

木质纤维素材料合成 PHA 预处理技术的研究进展

尹芬, 马晓军

(天津科技大学 轻工技术与工程学院, 天津 300222)

摘要: **目的** 介绍木质纤维素材料的化学组成及结构, 综述常见的木质纤维素材料预处理方法及其在合成包装材料聚羟基脂肪酸酯 (PHA) 方面的应用的研究进展。**方法** 通过对国内外研究现状和研究成果分析总结, 重点论述常见的木质纤维素材料预处理方法蒸汽爆破预处理、热水预处理、酸预处理、碱预处理、氨纤维爆破预处理、离子液体预处理、有机溶剂预处理等对木质纤维素材料糖化率的影响, 及其在合成包装材料聚羟基脂肪酸酯 (PHA) 方面的应用。**结果** 不同的木质纤维素材料和不同的预处理方法对最终产生的总糖含量及总糖内单糖种类和单糖占总糖质量分数产生很大的影响, 其中将不同总糖 (包含不同单糖种类和单糖占总糖的质量分数) 作为碳源用于微生物发酵生产 PHA, 还会使形成 PHA 的单体及单体在 PHA 中的质量分数不同, 形成具有不同性质的 PHA, 能广泛应用到包装领域中。**结论** 关于国内外研究优化预处理和酶解工艺提高生成可发酵糖产量的研究有很多, 热水预处理技术相较于其他预处理技术具有生产成本低、绿色环保等特点, 因此, 开发经济性好且适用于大规模工业化生产热水预处理技术是今后值得关注的重点方向。

关键词: 木质纤维素材料; 预处理技术; 包装材料

中图分类号: TB484; TQ35 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2020)09-0100-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.09.015

Research Progress of Pretreatment Technology for Synthesis of PHA from Lignocellulosic Materials

YIN Fen, MA Xiao-jun

(College of Light Industry Science & Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

ABSTRACT: The work aims to introduce the chemical composition and structure of lignocellulosic materials and review the research progress of the common pretreatment methods of lignocellulosic materials and their application in the synthesis of polyhydroxyalkanoates (PHA). Based on the analysis and summary of the research status and achievements at home and abroad, the influence of common pretreatment methods of lignocellulosic materials, such as steam explosion pretreatment, hot water pretreatment, acid pretreatment, alkali pretreatment, ammonia fiber explosion pretreatment, ionic liquid pretreatment, organic solvent pretreatment, etc., on the saccharification rate of lignocellulosic materials and their application in synthetic packaging materials polyhydroxyalkanoates were emphatically discussed. Different lignocellulosic materials and different pretreatment methods had a great influence on the content of total sugar and the type of monosaccharide in total sugar and the mass fraction of monosaccharide in total sugar. Meanwhile, different total sugars (including different monosaccharide types and the mass fraction of monosaccharide in total sugar) were used as carbon

收稿日期: 2019-10-18

基金项目: 天津市自然科学基金 (18JCYBJC90100)

作者简介: 尹芬 (1990—), 女, 天津科技大学博士生, 主攻包装材料。

通信作者: 马晓军 (1975—), 男, 天津科技大学教授, 主要研究方向为包装材料与技术。

source for microbial fermentation to produce PHA, which would form monomer of PHA and different mass fractions of monomer in PHA, thus forming PHA with different properties and widely used in the field of packaging. There are many studies on optimizing pretreatment and enzymolysis technology used to improve the yield of fermentable sugar at home and abroad. Compared with other pretreatment technologies, hot water pretreatment technology is featured by low production cost and environmental protection. Therefore, the development of economic hot water pretreatment technology suitable for large-scale industrial production is the focus of attention in the future.

KEY WORDS: lignocellulose material; pretreatment technology; packaging materials

从石油化工原料中提取的塑料具有优异的力学、热性能、稳定性和耐久性等,广泛应用于包装领域。同时,石化塑料的不可降解性给包装废弃物处理带来了大量的环境问题^[1-2],因此,有必要开发一种环保、具有可持续发展前景的可降解塑料来替代石化塑料。聚羟基脂肪酸(PHA)具有无毒性、生物降解性、生物相容性、抗氧化性、压电性、光学活性、阻气性等特点,同时具有与传统化学合成高分子材料如聚乙烯、聚丙烯等相似的材料性质如结晶度、抗张强度、熔点、玻璃化转变温度等,被认为是石油化工塑料的潜在替代品。PHA 是一类高聚物的总称,不同的 PHA 拥有不同数量的链状碳原子和不同类型的组合方式。PHA 的大多数单体是链长 3~14 个碳原子的 3-羟基脂肪酸,侧链是高度可变的饱和或不饱和、直链或支链、脂肪族或芳香族的基团^[3]。根据单体的碳原子数,PHA 可以被分为 2 类:短链 PHA (scl-PHA),其单体由 3~5 个碳原子组成,如聚羟基丁酸酯(PHB)、聚羟基戊酸酯(PHV)等;中长链 PHA (mcl-PHA),其单体由 6~14 个碳原子组成,如聚羟基己酸酯(PHHx)、聚羟基辛酸酯(PHO)等。由于 PHA 的单体种类多样、彼此之间链长差别很大,这就使不同的 PHA 材料学性质有很大的不同,从坚硬质脆的硬塑料到柔软的弹性体,能适用于不同产品的包装需求^[4-5]。然而,高达常规塑料 3~4 倍的生产成本阻碍了 PHA 的工业应用。目前工业化 PHA 由昂贵的碳源产生,如纯糖、昂贵的油或脂肪酸等,占总生产成本的 30%~40%^[6-7],因此,开发低成本和可再生的碳源是一个潜在的解决方案^[8]。

木质材料是地球上最丰富的可再生碳源^[9]。木质纤维素材料的主要成分为纤维素(质量分数为 35%~50%)、半纤维素(质量分数为 20%~40%)和木质素(质量分数为 15%~25%),其中纤维素和半纤维素经过一定的预处理和酶解后能生成多组分单糖^[10-11],因此,可以作为生产 PHA 的潜在原料,且不会与人类的谷物(如葡萄糖或淀粉)竞争。目前,利用木质纤维素材料作为碳源合成 PHA 已成为国内外专家学者关注和研究的重点。Oh 等^[12]研究了高温高压热水预处理米糠水解为可发酵糖的工艺及以米糠水解液为碳源合成 PHA 的工艺,结果表明,5 kg

米糠通过高温高压预处理工艺能获得 43.7 kg 的米糠水解液,其中含质量浓度为 24.41 g/L 的葡萄糖和少量果糖。以水解液为底物,利用重组大肠杆菌和真养产碱杆菌生物合成 PHA,最终成功地积累了高比例的 P(3HB)或 P(3HB-co-LA)。Ahn 等^[13]研究了酸解稻草水解液对合成 PHA 的影响,特别是对 P(3HB-co-3HV)中 3HV 组分的影响。虽然木质纤维素材料水解生产可发酵糖的成本相对于糖、昂贵的油或脂肪酸等碳源的成本低,但预处理还具有通过研究和开发提高效率 and 降低成本的巨大潜力,因此,文中介绍木质纤维素材料的化学组成及结构,综述常见的木质纤维素材料预处理方法蒸汽爆破预处理、热水预处理、酸预处理、碱预处理、氨纤维爆破预处理、离子液体预处理、有机溶剂预处理等,木质纤维素材料预处理产物在合成可降解包装材料 PHA 方面的应用及 PHA 作为包装材料的应用。

1 木质纤维素材料的化学组成及结构

木质纤维素材料主要是由纤维素、半纤维素、木质素组成。纤维素是由葡萄糖苷通过 β -1,4 糖苷键连接起来的链状聚合物,纤维素中的纤维素分子有序排列、紧密堆积,具有高度结晶的结构,这些结构使纤维素不溶于水且耐解聚。半纤维素是葡萄糖或木糖的支链聚合物,半纤维素中的氢能与纤维素微纤维结合,从而形成一个网络,为植物细胞壁提供结构支柱。木质素是以苯丙烷作为基本单位,通过醚键和碳、碳键连接而成的具有三维结构的芳香族高分子化合物,其作为细胞间质填充在细胞壁的微细纤维之间,能增强细胞壁强度,并为树木提供了对害虫和疾病的抵抗力^[10]。纤维素和半纤维素是可发酵糖的潜在来源,可发酵糖可以作为合成 PHA 的碳源,因此木质生物材料是合成 PHA 的潜在原料。由于木质纤维素材料的紧密结构阻碍了碳水化合物酶的水解,因此,通过有效的预处理工艺能破坏纤维素、半纤维素、木质素之间的紧密结构,降低纤维素的结晶度,增加纤维素与酶的接触面积,能提高木质生物材料水解为可发酵糖的产率^[14]。当木质生物材料水解为可发酵糖的产率提高后,能间接地降低合成 PHA 的原料成本。

2 常见的木质纤维素材料预处理方法

目前研究最多的预处理方法有物理预处理、化学预处理、生物预处理。物理预处理是通过不同类型的物理过程例如研磨(球磨、双辊研磨、锤式研磨、胶体研磨和振动研磨)、粉碎、研磨-辐照(伽马射线和电子束)来增加木质纤维素的接触面积和孔径,并降低木质纤维素中纤维素的结晶度和聚合度^[15]。由于高能需求,许多用于减小尺寸的物理方法(铣削和磨削)在经济上不可行。化学预处理为通过去除木质素和/或半纤维素来提高纤维素生物降解性,降低木质纤维素中纤维素组分聚合度(dp)和结晶度的方法。生物预处理是利用真菌产生的酶来降解生物量中的木质素、半纤维素和多酚。生物预处理具有低能量需求、不产生有毒化合物以及所需产品的高产量等潜在优势,但生物预处理是一个非常缓慢的过程,需要仔细控制生长条件和大空间才能执行,同时大多数木质分解微生物时不仅会溶解和消耗木质素,还会消耗半纤维素和纤维素^[16-18]。常见的预处理方法有蒸汽爆破预处理、热水预处理、酸预处理、碱预处理、氨纤维爆破预处理、离子液体预处理、有机溶剂预处理等。

2.1 蒸汽爆破预处理

蒸汽爆破预处理是利用高温高压蒸汽预处理木质纤维素生物物质,并瞬间降压对木质纤维素原料进行爆破,使生物物质结构变得疏松,活化纤维素的方法^[19]。蒸汽爆破预处理通常在160~260℃(相应压力,0.69~4.83 MPa)的温度范围内进行,持续几秒到几分钟,然后材料暴露在大气压力下。

Li等^[20]研究了蒸汽爆破预处理对豆渣膳食纤维的影响。结果表明,未经处理的豆渣含有76.38%的总膳食纤维和18.10%的蛋白质,而可溶性膳食纤维的质量分数仅为1.34%。经处理后,可溶性膳食纤维含量显著增加。当处理强度为1.5 MPa,持续30 s时,可溶性膳食纤维质量分数增加到36.28%,比未预处理的豆渣高出26倍。随着蒸汽爆破预处理强度的进一步提高,总膳食纤维和可溶性膳食纤维含量均下降。Feng等^[21]研究了蒸汽爆破预处理对桉树生物物质的影响,结果表明蒸汽爆破预处理可使桉树纤维束结构逐渐解离,比表面积增大。Bonfiglio等^[22]研究了蒸汽爆破预处理不同的温度条件(170~200℃)和停留时间(5~15 min)对柳枝稷生物物质的影响,结果表明温度的影响比停留时间的影响更为显著,当预处理温度为200℃,预处理时间为10 min时,能获得最佳糖化率(88.3%)。Carvalho等^[23]研究了蒸汽爆破预处理从富含木聚糖的半纤维素原料甘蔗渣中生产高浓度木寡糖的潜力,结果表明,即使在非优化条

件下(190℃,5 min,质量分数为0.5%的硫酸作催化剂),蒸汽爆破预处理也能使木寡糖的回收率达到40%左右,这与碱法提取的木寡糖和其他常用化学方法的多步酶法生产木寡糖相当。

蒸汽爆破预处理的优点是能量利用量少利用率高,化学试剂使用的少或不使用,对环境产生很小的影响,对农业残留物和硬木具有很好的预处理效果。蒸汽爆破预处理的缺点是对软木的预处理效果差,在预处理过程中可能会降解一部分从半纤维素中释放的木糖生成糠醛,同时还会降解一部分纤维素释放的葡萄糖生成5-羟甲基糠醛,这2种物质会在发酵的过程中对微生物的生长产生抑制作用。

2.2 热水预处理

热水预处理是指高温条件下水自电离产生氧离子形成水合离子,使得对酸不稳定的糖苷键断裂,从而使半纤维素解聚并且从生物物质基质中溶解出来。同时从半纤维素上脱离出来的部分侧链基团(例如乙酰基和4-O-甲基葡萄糖醛酸)在水溶液中形成乙酸和糖酸。在这些酸的催化下将促进纤维素、半纤维素和低聚糖的水解,甚至葡萄糖和木糖的降解^[24]。

Lopez-Linares等^[25]研究了微波辅助水热预处理对啤酒废谷粒酶解糖化的影响,结果表明,对于固液比(g/g)为1:10的啤酒厂废粮,预处理温度为220℃、预处理时间为10 min、微波时间为33 min的工艺条件下能获得最大的酶解糖化率,获得葡萄糖质量浓度超过14 g/L的水解产物,对应于高达99%~100%的葡萄糖回收率。在已知的条件下对工艺进行进一步优化,得到最佳工艺条件为预处理温度为192.7℃,预处理时间为6 min,微波时间为5.4 min,此时,半纤维素糖回收率为64%,酶解产物葡萄糖回收率为70%,总抑制剂质量浓度为2.4 g/L。Timung^[26]等研究了甘蔗渣和竹材进行热水预处理后的总还原糖(TRS)产量,结果表明热水预处理使半纤维素发生了选择性溶解,提高了纤维素水解酶的可及性。对甘蔗渣进行热水预处理时获得的最大总还原糖质量浓度为26.50 g/L(预处理温度为150℃;固液比(g/g)为1:10;预处理时间为20 min),对竹材进行热水预处理时获得的最大总还原糖质量浓度为17.98 g/L(预处理温度为250℃;固液比(g/g)为3:40;预处理时间为15 min)。Zhang等^[27]评价了热水预处理(预处理温度和预处理时间)对半纤维素降解(包括戊糖和己糖的产量、单体和低聚糖的比例以及有限的抑制剂)和纤维素酶消化率的影响,结果表明在预处理温度180℃和与处理时间30 min条件下,预水解液中木糖的最大产量为37.27 g/100 g(每100 g原料中木糖含量为37.27 g),由于半纤维素的有效去除,酶水解液中葡萄糖的最大产量达到了901 g/kg(每kg

预处理生物质中葡萄糖含量为 901 g)。以 100 g 原料计,最大总糖产量(预水解和酶水解组合)为 53.65 g。

热水预处理的优点是预处理的过程中不需要使用任何催化剂或化学品,环境友好,预处理溶剂成本低,预处理后不需要洗涤,同时也不需要中和,是一种绿色的预处理工艺。热水预处理的缺点是预处理过程中会使木糖和葡萄糖发生降解,生成发酵抑制物糠醛和 5-羟甲基糠醛。

2.3 稀酸预处理

酸预处理的机理是在酸的催化下破坏木质纤维素原料中纤维素的晶体结构,打破木质素与纤维素的连接,同时使半纤维素溶解,使生物质的结构变得疏松,增加纤维素的可接触面积,达到酶解时提高酶解效率的作用。影响酸预处理的因素有酸的类型、酸的浓度、固液比和温度等。

Timung^[26]等研究了甘蔗渣和竹材进行酸预处理后的总还原糖(TRS)产量,结果表明酸预处理使半纤维素发生了选择性溶解,提高了纤维素水解酶的可及性。对甘蔗渣和竹材进行酸预处理时获得的最大总还原糖质量浓度分别为 23.49 g/L 和 15.60 g/L(预处理温度为 150 °C;固液比(g/g)为 1:10;预处理时间为 20 min)。Iram 等^[28]研究了稀硫酸预处理对酒糟产糖的影响,结果表明,在 121 °C 的质量分数为 5% 稀酸预处理下预处理固体负载为 30% 酒糟 88.36 min,能获得最高产量的总还原糖 0.382 g/g(1 g 酒糟在稀酸预处理后经酶解能获得 0.382 g 总还原糖)。在稀硫酸预处理的酒糟中,糠醛和羟甲基糠醛的含量分别为 5.2 mg/g 和 1.6 mg/g。Martín 等^[29]研究了稀硫酸预处理木薯茎对葡聚糖回收率、酶转化率和副产物形成的影响,结果表明预处理温度保持在 195 °C,硫酸浓度保持在 0.6%,预处理时间保持在 50 min 时能获得最大的预处理纤维素的酶转化率 83.8%,同时最大的总葡聚糖转化为葡萄糖的转化率为 72%。Díaz-Blanco 等^[30]研究了稀硫酸预处理(预处理温度为 160~200 °C;酸质量浓度为 0.005~0.015 g/mL 龙舌兰对发酵糖的产量的影响,结果表明在 10% 生物量负荷下,龙舌兰酸预处理的最佳条件为 180 °C 和 0.0124 g/mL 硫酸,在此条件下半纤维素糖回收率达到 87%,葡萄糖回收率达到 68%。

稀酸预处理的优点是可以完全降解半纤维素为木糖,减少使用半纤维素酶的成本,同时稀酸预处理具有高的可发酵糖得率。稀酸预处理过程中需要加入酸性介质,对设备具有强腐蚀性,因此需要更高要求的设备材质。同时,在预处理生物质进一步酶解前需要进行中和处理,预处理液中存在对发酵产生抑制的如糠醛、5-羟甲基糠醛等物质,影响对可发酵糖的进一步发酵。

2.4 碱预处理

碱预处理的机理是碱通过水解木质素与半纤维素之间的糖醛酸酯键与乙酸酯键,使木质素溶解,水解部分半纤维素增加生物质的内表面积,使纤维素发生溶胀作用,降低纤维素分子的结晶度和聚合度,最终使纤维素和半纤维素易于酶解^[31]。

Kang 等^[32]研究了不同的 NaOH 溶液(质量分数为 2%~8%) 在 3 个温度(35, 55, 121 °C) 下进行不同时间段(24, 24, 1 h) 的预处理对杂交狼尾草产甲烷量的影响,结果表明在 35 °C 和质量分数为 2% NaOH 处理 24 h 得到了最高的甲烷产量,即 1g 杂交狼尾草能产生 301.7 mL 甲烷,较未预处理的杂交狼尾草产甲烷的量提高了 21.0%。Wang 等^[33]研究了碱性亚硫酸盐预处理杂交狼尾草对木质素含量的影响,结果表明亚硫酸盐预处理降低了杂交狼尾草基质的总木质素含量和表面木质素含量,导致使用低剂量的酶负荷(1 g 干杂交狼尾草只需要使用 5 FPU 纤维素酶) 即可获得理想的葡萄糖产量(91%)。Shahabazuddin 等^[34]研究了热碱预处理稻壳的工艺条件,来提高稻壳的酶解糖化率,优化的因素有生物量、粒径、氢氧化钠负荷和反应时间,结果表明在生物量负荷为 10%,粒径为 0.25~0.625 mm, NaOH 负荷为 2%,反应时间为 40 min 的预处理工艺下,能获得最高的酶解糖化率,为 371 mg/g 稻壳。Tan 等^[35]研究了不同的酸性预处理(HCl, HNO₃ 和 H₂SO₄) 和碱性预处理(NaOH, KOH 和 Ca(OH)₂) 对核桃壳和玉米秸秆产糖的影响,其中酸或碱的体积分数(3%)、固体负荷(10%)、预处理温度(121 °C) 和预处理时间(60 min) 不变,结果表明经 HNO₃, NaOH 和 KOH 预处理核桃壳后,葡萄糖的产率分别为 80%, 60% 和 54%, 经 HNO₃, NaOH 和 KOH 预处理玉米秸秆后,葡萄糖产率分别为 82.4%, 100% 和 100%, 而另外 3 种预处理方法都不适合酶水解。

碱预处理的优点是碱性药品的腐蚀性小,不需要高要求的设备材质,同时反应条件温和,部分试剂可通过回收循环利用,降低生产成本。碱处理的缺点为预处理的过程中会产生大量发酵抑制物,对酶解与后续的发酵都具有抑制作用;一些木质素含量高如木材等的生物质用碱预处理效果不好;碱预处理后酶解前需要对预处理液进行中和,中和生成的盐同样会影响酶解与后续的发酵^[36]。

2.5 氨纤维爆破预处理

氨纤维爆破法是氨穿透细胞壁,在有水存在的条件下,酯键被各种氨解和水解反应分解,最终生成酰胺或酸。通过连接多糖、木质素阿魏酸和木质素二魏酸的双二魏酸键的断裂,使半纤维素低聚物和萃取物

能够溶解到细胞外壁表面,在预处理结束时,快速压力释放导致细胞壁周围的氨减压,在细胞胞间薄层和细胞外壁上形成大的孔^[37]。

Iram 等^[28]研究了氨纤维爆破预处理对酒糟产糖的影响,结果表明,以质量分数为 10%的氨进行氨纤维爆破预处理固体负载为 13.18%的酒糟 48 min,能获得最高的总还原糖产量 0.129 g/g 的酒糟,同时在氨纤维爆破预处理下未观察到明显的糠醛和 HMF 含量。Tao 等^[38]研究了氨纤维爆破预处理对柳枝稷转化为可发酵糖的影响,结果表明固液比(g/g)为 19:100、预处理温度为 150 °C、预处理时间 30 min 时能获得最佳的总单糖转化率为 76.0%,其中葡萄糖的转化率为 76.0%,木糖的转化率为 76.1%。邵千钧等^[39]研究了氨纤维爆破预处理对全株玉米产糖的影响,结果表明经氨纤维爆破预处理后全株玉米能产生单糖 623.5 kg/t,其中玉米秸秆经氨纤维爆破预处理后可生产单糖 515.9 kg/t。Teymouri 等^[40]研究了氨纤维爆破预处理时氨气负荷、生物质含水率、温度、停留时间等工艺条件对玉米秸秆产糖的影响,结果表明氨气和生物质比为 1:1,生物质含水率为 60% (向 100 g 干生物质中加入 60 g 水),预处理温度为 90 °C,酶解时间为 2 d 即可获得最优的葡萄糖转化率为 97%。

氨纤维爆破预处理的优点是可以对生物质的整株进行预处理而不需要粉碎降低粒径,可以获得高的(约为 99%)糖回收率,且在预处理过程中不生成有毒物质。同时如果用氨纤维爆破预处理酶解后的糖进行后续发酵,可以不需要额外添加氮源,因为预处理过程中残留的氨足够作为氮源。氨纤维爆破预处理的缺点是对于木质素含量高的木质纤维素生物质预处理效果不佳,如木材、坚果壳等。

2.6 离子液体预处理

离子液体预处理是指生物质部分或全部溶解在离子液体中,然后加入非溶剂将多糖沉淀出来,打破生物质中纤维素、半纤维素、木质素之间的致密结构,纤维素溶于离子液体后分子内和分子间氢键被打破,同时纤维素碳氧键与离子液体阴离子形成新的氢键。木质素的溶解是离子液体与木质素形成的氢键和 $\pi-\pi$ 键共同作用的结果^[41]。

Liu 等^[42]研究了以 1-乙基-3-甲基咪唑乙酸盐离子液体为溶剂,对玉米秸秆进行脱木质素预处理,结果表明反应温度为 98.5 °C,反应时间 1.31 h,固液比(g/g) 1:8.7 为预处理的最佳工艺条件,在此工艺条件下玉米秸秆纤维素和半纤维素的质量分数分别为 85.69%和 9.1%,木质素的质量分数降低到 2.27%,木质素去除率达到 87.4%。Gao 等^[43]研究了离子液体/无机盐/水预处理对稻草酶解的影响,结果表明质量分

数为 50%的 1-乙基-3-甲基咪唑氯化物、49.5%的水、0.5%的 K_2CO_3 在 95 °C下预处理 3 h 后,木质素去除率提高到 69.32%,经 50 °C酶解 72 h 后,稻草的还原糖产率从未预处理酶解的 14%提高到离子液体混合体系预处理酶解的 82.45%。Zhang 等^[44]研究了不同比例的保护性离子液体吡咯烷盐乙酸酯和非质子离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑乙酸酯的组合预处理对桉树皮酶解产糖的影响,结果表明混合离子液体预处理可使桉树皮纤维素的葡萄糖产率提高 30%,优化木质素和半纤维素的去除工艺后,酶解转化率达到 91%。Hou 等^[45]研究了一种微波与离子液体相结合的促进桉树锯末酶解的新方法,结果表明离子液体质量分数为 12.5%,微波强度为 375 W,微波时间为 2 min 时能获得最佳的预处理工艺条件,在此工艺下预处理后样品在 48 h 内酶解还原糖含量达到 410.67 mg/g。

离子液体预处理的优点是更环保,将预处理的生物量转化为可发酵糖所需的加工时间明显更短,单糖降解更少,因此下游发酵的抑制剂形成最少。离子液体预处理的缺点是需要大量昂贵的离子液体,预处理过程中溶液变得非常粘稠,难以处理,纯离子液体的回收利用是能源密集型的^[46]。

2.7 有机溶剂预处理

有机溶剂预处理是通过水解木质素和半纤维素之间的内部木质素键以及醚和 4-O-甲基葡萄糖醛酯键,广泛去除木质素,并根据工艺参数水解半纤维素和部分纤维素中的糖苷键,从而几乎完全溶解半纤维素^[47]。

Tan 等^[48]研究了有机溶剂(γ -缬内酯(GVL)、四氢呋喃醇(THFA)、乙醇和丙酮)对杂交狼尾草在 100 °C预处理 2 h 后的酶解糖化率和木质素分离的影响,结果表明与其他有机溶剂相比,四氢呋喃醇预处理的残渣回收率最低(64.1%),葡聚糖的质量分数最高(51.7%),酶消化率最高(87.5%),酶消化率较未处理高 131.5%。以四氢呋喃醇预处理杂交狼尾草后木质素的去除率达到 46.8%。Choi 等^[49]研究了质量分数为 50%乙醇-有机溶剂预处理桉树对获得的葡萄糖产量的影响,结果表明在没有催化剂条件下,50%乙醇-有机溶剂在 160 °C下预处理桉树 10 min 后酶的消化率为 8.1%左右,在质量分数为 1%硫酸的催化条件下,质量分数为 50%乙醇-有机溶剂在 160 °C下预处理桉树 10 min 后酶的消化率从 3.7% (原料)显著提高到 77.5%,此时葡萄糖的得率为 80.2%。Alio 等^[50]采用了微波辅助有机溶剂预处理锯木厂原料混合物,研究了硫酸作为催化剂、乙醇-水作为溶剂、温度对纤维素收率和纯度、木质素回收率和抑制剂形成的影响,结果表明在溶剂乙醇与水的质量比为 60:40,预处理温度为 175 °C,催化剂硫酸质量分数为 0.25%

时能获得最佳的纤维素得率和纯度，分别达到 $(82\pm 3)\%$ 和 $(71\pm 3)\%$ ，同时木质素回收率为 $(11.9\pm 0.3)\%$ ，形成的糠醛为 $(0.23\pm 0.02)\%$ ，5-羟甲基糠醛为 $(0.30\pm 0.03)\%$ 。Teramura 等^[51]采用低浓度丁醇（所有的体积分数均小于 40%）作为有机溶剂预处理高粱渣，研究了丁醇浓度、硫酸浓度、预处理温度、预处理时间对木质纤维素生物质分馏为纤维素、半纤维素和木质素的影响，结果表明丁醇质量分数为 25%、硫酸质量分数为 0.5%、预处理温度为 200 °C、预处理时间为 60 min 时能获得最高的纤维素质量分数 84.9%，在这个最佳的预处理条件下半纤维素的质量分数为 3.6%，木质素的质量分数为 15.3%。

有机溶剂预处理的优点为使用的有机溶剂可以通过蒸馏或溶剂排除—脱水—浓缩的流程进行回收，通过循环利用化学原料可以降低工艺生产成本，同时预处理过程中溶解的木质素与半纤维素可以单独回收，作为其他化学工业的原料。有机溶剂预处理的缺点为有机溶剂价格较高，预处理后必须进行回收使用，回收过程需要增加设备等方面的成本投入，其次有机溶剂一般具有可燃性和挥发性，对实验条件与设备要求精确严苛，相应增加了生产成本，同时有机溶剂一般对酶解与发酵过程具有抑制作用，预处理结束后必须去除完全。

3 木质纤维素材料预处理产糖合成 PHA 的应用

PHA 是一种热塑性聚酯，具有与传统化学合成高分子如聚乙烯、聚丙烯等相似的材料性质，同时还具有生物可再生性、生物相容性和生物可降解性等特性，是一种能良好替代石化塑料的包装材料^[52]。目前工业化合合成 PHA 的原料多为葡萄糖、脂肪酸盐等昂贵的有机碳源，这部分碳源的成本占合成 PHA 总成本的 30%~40%。因此，使用廉价的碳源作为微生物合成 PHA 的底物，能大大降低合成 PHA 的成本。木质纤维素材料经过预处理和酶解能产生多组分的单糖，这些多组分的单糖可作为微生物的发酵底物，生产聚羟基脂肪酸酯（PHA）。Saratale 等^[2]研究了采用不同的预处理和酶糖化方法，从红麻中释放出单体糖能用于合成聚羟基丁酸酯（PHB），结果表明，以质量分数为 4% 的 Na_2CO_3 和质量分数为 4% 的 Na_2SO_3 的碱液对固液比（g/g）为 1:10 的红麻原料进行碱预处理后酶解，能获得最大的还原糖含量 (598 ± 4.6) mg/g（1 g 红麻生物质能产生 (598 ± 4.6) mg 还原糖），将获得的还原糖作为底物合成 PHA，能获得 (0.494 ± 0.015) g/g（1 g 还原糖能产生 (0.494 ± 0.015) g PHB）。Dai 等^[6]研究了利用热水预处理从硬木中释放单糖的工艺，从硬木中释放的单糖能转化为化学增

值品 PHB，结果表明当预处理温度为 200 °C，预处理时间为 22 min，固液比（g/g）为 1:4 时能获得最大的总糖质量浓度为 24.2 g/L，将获得的总糖作为底物合成 PHA，能获得 0.18 g/(L·h) 的 PHB 产量。Yin 等^[53]研究了利用热水预处理法从木质纤维素（杨木）中释放出可发酵还原糖的方法，然后利用活性污泥以可发酵还原糖为底物合成聚（3-羟基丁酸-co-3-羟基戊酸酯）（PHBV），结果表明，在 200 °C 下热水预处理 30min 后在 45 °C 下酶解 3 d 能获得最大还原糖含量 530.3 mg/g（1g 杨木木粉能产生 530.3 mg 还原糖），将获得的还原糖作为底物合成 PHA，能获得 637.556 mg/L 的 PHBV 含量。

4 PHA 在包装领域的研究与应用

由于 PHA 的单体种类多、彼此间链长差别很大，这就使不同的 PHA 材料学性质有很大的不同，包括从坚硬质脆的硬塑料到柔软的弹性体。将 PHA 应用于包装时，这些不同性质的 PHA 能适应不同的包装需求，可以根据产品的个性和要求，实行有针对性的专用化包装，同时符合国家所倡导的节能、环保、低碳和可持续发展的要求。目前商业化的 PHA 主要用于包装和涂层领域，PHA 先后被 Wella AG, P&G, Biomers, Metabolix 及其他的一些公司开发为包装膜，主要用于购物袋、集装箱、纸张涂层和一次性的用品。类似于传统塑料，PHA 也用于诸如剃刀、器具、高尔夫球座、鱼饵、尿布、妇女卫生用品、洗发水瓶和化妆品的包装等^[52]。

目前一次性使用的包装多为食品包装，而 PHA 作为食品包装时，在其功能方面有一定的限制。有学者研究了不同的解决方法。Moreno 等^[54]采用静电纺丝技术，在聚羟基脂肪酸（PHA）膜上制备了富含酚类物质的玉米醇溶蛋白纤维，并将其作为生物活性内涂层应用于食品包装，结果表明所有生物活性酚类提取物的包封率均大于 90%，且玉米醇溶蛋白纤维的包封提高了提取物的热稳定性，这证明了开发的玉米醇溶蛋白为基础的封装结构的潜力，且将辣椒提取物应用于食品包装结构中的抗氧化涂层，有助于保存亲水性和亲脂性食品。Urbina 等^[55]开发了具有改进疏水性和抗氧化能力的中链聚羟基烷酸酯（mcl-PHA）包覆纳米纸，用于潜在的活性包装应用，结果表明 PHA 涂层的加入显著提高了纳米纸的疏水性和透明性。Cherpinski 等^[56]研究了电纺聚 3-羟基丁酸酯（PHB）和聚 3-羟基丁酸钴（PHBV）双面涂层对纤维素纳米纤维（CNFs）和木质纤维素纳米纤维（LCNFs）薄膜形貌、水接触角、力学性能和阻隔性能的影响，结果表明多层膜具有显著的水接触电阻、更平衡的力学性能和更高的水蒸气阻隔性能，是食品包装应用中的

一种非常有前途的完全生物基材料。

5 结语

近年来,关于木质纤维素材料预处理产糖的研究得到了越来越多的研究者的关注,大多数的研究集中在预处理技术的类型、糖产量和发酵抑制物的探讨,目的是为了寻找最佳的预处理工艺条件,获得最大的糖产量及不影响发酵的抑制物水平。在木质纤维素材料产糖的过程中,预处理技术的不同,会对材料的结构产生不同的影响,因此,最终转化为多组分单糖的量和多组分单糖的组成会产生差异。合成 PHA 的碳源为不同的种类和含量的多组分单糖,会使合成的 PHA 的单体种类和单体百分含量不同,形成不同性质的 PHA,使其作为包装材料能适用于更多的商品。通过上述预处理技术的综述可知,热水预处理技术相较于其他预处理技术具有预处理溶剂成本低,工艺简单,是一种绿色环保的预处理工艺的优点,因此,今后的研究方向为通过研究开发提高热水预处理效率和降低成本的潜力,开发经济性好且适用于大规模工业化生产的热热水预处理技术;通过研究将 PHA 应用于食品包装、活性包装、智能包装等领域,扩大 PHA 在包装领域的应用范围。

参考文献:

- [1] KAVITHA G, RENGASAMY R, INBAKANDAN D. Polyhydroxybutyrate Production from Marine Source and Its Application[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 111: 102—108.
- [2] SARATALE R G, SARATALE G D, CHO S K, et al. Pretreatment of Kenaf (*Hibiscus Cannabinus* L) Biomass Feedstock for Polyhydroxybutyrate (PHB) Production and Characterization[J]. Bioresource Technology, 2019, 282: 75—80.
- [3] 陈国强, 张广, 赵锴, 等. 聚羟基脂肪酸酯的微生物合成、性质和应用[J]. 无锡轻工大学学报, 2002, 21(2): 197—208.
CHEN Guo-qiang, ZHANG Guang, ZHAO Kai, et al. Microbial Synthesis, Properties and Applications of Polyhydroxyalkanoates[J]. Journal of Wuxi University of Light Industry, 2002, 21(2): 197—208.
- [4] 任中佳, 王亚宜, 耿军军. 活性污泥胞内物质合成影响因素的研究进展[J]. 环境污染与防治, 2011, 33(4): 89—95.
REN Zhong-jia, WANG Ya-yi, GENG Jun-jun. Key Factors Impacting Polyhydroxyalkanoates Accumulation by Activated Sludge[J]. Environmental Pollution & Control, 2011, 33(4): 89—95.
- [5] 车雪梅, 司徒卫, 余柳松, 等. 聚羟基脂肪酸酯的应用展望[J]. 生物工程学报, 2018, 34(10): 6—17.
CHE Xue-mei, SITU Wei, YU Liu-song, et al. Application Perspectives of Polyhydroxyalkanoates[J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2018, 34(10): 6—17.
- [6] DAI J, MCDONALD A G. Production of Fermentable Sugars and Polyhydroxybutyrate from Hybrid Poplar: Response Surface Model Optimization of a Hot-water Pretreatment and Subsequent Enzymatic Hydrolysis[J]. Biomass and Bioenergy, 2014, 71: 275—284.
- [7] ANDLER R, VIVOD R, STEINBUCHER A. Synthesis of Polyhydroxyalkanoates through the Biodegradation of Poly(cis-1,4-isoprene) Rubber[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2018, 127: 360—365.
- [8] KAWAGUCHI H, OGINO C, KONDO A. Microbial Conversion of Biomass into Bio-based Polymers[J]. Bioresource Technology, 2017, 245: 1664—1673.
- [9] ABO B O, GAO M, WANG Y, et al. Lignocellulosic Biomass for Bioethanol: an Overview on Pretreatment, Hydrolysis and Fermentation Processes[J]. Reviews on Environmental Health, 2019, 34: 57—68.
- [10] 丁梁斌. 秸秆预处理方法的研究进展[J]. 安徽化工, 2017, 43(6): 22—28.
DING Liang-bin. Research Progress on Pretreatment Method of Straw[J]. Anhui Chemical Industry, 2017, 43(6): 22—28.
- [11] 张琛蔚, 杨富裕. 预处理应用于能源草制备生物能源的研究进展[J]. 草地学报, 2017, 25(1): 11—19.
ZHANG Chen-wei, YANG Fu-yu. Research Progress on the Bioenergy Grass Pretreatment in Biofuel Production[J]. Acta Agrestia Sinica, 2017, 25(1): 11—19.
- [12] OH Y H, LEE S H, JANG Y A, et al. Development of Rice Bran Treatment Process and its Use for the Synthesis of Polyhydroxyalkanoates from Rice Bran Hydrolysate Solution[J]. Bioresource Technology, 2015, 181: 283—290.
- [13] AHN J, JHO E H, NAM K. Effect of Acid-digested Rice Straw Waste Feeding Methods on the 3HV Fraction of Bacterial Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Production[J]. Process Biochemistry, 2016, 51(12): 2119—2126.
- [14] BEHERA S, ARORA R, NANDHAGOPAL N, et al. Importance of Chemical Pretreatment for Bioconversion of Lignocellulosic Biomass[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 36: 91—106.
- [15] ZHU J Y. Physical Pretreatment - Woody Biomass Size Reduction-for Forest Biorefinery[J]. Acs Symposium, 2011, 1067: 89—107.
- [16] 周林超. 糖苷水解酶高效水解液氨预处理的玉米秸秆的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2019: 33—97.
ZHOU Lin-chao. Efficient Enzyme Hydrolysis of Liquid Ammonia Pretreated Corn Straw using Purified Glycosyl Hydrolysis[D]. Nanning: Guangxi University, 2019: 33—97.
- [17] 杨文刚. 基于闪爆预处理玉米芯微纳纤维的制备及其聚乙烯醇复合材料性能研究[D]. 广州: 华南理工

- 大学, 2018: 27—92.
- YANG Wen-gang. Micro- and Nano-fibrillation of Corncobs Based on Steam-explosion Pretreatment and the Properties of the Reinforcing Polyvinyl Alcohol Composites[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018: 27—92.
- [18] KUHAR S, NAIR L M, KUHAD R C. Pretreatment of Lignocellulosic Material with Fungi Capable of Higher Lignin Degradation and Lower Carbohydrate Degradation Improves Substrate Acid Hydrolysis and the Eventual Conversion to Ethanol[J]. Canadian Journal of Microbiology, 2008, 54(4): 305—313.
- [19] 闫莉. 基于玉米秸秆全组分利用的自催化水热预处理工艺[D]. 天津: 天津大学, 2014: 8—9.
- YAN Li. Auto-catalytic Hydrothermal Pretreatment Process of Corn Stover Based on Full Components Use[D]. Tianjin: Tianjin University, 2014: 8—9.
- [20] LI B, YANG W, NIE Y Y, et al. Effect of Steam Explosion on Dietary Fiber, Polysaccharide, Protein and Physicochemical Properties of Okara[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 94: 48—56.
- [21] FENG Y H, CHENG H, LEI B, et al. Towards Sustainable Thermoplastic Woody Materials Prepared from Continuous Steam Explosion Followed by Oxidation-reduction[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 216: 322—330.
- [22] BONFIGLIO A F, CAGNOA M, REY F, et al. Pretreatment of Switchgrass by Steam Explosion in a Semi-continuous Pre-pilot Reactor[J]. Biomass & Bioenergy, 2019, 121: 41—47.
- [23] CARVALHO A F A, MARCONDES W F, NETO P D, et al. The Potential of Tailoring the Conditions of Steam Explosion to Produce Xylo-oligosaccharides from Sugarcane Bagasse[J]. Bioresource Technology, 2018, 250: 221—229.
- [24] 马静. 热水预处理杨木半纤维素的局部化学溶解机理[D]. 北京: 北京林业大学, 2015: 23—26.
- MA Jing. The Mechanism of Topochemical Dissolving of Hemicellulose during Hydrothermal Pretreatment of Poplar[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2015: 23—26.
- [25] LOPEZ-LINARES J C, GARCIA-CUBERO M T, LUCAS S, et al. Microwave Assisted Hydrothermal as Greener Pretreatment of Brewer's Spent Grains for Biobutanol Production[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 368: 1045—1055.
- [26] TIMUNG R, MOHAN M, CHILUKOTI B, et al. Optimization of Dilute Acid and Hot Water Pretreatment of Different Lignocellulosic Biomass: A Comparative Study[J]. Biomass & Bioenergy, 2015, 81: 9—18.
- [27] ZHANG H D, XU S H, WU S B. Enhancement of Enzymatic Saccharification of Sugarcane Bagasse by Liquid Hot Water Pretreatment[J]. Bioresource Technology, 2013, 143: 391—396.
- [28] IRAM A, CEKMECELIOGLU D, DEMIRCI A. Optimization of Dilute Sulfuric Acid, Aqueous Ammonia, and Steam Explosion as the Pretreatments Steps for Distillers' Dried Grains with Solubles as a Potential Fermentation Feedstock[J]. Bioresource Technology, 2019, 282: 475—481.
- [29] MARTIN C, PEINEMANN J C, WEI M G, et al. Dilute-sulfuric Acid Pretreatment of De-starched Cassava Stems for Enhancing the Enzymatic Convertibility and Total Glucan Recovery[J]. Industrial Crops and Products, 2019, 132: 301—310.
- [30] DIAZ-BLANCO D I, DE LA CRUZ J R, LOPEZ-LINARES J C, et al. Optimization of Dilute Acid Pretreatment of Agave Lechuguilla and Ethanol Production by Co-fermentation with Escherichia Coli MM160[J]. Industrial Crops and Products, 2018, 114: 154—163.
- [31] 普春刚. 玉米秸秆的 SPORL 法和热水预处理及酶水解研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2012: 12—13.
- PU Chun-gang. Enzymatic Hydrolysis of Corn Stover Based on SPORL and Hot Water Pretreatment Process[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2012: 12—13.
- [32] KANG X H, SUN Y M, LI L H, et al. Improving Methane Production from Anaerobic Digestion of Pennisetum Hybrid by Alkaline Pretreatment[J]. Bioresource Technology, 2018, 255: 205—212.
- [33] WANG J F, HAO X X, YANG M, et al. Impact of Lignin Content on Alkaline-sulfite Pretreatment of Hybrid Pennisetum[J]. Bioresource Technology, 2018, 267: 793—796.
- [34] SHAHABAZUDDIN M, CHANDRA T S, MEENA S, et al. Thermal Assisted Alkaline Pretreatment of Rice Husk for Enhanced Biomass Deconstruction and Enzymatic Saccharification: Physico-chemical and Structural Characterization[J]. Bioresource Technology, 2018, 263: 199—206.
- [35] TAN M H, MA L, REHMAN M S U, et al. Screening of Acidic and Alkaline Pretreatments for Walnut Shell and Corn Stover Biorefining Using Two Way Heterogeneity Evaluation[J]. Renewable Energy, 2019, 132: 950—958.
- [36] 倡胜利. 能源植物芒草细胞壁结构组成与糖化发酵关系的研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2015: 12—14.
- SI Sheng-li. Characterization of the Wall Polymer Features that Affect Biomass Saccharification and Ethanol Production in Miscanthus[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2015: 12—14.
- [37] MATHEW A K, PARAMESHWARAN B, SUKUMARAN R K, et al. An Evaluation of Dilute Acid and Ammonia Fiber Explosion Pretreatment for Cellulosic Ethanol Production[J]. Bioresource Technology, 2016, 47(14): 13—20.
- [38] TAO L, ADEN A, ELANDER R T, et al. Process and Technoeconomic Analysis of Leading Pretreatment

- Technologies for Lignocellulosic Ethanol Production using Switchgrass[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(24): 11105—11114.
- [39] 邵千钧, 诸力, 刘建军. 全株农作物的氨纤维爆破法预处理及酶解发酵制备燃料乙醇的研究[J]. *太阳能学报*, 2013, 34(6): 1097—1102.
- SHAO Qian-jun, ZHU Li, LIU Jian-jun. Enzymatic Hydrolysis and Fermentability Afex Pretreated Whole Plant for Ethanol[J]. *Acta Energiæ Solaris Sinica*, 2013, 34(6): 1097—1102.
- [40] TEYMOURI F, LAUREANO-PEREZ L, ALIZADEH H, et al. Ammonia Fiber Explosion Treatment of Corn Stover[J]. *Applied Biochemistry & Biotechnology*, 2004, 115(1/2/3): 951—963.
- [41] 徐俊丽. 离子液体预处理秸秆生物质及其机理研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院(过程工程研究所), 2015: 17—24.
- XU Jun-li. Pretreatment of Cornstalk and Dissolution Mechanism in Ionic Liquids[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences(Institute of Process Engineering), 2015: 17—24.
- [42] LIU Z, LI L F, LIU C, et al. Pretreatment of Corn Straw using the Alkaline Solution of Ionic Liquids[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 260: 417—420.
- [43] GAO J, XIN S L, WANG L Y, et al. Effect of Ionic Liquid/Inorganic Salt/Water Pretreatment on the Composition, Structure and Enzymatic Hydrolysis of Rice Straw[J]. *Bioresource Technology Reports*, 2019, 5: 355—358.
- [44] ZHANG C, XU W J, YAN P F, et al. Overcome the Recalcitrance of Eucalyptus Bark to Enzymatic Hydrolysis by Concerted Ionic Liquid Pretreatment[J]. *Process Biochemistry*, 2015, 50(12): 2208—2214.
- [45] HOU X F, WANG Z N, SUN J, et al. A Microwave-assisted Aqueous Ionic Liquid Pretreatment to Enhance Enzymatic Hydrolysis of Eucalyptus and Its Mechanism[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 272: 99—104.
- [46] FU D B, MAZZA G. Aqueous Ionic Liquid Pretreatment of Straw[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(13): 7008—7011.
- [47] ZHAO X B, CHENG K K, LIU D H. Organosolv Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Enzymatic Hydrolysis[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2009, 82(5): 815—827.
- [48] TAN X S, ZHANG Q, WANG W, et al. Comparison Study of Organosolv Pretreatment on Hybrid Pennisetum for Enzymatic Saccharification and Lignin Isolation[J]. *Fuel*, 2019, 249: 334—340.
- [49] CHIO J H, JANG S K, KIM J H, et al. Simultaneous Production of Glucose, Furfural, and Ethanol Organosolv Lignin for Total Utilization of High Recalcitrant Biomass by Organosolv Pretreatment[J]. *Renewable Energy*, 2019, 130: 952—960.
- [50] ALIO M A, TUGUI O C, VIAL C, et al. Microwave-assisted Organosolv Pretreatment of a Sawmill Mixed Feedstock for Bioethanol Production in a Wood Biorefinery[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 276: 170—176.
- [51] TERAMURA H, SASAKI K, OSHIMA T, et al. Effective Usage of Sorghum Bagasse: Optimization of Organosolv Pretreatment Using 25% 1-butanol and Subsequent Nanofiltration Membrane Separation[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 252: 157—164.
- [52] 尹芬, 马晓军. 可降解包装材料聚羟基烷酸酯合成工艺及影响因素的研究进展[J]. *包装工程*, 2019, 40(3): 82—90.
- YIN Fen, MA Xiao-jun. Research Progress in Synthetic Technology and Influencing Factors of Degradable Packaging Materials Polyhydroxyalkanes[J]. *Packaging Engineering*, 2019, 40(3): 82—90.
- [53] YIN F, LI D N, MA X J, et al. Pretreatment of Lignocellulosic Feedstock to Produce Fermentable Sugars for Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Production Using Activated Sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 290: 121773.
- [54] MORENO, M A, ORQUEDA, M E, GOMEZ-MASCARAQUE, L G, et al. Crosslinked Electrospun Zein-based Food Packaging Coatings Containing Bioactive Chito Fruit Extracts[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 95: 496—505.
- [55] URBINA L, ECEIZA, A GABILONDO N, et al. Valorization of Apple Waste for Active Packaging: Multicomponent Polyhydroxyalkanoate Coated Nanopapers with Improved Hydrophobicity and Antioxidant Capacity[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2019, 21: 100356.
- [56] CHERPINSKI A, TORRES-GINER S, VARTIAINEN J, et al. Improving the Water Resistance of Nanocellulose-based Films with Polyhydroxyalkanoates Processed by the Electrospinning Coating Technique[J]. *Cellulose*, 2018, 25(2): 1291—1307.