



深度共熔溶剂预处理木质纤维素研究进展

侯昕彤^{1,2}, 李再兴¹, 姚宗路², 赵立欣², 罗娟^{2*}, 申瑞霞²

1. 河北科技大学环境科学与工程学院, 石家庄 050018;

2. 中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所, 北京 100081

* 联系人, E-mail: luojuan@caas.cn

2022-01-23 收稿, 2022-03-18 修回, 2022-04-01 接受, 2022-04-24 网络版发表

河北省省级科技计划(21323801D)、中国农业科学院科技创新工程和中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(BSRF202204)资助

摘要 深度共熔溶剂(deep eutectic solvent, DES)是两种或多种化合物的低熔点混合物, 对不同类型的木质纤维素生物质均表现出良好的预处理性能。由于具有绿色环保、成本低廉、可设计性以及强生物相容性等优势, DES已广泛应用于食品、中药成分提取等诸多领域。DES预处理可以破坏木质纤维素原料中的氢键, 断裂木质素-碳水化合物复合体结构, 促使木质素和半纤维素组分溶出或水解, 从而增加纤维素的相对含量。该研究从DES预处理作用机理出发, 分别对纤维素、木质素和半纤维素的不同作用过程进行了详细综述, 综合分析了DES预处理技术的主要影响因素, 系统综述了DES对木质类、秸秆类两类生物质预处理的研究进展, 并指出应用趋势以及未来研究建议, 为DES预处理木质纤维素生物质的研究与应用提供了思路 and 参考。

关键词 木质纤维素, 深度共熔溶剂, 作用机理, 预处理

生物质在地球上广泛存在, 其中木质纤维素生物质占比达九成, 约为1815亿吨, 但目前仅3%被有效利用^[1], 是世界最具潜力的资源。我国木质纤维素生物质资源丰富, 2019年主要农作物秸秆产生量高达8.65亿吨, 可收集资源量为7.31亿吨, 尚有0.97亿吨未得到有效利用。与此同时, 每年产生可利用林业木质纤维素类生物质约为3.5亿吨, 其中林业剩余物约为0.9亿吨。木质纤维素生物质在纳米材料、生物燃料、生物基材料等^[2~4]方面具有广泛的应用价值, 通过厌氧发酵、热解、酶解^[5,6]等相关技术手段, 能够转化为沼气^[7]、生物炭^[8]、纤维素乙醇^[9]等高值产品。但木质纤维素生物质结构复杂, 难以直接高效、完全利用, 为打破木质纤维素原料的致密结构, 提高纤维素和半纤维素的酶解效率, 预处理是生物质转化利用过程中必不可少的关键步骤。

目前, 木质纤维素的预处理方法主要分为物理、生物和化学预处理3类。物理预处理^[10]一般用于实验室研究的前处理。生物预处理主要分为酶处理^[11]和微生物处理^[12], 预处理过程处理时间长、需严格控制培养条件。化学预处理^[13~15]具有处理时间短、操作简单、效果显著等优点, 但是常规化学试剂成本较高且存在二次污染风险。近年来, 随着世界各国对环境保护重视程度的越来越高, 开发成本低廉、绿色环保、高效节能的预处理试剂成为木质纤维素生物质高值利用的迫切需求和研究热点。

2003年, Abbott等人^[16]首次提出并制备深度共熔溶剂(deep eutectic solvent, DES), 其具有绿色环保、价格低廉、生物相容性强等优点, 目前已广泛应用于食品与中药分析^[17]、天然产物提取^[18]、燃油脱硫^[19]以及能源环境^[20]等领域。近年来, 有学者尝试将其应用于木

引用格式: 侯昕彤, 李再兴, 姚宗路, 等. 深度共熔溶剂预处理木质纤维素研究进展. 科学通报, 2022, 67: 2736–2748

Hou X T, Li Z X, Yao Z L, et al. Research advances on deep eutectic solvent pretreatment of lignocellulosic biomass (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 2736–2748, doi: [10.1360/TB-2022-0114](https://doi.org/10.1360/TB-2022-0114)

质纤维素预处理领域,取得了良好的处理效果,如Satlewal等人^[21]研究发现DES的选择性溶解和木质素去除效果非常好,其中氯化胆碱/草酸试剂可以在温和条件下去除90%以上的木质素,且预处理后糖化产率显著提高。本文综述了DES预处理技术的作用机理、过程以及影响因素,分别介绍了DES预处理木质类、秸秆类生物质的研究与应用进展,并提出了下一步发展建议。

1 DES预处理木质纤维素

1.1 DES预处理作用机理

木质纤维素生物质主要由纤维素、半纤维素和木质素构成,其中木质素和半纤维素结合产生抵抗生物降解的致密结构。Parkhey等人^[13]认为要高效利用纤维素成分,有必要除去木质素和半纤维素。DES是一种类离子溶剂,是主要由氢键供体(hydrogen bond donor, HBD)和氢键受体(hydrogen bond acceptor, HBA)组成二元或多元混合物,具有热稳定性高、不易挥发、对有机物溶解能力强以及极强的可设计性等特点。虽然混合物原始组分在各自纯态下具有高熔点,但混合后由于HBD氢键的电荷离域导致熔点降低,使DES在室温下呈现液体状态,且氢键作用越强熔点越低^[21]。DES预处理通过对纤维素、木质素、半纤维素的选择性溶解来实现,根据HBD和HBA相互作用的原理,DES可以破坏木质纤维素原料中的氢键,断裂木质素-碳水化合物复合体(lignin-carbohydrate complex, LCC)结构,促使木质素和半纤维素溶出或水解,增加预处理体系中纤维素的相对含量,进而实现木质纤维素生物质的高值利用。

1.1.1 对木质素的作用

木质素是由苯酚骨架单体对-香豆醇(*p*-coumaryl alcohol, PA)、松柏醇(coniferyl alcohol, CA)、芥子醇(sinapyl alcohol, SA)通过碳-碳键、醚键等化学键连接而成的复杂三维高分子聚合物。木质素形成三维网络将纤维素和半纤维素嵌入其中,在生物质结构中充当“胶水”角色。这种结构为生物质提供了机械强度、结构支撑,形成抵抗微生物以及纤维素酶的物理化学屏障。因此,将木质素最大程度地分离或解聚,是生物质原料实现高值化利用的关键和难点。

DES(以氯化胆碱/乳酸为例)与生物质中的木质素典型反应过程如图1所示。DES提供温和的酸碱催化机

制,将引发苯基丙烷单元之间的醚键断裂,实现木质素解聚或分离。DES中氯离子与木质素中PA、CA和SA等含有酚羟基的醇类反应形成新的氢键体系^[22],且形成的新氢键体系比生物质原生氢键体系更稳定,在此过程中DES还作用于LCC结构,使分离出的木质素溶入DES中,达到与纤维素、半纤维素分离的目的。

1.1.2 对半纤维素的作用

半纤维素是由几种不同类型单糖构成的异质多聚体,相较于木质素和纤维素,遇到酸、碱更容易进行水解。首先,DES通过解构LCC使半纤维素与木质素之间的醚键、酯键大量断裂,破坏LCC的生物抗性并使半纤维素分离出来^[23];然后,在DES试剂解离出来的质子(H^+)环境中,半纤维素发生水解并生成单糖,即木糖、阿拉伯糖、甘露糖和半乳糖(图2)。

相关研究表明,温度对半纤维素的水解影响很大,Kumar等人^[24]在60°C下用两种DES(氯化胆碱/乳酸、甜菜碱/乳酸)对水稻秸秆预处理12 h,未发现半纤维素的水解;而Hou等人^[25]利用氯化胆碱/草酸在120°C将水稻秸秆预处理4 h,半纤维素去除率达到95.8%。这说明DES在低温条件下未能水解或者微量水解半纤维素,但是高温条件下对半纤维素的水解效果十分明显,这也与Procentese等人^[26]、Loow等人^[27]的研究结果一致。

1.1.3 对纤维素的作用

纤维素是由大量醇羟基之间形成多重氢键网络结构的超分子晶体,坚固的氢键网络保证了超分子的内聚力,因此纤维素具有不溶于水和常见有机溶剂的特点^[28]。纤维素的氢键体系由分子间氢键和分子内氢键构成,DES也具有很强的氢键网络,若要实现将纤维素溶解在DES中,需要两个氢键网络解离并重组形成热力学更稳定的系统。然而,纤维素的强内聚力阻碍了它在任何DES中的直接溶解,难以生成新的氢键体系。Ren等人^[29,30]分别利用不同HBD与氯化胆碱组成的DES试剂对纤维素进行溶解试验(图3),实验结果表明,氯化胆碱/咪唑(3:7)具有高氢键碱性和低黏度的特性。这些特性有利于纤维素进行溶解,使其在DES试剂中表现出相对较好的溶解效果,但在不加助溶剂的情况下110°C预处理后纤维素溶解率最大值仅为2.48%。在此基础上,使用烯丙基官能化的氯化胆碱作为HBA来改进DES,结果表明纤维素溶解率仅略有提升(达到6.53%),且从扫描电子显微镜(SEM)图像也可以看出预处理前后的纤维素形貌变化很小。由此可见,纤维素很难在DES中溶解,在实际应用中如果需保留纤维素组

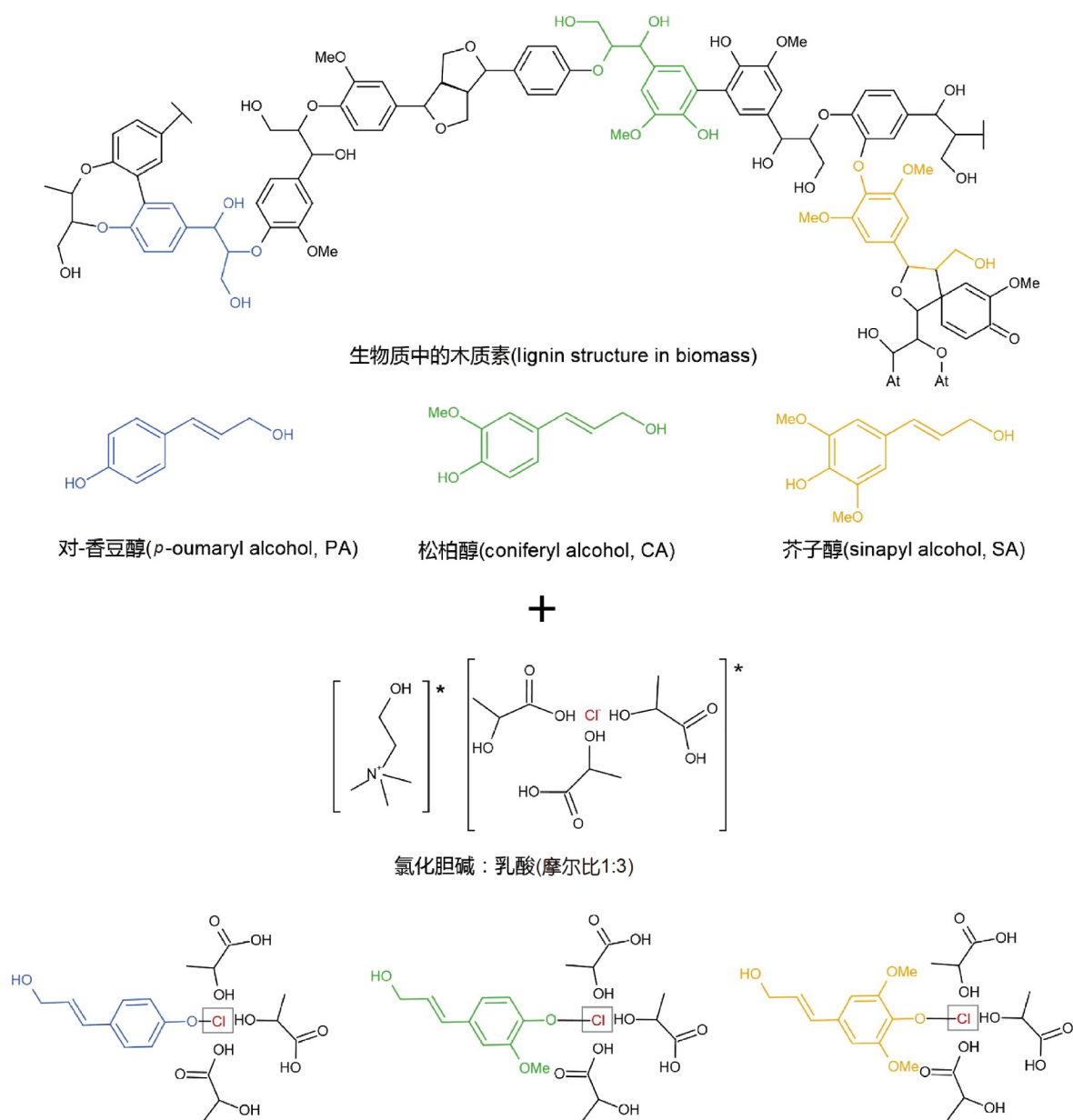


图1 木质素与DES(氯化胆碱/乳酸)反应过程
Figure 1 Reaction process of lignin and DES (ChCl/LA)

分, 可尽量选择纤维素溶解率更小的DES试剂.

1.2 DES预处理优势

基于上述机理分析, 可以看出DES是一种绿色环保且具有良好预处理性能的化学试剂, 与此同时, DES还具有良好的可回收性^[31,32]. Shen等人^[33]研究认为, DES是一种低成本的可持续预处理试剂, 回收率在90%以上, 且回收DES的基本特性在重复利用过程中几乎没有变化. Li等人^[34]研究发现, 所有DES都可以回收再

利用, 使用DES对水稻秸秆进行预处理, 回用5次后的回收率仍达到69%, 且具有良好的处理效果. Kim等人^[35]对柳枝稷预处理后的液体进行加压超滤, 分离回收DES, 并再次用于生物质预处理. 结果表明, 每次循环约有95%的DES被回收, 连续循环3次, 效率无显著下降. 因此, 从经济、绿色环保等角度考虑, 应尽可能高效地回收和再利用DES, 这对DES预处理的工业化应用具有非常重要的意义.

此外, 与离子液体、酸和碱等其他常见化学预处

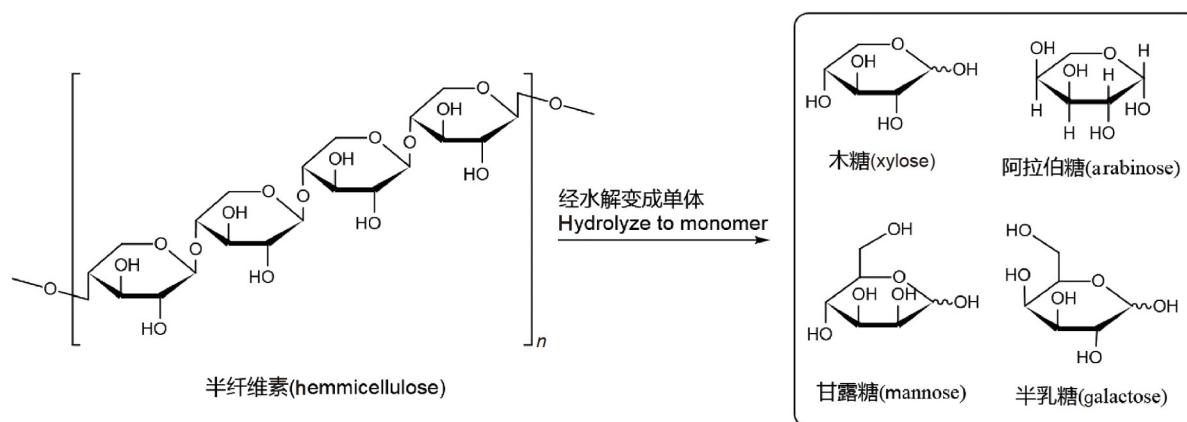
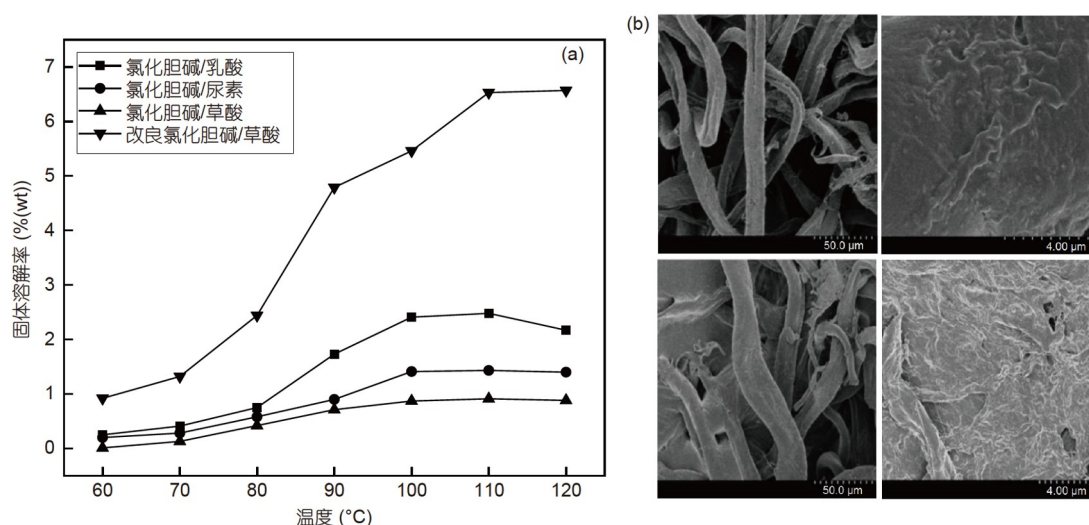


图2 半纤维素水解示意图

Figure 2 Schematic diagram of hemifiber hydrolysis to form monomer

图3 不同DES温度与纤维素溶解度的关系以及其扫描电子显微镜(SEM)图^[29,30]Figure 3 The relationship between temperatures and cellulose solubility for different DES and its scanning electron microscopy (SEM)^[29,30]

理手段相比, 优势明显. 离子液体具有不同程度的水解性和吸湿性, 以及对空气的敏感性, 在预处理过程中存在变性的倾向, 且原料价格昂贵, 常用的氯化1-丁基-3-甲基咪唑试剂成本为200~400元/kg. DES价格相对更为低廉, 以常见的3种DES为例, 氯化胆碱/乳酸(1:10)、氯化胆碱/三乙醇胺(1:5)和氯化胆碱/甘油(1:1)试剂成本分别为10.84、11.68、20.82元/kg, 不到离子液体成本的1/10, 这也与Gorke等人^[36]的叙述一致. 可见, DES的预处理成本远低于离子液体, 具有良好的市场应用前景. 强酸性化学试剂存在腐蚀设备、产生抑制剂的问题; 强酸、碱性化学试剂在预处理过程中存在安全风险, 且预处理后的废液易造成二次环境污染. DES与3

种常见化学预处理方法比较如表1所示.

2 DES预处理技术的影响因素

2.1 种类及组分摩尔比

由于DES具有极强的可设计性, 可根据预处理要求调节其类型和组分摩尔比, 进而可以调节氢键的结合强度. 有机化合物与季铵盐形成的DES在木质纤维素生物质预处理中应用最为广泛^[24], 其氢键体系比其他类型DES更加发达, 合成原料更加廉价环保, 预处理效果更好. Tan等人^[43]使用9种有机化合物与季铵盐形成的DES对油棕榈空果串进行预处理, 结果表明氯化

表 1 DES与常见化学预处理方法特性比较

Table 1 Comparison of characteristics between DES and common chemical pretreatment methods

预处理方法	作用机理	优点	缺点	参考文献
DES处理	破坏原料中的氢键, 断裂木质素-碳水化合物复合体结构, 促使木质素和半纤维素组分溶出或水解	廉价易得, 绿色环保, 可重复使用并能完全降解, 生物相容性, 可再生性	黏度大、流动性差, 试剂稳定性较差	[37,38]
离子液体处理	能够破坏原料不同多糖链之间的氢键, 使木聚糖发生乙酰化反应, 降低木质纤维素的致密性	糖降解少, 产生的毒性和抑制性化合物较少	成本昂贵, 合成相较于DES复杂, 多聚糖损失较大, 生物降解性差, 毒性	[39~41]
酸处理	通过溶解半纤维素和酸溶性木质素显著改变原料生物降解性, 使处理后原料更加易于被利用	去除半纤维素效果好, 快捷高效, 增加体系缓冲能力	低浓度效果有限、高浓度损失干物质, 腐蚀设备, 产生二次污染	[14,42]
碱处理	通过皂化作用破坏纤维素、半纤维素和木质素之间的酯键, 使原料润胀并溶解部分三素和硅酸盐	木质纤维素原料明显分解, 操作简单, 脱木质素并能降低结晶度	毒害微生物, 产生抑制性化合物, 回收困难, 产生二次污染	[13,15,42]

胆碱/乳酸的预处理效果最佳. 在此基础上, 采用氯化胆碱/乳酸的组分摩尔比分别为0:1、1:1、1:2、1:5、1:10和1:15的DES开展预处理实验, 研究发现DES试剂预处理效果显著优于单独乳酸预处理; 组分摩尔比对DES预处理效果有显著影响, 当配比从1:1增加到1:15时, 木质素产率从33%逐渐增加至61%, 表明木质素产率随着HBD(即乳酸)含量的增加而增加. 这可能是由于乳酸含量的增加, 使得DES体系的极性不断增强, 再加上氢键强度和酸性均有所提升, 木质素作为极性较低的溶质更容易溶于极性强的DES, 从而提高了木质素产率.

2.2 温度

温度是DES预处理效果的关键影响因素之一. Procentese等人^[26]研究发现, 温度对不同DES预处理效果有显著影响, 当氯化胆碱/甘油、氯化胆碱/乙二醇两种DES预处理温度由60℃升高到150℃时, 水解产率由10%大幅提升至90%以上. Satlewal等人^[21]的研究表明, 多数DES预处理木质纤维素材料的水解产率会随温度升高而不断提高, 但氯化胆碱/咪唑在80℃的水解产率已达到92.3%, 随温度继续升高无显著增加. Loow等人^[27]对氯化胆碱/尿素协同氯化铜预处理油棕榈叶进行了研究. 结果表明, 在预处理时间为4 h情况下, 当温度从60℃升高到140℃过程中, 其木糖产量在120℃达到峰值14.76 g/L. 由此可见, 温度在DES预处理木质纤维素的过程中起到非常重要的作用, 较高温度条件下的预处理效果更好, 但并不是温度越高越好. DES预处理的适宜温度与DES类型、预处理原料种类等多种因素有关, 一般来说, 以木质素去除率为目标, 木质类生

物质的较佳预处理温度为120~145℃, 而秸秆类生物物质的较佳预处理温度为120℃左右.

2.3 酸碱度

DES的酸碱度对木质纤维素生物物质的预处理效果存在显著影响. Xu等人^[44]研究认为, DES通过与稀酸相似的机理来破坏木质纤维素的顽固性结构, 具有酸性氢供体的DES在增加纤维素可及性方面效果更好, 通过对蓖麻籽进行预处理, 证实了酸性DES比弱碱性DES的木质素和木聚糖的去除率更高. Zhao等人^[45]则认为, 碱性DES具有良好的溶解木质素和保护多糖的能力, 并研究对比了2种弱碱性DES和4种碱性DES之间的差别, 其中碱性的氯化胆碱/单乙醇胺预处理效果更好, 木质素去除率从44.6%提升至71.4%. 总的来说, 酸性和碱性DES对木质纤维素生物物质的预处理效果显著优于弱碱性DES, 通过碱性DES预处理的初步研究, 表明碱性乙醇胺基DES具有增强酶解能力、条件温和、预处理步骤单一等优势^[45]. 目前对酸性和碱性DES预处理效果的对比研究尚未见报道. 由此可见, 不同酸碱度DES其特性有较大差异, 应根据实际的预处理需求来进行选择.

2.4 黏度

黏度也是预处理效果的重要影响因素之一. 由于DES的特殊化学组分和氢键网络, 其黏度在室温下一般大于水. 高黏度不利于DES向木质纤维素原料中的渗入, 影响预处理效果, 从而对DES作为绿色溶剂使用产生一定限制^[46]. 目前, 常采用提高温度、与其他黏度

较低的组分混合等方式来降低DES的黏度。Ren等人^[29]研究了DES的黏度与温度的关系,结果表明,随着温度的增高,DES的黏度逐渐降低,其中20~60℃降低速度非常快,当温度升高至70℃以上后就基本不再降低,这可能是由于温度的升高会减弱HBD和HBA之间的相互作用,从而有效降低黏度。此外,也有学者通过加入黏度较低的去离子水^[25]、稀硫酸^[47]等物质,来达到降低黏度、增强预处理效果的作用。

3 DES预处理木质纤维素生物质的应用

不同木质纤维素生物质在组成、结构上存在较大差异,可以分为木质类和秸秆类。木质类生物质又分为软木(常青针叶树,如油棕榈)和硬木(落叶阔叶树,如杨树),其中软木类木质素含量稍高(27%~33%),硬木类木质素含量在18%~25%之间。与木质类生物质相比,秸秆类生物质的木质素含量更低,在17%~24%之间。由于木质素是作为“胶水”,其含量对生物质原料的致密性影响很大,DES对两者的预处理效果也不同。

3.1 DES预处理木质类生物质

软木类生物质由许多辐射排列的扁平细胞组成,细胞内充满空气,独特的结构使其不易被化学药品侵蚀,且木质素含量较高,是木质纤维素生物质中最难被预处理的。Zulkefli等人^[48]采用摩尔比为1:2的5种不同DES分别预处理油棕榈,结果表明,100℃油浴条件下氯化胆碱/甘油可去除49%的木质素,但半纤维素去除

效果不明显;乙基氯化铵/乙二醇处理效果最佳,可去除42%木质素和83%半纤维素,进一步将预处理后的油棕榈在最佳条件下进行酶水解,葡萄糖产率高达60%,较未处理组提高了2.96倍,这可能是由于半纤维素的去除可释放纤维素束,使其更容易发生酶解。

硬木类生物质一般密度较高且硬实,但木质素含量比软木稍低,DES预处理效果相对更好,木质素去除率大多能达到60%以上,并且与其他辅助手段形成联合预处理后效果更好^[49,50]。Shen等人^[33]分别在90、100、110、120和130℃下利用氯化胆碱/乳酸(1:10)预处理桉树6 h。结果发现,预处理效果随着温度的升高呈现先增强后略微减弱的趋势,其中110℃预处理效果最好,脱木质素率可达80%以上,结晶度由50.4%提高至68.3%,表明无定形纤维素和木质素被去除;酶解葡萄糖产率由9.6%大幅提高至94.3%,但温度升高至120℃酶解效率反而下降。从微观结构(图4)来看,预处理后桉树刚性粗糙表面被破碎成纤维束,甚至出现了裂纹和碎片,但温度升高至110℃以上后,半纤维素和木质素的过度去除导致孔隙塌陷并与纤维素形成紧密结构,减少了可及反应位点,酶解效率降低。他们还DES循环利用的效果进行了研究(图5),由于酸度和氢键相互作用的降低,DES经多次循环利用后固体回收率增加,但是木质素和半纤维素的去除效率基本保持不变,第4次回用预处理后纤维素酶解消化产糖率仍达73.8%,比未预处理原料高出7.7倍。因此,DES具有良好的回收循环利用特性,可有效降低预处理成本。

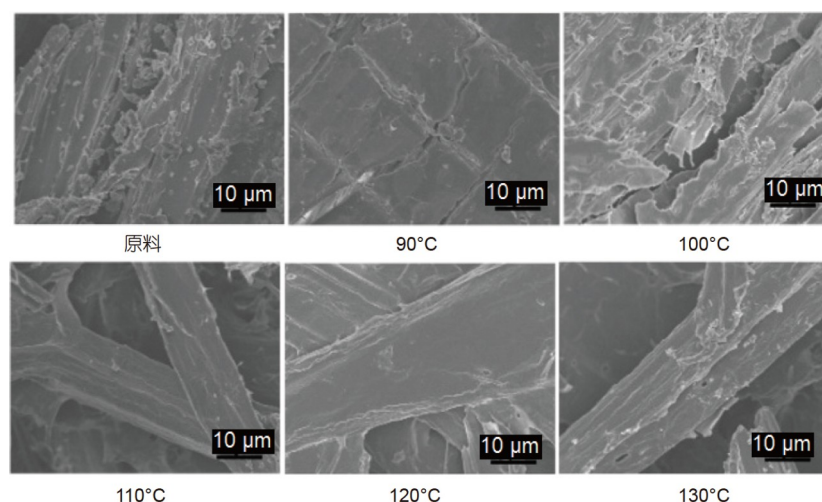


图4 不同温度下DES预处理桉树的SEM图^[33]

Figure 4 The SEM images of eucalyptus with DES pretreatment at different temperatures^[33]

在木质类生物质的处理方面, DES具有优异的预处理性能, 如表2所示. 其中, 对木质素含量很高、不易被化学试剂侵蚀的软木表现出良好的处理效果, 木质

素去除率最高可达61%; 处理木质素含量较低的硬木时效果更显著, 木质素去除率可达90%以上. Fang等人^[51]对DES预处理硬木、软木进行了对比研究, 采用

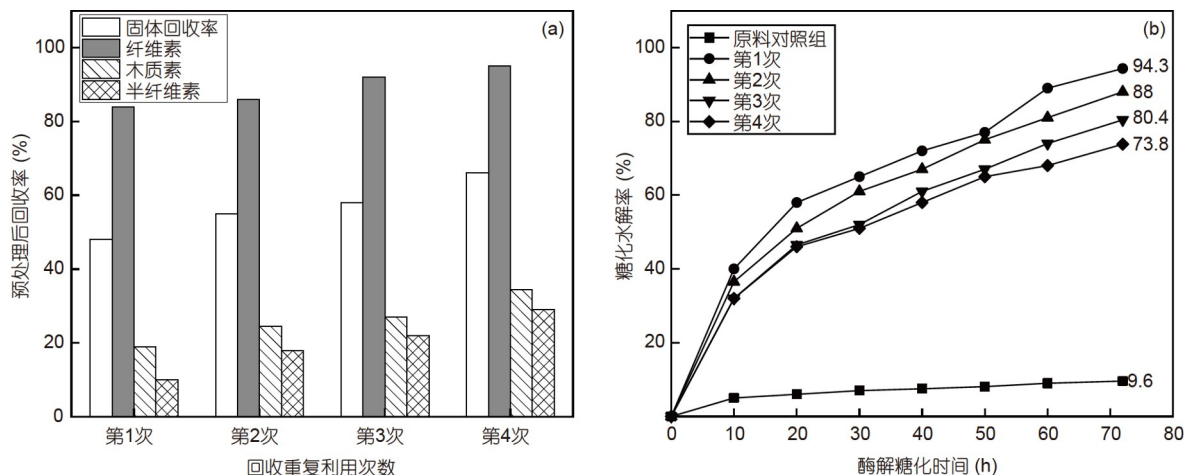


图 5 DES循环回用次数对桉树预处理效果的影响^[33]
Figure 5 Effects of DES recycle times on eucalyptus pretreatment^[33]

表 2 DES预处理木质生物质的木质素去除率

Table 2 Lignin removal rate of DES pretreated woody biomass

序号	原料	预处理试剂与条件	木质素去除率(%)	结论	参考文献
1	油棕树	乙基氯化铵/乙二醇(1:2)于100℃油浴	42.00	羟基键破坏能力强, 预处理后酶解产糖率为74%, 提高2.96倍	[48]
2	油棕榈空果串	氯化胆碱/乳酸(1:15)于120℃油浴8 h	61.00	HBD上的羟基、双键、短烷基链和一元羧酸结构有利于木质素的提取	[43]
3	软木 枣棕榈渣	水热200℃预处理后, 氯化胆碱/甘(1:2)于70℃再处理6 h	22.00	由于枣棕榈的顽固性, 引入水热处理, 有效触发DES试剂氯化胆碱/甘油的功能, 酶消化率增加1.7倍	[51]
4	花旗松	氯化胆碱/乳酸于145℃预处理	58.20	提取的木质素纯度达到95%, 具有独特的结构特性	[52]
5	杨木	液体水热170℃提取后, 氯化胆碱/乙酸(1:2)于130℃再处理3 h	62.89	DES的酸性和离子性可促进木质素选择性提取和纤维素溶胀/分解, 氯化胆碱/乙酸是木质素去除率和纤维素可用性的最佳折中	[49]
6	杨木	氯化胆碱/乳酸(1:10)于120℃预处理12 h	84.38	羧酸型HBD的处理效果明显优于醇型和胺型; DES使木质素中的醚键断裂, 主要打断β-O-4连接, 从而提取木质素	[53]
7	硬木 杨木	KOH改性后的氯化胆碱/乳酸(1:10)于120℃预处理12 h	90.13	制备的新型DES乳酸胆碱-乳酸可进一步提高对木质纤维素原料的分离效果, 且得到的木质素纯度高、杂质少、热稳定好	[50]
8	桉树	氯化胆碱/乳酸(1:10)于110℃预处理6 h	80.00	DES预处理显著降低生物质顽固性, 且DES回收率达到90%以上; 预处理后酶解葡萄糖得率达到94.3%, 提高至9.8倍	[33]
9	柳枝	盐酸胍/乙二醇/甲苯磺酸(1:1.94:0.06)于120℃预处理6 min	82.00	三元DES实现快速和高固体生物质预处理以及浓缩糖水水解产品的生产; 预处理后酶解葡萄糖产率为78.4%	[54]
10	杨木	氯化胆碱/乳酸于145℃预处理	78.50	硬木的木质素提取率大于软木; DES处理可以选择性地从木材中提取大量木质素	[52]

氯化胆碱/乙酸、氯化胆碱/乳酸、氯化胆碱/乙酰丙酸和氯化胆碱/甘油4种DES试剂在90、120、145和180℃等不同温度下分别对杨木(硬木)、花旗松(软木)进行预处理。结果表明,在145℃时采用氯化胆碱/乳酸提取木质素的效果最好,两种生物质的木质素提取率分别为78.5%和58.2%,具有显著差异。这可能由于DES预处理主要是通过断裂醚键来实现木质素的解聚或分离,而杨木比花旗松含有更多的醚键连接。

3.2 DES预处理秸秆类生物质

近年来,国内外学者对DES预处理秸秆类生物质进行了研究,主要是对DES单独预处理进行研究,也有部分学者探索研究DES与其他辅助手段联合的联合预处理,预处理后木质素去除率在50%~90%之间,如表3所示。Zhao等人^[45]发现酸性预处理会降解大量多糖,降低剩余物利用率,基于碱性溶剂有利于去除碱溶性生物聚合物木质素的理论,创新使用强碱性DES氯化胆碱/单乙醇胺(1:6)对小麦秸秆进行预处理,在温和条件70℃下预处理9 h后,可以去除71.4%木质素,同时保留

93.7%纤维素,酶解葡萄糖产率达84.1%,研究表明DES具有较低的预处理温度和木聚糖损失率,相较于其他传统方法的酶解产糖率更高。

为增强DES的预处理效果,有学者尝试在其中加入路易斯酸(Lewis acid),形成DES配位路易斯酸新型试剂,为预处理体系提供更多的活性质子和酸性点位。Wang等人^[55]认为DES试剂含有的质子酸可能会腐蚀设备,而无酸的DES预处理效果不理想,因此研究了氯化胆碱/甘油配位5种路易斯酸对鼠尾草预处理的影响。结果表明弱氢键供体FeCl₂、ZnCl₂配位DES较原DES的预处理性能降低,且导致纤维素酶解糖化率降低;强氢键供体CuCl₂、FeCl₃、AlCl₃配位DES表现出更优的预处理效果,其中氯化胆碱/甘油/三氯化铁在120℃下预处理6 h可以保留95.2%纤维素,去除78.88%木质素和93.63%半纤维素,分别比不加路易斯酸DES处理提高了22.6%和78.87%,同时酶解时间缩短了一半,酶解36 h的纤维素糖化率显著提高至99.5%。

也有研究引入辅助手段来强化DES预处理秸秆类原料的效果,如将微波与DES结合进行联合预处理。微

表3 DES预处理秸秆生物质的木质素去除率

Table 3 Lignin removal rate of DES pretreated straw biomass

序号	原料	预处理试剂与条件	木质素去除率(%)	结论	参考文献
1	水稻秸秆	氯化胆碱/乳酸(1:5)于120℃预处理3 h	82.1	高HBD/HBA摩尔比DES具有协同作用; DES回收率为90%, 并保持良好的预处理能力	[34,57]
2	水稻秸秆	氯化胆碱/乳酸(1:9)于121℃预处理1 h	63.6(w/v)	5%(w/v)低浓度的NADES可以大幅降低预处理成本, 而不会降低预处理效率	[24,58]
3	水稻秸秆	氯化胆碱/乙二酸/甘油(1:0.25:1)于120℃预处理8 h	53.5	还原糖产量为961.524 mg/g, 最佳酶解糖化效率为98.26%	[59]
4	小麦秸秆	氯化胆碱/单乙醇胺(1:6)于70℃预处理9 h	71.4	木质素去除, 从而提高多糖转化率和糖产量	[45]
5	玉米芯	氯化胆碱/甲酸(1:2)于115℃预处理2 h	81.5	预处理后残渣纤维素提升酶吸附效率, 进行酶解最高糖化率为98.56%	[60]
6	玉米芯	氯化胆碱/乳酸(1:15)于90℃预处理24 h	93.1	多元醇/氯化胆碱表现出相对较高的木质素可提取性、残留物回收率和葡萄糖产率	[61]
7	玉米秸秆	超声预处理30 min, 微波辅助氯化胆碱/草酸/甘(2:2:1)于120℃再处理1 min	61.5	提出了一种在连续多模超声和微波加热的辅助下分解NATDES中玉米秸秆生物质的机制	[62]
8	小麦秸秆	氯化胆碱/聚乙二醇配位路易斯酸于120℃预处理4 h	88.4	配位路易斯酸的DES提供了更多的断裂木质纤维素氢键的位点, 相较于普通DES性能更优, 预处理后产糖量可达593 mg/g	[63]
9	鼠尾草	氯化胆碱/甘油配位三氯化铁于120℃预处理6 h	78.88	纤维素糖化率显著提高至99.5%, 是生物质的6倍; 含有三氯化铁的DES的寿命和可回收性高, 可重复使用5次	[55]
10	蓖麻杆	微波辅助盐酸胍/乳酸(1:2)于130℃预处理30 min	92.02	预处理后进行纤维素酶解糖化率达96.3%, 再生木质素纯度达95%, 且3次循环后的预处理性能基本保持不变	[56]

波是通过电极化引发分子碰撞,同时使极性分子作用于生物质的超微结构,从而达到与DES协同破坏木质纤维素的目的。Zhong等人^[56]开展了微波辅助DES预处理蓖麻秆研究,探讨了DES种类、温度和时间对预处理效果的影响。结果表明,随着预处理温度的升高,木质素回收率增加,木质素中碳水化合物含量降低,但当温度从130℃升高至140℃后,酶解糖化率反而降低;随预处理时间的增加,半纤维素和木质素含量呈现下降趋势,暴露额外的纤维素;在微波照射盐酸胍/乳酸(1:2)于130℃下预处理30 min,可去除11.56%木聚糖和92.02%木质素,且酶解纤维素糖化率达96.3%。此外,他们还开展了配位DES的回收利用研究,结果表明DES回用4次后仍具有良好的预处理效果,纤维素含量由80.94%仅降至73.76%,半纤维素和木质素的去除率几乎没变,酶解糖化效率略有减弱,但酶解72 h仍可达99.5%。

由此可见,由于秸秆类生物质的结构较木质类更加疏松,且木质素含量更低,经DES预处理后木质素去除率最高可达93.1%,并且表现出很好的回收再利用性能,循环利用3~5次预处理效果未出现显著降低,可以有效降低预处理成本,经济效益显著。因此,DES能够用于有效去除秸秆类生物质的木质素、半纤维素并保留纤维素,进而实现生物质不同组分的梯级利用,为秸秆的全素综合利用提供了有效的分离方法;辅助手段的引入能够显著增强DES预处理效果,是未来研究的一个发展方向。

4 总结与展望

DES试剂具有优良的溶剂化能力和可调控性,反

应条件相对温和,且能够回收和再循环利用,被认为是理想的预处理溶剂,具有广阔的应用前景。总的来看,DES在木质纤维素生物质预处理领域的研究还处在起步阶段,对DES的构效关系、反应机制等仍需深入研究。同时由于DES黏度较大、电导率差及对纤维素和半纤维素的溶解现象等原因,导致其中试研究和工程化应用还较少。未来需要在以下几个方面加强研究:(1) DES预处理相较于其他化学预处理具有绿色环保的特点,可以在提高预处理效果的基础上,有效降低试剂成本、减轻污染力度、增加生物相容性,但需要进一步研究明确DES构成与木质素分子间的相互作用机制、构效关系等机理,提高DES对木质素的提取率。(2) 应用于预处理的DES的性能还需不断地优化。酸性DES预处理能够显著提高酶水解效率,但会大量降解多聚糖,导致木糖产量的下降,需要开发新型DES,有效平衡酶水解效果的提升与木糖损失;加入低黏度物质来降低黏度对预处理过程是否会受影响有待研究。(3) 微波、超声波、添加剂等辅助手段对DES预处理具有良好的强化效果,但是在联合预处理的机理和优化参数方面的研究还较少,有待深入探索,进一步优化DES联合预处理条件。(4) DES回收再利用是其后续工业化应用的主要优势之一。旋转蒸发法、冷冻干燥法回收等虽然操作简单,但存在回收周期长、含降解产物杂质和难以规模化利用等问题;超滤-电渗析法^[64]先采用超滤深度去除已降解的木质素,再通过电渗析法分离高纯度的氢键供体和氢键受体,是一种可规模化回收DES的绿色方法,但工业化应用的可行性还需探讨。总体来看,为使DES预处理技术效益最大化,仍需加强DES回收利用技术研究。

参考文献

- 1 Dahmen N, Lewandowski I, Zibek S, et al. Integrated lignocellulosic value chains in a growing bioeconomy: Status quo and perspectives. *GCB Bioenergy*, 2019, 11: 107–117
- 2 Luo T. Preparation and application of lignin nanoparticles based on deep eutectic solvent (DES) system (in Chinese). Master Dissertation. Jinan: Qilu University of Technology, 2021 [罗通. 基于低共熔溶剂(DES)体系的木质素纳米颗粒制备及其应用研究. 硕士学位论文. 济南: 齐鲁工业大学, 2021]
- 3 Dong M, Wu C, Chen L, et al. Benzenesulfonic acid-based hydrophilic system for achieving lignocellulose separation and utilization under mild conditions. *Bioresour Technol*, 2021, 337: 125379
- 4 Ma G R, He M, Yang G H, et al. Preparation of cellulose nanofibril by the pretreatment with deep eutectic solvent system (in Chinese). *Chem Ind Forest Prod*, 2021, 41: 69–76 [马光瑞, 和铭, 杨桂花, 等. 低共熔溶剂体系预处理制备纤维素纳米纤维及其性能研究. *林产化学与工业*, 2021, 41: 69–76]
- 5 Wang S, Yuan R, Liu C, et al. Effect of Fe^{2+} adding period on the biogas production and microbial community distribution during the dry anaerobic digestion process. *Process Saf Environ Protect*, 2020, 136: 234–241

- 6 Chen H, Huo W, Wang B, et al. *L*-lactic acid production by simultaneous saccharification and fermentation of dilute ethylenediamine pre-treated rice straw. *Ind Crop Prod*, 2019, 141: 111749
- 7 Mahmoodi-Eshkaftaki M, Mahmoudi M. An optimum process for anaerobic digestion of wild tree wastes under alkaline pretreatments in biogas plants. *Environ Technol Innov*, 2021, 24: 101907
- 8 Yek P N Y, Cheng Y W, Liew R K, et al. Progress in the torrefaction technology for upgrading oil palm wastes to energy-dense biochar: A review. *Renew Sustain Energy Rev*, 2021, 151: 111645
- 9 Acosta A M, Cosovanu D, López P C, et al. Co-cultivation of a novel *Fusarium striatum* strain and a xylose consuming *Saccharomyces cerevisiae* yields an efficient process for simultaneous detoxification and fermentation of lignocellulosic hydrolysates. *Chem Eng J*, 2021, 426: 131575
- 10 Alvira P, Negro M J, Ballesteros I, et al. Steam explosion for wheat straw pretreatment for sugars production. *Bioethanol*, 2016, 2: 66–75
- 11 Hermosilla E, Schalchli H, Diez M C. Biodegradation inducers to enhance wheat straw pretreatment by *Gloeophyllum trabeum* to second-generation ethanol production. *Environ Sci Pollut Res*, 2020, 27: 8467–8480
- 12 Kumar M N, Ravikumar R, Sankar M K, et al. New insight into the effect of fungal mycelia present in the bio-pretreated paddy straw on their enzymatic saccharification and optimization of process parameters. *Bioresour Technol*, 2018, 267: 291–302
- 13 Parkhey P, Ram A K, Diwan B, et al. Artificial neural network and response surface methodology: A comparative analysis for optimizing rice straw pretreatment and saccharification. *Prep Biochem Biotechnol*, 2020, 50: 768–780
- 14 Deng J. Mechanism of pretreatments for efficient biomass saccharification and ethanol production in rapeseed stalks (in Chinese). Doctor Dissertation. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2020 [邓俊. 油菜秸秆预处理与高效糖化发酵机制研究. 博士学位论文. 武汉: 华中农业大学, 2020]
- 15 Yuan Y H. Research on the effect of urea-assisted hydrothermal pretreatment on enzymatic hydrolysis and anaerobic dark fermentation for hydrogen production of corn stover (in Chinese). Doctor Dissertation. Changchun: Jilin University, 2020 [袁永恒. 尿素辅助水热预处理对玉米秸秆酶解糖化及暗发酵产氢的影响研究. 博士学位论文. 长春: 吉林大学, 2020]
- 16 Abbott A P, Capper G, Davies D L, et al. Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains. *Chem Commun*, 2001, (19): 2010–2011
- 17 Tan T. Preparation of deep eutectic solvents and their applications in analysis of some food and Chinese herbs (in Chinese). Doctor Dissertation. Nanchang: Nanchang University, 2016 [谭婷. 低共熔溶剂的制备及其在一些食品和中药分析中的应用研究. 博士学位论文. 南昌: 南昌大学, 2016]
- 18 Fu R P. Application of deep eutectic solvent in extraction of natural products (in Chinese). Doctor Dissertation. Huaian: Huaiyin Institute of Technology, 2019 [付瑞平. 低共熔溶剂在天然产物提取中的应用研究. 博士学位论文. 淮安: 淮阴工学院, 2019]
- 19 Li T H. The synthesis of dual-acidic deep eutectic solvents and their application in deep desulfurization of fuels (in Chinese). Doctor Dissertation. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020 [李腾辉. 双酸性低共熔溶剂的合成及其在燃油深度脱硫中的应用研究. 博士学位论文. 北京: 北京化工大学, 2020]
- 20 Ge X, Gu C, Wang X, et al. Deep eutectic solvents (DESs)-derived advanced functional materials for energy and environmental applications: Challenges, opportunities, and future vision. *J Mater Chem*, 2017, 5: 8209–8229
- 21 Satlewal A, Agrawal R, Bhagia S, et al. Natural deep eutectic solvents for lignocellulosic biomass pretreatment: Recent developments, challenges and novel opportunities. *Biotechnol Adv*, 2018, 36: 2032–2050
- 22 Xie J, Chen J, Cheng Z, et al. Pretreatment of pine lignocelluloses by recyclable deep eutectic solvent for elevated enzymatic saccharification and lignin nanoparticles extraction. *Carbohydr Polym*, 2021, 269: 118321
- 23 Liu Y, Chen W, Xia Q, et al. Efficient cleavage of lignin-carbohydrate complexes and ultrafast extraction of lignin oligomers from wood biomass by microwave-assisted treatment with deep eutectic solvent. *ChemSusChem*, 2017, 10: 1692–1700
- 24 Kumar A K, Parikh B S, Pravakar M. Natural deep eutectic solvent mediated pretreatment of rice straw: Bioanalytical characterization of lignin extract and enzymatic hydrolysis of pretreated biomass residue. *Environ Sci Pollut Res*, 2016, 23: 9265–9275
- 25 Hou X D, Feng G J, Ye M, et al. Significantly enhanced enzymatic hydrolysis of rice straw via a high-performance two-stage deep eutectic solvents synergistic pretreatment. *Bioresour Technol*, 2017, 238: 139–146
- 26 Procentese A, Raganati F, Olivieri G, et al. Deep eutectic solvents pretreatment of agro-industrial food waste. *Biotechnol Biofuels*, 2018, 11: 37
- 27 Loow Y L, Wu T Y, Yang G H, et al. Deep eutectic solvent and inorganic salt pretreatment of lignocellulosic biomass for improving xylose recovery. *Bioresour Technol*, 2018, 249: 818–825
- 28 Vigier K D O, Chatel G, Jérôme F. Contribution of deep eutectic solvents for biomass processing: Opportunities, challenges, and limitations. *ChemCatChem*, 2015, 7: 1250–1260
- 29 Ren H, Chen C, Wang Q, et al. The properties of choline chloride-beads deep eutectic solvents and their performance in the dissolution of cellulose. *Bioresources*, 2016, 11: 5435–5451
- 30 Ren H, Chen C, Guo S, et al. Synthesis of a novel allylfunctionalized deep eutectic solvent to promote dissolution of cellulose. *Bioresources*, 2016,

11: 8457–8469

- 31 van Osch D J G P, Kollau L J B M, van den Bruinhorst A, et al. Ionic liquids and deep eutectic solvents for lignocellulosic biomass fractionation. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 2636–2665
- 32 Xu P, Zheng G W, Zong M H, et al. Recent progress on deep eutectic solvents in biocatalysis. *Bioresour Bioprocess*, 2017, 4: 1–18
- 33 Shen X J, Wen J L, Mei Q Q, et al. Facile fractionation of lignocelluloses by biomass-derived deep eutectic solvent (DES) pretreatment for cellulose enzymatic hydrolysis and lignin valorization. *Green Chem*, 2019, 21: 275–283
- 34 Li A L, Hou X D, Lin K P, et al. Rice straw pretreatment using deep eutectic solvents with different constituents molar ratios: Biomass fractionation, polysaccharides enzymatic digestion and solvent reuse. *J Biosci Bioeng*, 2018, 126: 346–354
- 35 Kim K H, Dutta T, Sun J, et al. Biomass pretreatment using deep eutectic solvents from lignin derived phenols. *Green Chem*, 2018, 20: 809–815
- 36 Gorke J T, Srien F, Kazlauskas R J. Deep eutectic solvents for *Candida Antarctica* lipase B-catalyzed reactions. In: Malhotra S V, ed. *Ionic Liquid Applications: Pharmaceuticals, Therapeutics, and Biotechnology*. Washington DC: American Chemical Society, 2010. 169–180
- 37 Feng X M, Duan C, Qin X Y, et al. Research advances in lignocellulose bio refinery deep eutectic solvents pretreatment (in Chinese). *China Pulp Paper*, 2021, 40: 71–82 [冯晓萌, 段超, 秦小渝, 等. 基于低共熔溶剂预处理的木质纤维素生物质精炼研究进展. *中国造纸*, 2021, 40: 71–82]
- 38 Dong Y M, An Y X, Ma Y Y, et al. Research progress on deep eutectic solvent of lignocellulose pretreatment (in Chinese). *Chem Ind Eng Prog*, 2021, 40: 1594–1603 [董艳梅, 安艳霞, 马阳阳, 等. 深度共熔溶剂预处理木质纤维素生物质研究进展. *化工进展*, 2021, 40: 1594–1603]
- 39 Yang J M. Study on dissolution and separation of corn straw by ionic liquid system (in Chinese). Doctor Dissertation. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2019 [杨继明. 离子液体体系溶解分离玉米秸秆的研究. 博士学位论文. 北京: 中国科学院大学, 2019]
- 40 Zhao J Z, Zhou G H, Liu X M. Study on application and mechanism of ionic liquids in biomass dissolution and separation (in Chinese). *J Chem Ind Eng*, 2021, 72: 247–258 [赵金政, 周国辉, 刘晓敏. 离子液体在生物质溶解分离中的应用与机理研究. *化工学报*, 2021, 72: 247–258]
- 41 Mohammadi M, Shafei M, Abdolmaleki A, et al. A morpholinium ionic liquid for rice straw pretreatment to enhance ethanol production. *Ind Crop Prod*, 2019, 139: 111494
- 42 Yu Q, Liu R, Li K, et al. A review of crop straw pretreatment methods for biogas production by anaerobic digestion in China. *Renew Sustain Energy Rev*, 2019, 107: 51–58
- 43 Tan Y T, Ngoh G C, Chua A S M. Effect of functional groups in acid constituent of deep eutectic solvent for extraction of reactive lignin. *Bioresour Technol*, 2019, 281: 359–366
- 44 Xu G C, Ding J C, Han R Z, et al. Enhancing cellulose accessibility of corn stover by deep eutectic solvent pretreatment for butanol fermentation. *Bioresour Technol*, 2016, 203: 364–369
- 45 Zhao Z, Chen X, Ali M F, et al. Pretreatment of wheat straw using basic ethanolamine-based deep eutectic solvents for improving enzymatic hydrolysis. *Bioresour Technol*, 2018, 263: 325–333
- 46 Pätzold M, Siebenhaller S, Kara S, et al. Deep eutectic solvents as efficient solvents in biocatalysis. *Trends Biotechnol*, 2019, 37: 943–959
- 47 Zhou M G, Guo Y J, Hao Z Y, et al. Effects of choline chloride/lactic acid deep eutectic solvents pretreatment on enzymatic hydrolysis of poplar (in Chinese). *J Northwest A F Univ (Nat Sci Ed)*, 2020, 48: 55–63 [周敏姑, 郭英杰, 郝子越, 等. 氯化胆碱/乳酸低共熔溶剂预处理对杨木酶水解特性的影响. *西北农林科技大学学报(自然科学版)*, 2020, 48: 55–63]
- 48 Zulkefli S, Abdulmalek E, Abdul Rahman M B. Pretreatment of oil palm trunk in deep eutectic solvent and optimization of enzymatic hydrolysis of pretreated oil palm trunk. *Renew Energy*, 2017, 107: 36–41
- 49 Tian D, Guo Y, Hu J, et al. Acidic deep eutectic solvents pretreatment for selective lignocellulosic biomass fractionation with enhanced cellulose reactivity. *Int J Biol Macromol*, 2020, 142: 288–297
- 50 Liu J K, Yang G H, Qi L T, et al. Selective extraction of poplar lignin with choline-based deep eutectic solvents (in Chinese). *China Pulp Paper*, 2020, 39: 1–9 [刘金科, 杨桂花, 齐乐天, 等. 胆碱类低共熔溶剂选择性分离杨木中木质素的研究. *中国造纸*, 2020, 39: 1–9]
- 51 Fang C, Thomsen M H, Frankær C G, et al. Reviving pretreatment effectiveness of deep eutectic solvents on lignocellulosic date palm residues by prior recalcitrance reduction. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56: 3167–3174
- 52 Alvarez-Vasco C, Ma R, Quintero M, et al. Unique low-molecular-weight lignin with high purity extracted from wood by deep eutectic solvents (DES): A source of lignin for valorization. *Green Chem*, 2016, 18: 5133–5141
- 53 Liu J K. Study on separation of main components of fast-growing hardwoods by choline-based deep eutectic solvents and pretreatment (in Chinese). Doctor Dissertation. Jinan: Qilu University of Technology, 2021 [刘金科. 胆碱类低共熔溶剂和预处理用于速生阔叶材主要组分分离的研究. 博士学位论文. 济南: 齐鲁工业大学, 2021]
- 54 Chen Z, Jacoby W A, Wan C. Ternary deep eutectic solvents for effective biomass deconstruction at high solids and low enzyme loadings. *Bioresour Technol*, 2019, 279: 281–286
- 55 Wang Z K, Li H, Lin X C, et al. Novel recyclable deep eutectic solvent boost biomass pretreatment for enzymatic hydrolysis. *Bioresour Technol*, 2020, 307: 123237
- 56 Zhong L, Wang C, Yang G, et al. Rapid and efficient microwave-assisted guanidine hydrochloride deep eutectic solvent pretreatment for biological

- conversion of castor stalk. *Bioresour Technol*, 2021, 343: 126022
- 57 Li A L. Fractionation of the key components of rice straw by using deep eutectic solvent and its related mechanism (in Chinese). Doctor Dissertation. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2019 [李奥林. 深度共熔溶剂介导的水稻秸秆关键组分分离及相关机理研究. 博士学位论文. 广州: 广东工业大学, 2019]
- 58 Kumar A K, Shah E, Patel A, et al. Physico-chemical characterization and evaluation of neat and aqueous mixtures of choline chloride + lactic acid for lignocellulosic biomass fractionation, enzymatic hydrolysis and fermentation. *J Mol Liquids*, 2018, 271: 540–549
- 59 Tian W J. Preparation of new deep eutectic solvent and its application in lignocellulose pretreatment (in Chinese). Doctor Dissertation. Xiangtan: Xiangtan University, 2020 [田文静. 新型低共熔溶剂的制备及其在木质纤维素预处理中的应用. 博士学位论文. 湘潭: 湘潭大学, 2020]
- 60 Wang D M, Liu Y. Fractionation of lignocellulose with deep eutectic solvent (DES) (in Chinese). *J Beijing Univ Chem Technol (Nat Sci Ed)*, 2018, 45: 40–47 [王冬梅, 刘云. 低共熔溶剂(DES)分级分离木质纤维素组分新技术. 北京化工大学学报(自然科学版), 2018, 45: 40–47]
- 61 Zhang C W, Xia S Q, Ma P S. Facile pretreatment of lignocellulosic biomass using deep eutectic solvents. *Bioresour Technol*, 2016, 219: 1–5
- 62 Yan D, Ji Q, Yu X, et al. Multimode-ultrasound and microwave assisted natural ternary deep eutectic solvent sequential pretreatments for corn straw biomass deconstruction under mild conditions. *Ultrasons Sonochem*, 2021, 72: 105414
- 63 Ci Y H. New boric acid-based ternary deep eutectic solvents for effective lignocellulose components deconstruction into its high value utilization (in Chinese). Doctor Dissertation. Jinan: Qilu University of Technology, 2021 [慈玉辉. 新型硼酸基三元低共熔溶剂高效分离木质纤维素组分及其高值化利用. 博士学位论文. 济南: 齐鲁工业大学, 2021]
- 64 Liang X, Fu Y, Chang J. Effective separation, recovery and recycling of deep eutectic solvent after biomass fractionation with membrane-based methodology. *Sep Purif Technol*, 2019, 210: 409–416

Summary for “深度共熔溶剂预处理木质纤维素研究进展”

Research advances on deep eutectic solvent pretreatment of lignocellulosic biomass

Xintong Hou^{1,2}, Zaixing Li¹, Zonglu Yao², Lixin Zhao², Juan Luo^{2*} & Ruixia Shen²¹ School of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China;² Institute of Environment and Sustainable Development in Agricultural, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China* Corresponding author, E-mail: luojuan@caas.cn

Deep eutectic solvent (DES) is a mixture of two or more compounds with low melting point, which shows good pretreatment performance for different types of lignocellulosic biomass. Due to its advantages over environmental protection, low cost, designation and strong biocompatibility, DES has been widely used in many other fields, such as graded treatment of biomass components, the extraction of Chinese traditional medicine and so on. DES pretreatment can destroy chemical bonds such as hydrogen bonds and ether bonds in lignocellulosic raw materials, break the complex structure of lignin-carbohydrate, and promote the dissolution or hydrolysis of lignin and hemicellulose components, thereby increasing the relative content of cellulose. As we all know, lignocellulosic biomass is mainly composed of cellulose, hemicellulose and lignin. The combination of lignin and hemicellulose forms a dense structure, which is difficult for the biodegradation process. Based on the mechanism of DES pretreatment, this study elaborated the different action processes of depolymerizing lignin and dissolving hemicellulose, and pointed out that there was only a slight dissolving effect on cellulose. The mechanism of DES degrading lignin was studied in depth, and the process diagram of the reaction between choline chloride/lactic acid (1:3) and lignin was presented. And a schematic diagram of the formation of monomers after the hydrolysis of hemicellulose was drawn. In addition, DES pretreatment has distinct advantages over other chemical pretreatments, including multiple recyclability and low cost. The cost of DES pretreatment is only 1/10 of the ionic liquid according to the estimation from market research. The main influencing factors of DES pretreatment technology were comprehensively analyzed, which included species and molar ratio, temperature, pH and viscosity. By adjusting the molar ratio of donors and acceptors of hydrogen bond, physicochemical properties such as polarity, acidity and hydrogen bond strength could be improved. An increase in temperature leads to a decrease in DES viscosity, and more high-value product can be obtained only when the temperature and viscosity are optimal. Moreover, the characteristics of DES with different pH are quite different, and should be selected according to the actual pretreatment requirements. The research progress of DES on woody and straw biomass pretreatment was systematically reviewed. It can be found that when softwood was pretreated by DES, the lignin removal rate could reach up to 61%, while the lignin removal rate could reach more than 90% when pretreating hardwood or straw with low lignin content. For example, the lignin removal rate of corncob after DES pretreatment is the highest of 93.1%. It is worth mentioning that the optimum temperature for pretreatment of straw biomass is lower than that of woody biomass. The optimal pretreatment temperature of woody biomass is 120–145°C, while the optimal pretreatment temperature of straw biomass is about 120°C. What's more, the addition of auxiliary means such as microwave and additives can make the effect of DES pretreatment more significant. For example, Choline chloride/glycerol/ferric chloride pretreatment of sage could remove 78.88% lignin, which was 22.6% higher than that without Lewis acid. In general, the research of DES in the field of lignocellulosic biomass pretreatment is still in the infancy. The structure-activity relationship and reaction mechanism of DES still need to be further studied. Future research suggestions are proposed in the interaction mechanism between DES and biomass, performance design of different types of DES, combination with auxiliary means and recycling, which provide ideas and references for the research and application of DES pretreatment of lignocellulosic biomass.

lignocellulose, deep eutectic solvent, interaction mechanism, pretreatmentdoi: [10.1360/TB-2022-0114](https://doi.org/10.1360/TB-2022-0114)