic hydrolysis and fermentation steps[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2019, 11(5): 1897–1907. DOI: 10.1007/s13399-019-00574-3.
- [52] XIANG Q, LEE Y Y. Oxidative cracking of precipitated hardwood lignin by hydrogen peroxide[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2000, 84: 153–162. DOI: 10.1385/abab:84-86:1-9:153.
- [53] NIJU S, SWATHIKA M. Delignification of sugarcane bagasse using pretreatment strategies for bioethanol production[J]. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 2019, 20(2): 101263. DOI: 10.1016/j.bcab.2019.101263.
- [54] CANDIA-LOMELI M, TAPIA-RODRÍGUEZ A, MORALES-IBARRÍA M, et al. Anaerobic digestion under alkaline conditions from thermochemical pretreated microalgal biomass[J]. *BioEnergy Research*, 2022, 15: 346–356. DOI: 10.1007/s12155-021-10325-w.
- [55] STOKLOSA R J, ORJUELA A D, SOUSA L D, et al. Techno-economic comparison of centralized versus decentralized biorefineries for two alkaline pretreatment processes[J]. *Biorenewable Technology*, 2017, 226: 9–17. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.11.092.
- [56] KLEIN-MARCUSCHAMER D, SIMMONS B A, BLANCH H W. Techno-economic analysis of a lignocellulosic ethanol biorefinery with ionic liquid pre-treatment[J]. *Biofuels Bioproducts and Biorefining*, 2011, 5(5): 562–569. DOI: 10.1002/bbb.303.
- [57] KUMAR D, MURTHY G S. Impact of pretreatment and downstream processing technologies on economics and energy in cellulosic ethanol production[J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2011, 4: 27. DOI: 10.1186/1754-6834-4-27.
- [58] FU S F, CHEN K Q, ZHU R, et al. Improved anaerobic digestion performance of *Miscanthus floridulus* by different pretreatment methods and preliminary economic analysis[J]. *Energy Conversion and Management*, 2018, 159: 121–128. DOI: 10.1016/j.enconman.2018.01.014.
- [59] 苗林平, 霍丽, 徐力, 等. 碱性过氧化氢预处理小麦秸秆强化酶解产糖的研究[J]. *纤维素科学与技术*, 2018, 26(4): 45–51. DOI: 10.16561/j.cnki.xws.2018.04.09.
- MIAO L P, HUO L, XU L, et al. Effects of mild alkaline hydrogen peroxide (AHP) pretreatment on enzymatic saccharification of wheat straw[J]. *Journal of Cellulose Science and Technology*, 2018, 26(4): 45–51.
- [60] GELLERSTEDT G, AGNEMO R. The reactions of lignin with alkaline hydrogen peroxide. Part V. The formation of stilbenes[J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1980, B34: 461. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.34b-0461.
- [61] 周永财. 过氧乙酸协同金属盐水热预处理杨木纤维研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2022.
- ZHOU Y C. Study on pretreatment of poplar wood using peracetic acid plus metal salts in hot water[D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2022.
- [62] ZHANG C Q, BROWN P J B, HU Z Q. Thermodynamic properties of an emerging chemical disinfectant, peracetic acid[J]. *The Science of the Total Environment*, 2018, 621: 948–959. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.10.195.
- [63] YANG Y S, YANG J, CAO J, et al. Pretreatment with concurrent UV photocatalysis and alkaline H₂O₂ enhanced the enzymatic hydrolysis of sisal waste[J]. *Biorenewable Technology*, 2018, 267: 517–523. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.07.038.
- [64] 刘庆玉, 杨明, 张敏, 等. 低过氧化氢浓度的芬顿试剂预处理玉米秸秆试验[J]. *沈阳农业大学学报*, 2019, 50(5): 628–633. DOI: 10.3969/j.issn.1000-1700.2019.05.016.
- LIU Q Y, YANG M, ZHANG M, et al. Experimental on pretreatment of corn stover with Fenton reagent with low hydrogen peroxide concentration[J]. *Journal of Shenyang Agricultural University*, 2019, 50(5): 628–633.
- [65] 陈梦婕, 王志男, 王淑捷, 等. 超声波辅助类芬顿预处理增强桉木酶解效果[J]. *林产化学与工业*, 2023, 43(2): 98–104. DOI: 10.3969/j.issn.0253-2417.2023.02.013.
- CHEN M J, WANG Z N, WANG S J, et al. Ultrasound-assisted fenton-like pretreatment of *Eucalyptus* for enhancing enzymolysis[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2023, 43(2): 98–104.
- [66] WANG Z M, ZHANG F J, LV D C, et al. Iron oxychloride-based heterogeneous Fenton pretreatment of corn stover for enhanced sugars production[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 416: 127703. DOI: 10.1016/j.cej.2020.127703.
- [67] ZHOU Y C, ZHAN P, TONG D H, et al. Deconstruction of poplar wood using peracetic acid and FeCl₃ in hot water[J]. *Chemistry Select*, 2022, 7(3): e202104019. DOI: 10.1002/slct.202104019.
- [68] BHALLA A, CAI C M, XU F, et al. Performance of three delignifying pretreatments on hardwoods: hydrolysis yields, comprehensive mass balances, and lignin properties[J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2019, 12: 213. DOI: 10.1186/s13068-019-1546-0.
- [69] WANG N F, TANG P X, ZHAO C Y, et al. An environmentally friendly bleaching process for cotton fabrics: mechanism and application of UV/H₂O₂ system[J]. *Cellulose*, 2020, 27: 1071–1083. DOI: 10.1007/s10570-019-02812-3.
- [70] AHMED B, MOHAMED H, LIMEM E, et al. Degradation and mineralization of organic pollutants contained in actual pulp and

- paper mill wastewaters by a UV/H₂O₂ process[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(7): 3370–3379. DOI: 10.1021/ie801755u.
- [71] BHALLA A, BANSAL N, PATTATHIL S, et al. Engineered lignin in poplar biomass facilitates Cu-catalyzed alkaline-oxidative pretreatment[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(3): 2932–2941. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b02067.
- [72] BHALLA A, BANSAL N, STOKLOSA R J, et al. Effective alkaline metal-catalyzed oxidative delignification of hybrid poplar[J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2016, 9: 34. DOI: 10.1186/s13068-016-0442-0.
- [73] YUAN Z Y, KLINGER G E, NIKAFSHAR S, et al. Effective biomass fractionation through oxygen-enhanced alkaline-oxidative pretreatment[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(3): 1118–1127. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c06170.
- [74] BHALLA A, FASAHATI P, PARTICKA C A, et al. Integrated experimental and technoeconomic evaluation of two-stage Cu-catalyzed alkaline-oxidative pretreatment of hybrid poplar[J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2018, 11: 143. DOI: 10.1186/s13068-018-1124-x.
- [75] AOUF C, HARAKAT D, MUZART J, et al. Low catalyst loadings for the production of carboxylic acids from polysaccharides and hydrogen peroxide[J]. *ChemSusChem*, 2010, 3(10): 1200–1203. DOI: 10.1002/cssc.201000143.
- [76] LI W Q, CAO J, YANG J, et al. Production and characterization of lignocellulosic fractions from sisal waste[J]. *Industrial Crops and Products*, 2020, 160: 113109. DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.113109.
- [77] MANASSA A, SEESURIYACHAN P. Valorization of alkaline lignin and optimization of vanillin production by heterogeneous Fenton-type catalysts[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2021, 11(3): 1029–1039. DOI: 10.1007/s13399-020-00902-y.
- [78] ZHANG Z X, HAN P J, LI L S, et al. Confinement-enhanced selective oxidation of lignin derivatives to formic acid over Fe-Cu/ZSM-5 catalysts under mild conditions[J]. *ChemSusChem*, 2022, 15(12): e202200218. DOI: 10.1002/cssc.202200218.
- [79] YUAN Z Y, SINGH S K, BALS B, et al. Integrated two-stage alkaline-oxidative pretreatment of hybrid poplar. Part 2: impact of Cu-catalyzed alkaline hydrogen peroxide pretreatment conditions on process performance and economics[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(35): 16000–16008. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b00901.
- [80] YUAN Z Y, BALS B D, HEGG E L, et al. Technoeconomic evaluation of recent process improvements in production of sugar and high-value lignin co-products via two-stage Cu-catalyzed alkaline-oxidative pretreatment[J]. *Biotechnology for Biofuels and Bioproducts*, 2022, 15(1): 45. DOI: 10.1186/s13068-022-02139-5.
- [81] WANG L, BU Y X, SUN L L, et al. A sequential combination of advanced oxidation and enzymatic hydrolysis reduces the enzymatic dosage for lignocellulose degradation[J]. *Renewable Energy*, 2023, 211: 617–625. DOI: 10.1016/j.renene.2023.04.129.
- [82] WEN P Y, XU Y, ZHANG J H. Alkaline incubation improves the saccharification of poplar after sodium chlorite pretreatment with ultra-low cellulase loading[J]. *Renewable Energy*, 2021, 170(3): 517–524. DOI: 10.1016/j.renene.2021.01.142.
- [83] YU Q, ZHANG A P, WANG W, et al. Deep eutectic solvents from hemicellulose-derived acids for the cellulosic ethanol refining of *Akebia*’ herbal residues[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 247: 705–710. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.09.159.
- [84] PARCHAMI M, AGNIHOTRI S, TAHERZADEH M J. Aqueous ethanol organosolv process for the valorization of Brewer’s spent grain (BSG)[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 362: 127764. DOI: 10.1016/j.biortech.2022.127764.
- [85] YE B, CANG Y, LI J, et al. Advantages of a ClO₂/NaClO combination process for controlling the disinfection by-products (DBPs) for high algae-laden water[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2019, 41(3): 1545–1557. DOI: 10.1007/s10653-018-0231-8.
- [86] YAO F P, TIAN D, SHEN F, et al. Recycling solvent system in phosphoric acid plus hydrogen peroxide pretreatment towards a more sustainable lignocellulose biorefinery for bioethanol[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 275: 19–26. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.12.040.

(责任编辑 李琦)