

## 电子束辐照对不同含水量芦苇木质纤维素结构及酶解性能的影响

陈亮<sup>1</sup> 武小芬<sup>1</sup> 齐慧<sup>1</sup> 张勇<sup>1</sup> 刘安<sup>1</sup> 王丹阳<sup>2</sup> 邓明<sup>1</sup> 王克勤<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(湖南省农业科学院 湖南省核农学与航天育种研究所/湖南省农业生物辐照工程技术研究中心 长沙 410125)

<sup>2</sup>(湖南大学隆平分院 长沙 410125)

**摘要** 以不同含水量的芦苇木质纤维素(以下简称芦苇)为试验材料,采用 5 MeV 电子束辐照处理,研究了电子束辐照对不同含水量芦苇化学组分、超分子结构、粉碎粒径及酶解性能的影响。结果表明:不同含水量的芦苇经电子束辐照后均发生降解,超分子结构受到破坏,粉碎后小粒径颗粒显著增加,酶解转化率大幅度提高;当吸收剂量相同时,不同含水量芦苇的表观形貌、超分子结构及粉碎粒径分布没有明显区别,但酶解转化率与含水量呈负相关,含水量 5%、10% 和 50% 的芦苇经过 500 kGy 电子束辐照后,纤维素酶解转化率分别 22.24%、19.76% 和 18.57%,半纤维素酶解转化率分别为 25.04%、23.84% 和 19.56%,经过 1 000 kGy 电子束辐照后,含水量 5%、10% 和 50% 的芦苇纤维素酶解转化率分别为 54.09%、47.27% 和 49.24%,半纤维素酶解转化率分别 62.30%、53.25% 和 47.83%;当吸收剂量为 500 kGy 时,含水量为 5% 的芦苇纤维素、半纤维素较含水量 10% 和 50% 芦苇降解严重,而当吸收剂量为 1 000 kGy 时,含水量为 50% 的芦苇纤维素、半纤维素则较含水量 5% 和 10% 的芦苇降解严重,并且较含水量 5% 和 10% 的芦苇,含水量为 50% 的芦苇纤维素、半纤维素更多地被降解为非糖类物质。

**关键词** 电子束,辐照,含水量,芦苇,木质纤维素,结构,酶解

中图分类号 TL99

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0105

### Effects of electron beam irradiation pretreatment on the structure and enzymatic efficiency of *Phragmites australis* lignocelluloses with different moisture contents

CHEN Liang<sup>1</sup> WU Xiaofen<sup>1</sup> QI Hui<sup>1</sup> ZHANG Yong<sup>1</sup> LIU An<sup>1</sup>

WANG Danyang<sup>2</sup> DENG Ming<sup>1</sup> WANG Keqin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(Hunan Institute of Nuclear Agricultural Science and Space Mutation Breeding, Hunan Academy of Agricultural Sciences/Hunan Province Engineering Technology Research Center of Agricultural Biological Irradiation, Changsha 410125, China)

<sup>2</sup>(Longping Branch, Graduate School of Hunan University, Changsha 410125, China)

**ABSTRACT** The study investigated the chemical composition, supramolecular structures, particle size

基金资助: 国家自然科学基金项目(12005058)和湖南省农业科技创新基金项目(2022CX98)资助

第一作者: 陈亮,男,1981年9月出生,2007年于湖南农业大学农产品加工及贮藏工程专业获工学硕士学位,现从事核农学研究工作,副研究员,E-mail: chenliang912@163.com

通信作者: 王克勤,研究员,E-mail: wkq6412@163.com

收稿日期: 初稿 2022-10-13; 修回 2022-12-07

Supported by National Natural Science Foundation of China (12005058), Science and Technology Innovation Project of Agricultural Science and Technology Innovation Fund of Hunan Province (2022CX98)

First author: CHEN Liang (male) was born in September 1981, and obtained his master's degree in processing and storage of agriculture products from Hunan Agricultural University in 2007. Now he is an associate professor engaging in nuclear agricultural science. E-mail: chenliang912@163.com

Corresponding author: WANG Keqin, professor, E-mail: wkq6412@163.com

Received 13 October 2022; accepted 07 December 2022

distribution, and enzymatic efficiency of *Phragmites australis* lignocelluloses (PALs) with different moisture contents and treatment with 5 MeV electron beam irradiation. After irradiation, regardless of the moisture content, all PAL samples were degraded, their supramolecular structures were damaged, and the proportion of small PAL particles and the PAL enzymatic conversion rate increased significantly. There was no obvious difference in the apparent morphology, chemical structure, or crushed particle size distribution of PAL samples with different moisture contents when the absorbed dose was the same, but the enzymatic efficiency was negatively correlated with moisture content. The cellulose enzymatic conversion rates of PAL samples with 5%, 10%, and 50% moisture content were 22.24%, 19.76%, and 18.57%, respectively, and the enzymatic conversion rates of hemicellulose were 25.04%, 23.84%, and 19.56%, respectively, after 500 kGy electron beam irradiation. Meanwhile, the cellulose enzymatic conversion rates of PAL with 5%, 10%, and 50% moisture content were 54.09%, 47.27%, and 49.24%, respectively, and the enzymatic conversion rates of hemicellulose were 62.30%, 53.25%, and 47.83%, respectively, after 1 000 kGy electron beam irradiation. When the absorbed dose was 500 kGy, PAL cellulose and hemicellulose samples with 5% moisture content were severely degraded compared to samples with 10% and 50%. Meanwhile, when the absorbed dose was 1 000 kGy, the PAL cellulose and hemicellulose samples with 50% moisture content were severely degraded compared to those with 5% and 10% moisture content. Moreover, more cellulose and hemicellulose with 50% moisture content in PAL were degraded to non-carbohydrate substances compared to those with 5% and 10% moisture content.

**KEYWORDS** Electron beam, Irradiation, Moisture content, *Phragmites australis*, Lignocelluloses, Structure, Enzymatic hydrolysis

**CLC** TL99

人口急剧增长导致能源需求迅速增加。数据表明,全球能源消耗年均增长率达到1.5%<sup>[1]</sup>,其中超过85%的能源是来自化石能源<sup>[2]</sup>。过度依赖化石能源不仅造成能源结构不稳定,而且已经产生严重的温室效应,影响了全球气候<sup>[3-4]</sup>。发展可再生能源已经成为世界各国的共识,不少国家已经制定相应政策限制化石能源使用,大力发展清洁的可再生能源<sup>[5]</sup>。利用木质纤维素原料进行生物炼制不仅可以生产出液体燃料<sup>[6]</sup>,而且可以得到多种多样的高附加值的化学品<sup>[7]</sup>、生物基材料<sup>[8]</sup>等,有望取代化石炼制<sup>[9]</sup>。芦苇属禾本科(*Gramineae*)植物,多生长在池塘、河边、湖泊、沼泽草甸,具有抗旱、耐渍、纤维素含量和生物学产量高的特点,是一种优质的生物炼制原料<sup>[10]</sup>。目前,我国的芦苇主要用于造纸,每年用于造纸的芦苇约有 $(2.5\sim 3)\times 10^9$  kg<sup>[11]</sup>。随着环境保护力度的加大,部分省份开始禁止使用芦苇造纸,如湖南省政府在2018年出台了《洞庭湖区造纸企业引导退出实施方案》,要求洞庭湖区域各市县在3 a内全面引导芦苇制浆造纸产能退出<sup>[12]</sup>。芦苇的传统利用途径将被切断,急需替代利用途径。将芦苇用于生物炼制不仅能解决芦苇保护性利用的难题,而且可为生物炼制提供物美价廉的原料,还能助力我国碳达峰碳中和,起到“一石三鸟”的作用。利用木质

纤维素进行生物炼制的前提是将其体系内的多糖如纤维素、半纤维素水解为葡萄糖、木糖等糖类平台化合物。由于植物在长期的进化过程中形成了由纤维素、半纤维素、木质素等相互包裹的多层复杂“抗生物降解屏障”,木质纤维素直接水解为单糖的效率很低<sup>[13]</sup>。研究表明,射线辐照预处理能破坏木质纤维素的结构,并大幅度提高木质纤维素体系内多糖的酶水解效率,如Chen等<sup>[14]</sup>的研究表明, $\gamma$ 射线能破坏半纤维素的分子结构并使半纤维素热稳定性降低;Su等<sup>[15]</sup>的研究表明, $\gamma$ 射线辐照能使芒草秸秆结晶指数下降,酶解还原糖产量大幅度提高,而且辐照预处理过程中不需要水和化学药剂,也不需要加热,既降低了环境污染风险又降低了生产成本,并且辐照操作过程简便,能实现连续大量的处理<sup>[16]</sup>。随着辐照装备的不断更新,如高流强大功率电子加速器的应用,木质纤维素辐照时间长,成本高的问题也有望解决。这些特点使木质纤维素辐照预处理具备产业化应用潜力。

由于木质纤维素来源广泛且分布分散,需要经历收集、储运等环节,水分含量的差异是木质纤维素原料中最易出现的情况之一。而辐照处理过程中,被处理对象的辐照反应机制会随辐照时的介质不同而不同<sup>[17-18]</sup>,因此,需要考虑在含水量不同情况

下,辐照预处理后木质纤维素的酶解性能是否有差别。目前关于该方面的研究报道还较欠缺,鉴于此,本文采用芦苇为试验材料,探讨不同含水量的芦苇在电子束辐照后物理、化学结构以及酶解性能的变化,为辐照技术应用于木质纤维素预处理提供一些基础数据支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

芦苇收集自湖南省沅江市;纤维素酶 Celluclast 1.5 L,诺维信(中国)生物技术有限公司;乙酸、乙酸钠、硫酸、溴化钾,国药集团化学试剂有限公司;葡萄糖、木糖标准品, Sigma 公司。

### 1.2 仪器与设备

Ulti Mate 3000 高效液相色谱仪,美国赛默飞世尔科技有限公司; Nicolet iS5 红外光谱仪,美国赛默飞世尔科技有限公司; TESCAN MIRA4 扫描电镜光谱仪,捷克泰思肯有限公司; BlueStar A 紫外分光光度计,北京莱伯泰科仪器股份有限公司; KQ5200DE 型超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司; HZQ-F100 恒温摇床,常州诺基仪器有限公司; YSQ-LS-50S11 立式压力蒸汽灭菌锅,上海博讯实业有限公司医疗设备厂; FW177 中草药粉碎机,天津市泰斯特仪器有限公司; ZS-200 振筛机,长沙天创粉末技术有限公司; 电子加速器,河北速能辐射加工有限公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 芦苇含水量调节与辐照预处理

将收集的芦苇切片后分为3份,1份用60℃烘干至含水量约为5%,1份自然晾晒至含水量约为10%,1份加入适量水至含水量约为50%。将芦苇装入托盘中,采用5 MeV 电子束于室温下进行辐照处理,平均剂量率约为20 kGy/s,吸收剂量约为500 kGy 和 1 000 kGy,以未经辐照处理的自然晾晒芦苇作为对照(CK)。

#### 1.3.2 芦苇主要组分分析

水溶性组分含量测定:称取一定量样品(精确至0.000 1 g),按固液比1:30(m/v)加入蒸馏水,在50℃、130 r/min 的摇床中震荡提取2 h,抽滤,滤渣用90 mL 蒸馏水分3次冲洗后,105℃烘干至恒重。水溶性组分计算见公式(1)。

$$\text{水溶性组分}(\%) = [(M_1 - M_2) / M_1] \times 100 \quad (1)$$

式中: $M_1$ 为样品绝干质量,g; $M_2$ 为水洗后残渣绝干质量,g。

样品中的葡萄糖、木糖、水溶性葡聚糖、水溶性木聚糖、纤维素、半纤维素、木质素等测定均参考文献进行<sup>[19]</sup>。

#### 1.3.3 芦苇超分子结构表征

扫描电镜(SEM)分析:样品用去离子水超声清洗5 min 后60℃干燥24 h,用双面胶将样品粘在载物盘上,进行镀金处理,采用扫描电镜仪进行观察,加速电压1.0 kV。

傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析:样品于60℃干燥24 h,取适量样品加入干燥的溴化钾(样品与溴化钾比值约为1:100)在玛瑙研钵中,充分研磨混和均匀后,压片,进行红外光谱分析。

#### 1.3.4 粉碎粒径分布测试

称取干燥后的芦苇50 g 用中草药粉碎机粉碎1 min,然后采用振筛机振动过筛2 min,收集不同粒径范围的样品,称重。

#### 1.3.5 酶解性能测试

称取一定量样品于50 mL 三角瓶,加入pH为4.8的乙酸-乙酸钠缓冲液和7.5 FPU/g 底物的纤维素酶于气浴摇床酶解,酶解条件:固液比1:10,温度50℃,摇床转速130 r/min,24 h、48 h、72 h、96 h 分别取样离心,取上清液稀释、过膜后用高效液相色谱(HPLC)测定水解液中葡萄糖和木糖含量(式(2)、(3))。

$$\text{葡聚糖转化率}(\%) = [(W_{\text{glucose}} \times 0.90) / W_{\text{glucan}}] \times 100 \quad (2)$$

$$\text{木聚糖转化率}(\%) = [(W_{\text{xylose}} \times 0.88) / W_{\text{xylan}}] \times 100 \quad (3)$$

式中: $W_{\text{glucose}}$ 、 $W_{\text{xylose}}$  分别为酶解过程中产生的葡萄糖和木糖的质量,g; $W_{\text{glucan}}$ 、 $W_{\text{xylan}}$  分别为样品辐照前葡聚糖和木聚糖含量。

### 1.4 数据处理

采用DPS7.05 和 Origin8.0 进行数据分析和图表处理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电子束辐照对不同含水量芦苇主要化学组分的影响

从表1可以看出,相对于CK,经过电子束辐照后,芦苇的纤维素、半纤维素含量均显著下降,而木质素含量变化不明显,水溶性组分较CK显著增加,

其中水溶性组分中的水溶性糖类也随之显著增加。Wu等<sup>[16]</sup>在研究经 $\gamma$ 射线辐照处理的稻草、玉米等秸秆时也发现同样现象,并认为水溶性糖类主要来源于纤维素和半纤维素的降解。当吸收剂量为500 kGy时,含水量5%、10%和50%的芦苇纤维素含量分别为35.86%、37.57%和37.87%,较CK分别降低了3.56%、1.85%和1.55%;半纤维素含量分别为13.75%、14.12%和14.45%,较CK分别降低了2.49%、2.12%和1.79%;说明含水量为5%的芦苇纤维素、半纤维素较含水量10%、50%芦苇降解严重。含水量5%的芦苇水溶性葡聚糖、水溶性木聚糖及水溶性总糖分别为4.47 mg/g、13.29 mg/g和17.76 mg/g,均高于10%、50%的芦苇,说明含水量5%的芦苇中有更多的纤维素、半纤维素被降解为可溶性糖类。当吸收剂量为1 000 kGy时,含水量

5%、10%和50%芦苇纤维素含量分别为32.90%、33.53%和32.44%,较CK分别降低了6.52%、5.89%和6.98%;半纤维含量分别为11.87%、11.57%和10.93%,较CK分别降低了4.37%、4.67%和5.31%;含水量50%的芦苇在经过1 000 kGy电子束辐照后纤维素含量和半纤维素含量均显著低于含水量5%和10%的芦苇,说明含水量为50%的芦苇纤维素、半纤维素较含水量5%、10%芦苇降解严重,但对水溶性葡聚糖、水溶性木聚糖及水溶性总糖进行检测后却发现,含水量5%、10%的芦苇中水溶性糖类仍然显著高于含水量50%的芦苇,说明含水量50%的芦苇纤维素、半纤维素降解程度虽然高于含水量5%、10%的芦苇,但其纤维素、半纤维素可能更多的被降解为其它物质,而非糖类。

表1 辐照前后芦苇主要化学组分的变化  
Table 1 Changes in chemical composition of PAL before and after irradiation

剂量 / kGy Dose	水分 / % Moisture	水溶性组 / % Water soluble components	水溶性低聚糖 / (mg·g <sup>-1</sup> ) Soluble oligosaccharide		水溶性总糖 / (mg·g <sup>-1</sup> ) Soluble total carbohydrate	纤维素 / % Cellulose	半纤维素 / % Xylan	木质素 / % Lignin
			葡聚糖 Glucan	木聚糖 Xylan				
			0	10				
500	5	7.48±0.15c	4.47±0.23c	13.29±0.53c	17.76±0.75c	35.86±0.15c	13.75±0.14d	24.00±2.37a
500	10	6.26±0.05d	3.47±0.17cd	13.03±0.47c	16.50±0.64c	37.57±0.11b	14.12±0.04c	24.23±2.46a
500	50	4.29±0.33e	2.60±0.31d	9.41±0.10d	12.00±1.31d	37.87±0.47b	14.45±0.10c	24.74±2.24a
1000	5	12.74±0.22a	13.58±0.60a	28.08±1.46a	41.66±2.06a	32.90±0.14de	11.87±0.02d	24.89±0.30a
1000	10	12.00±0.84a	12.56±0.01a	27.83±0.33a	40.39±0.32a	33.53±0.62d	11.57±0.26d	24.91±0.03a
1000	50	10.72±0.10b	11.05±1.24b	21.25±2.56b	32.30±3.80b	32.44±0.05e	10.93±0.05e	23.50±1.76a

注: 同列不同小写字母表示差异显著( $p < 0.05$ ),下同

Note: Different lowercase letters in the same column indicate significant difference at 0.05 level. The same as following

## 2.2 电子束辐照对不同含水量芦苇超分子结构的影响

图1是不同含水量的芦苇经电子束辐照后SEM图。从图1可以看出,相对于CK,经辐照后,所有芦苇表面变的粗糙不均匀,有的出现鳞片状分裂和剥落,相同吸收剂量不同含水量的芦苇之间表观形貌没有明显差异。Tang<sup>[20]</sup>和Li<sup>[21]</sup>分别研究辐照处理对稻草和芒草的表观形貌影响时,也发现经过高剂量辐照处理的秸秆表观结构被破坏,碎片增多的现象。Liu等<sup>[22]</sup>则认为辐照处理后木质纤维素表观形貌的变化能增加其比表面积,使酶更容易与底物接触,对于促进其酶解具有积极意义。

图2是不同含水量的芦苇辐照前后的FTIR图,图2(a)和(c)分别是经500 kGy和1 000 kGy电子束

辐照后芦苇的FTIR,图2(b)和(d)分别是电子束辐照后的芦苇和CK的差值图。从图2(a)和(c)可以看出,相对于CK,辐照后不同含水量的芦苇均没有新的吸收峰出现;从图2(b)和(d)可以看出,相对于CK,辐照后不同含水量的芦苇在部分特征峰吸收强度上出现了变化:首先,在3 450 cm<sup>-1</sup>附近吸收强度均较CK增强,说明分子内氢键振动增强,分子内氢键强度增大<sup>[23]</sup>;其次,在1 722 cm<sup>-1</sup>附近的羰基伸缩振动均较CK增强,可能与糖苷键发生氧化断裂形成新的羰基有关<sup>[24]</sup>,1 600 cm<sup>-1</sup>和1 510 cm<sup>-1</sup>附近的苯环骨架振动峰强度均较CK减弱,可能与木质素分子降解有关<sup>[25]</sup>,而1 166 cm<sup>-1</sup>附近的糖苷键特征吸收峰<sup>[21,26]</sup>均较CK减弱,说明糖苷键数量减少,间接说明糖类分子被降解。

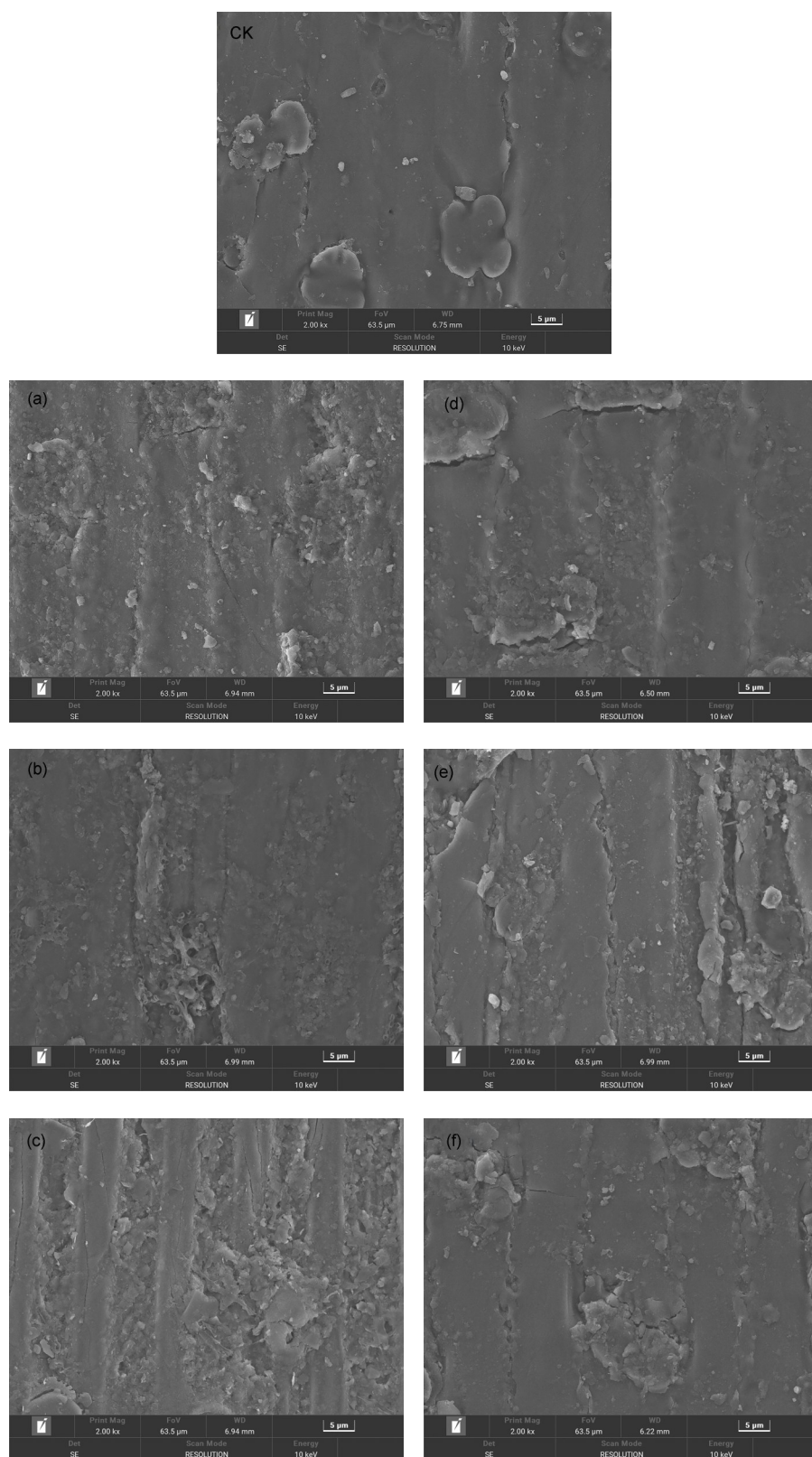


图1 不同含水量的芦苇辐照后SEM:(a)含水量5%,吸收剂量500 kGy;(b)含水量10%,吸收剂量500 kGy;(c)含水量50%,吸收剂量500 kGy;(d)含水量5%,吸收剂量1 000 kGy;(e)含水量10%,吸收剂量1 000 kGy;(f)含水量50%,吸收剂量1 000 kGy

Fig.1 SEM of PAL with different moisture content after irradiation: (a) moisture content 5%, adsorbed dose 500 kGy; (b) moisture content 10%, adsorbed dose 500 kGy; (c) moisture content 50%, adsorbed dose 500 kGy; (d) moisture content 5%, adsorbed dose 1 000 kGy; (e) moisture content 10%, adsorbed dose 1 000 kGy; (f) moisture content 50%, adsorbed dose 1 000 kGy

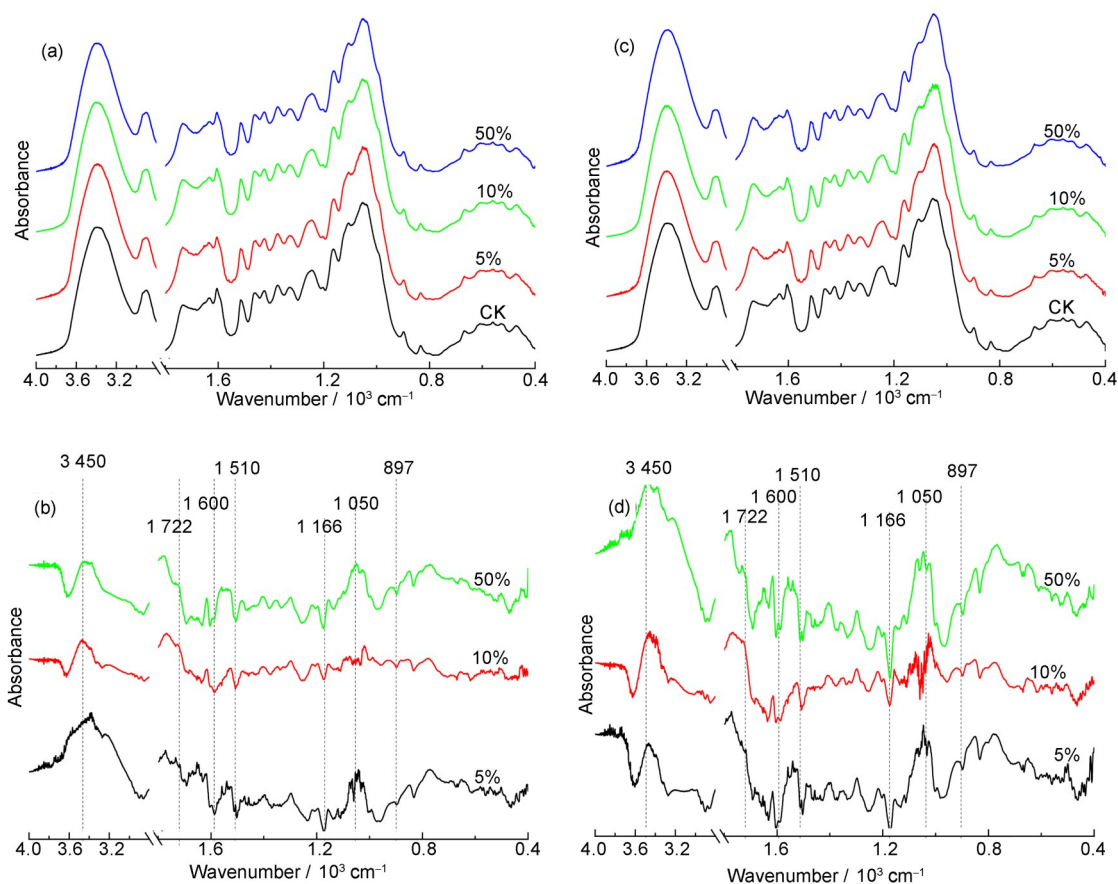
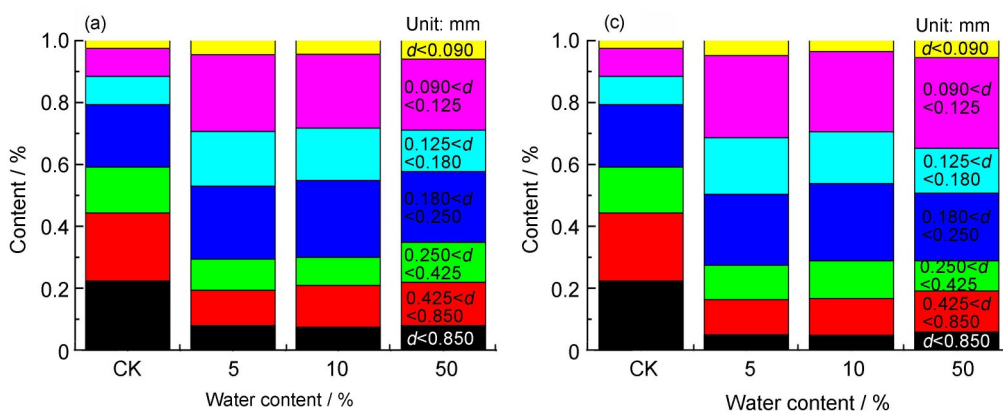


图2 不同含水量的芦苇辐照前后FTIR: (a)芦苇经 500 kGy 电子束辐照后的 FTIR; (b)芦苇经 500 kGy 电子束辐照后的 FTIR 与 CK 的差值图; (c)芦苇经 1 000 kGy 电子束辐照后的 FTIR; (d)芦苇经 1 000 kGy 电子束辐照后的 FTIR 与 CK 的差值图  
**Fig.2** FTIR of PAL with different moisture content before and after irradiation : (a) FTIR spectra of PAL before and after 500 kGy electron beam irradiation; (b) FTIR difference spectra of PAL before and after 500 kGy electron beam irradiation; (c) FTIR spectra of PAL before and after 1 000 kGy electron beam irradiation; (d) FTIR difference spectra of PAL before and after 1 000 kGy electron beam irradiation

### 2.3 电子束辐照对不同含水量芦苇粉碎粒径的影响

图3是不同含水量的芦苇经电子束辐照后粉碎粒径分布情况,图3(a)和(c)分别经 500 kGy 和 1 000 kGy 电子束辐照后的粉碎粒径分布情况,图3(b)和(d)是对应的粒径分布差异性分析。从图3(a)

和(c)可以看出,不同含水量的芦苇经过电子束辐照后,小粒径颗粒的比重均增加,差异性分析发现,相对于CK,经过 500 kGy 和 1 000 kGy 电子束辐照后,粉碎粒径  $d < 0.85$  mm,  $d < 0.425$  mm,  $d < 0.25$  mm,  $d < 0.18$  mm,  $d < 0.125$  mm 的芦苇颗粒占总质量的比例都显著增加。



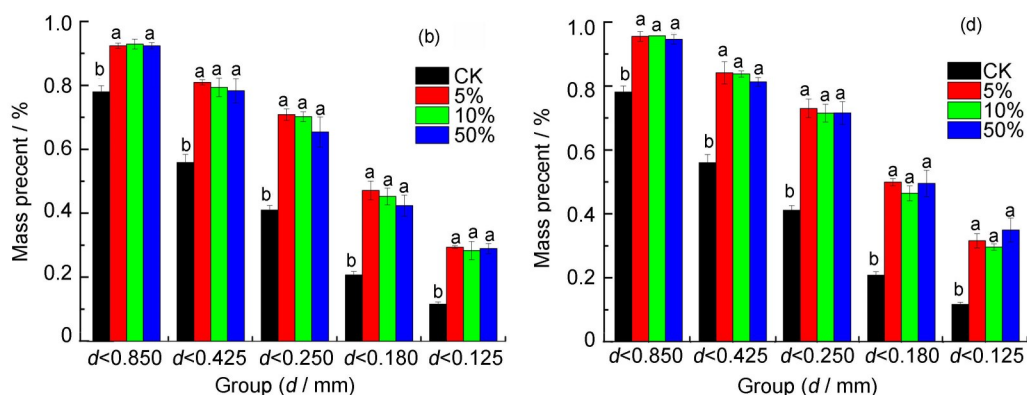


图3 不同含水量的芦苇经电子束辐照后粒径分布: (a) 500 kGy 电子束辐照后粒径分布; (b) 500 kGy 电子束辐照后粒径分布差异性分析; (c) 1 000 kGy 电子束辐照后粒径分布; (d) 1 000 kGy 电子束辐照后粒径分布差异性分析

**Fig.3** Particle size distribution of PAL with different moisture after electron beam irradiation: (a) particle size distribution after 500 kGy electron beam irradiation; (b) difference analysis of particle size distribution after 500 kGy electron beam irradiation; (c) particle size distribution after 1 000 kGy electron beam irradiation; (d) difference analysis of particle size distribution after 1 000 kGy electron beam irradiation

这说明辐照能使木质纤维素的粉碎粒径变小, 同时发现不同含水量的芦苇粉碎粒径之间均没有显著差异, 说明含水量没有影响芦苇粉碎粒径的分布。唐洪涛等<sup>[27]</sup>研究也发现, 经 800 kGy  $\gamma$  射线辐照处理后的玉米秸秆, 粉碎粒径  $r < 0.075$  mm 的颗粒占比由 7.6% (未辐照) 增加至 42.4%。Wu 等<sup>[16]</sup>的研究则表明, 由于辐照能提高秸秆粉碎后小粒径颗粒的比例, 因此当粉碎粒径相同时, 粉碎能耗较未辐照秸秆大幅度降低。Ji 等<sup>[28]</sup>则认为秸秆粉碎至小于 0.050 mm 后, 结晶度会显著降低, 因此有助于提高纤维素酶解率。齐慧等<sup>[19]</sup>的研究表明, 粉碎粒径和生物转化率显著相关, 纤维素酶解转化率和纤维素乙醇转化率均随粒径减小而增大。

#### 2.4 电子束辐照对不同含水量芦苇酶水解的影响

图4是不同含水量的芦苇经电子束辐照后的酶解转化率。图4(a)和(b)分别是经过 500 kGy 电子束辐照后, 芦苇纤维素、半纤维素酶水解时间曲线; 图4(c)和(d)分别是经过 1 000 kGy 电子束辐照后, 芦苇纤维素、半纤维素酶水解时间曲线。从图4可以看出, 相对于 CK, 不同含水量的芦苇经过辐照后, 纤维素、半纤维素酶水解转化率均大幅度提高, 说明辐照对不同含水量芦苇的纤维素、半纤维素酶水解均有促进作用。对图4(a~d)进行比较发现, 经过 1 000 kGy 电子束辐照后的芦苇纤维素、半纤维素酶水解率大幅度高于经过 500 kGy 电子束辐照后的芦苇, 说明辐照预处理的效果与吸收剂量呈正相关关

系。对图4进行观察可以发现, 当吸收剂量为 500 kGy 时, 芦苇的纤维素、半纤维素酶解转化率随含水量增加而降低; 当吸收剂量为 1 000 kGy 时, 芦苇的半纤维素酶解转化率随含水量增加而降低, 含水量为 5% 的芦苇纤维素转化率仍高于含水量为 10% 和 50% 的芦苇, 但含水量为 10% 和 50% 芦苇纤维素转化率较为接近。

通过对 96 h 的酶解转化率进行差异性分析(表 2)发现, 经过辐照的芦苇纤维素、半纤维转化率均显著高于 CK, 当吸收剂量为 500 kGy 时, 含水量 5%、10% 和 50% 的芦苇纤维素转化率依次降低, 96 h 纤维素酶解转化率分别 22.24%、19.76% 和 18.57%, 但没有显著性差异, 含水量 5%、10% 和 50% 的芦苇半纤维素转化率也随分水含量增加而降低, 96 h 半纤维素酶解转化率分别 25.04%、23.84% 和 19.56%, 并且含水量 5% 的芦苇半纤维素转化率显著高于含水量 50% 的芦苇; 当吸收剂量为 1 000 kGy, 含水量 5% 的芦苇纤维素、半纤维酶解转化率分别为 54.09% 和 62.30%, 均显著高于含水量为 10% 和 50% 的芦苇, 说明水分含量与酶解转化率呈负相关关系。Tissot 等<sup>[29]</sup>证实, 在空气中, 当木质纤维素暴露于高剂量的  $\gamma$  射线或电子束辐照下会产生氢、CO、CO<sub>2</sub>、羧基和羰基化合物、2-氧葡萄糖酸等抑制剂, 因此是否因为高水分含量使芦苇在辐照过程中产生了更多抑制剂而影响酶水解, 还有待进一步研究。

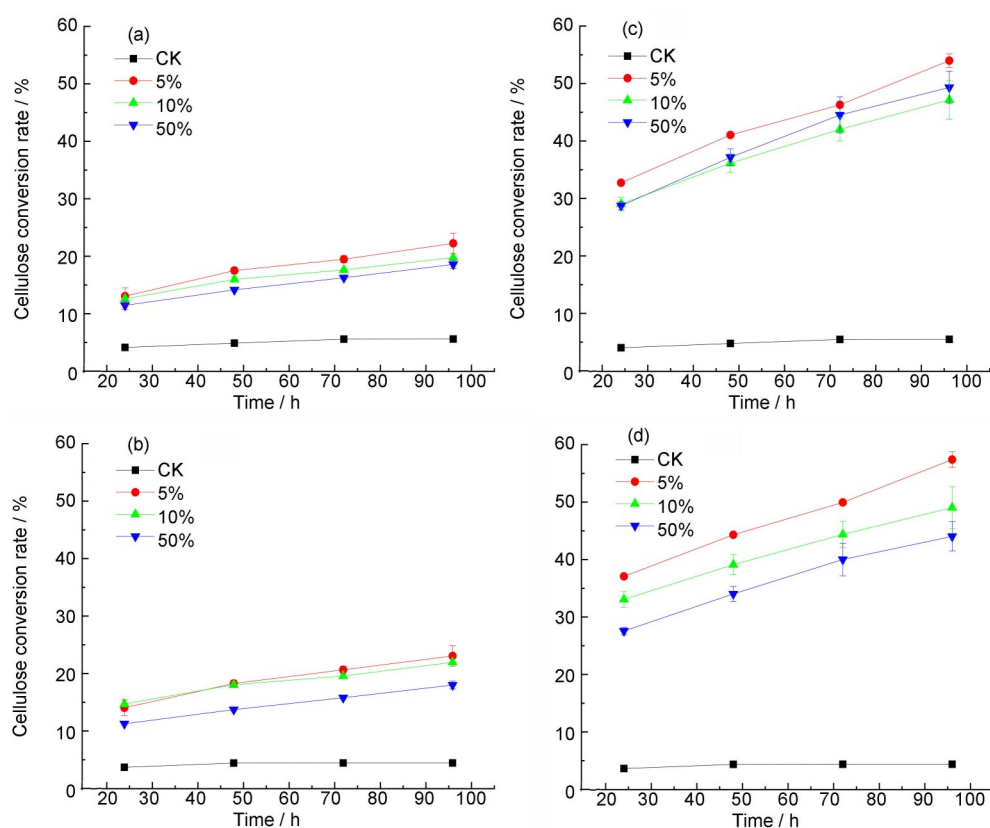


图4 不同含水量的芦苇电子束辐照后酶解转化率：(a) 500 kGy 电子束辐照后纤维素转化率；(b) 500 kGy 电子束辐照后半纤维素转化率；(c) 1 000 kGy 电子束辐照后纤维素转化率；(d) 1 000 kGy 电子束辐照后半纤维素转化率  
 Fig.4 Enzymatic efficiency after electron beam irradiation of PAL with different moisture: (a) conversion of cellulose after 500 kGy electron beam irradiation; (b) hemicellulose conversion after 500 kGy electron beam irradiation; (c) conversion of cellulose after 1 000 kGy electron beam irradiation; (d) hemicellulose conversion after 1 000 kGy electron beam irradiation

表2 不同含水量芦苇酶解转化率的差异性分析  
 Table 2 Differential analysis of the enzymatic efficiency of PAL with different moisture

剂量 / kGy Dose	水分 / % Moisture	纤维素酶解率 / % Hydrolysis conversion of cellulose	半纤维素酶解率 / % Hydrolysis conversion of hemicelluloses
0	10	5.70±0.28d	0.44±0.18f
500	5	22.24±1.78c	25.04±1.92d
500	10	19.76±0.06c	23.84±0.05de
500	50	18.57±0.68c	19.56±0.74e
1 000	5	54.09±1.16a	62.30±1.47a
1 000	10	47.27±3.40b	53.25±3.92b
1 000	50	49.24±2.79b	47.83±2.78c

注：酶解时间：96 h。

Note: Enzymatic hydrolysis time: 96 h.

### 3 结论

电子束辐照能使芦苇发生降解，物理、化学结构受到破坏，使粉碎后小粒径颗粒显著增加，酶解转化率大幅度提高。当吸收剂量相同时，不同含水量芦苇的超分子结构及粉碎粒径分布均没有明显区别，但含水量影响芦苇的酶解转化率：当吸收剂

量为 500 kGy 时，水分含量低的芦苇纤维素、半纤维素转化率高于水分含量高的芦苇，当吸收剂量为 1 000 kGy 时，水分含量低的芦苇半纤维素转化率仍高于水分含量高的芦苇，含水量 5% 的芦苇纤维素酶解转化率显著高于水分含量 10% 和 50% 的芦苇，但含水量 10% 和 50% 的芦苇纤维素酶解转化率差



异不明显。组分分析表明,当吸收剂量为 500 kGy 时,含水量为 5% 的芦苇纤维素、半纤维素降解较含水量为 10% 和 50% 芦苇严重,而当吸收剂量为 1 000 kGy 时,含水量为 50% 的芦苇纤维素、半纤维素则较含水量 5% 和 10% 芦苇降解严重,并且较含水量 5% 和 10% 芦苇,含水量为 50% 的芦苇纤维素、半纤维素更多的被降解为非糖类物质,这些非糖类物质是否是影响芦苇酶解的因素有待进一步研究。另外由于高分子的降解效果与剂量率也有很大关系,采用高剂量率进行高剂量辐照还将产生高温,因此还有必要进一步探讨剂量率对木质纤维素降解的影响。

**作者贡献声明** 陈亮负责论文的实验设计,纤维素酶解转效率试验,实验数据处理和分析,论文的撰写和修改;武小芬和齐慧负责样品结构测试分析;张勇和邓明负责样品的辐照前处理以及粉碎粒径分布实验;刘安和王丹阳负责论文中木质纤维素含量的测定;王克勤提供本文的研究思路和实验方案。所有作者均已阅读并认可该论文最终版的所有内容。

## 参考文献

- Sawatdeenarunat C, Surendra K C, Takara D, *et al.* Anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: challenges and opportunities[J]. *Bioresource Technology*, 2015, **178**: 178-186. DOI: 10.1016/j.biortech. 2014. 09.103.
- Singh N, Singhania R R, Nigam P S, *et al.* Global status of lignocellulosic biorefinery: challenges and perspectives [J]. *Bioresource Technology*, 2022, **344**: 126415. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.126415.
- Rajabi H, Hadi Mosleh M, Mandal P, *et al.* Emissions of volatile organic compounds from crude oil processing - Global emission inventory and environmental release[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **727**: 138654. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.138654.
- Ebadian M, van Dyk S, McMillan J D, *et al.* Biofuels policies that have encouraged their production and use: an international perspective[J]. *Energy Policy*, 2020, **147**: 111906. DOI: 10.1016/j.enpol.2020.111906.
- Usmani Z, Sharma M, Awasthi A K, *et al.* Lignocellulosic biorefineries: the current state of challenges and strategies for efficient commercialization[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, **148**: 111258. DOI: 10.1016/j.rser.2021.111258.
- De Bhowmick G, Sarmah A K, Sen R. Lignocellulosic biorefinery as a model for sustainable development of biofuels and value added products[J]. *Bioresource Technology*, 2018, **247**: 1144-1154. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.09.163.
- de Oliveira J, Porto de Souza Vandenberghe L, Zwiercheczewski de Oliveira P, *et al.* Bioconversion of potato-processing wastes into an industrially-important chemical lactic acid[J]. *Bioresource Technology Reports*, 2021, **15**: 100698. DOI: 10.1016/j.biteb.2021.100698.
- Patel A, Shah A R. Integrated lignocellulosic biorefinery: gateway for production of second generation ethanol and value added products[J]. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 2021, **6**(2): 108-128. DOI: 10.1016/j.jobab. 2021.02.001.
- Govil T, Wang J, Samanta D, *et al.* Lignocellulosic feedstock: a review of a sustainable platform for cleaner production of nature's plastics[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, **270**: 122521. DOI: 10.1016/j.jclepro. 2020.122521.
- 蔡侠. 乙醇原料芦苇的生物质酶解糖化研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2011. CAI Xia. Enzymatic saccharification of phragmites australis biomass in ethanol manufacturing[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2011.
- Wang Y Q, Lu J, Zhou S Y, *et al.* Bioconversion of cellulose and hemicellulose in reed sawdust to xylo-oligosaccharides and L-lactic acid[J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, **187**: 115390. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.115390.
- 罗学卫, 刘静逸, 杨蕊, 等. 南洞庭湖南荻退出经营前后种群变化特征研究[J]. *湖南林业科技*, 2020, **47**(2): 53-57. DOI: 10.3969/j.issn.1003-5710.2020.02.009.
- LUO Xuewei, LIU Jingyi, YANG Rui, *et al.* Characteristics of *Triarrhena lutarioriparia* population change of before and after the exit management in South Dongting Lake[J]. *Hunan Forestry Science & Technology*, 2020, **47**(2): 53-57. DOI: 10.3969/j. issn. 1003-5710.2020.02.009.
- Zhao X B, Zhang L H, Liu D H. Biomass recalcitrance. Part I: the chemical compositions and physical structures affecting the enzymatic hydrolysis of lignocellulose[J]. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2012, **6**(4): 465-482. DOI: 10.1002/bbb.1331.
- Chen J P, Wang L Y, Su X J, *et al.* Structure, morphology, thermostability and irradiation-mediated degradation fractions of hemicellulose treated with  $\gamma$ -irradiation[J].

- Waste and Biomass Valorization, 2016, **7**(6): 1415-1425. DOI: 10.1007/s12649-016-9489-1.
- 15 Su X J, Zhang C Y, Li W J, *et al.* Radiation-induced structural changes of miscanthus biomass[J]. Applied Sciences, 2020, **10**(3): 1130. DOI: 10.3390/app10031130.
- 16 Wu X F, Chen L, He W Q, *et al.* Characterize the physicochemical structure and enzymatic efficiency of agricultural residues exposed to  $\gamma$ -irradiation pretreatment [J]. Industrial Crops and Products, 2020, **150**: 112228. DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.112228.
- 17 何源禄. 植物纤维原料辐射水解研究进展[J]. 核技术, 1984, **7**(5): 7-10.  
HE Yuanlu. Advances in studies on radiolytic hydrolysis of plant cellulosic materials[J]. Nuclear Techniques, 1984, **7**(5): 7-10.
- 18 哈鸿飞, 吴季兰. 高分子辐射化学-原理与应用[M]. 第2版. 北京: 北京大学出版社, 2003: 75-106.  
HA Hongfei, WU Jilan. Radiation chemistry of polymers-Principles and Applications[M]. 2nd ed. Beijing: Peking University Press, 2003: 75-106.
- 19 齐慧, 陈亮, 武小芬, 等.  $\gamma$ 射线辐照及粒径对芦苇秸秆酶解发酵的影响[J/OL]. 辐射研究与辐射工艺学报. [2022-08-02] (2022-10-13). <https://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1258.tl.20220801.1628.002.html>. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0057.  
QI Hui, CHEN Liang, WU Xiaofen, *et al.* Effects of  $\gamma$ -ray irradiation and particle size on enzymatic hydrolysis and fermentation of reed straws[J/OL]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing. [2022-08-02] (2022-10-13). <https://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1258.tl.20220801.1628.002.html>. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0057.
- 20 Tang S X, Wang K Q, Cong Z S, *et al.* Changes in chemical composition and *in vitro* fermentation characters of rice straw due to gamma irradiation[J]. Journal of Food Agriculture and Environment, 2012, **10** (2): 459-462.
- 21 Li Q M, Li X J, Jiang Y L, *et al.* Analysis of degradation products and structural characterization of giant reed and Chinese silvergrass pretreated by  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$  irradiation[J]. Industrial Crops and Products, 2016, **83**: 307-315. DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.01.024.
- 22 Liu Y, Zhou H, Wang S H, *et al.* Comparison of  $\gamma$ -irradiation with other pretreatments followed with simultaneous saccharification and fermentation on bioconversion of microcrystalline cellulose for bioethanol production[J]. Bioresource Technology, 2015, **182**: 289-295. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.02.009.
- 23 袁龙婷, 万金泉, 马邕文, 等. 不同干燥方式对纤维形态和超分子结构的影响研究[J]. 造纸科学与技术, 2013, **32**(6): 1-5. DOI: 10.19696/j.issn1671-4571.2013.06.001.  
YUAN Longting, WAN Jinquan, MA Yongwen, *et al.* The effect of different drying method on the fiber morphology and supramolecular structures[J]. Paper Science & Technology, 2013, **32**(6): 1-5. DOI: 10.19696/j.issn1671-4571.2013.06.001.
- 24 Liu Y, Chen J P, Wu X F, *et al.* Insights into the effects of  $\gamma$ -irradiation on the microstructure, thermal stability and irradiation-derived degradation components of microcrystalline cellulose (MCC) [J]. RSC Advances, 2015, **5**(43): 34353-34363. DOI: 10.1039/C5RA03300D.
- 25 武小芬, 雷舒婷, 储奕, 等. 5 MeV 电子加速器辐照对甲酸循环分离南荻木质纤维素的影响[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2022, **40**(2): 020402. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2021-0210.  
WU Xiaofen, LEI Shuting, CHU Yi, *et al.* Effects of 5-MeV electron accelerator irradiation on cycling separation of lignocellulose from *Triarrhena lutarioriparia* by formic acid[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2022, **40**(2): 020402. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2021-0210.
- 26 Marchessault R H, Liang C Y. The infrared spectra of crystalline polysaccharides. VIII. Xylans[J]. Journal of Polymer Science, 1962, **59**(168): 357-378. DOI: 10.1002/pol.1962.1205916813.
- 27 唐洪涛, 哈益明, 王锋.  $\gamma$ 射线辐照玉米秸秆预处理对酶解产糖的影响[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2011, **29** (5): 307-313.  
TANG Hongtao, HA Yiming, WANG Feng. Effect of  $\gamma$ -rays radiation pretreatment on enzymatic hydrolysis of corn straw for producing sugar[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2011, **29**(5): 307-313.
- 28 Ji G Y, Han L J, Gao C F, *et al.* Quantitative approaches for illustrating correlations among the mechanical fragmentation scales, crystallinity and enzymatic hydrolysis glucose yield of rice straw[J]. Bioresource Technology, 2017, **241**: 262-268. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.05.062.
- 29 Tissot C, Grdanovska S, Barkatt A, *et al.* On the mechanisms of the radiation-induced degradation of cellulosic substances[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2013, **84**: 185-190. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2012.06.020.