第40卷 第6期 太 阳 能 学 报 Vol. 40, No. 6
2019年6月 ACTA ENERGIAE SOLARIS SINICA Jun., 2019

文章编号:0254-0096(2019)06-1656-08

# 水热预处理方式对玉米秸秆水解液特性的影响

孙明霞，王高升，韩笑宇，张琛霞

（天津市制浆造纸重点实验室，天津科技大学，天津 300457）

**摘 要**：研究水热预处理放料方式和水解液循环回用对玉米秸秆水解液成分的影响，以提高玉米秸秆水解液浓度，特别是半纤维素衍生糖的浓度。在温度170 ℃和时间40 min的水热预处理条件下，有56.08%半纤维素溶出，其中低聚木糖约占总溶出木糖类的90%。水解液的循环回用可提高水解液中糖类物质和木素的浓度，同时糠醛、羟甲基糠醛、乙酸、甲酸等发酵抑制物浓度亦增加，回用次数和回用比例对水解液中化学成分含量均有影响，100%浓水解液回用比100%水预处理时低聚木糖浓度提高了37%。水热预处理后的放料方式对水解液也有影响，放汽法得到的水解液中低聚木糖浓度高，比降温法提高了53%，有利于低聚木糖的提取利用。

**关键词**：秸秆；水解；糖类；水热预处理；放料方式；循环回用

**中图分类号**：TK6 **文献标识码**：A

## 0 引 言

玉米是世界上分布广泛的粮食作物，种植面积仅次于小麦和水稻。中国玉米种植面积和产量均居于世界第二位，玉米秸秆产量也非常大，据推算中国每年可收集到的玉米秸秆近1亿t[1]。目前，玉米秸秆除用作动物饲料和还田外，在工业上并未被大规模使用，还因为无序焚烧加剧了空气污染，因此研究玉米秸秆工业原料化利用，以提高秸秆利用效益，对促进农民增收和环境保护具有重要意义。

在玉米秸秆中，纤维素含量23.96%~34.38%，半纤维素含量28.14%~37.20%，Klasson木素含量8.89%~14.80%[2]，如何实现玉米秸秆中主要成分的有效分离和利用是近年来生物炼制领域的一个持续性热门课题。需要特别指出的是，各国研究人员针对玉米秸秆等木质纤维素原料生物转化燃料乙醇的研究，在理论和实践上均取得了较大进展[3~6]。水热预处理是一种被广泛关注的生物转化乙醇的预处理方法，通常又称为液态热水预处理[7~9]。该方法在反应过程中只加入水，不另外添加其他化学药品，设备无需耐腐蚀材料，符合生物炼制所要求的工艺简单和环境友好的发展要求，既是一种有前景的酶水解预处理工艺，也是研究广泛的半纤维素抽提技术之一。水热预处理将生物质原料分离为固、液部分，绝大部分纤维素和木素保留在固体中，可用于糖化发酵乙醇等[10]，而水解液中以溶解的半纤维素为主，高效利用水解液中的成分对提高生物炼制的效益意义重大。

目前，水解液利用的研究主要集中在利用改良微生物发酵乙醇[11]、生产氢气[12,13]和沼气[14,15]、从水解液提取木糖、低聚木糖、木糖醇等[16,17]方面。为提高水解液的应用价值，不但要求糖类物质特别是半纤维素衍生糖具有较高的回收率，还希望半纤维素衍生糖在水解液中有较高的浓度，以提高产品的浓度和提取率，降低后续工序的生产成本。高效率、低能耗、低成本的水解液浓缩技术对木质纤维素炼制技术至关重要，近年来学者们探讨的水解液增浓方法有加热法、纳滤膜浓缩法[18]、膜蒸馏法[19]等，这些方法均是在预处理或酶解后对水解液进行浓缩或脱毒。本文在研究水热预处理过程中玉米秸秆主要成分溶出率的基础上，重点研究水热预处理过程中的放料方式和水解液的循环回用对水解液中主要成分特别是低聚木糖的增浓效果，以期通过优化水热预处理工艺提高水解液浓度，为水解液的后续利用打下良好的基础。

**收稿日期**：2017-12-28

**基金项目**：天津市自然科学基金(重点项目)(16JCZDJC39700)

**通信作者**：王高升(1968—)，男，博士、教授，主要从事制浆造纸技术和生物炼制方面的研究。gswang@tust.edu.cn

# 1　实　验

## 1.1　实验原料

所用的玉米秸秆取自山东省德州市。整株玉米秸秆收割后风干，裁取完整的地上部分（根部除外），切成长度 2~3 cm 的料段，筛除粉末和杂质。装入聚乙烯塑料袋中，密封后贮存于阴凉处备用。

实验所用的硫酸、氢氧化钠为分析纯：糠醛、羟甲基糠醛、甲酸、乙酸、葡萄糖、木糖、阿拉伯糖和溴化钾均为色谱纯。

## 1.2　实验过程

实验所采用的流程如图 1 所示。

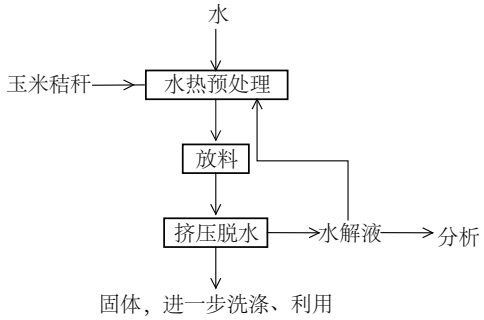



图1　实验过程示意图

Fig. 1　Diagram of experimental process

水热预处理采用的设备是间歇式电加热旋转蒸煮器（KRK，日本），预处理条件：最高温度 170 ℃，升温速度 2.5 ℃/min，保温时间（最高温度下）40 min，固液比 1∶5，每罐装料量 75 g（绝干）。

在预处理完成后，采用 2 种方式放料：1）降温法。将反应罐迅速放入冰水中冷却，待温度低于 100 ℃后，将物料倒入 400 目尼龙滤袋中，进行挤压脱水以实现固液分离，将得到的浓水解液进行成分分析和循环回用。若分析溶出物质总量，用定量 30 ℃蒸馏水洗涤 2 次，将洗涤液和浓水解液混合后分析其中溶出物质含量。2）放汽法。将预处理完成后的反应罐放汽，压力表数据降到零后，将物料倒入 400 目尼龙滤袋中进行挤压脱水以实现固液分离。对洗涤后的固体部分，浓缩至浓度 30%，平衡水分后测定重量和浓度并计算得率，在 4 ℃下储存备用。

用降温法得到的浓水解液替代部分或全部自来水进行水热预处理，采用 2 种取代比例：1）50%水解液回用，即用第 1 次得到的浓水解液替代 50%自来水进行第 2 次预处理，第 2 次预处理完毕后，采用降温法得到浓水解液，再用该浓水解液替代 50%自来水进行第 3 次水热预处理；2）100%浓水解液回用，即用浓水解液替代 100%的自来水进行水热预处理，其他步骤与第 1 种方法相同。

## 1.3　分析方法

### 1.3.1　水解液中化学成分分析

1）木素含量的测定

采用紫外光谱法测定水解液中溶解木素的含量。以蒸馏水为参照物，分析用波长 225 nm。标准木素的制备方法：加浓硫酸于玉米秸秆水解液中，调节 pH 值接近于零，静置至沉淀出现，将沉淀物过滤分离、冷冻干燥即得木素标准物。建立该木素的浓度与吸光度回归方程，测定水解液吸光度后计算得到水解液中木素浓度[20]。

2）糖类和发酵抑制物含量测定

采用高效液相色谱仪（Agilent 1200）测定，色谱条件：色谱柱为 Bio-Rad Aminex HPX-87H，柱温 55 ℃，检测器为示差折光检测器（G1362A）和紫外检测器（G1314B），流动相为 0.005 mol/L $H_2SO_4$，流动相流速 0.6 mL/min，进样量 10 μL，采用外标法测定[21]。水解液中单糖浓度的测定：将水解液经离心去除悬浮物后，用微孔滤膜（0.22 μm）过滤，直接测定葡萄糖、木糖和阿拉伯糖浓度。水解液中总糖浓度的测定：将水解液经离心去除悬浮物后，加入硫酸进行酸解，具体酸解方法参见文献[22]，然后测定葡萄糖、木糖和阿拉伯糖浓度。低聚糖的浓度为总糖浓度与相应的单糖浓度之差。

### 1.3.2　玉米秸秆化学成分分析

灰分含量按照国家标准 GB/T 742—2008 测定，苯醇抽出物含量按照国家标准 GB/T 26776—1994 测定，酸不溶木素含量按照国家标准 GB/T 747—2003 测定，酸溶木素含量按照国家标准 GB/T 10337—2008 测定。葡聚糖和戊聚糖含量测定参照 NREL 方法[23]。

# 2　结果与讨论

## 2.1　水热预处理时玉米秸秆主要成分的溶出率

表 1 是实验所用玉米秸秆原料的化学成分分析，可看出葡聚糖和戊聚糖在原料中含量分别为

37.37%和21.97%。葡萄糖主要来源于纤维素，戊糖以木糖和阿拉伯糖为主，来源于半纤维素，葡聚糖和戊聚糖可分别反映原料中纤维素和半纤维素含量。木素在原料中的含量是25.65%，其中酸溶木素占木素总量10.88%。此外，玉米秸秆原料中有较高的灰分和苯醇抽出物含量。

**表1 玉米秸秆的化学成分分析**

Table 1 Chemical composition of corn stover

| 葡聚糖/% | 戊聚糖/% | 酸不溶木素/% | 酸溶木素/% | 总木素/% | 灰分/% | 苯醇抽出物/% |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 37.37 | 21.97 | 22.86 | 2.79 | 25.65 | 4.90 | 3.60 |

影响水热预处理效果的主要因素有温度、时间、固液比和设备类型等。本文使用的反应设备是间歇式电加热旋转蒸煮器，并采用特定的反应条件：最高温度170 ℃、升温速度2.5 ℃/min、保温时间（最高温度下）40 min、固液比1∶5。在该条件下玉米秸秆中纤维素、半纤维素和木素的溶出量如图2所示。可看出经过水热预处理后，溶解于液相中纤维素、半纤维素和木素分别为1.52%、12.32%和6.33%（相对于原料），溶出率分别为4.07%、56.08%和24.68%（相对于原料中相应成分的含量），可见在所采用的处理条件下，半纤维素的溶出率最高，其次是木素，纤维素最低。原料中含量最多的组分是纤维素，仅有4.07%溶出，说明纤维素在所采用水热处理条件下稳定性高，不易破坏。而半纤维素易分解，有超过一半的半纤维素溶出。因此在该条件下，半纤维素和木素的溶出，有助于形态完好的纤维细胞的分离，是抄造瓦楞原纸、箱纸板等包装纸的好原料。同时，由于半纤维素和木素的溶出，破坏了原料的组织和细胞结构，有助于纤维素酶和反应底物接触，提高纤维素酶水解效率[24]。

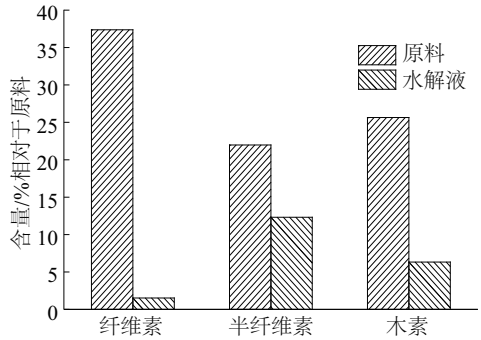



图2 水热预处理后玉米秸秆主要成分溶出量比较

Fig. 2 Comparison of main components of corn stover after hydrothermal pretreatment

在水解液中的糖类物质主要是溶解的单糖和低聚糖，单糖与低聚糖的比例如图3所示，可见，无论葡萄糖类还是木糖类，以低聚糖为主要存在形式。以低聚糖形式存在的木糖，约占溶出总木糖的90%，可用于进一步开发低聚木糖功能糖产品。低聚糖又称为寡糖，是由2~10个单糖通过糖苷键连接形成的具有直链或支链的低聚合度碳水化合物的总称。功能性低聚糖可促进肠道内双歧杆菌的增殖，有益于人体健康，即所谓的双歧因子。聚合度2~7的低聚木糖被认为是效果最好的低聚糖之一[25]。

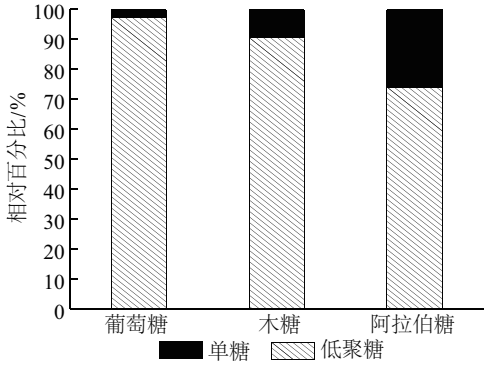



图3 水解液中单糖与低聚糖的比例

Fig. 3 Ratio of monosaccharide and oligosaccharide in hydrolysates

## 2.2 放料方式对水解液的影响

预处理完成后，放料方式对水解液中主要成分有较大影响。采用降温法和放汽法放料后，水解液的固含量、葡萄糖、戊糖、乙酸、木素等成分的比较如图4所示。可看出放汽法得到的水解液固含量和化学物质浓度均有不同程度提高。在170 ℃预处理温度下，反应器中压力达到0.8 MPa，在放汽时，水蒸气不断被释放到反应器之外，同时由于温度高于100 ℃使得水不断蒸发，导致水解液

浓缩，使其中的非挥发性物质浓度增大。而降温放料时，由于反应器密闭，随着温度的降低，水蒸气不断冷凝，无水蒸气排出反应器，因此降温法所得水解液中物质浓度低。从图 4 还可看出，无论采用哪种放料方式，在所得的水解液成分中，低聚木糖含量最高，放汽法水解液中低聚木糖浓度达到 21.59 g/L，比降温法提高了 53%，这对提取低聚木糖具有重要意义。由于水解液中的乙酸、甲酸、糠醛、酚类物质的沸点较低，在放汽法放料时不可避免伴随着水蒸气挥发，因此采用该放料方式时要考虑这些物质的回收问题。

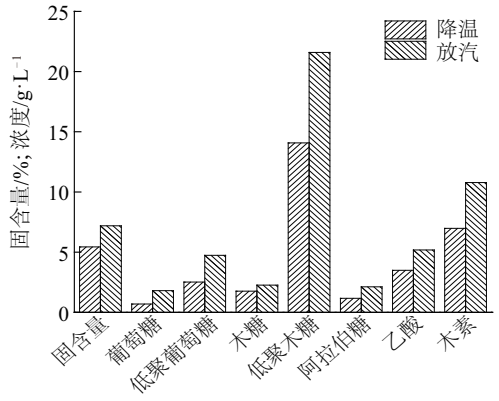



图4　降温法和放汽法水解液中主要成分的比较

Fig. 4　Comparison of main components in hydrolysates by using cooling method and steam releasing method

### 2.3　水解液循环回用对水解液中主要成分的影响

水热预处理后的水解液中含有以低聚糖和单糖形式存在的糖类物质、乙酸、可溶性木素降解产物、糖类降解产物如（糠醛、羟甲基糠醛、甲酸等）。在酸性条件下，葡萄糖脱水产生 5-羟甲基糠醛，5-羟甲基糠醛还会进一步分解产生甲酸和乙酰丙酸。乙酸来源于半纤维素侧链上乙酰基的水解，戊糖在酸性条件下脱水得到糠醛。

在不同水解液回用条件下，水解液的固含量、葡萄糖类、戊糖类、木素和灰分等浓度变化如表 2 所示。实验 2 和实验 3 是 50%水解液回用 1 次和 2 次时的结果，和只用水处理（实验 1）比较，所得到的水解液中固含量、葡萄糖类、戊糖类、木素和灰分浓度随着回用次数增加均逐渐增加，这说明在 50%水解液回用的情况下，原料中的主要成分继续降解并溶出，但并未按照一定比例持续增加，特别是糖类物质，实验 3 与实验 2 的增加幅度小于实验 2 与实验 1 的增加幅度。实验 4 和实验 5 是 100%水解液回用 1 次和 2 次时的情况，和只用水处理（实验 1）相比较，固含量和木素浓度随着回用次数增加均逐渐增加，而对于水解液中葡萄糖类和戊糖类浓度，实验 4 的浓度增加，而实验 5 相对于实验 4 反而减小。

表 3 所示为在不同水解液回用条件下，水解液的 pH 值、乙酸和糖类降解产物的变化。与实验 1 比较，无论实验 2 和实验 3，还是实验 4 和实验 5，随着水解液回用次数的增加，乙酸、甲酸、糠醛、羟甲基糠醛的浓度均逐渐上升，乙酸、甲酸浓度的增加和水解液 pH 值降低是一致的，水解液的 pH 值稳定在 4.0~4.5 之间。5-羟甲基糠醛是葡萄糖在酸性条件下脱水而得，而糠醛则是戊糖在酸性条件下脱水而得，这就解释了随着循环次数的增加，部分葡萄糖和戊糖转化为羟甲基糠醛和糠醛，导致水解液中羟甲基糠醛和糠醛增加，而糖类物质增加缓慢，甚至减小。

**表2　不同回用方式下水解液中固含量、糖类、木素和灰分的变化**

Table 2　Solid content, saccharides, lignin and ash content in hydrolysates with various recirculation mode

| 编号 | 固含量/% | 葡萄糖类浓度/g·L⁻¹ | 戊糖类浓度/g·L⁻¹ | 木素浓度/g·L⁻¹ | 灰分含量/% |
|---|---|---|---|---|---|
| 实验1 | 5.44 | 4.83 | 20.15 | 6.98 | 1.08 |
| 实验2 | 7.38 | 6.22 | 23.65 | 8.04 | 1.61 |
| 实验3 | 7.81 | 6.77 | 24.34 | 10.83 | 1.77 |
| 实验4 | 9.23 | 7.35 | 26.92 | 12.13 | 2.36 |
| 实验5 | 10.86 | 7.04 | 23.98 | 13.03 | 2.73 |

注：实验 1 为 100%水；实验 2 为 50%水+50%实验 1 产生的水解液；实验 3 为 50%水+50%实验 2 产生的水解液；实验 4 为 100%实验 1 产生的水解液；实验 5 为 100%实验 4 产生的水解液，表 3、表 4 同。

**表3 不同回用方式下水解液的pH值、乙酸和糖类降解产物变化**

Table 3 pH values, acetic acid and degradation product of carbohydrate with various recirculation mode

| 编号 | pH值 | 乙酸浓度/g·L$^{-1}$ | 糠醛浓度/g·L$^{-1}$ | 羟甲基糠醛浓度/g·L$^{-1}$ | 甲酸浓度/g·L$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 实验1 | 4.50 | 3.49 | 0.27 | 0.04 | 1.58 |
| 实验2 | 4.31 | 6.30 | 0.76 | 0.21 | 2.71 |
| 实验3 | 4.24 | 7.12 | 1.57 | 0.27 | 3.44 |
| 实验4 | 4.19 | 8.79 | 1.83 | 0.26 | 4.34 |
| 实验5 | 4.14 | 12.49 | 2.51 | 1.30 | 7.58 |

在不同水解液回用条件下,水解液中糖类物质浓度和存在形式如表4所示。与实验1相比,50%水解液回用时,单糖浓度和低聚糖浓度随水解液回用次数的增加而增加,而对100%水解液回用,第1次回用几乎是本研究的最高值,而第2次回用时出现下降。阿拉伯糖作为支链存在于半纤维素中,随着回用次数的增加,阿拉伯糖不断在半纤维素主链上剥离,第1次回用时水解液中单糖浓度增加,第2次回用时浓度降低。这些现象均说明在有水解液回用的情况下,原料中纤维素和半纤维素可继续降解并溶出,但低聚糖比例逐渐下降,说明回用时,随着反应时间延长,水解液中的低聚糖不断降解,聚合度下降,直至单糖,单糖又发生进一步降解,生成糠醛和羟甲基糠醛等物质。

**表4 不同回用方式下水解液中糖类物质浓度变化**

Table 4 Concentration of saccharides in hydrolysates with various recirculation mode

| 编号 | 葡萄糖类 | | | 木糖类 | | | 阿拉伯糖类 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 单糖浓度/g·L$^{-1}$ | 低聚糖浓度/g·L$^{-1}$ | 低聚糖占百分比/% | 单糖浓度/g·L$^{-1}$ | 低聚糖浓度/g·L$^{-1}$ | 低聚糖占百分比/% | 单糖浓度/g·L$^{-1}$ | 与木糖结合糖浓度/g·L$^{-1}$ |
| 实验1 | 0.69 | 4.14 | 85.7 | 1.76 | 14.08 | 88.9 | 1.17 | 1.97 |
| 实验2 | 0.98 | 5.24 | 84.2 | 2.70 | 17.76 | 86.8 | 1.40 | 1.79 |
| 实验3 | 1.18 | 5.59 | 82.6 | 3.04 | 18.57 | 85.9 | 1.13 | 1.60 |
| 实验4 | 1.45 | 5.90 | 80.2 | 4.52 | 19.30 | 81.0 | 1.93 | 1.17 |
| 实验5 | 1.62 | 5.42 | 77.0 | 4.68 | 17.29 | 78.7 | 1.07 | 0.94 |

在水热处理过程中,由于有机酸的产生以及水的p$K_w$(水的离子积负对数)降低,反应体系始终处于弱酸环境中,并且水解液的回用会使pH值进一步降低,原料中的半纤维素不断地以低聚糖形式大量溶出,和水解液中存在的低聚糖一起不断水解,聚合度逐渐下降直至单糖,当然,产生的单糖还会进一步脱水降解形成糠醛、羟甲基糠醛等物质。为了得到聚合度2~7的低聚木糖,通常的做法是对水解液用木聚糖酶进一步处理,使得低聚木糖的聚合度集中在2~7的范围。若通过水解液回用来调整低聚木糖的聚合度,对功能糖的开发将有重要意义,值得进一步研究。

比较实验4、实验5与实验2、实验3,100%水解液回用的固含量、木素、乙酸和单糖浓度明显比50%回用高,而低聚木糖浓度无十分明显的变化,低聚木糖所占比例降低,因此水解液回用比例也是十分重要的,需要进一步优化。

## 3 结 论

1)在最高温度170 ℃、保温时间40 min、固液比1∶5的水热预处理条件下,纤维素、半纤维素和木素溶出率分别为4.07%、56.08%和24.68%(相对于原料中相应成分的含量),低聚糖是水解液中糖类物质的主要存在形式,低聚木糖约占总溶出木糖的90%。

2)降温法和放汽法2种放料方式相比较,放汽法放料的水解液中低聚木糖浓度高,比降温法提高了53%,有利于低聚木糖的提取利用。

3)水解液的循环回用对水解液性质和化学成分含量有较大影响。水解液的循环回用可提高水解液中糖类物质和木素的浓度,也会增加发酵抑制物的含量,回用次数和回用比例是主要影响因素。水解液的回用会使水热预处理的 pH 值进一步降低,原料中的半纤维素不断地以低聚糖形式大量溶出,和水解液中存在的低聚糖一起不断水解,聚合度逐渐下降直至单糖,产生的单糖还会进一步脱水降解形成糠醛、羟甲基糠醛等物质。控制回用次数和比例可提高水解液中低聚木糖的浓度。

为了得到聚合度为 2~7 的低聚木糖,水解液回用和放料方式对低聚木糖聚合度的影响需要进一步研究。

## [参考文献]


[1] 李忠正. 我国造纸用农业秸秆资源现状[J]. 中国造纸, 2014, 33(3): 56—60.

[1] Li Zhongzheng. The status of agricultural residues resources available for China's paper industry[J]. China Pulp & Paper, 2014, 33(3): 56—60.

[2] 陈洪章, 邱卫华, 王　岚. 生物质原料的组分选择性拆分功能经济性利用[J]. 中国工程科学, 2014, 16(3): 27—36.

[2] Chen Hongzhang, Qiu Weihua, Wang Feng. Selectively structural fractionation and economical- functionality conversion of lignocellulosic biomass [J]. Engineering Sciences, 2014, 16(3): 27—36.

[3] Yu Heng, Zhang Min, Ouyang Jia, et al. Comparative study on four chemical pretreatment methods for an efficient saccharification of corn stover [J]. Energy Fuels, 2014, 28 (7): 4282—4287.

[4] Rui K, Mittal A, McKinney K, et al. Evaluation of clean fractionation pretreatment for the production of renewable fuels and chemicals from corn stover[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 2 (6): 1364—1376.

[5] Liu Zhihua, Qin Lei, Li Bingzhi, et al. Physical and chemical characterizations of corn stover from leading pretreatment methods and effects on enzymatic hydrolysis [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3 (1): 140—146

[6] Zhou Wei, Yang Maohua, Wang Caixia, et al. Changes in plant cell- wall structure of corn stover due to hot compressed water pretreatment and enhanced enzymatic hydrolysis[J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2014, 30(8): 2325—2333.

[7] Hu Fan, Ragauskas A. Pretreatment and lignocellulosic chemistry[J]. BioEnergy Research, 2012, 5(4): 1043—1066.

[8] Kim Youngmi, Hendrickson R, Mosier N S, et al. Liquid hot water pretreatment of cellulosic biomass[J]. Methods in Molecular Biology, 2009, 581: 93—102.

[9] 余　强, 庄新姝, 袁振宏, 等. 木质纤维素类生物质高温液态水预处理技术[J]. 化学进展, 2010, 29(11): 2177—2182.

[9] Yu Qiang, Zhuang Xinshu, Yuan Zhenhong, et al. Pretreatment of lignocellulosic biomass with liquid hot water[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010, 29(11): 2177—2182.

[10] 陈　倩, 陈京环, 王　堃, 等. 热水预处理生物质原料及其生物转化研究进展[J]. 林业科学, 2017, 53(9): 97—104.

[10] Chen Qian, Chen Jinghuan, Wang Kun, et al. Research progress on the hydrothermal pretreatment of lignocellulosic biomass and its bioconversion[J]. Scientia Silvae Sinicae, 2017, 53(9): 97—104.

[11] Kim O, Rodolf A, Lidén G. Designing simultaneous saccharification and fermentation for improved xylose conversion by a recombinant strain of *Saccharomyces cerevisiae*[J]. Journal of Biotechnology, 2008, 134(1-2): 112—120.

[12] Kaparaju P, Serrano M, Thomsen A B, et al. Bioethanol, biohydrogen and biogas production from wheat straw in a biorefinery concept[J]. Bioresour Technol, 2009, 100(9): 2562—2568.

[13] Cao Guangli, Ren Nanqi, Wang Aijie, et al. Acid hydrolysis of corn stover for biohydrogen production using *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum* W16[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 34(17): 7182—7188.

[14] Kaparaju P, Serrano M, Angelidaki I. Effect of reactor configuration on biogas production from wheat straw hydrolysate[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(24): 6317—6323.

[15] Bondesson P M, Galbe M, Zacchi G. Ethanol and biogas production after steam pretreatment of corn stover with or without the addition of sulphuric acid[J].

Biotechnology for Biofuels, 2013, 6(1): 1—12.

[16] 田 璐, 於 露, 樊耀亭. 玉米秸秆木糖水解液的脱色研究[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(21): 11038—11038.

[16] Tian Lu, Yu Lu, Fan Yaoting. Study on the decolorization of cornstalk xylose hydrolyzate [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2012, 40(21): 11038—11038.

[17] Cara C, Ruiz E, Carvalheiroc F, et al. Production, purification and characterisation of oligosaccharides from olive tree pruning autohydrolysis [J]. Industrial Crops and Products, 2012, 40: 225—231.

[18] 余 强, 庄新姝, 袁振宏, 等. 甜高粱渣水解液纳滤浓缩脱毒试验研究[J]. 太阳能学报, 2014, 35(3): 384—390.

[18] Yu Qiang, Zhuang Xinshu, Yuan Zhenhong, et al. Concentration and detoxification of sweet sorghum bagasse hydrolysate with nano-filtration menbranes[J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2014, 35(3): 384—390.

[19] 刘 青, 秦英杰, 刘建军, 等. 多效膜蒸馏法秸秆酸水解液的脱毒及糖浓缩[J]. 膜科学与技术, 2015, 35(6): 99—105.

[19] Liu Qing, Qin Yingjie, Liu Jianjun, et al. Study on the detoxification of straw hydrolysate and concentration of sugar by multiple-effect membrane distillation[J]. Membrane Science and Technology, 2015, 35(6): 99—105.

[20] Lee R A, Bédard C, Berberi V, et al. UV-Vis as quantification tool for solubilized lignin following a single-shot steam process[J]. Bioresource Technology, 2013, 144: 658—663.

[21] 蒋发现, 徐 勇, 朱均均, 等. 稀酸预处理对玉米秸秆中4类非木质素组分的降解规律研究[J]. 林产化学与工业, 2015, 35(2): 38—46.

[21] Jiang Faxian, Xu Yong, Zhu Junjun, et al. Degradation of four non- lignin components in corn stover by pretreatment of dilute sulfuric acid[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2015, 35(2): 38—46.

[22] Li Haiming, Saeed A, Md Sarwar Jahan, et al. Hemicellulose removal from hardwood chips in the pre-hydrolysis step of the kraft-based dissolving pulp production process[J]. Journal of Wood Chemistry and Technology, 2010, 30(1): 48—60.

[23] Sluiter A, Hames B, Ruiz R, et al. NREL laboratory analytical procedure "Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass". https://www.nrel.gov/docs/gen/fy13/42618.pdf, 2019-03-26.

[24] Hansen M, Hidayat B J, Mogensen K K, et al. Enzyme affinity to cell types in wheat straw (*Triticum aestivum* L.) before and after hydrothermal pretreatment[J]. Biotechnology for Biofuels, 2013, 6(1): 54—68.

[25] 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, 2017, 42(9): 168—172.

[25] Cui yuanyuan, Zheng wenjing, Xu Linlin, et al. Research progress of xylooligosaccharide[J]. China Condiment, 2017, 42(9): 168—172.

# EFFECT OF HYDROTHERMAL PRETREATMENT MODE ON CORN STOVER HYDROLYSATE PROPERTIES

Sun Mingxia, Wang Gaosheng, Han Xiaoyu, Zhang Chenxia

(*Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper*, *Tianjin University of Science & Technology*, *Tianjin* 300457, *China*)

**Abstract**: In order to improve the added value of hydrolysates produced from corn stover treated with hydrothermal pretreatment method, the dissolution rate of major compositions in raw materials and concentration of hydrolysate are equally important. Studies on the recirculation of hydrolysates and discharging method after hydrothermal pretreatment were carried out to increase the concentration of hydrolysate, especially hemicellulose derived sugar in the hydrolysates. The conditions of hydrothermal pretreatment at the temperature of 170 ℃ for 40 min were used with 56.08% hemicellulose dissolution, in which contained about 90% xylooligosaccharide. The recirculation of hydrolysates increased the concentration of sugar and lignin in hydrolysates, and also increased the concentration of fermentation inhibitors, e. g., furfural, hydroxymethyl furfural, acetic acid and formic acid. The times of recirculation and recirculation ratio have influence on the concentration of chemical components in the hydrolysate. The concentration of xylooligosaccharide was 37% higher with 100% hydrolysate as solvent than 100% water. The discharging method of hydrothermal pretreatment also has an effect on the concentration of chemical components of hydrolysate. The concentration of xylooligosaccharide was 53% higher by using steam releasing method than falling temperature method, in favor of extraction of xylooligosaccharide.

**Keywords**: straw; hydrolysis; sugars; hydrothermal pretreatment; discharging method; recirculation