

• 综 述 •

生物炼制过程中木质素高值转化研究进展

张思莹^{1,2}, 陈彦¹, 刘志华³, 赵志敏^{1,2}

1 内蒙古大学 蒙古高原生态学与资源利用教育部重点实验室, 内蒙古自治区 呼和浩特 010021

2 内蒙古大学 生态与环境学院 内蒙古自治区环境污染控制与废物资源化重点实验室, 内蒙古自治区 呼和浩特 010021

3 美国德州农工大学 农业与生命科学学院, 美国 德克萨斯大学城 77843

张思莹, 陈彦, 刘志华, 等. 生物炼制过程中木质素高值转化研究进展. 生物工程学报, 2021, 37(9): 3108-3128.

Zhang SY, Chen Y, Liu ZH, et al. Advances in lignin valorization from a biorefinery concept. Chin J Biotech, 2021, 37(9): 3108-3128.

摘 要: 木质素高值转化对于提升生物炼制经济性, 促进社会经济绿色发展具有重要意义。然而, 木质素结构复杂且不均一, 其高值化利用仍存在技术壁垒, 使得木质素应用尚未形成规模。文中首先综述了当前生物炼制过程中木质素高值转化面临的主要挑战。然后通过比较不同预处理技术对木质素分离、性质及其利用的主要影响, 详细阐述了基于生物炼制理念发展的新型组合预处理技术。其次, 针对木质素本征结构特性导致其利用效率低等问题, 进一步详述了溶剂分级、膜分级、梯度沉淀分级等分级利用策略对克服木质素不均一性, 改善其可加工性能的重要影响。再次, 针对木质素利用策略, 系统比较了木质素热化学转化和生物转化, 结合生物质预处理及木质素分级, 阐述了以生物炼制理念进行木质素高值转化的新策略。最后, 总结了木质素利用过程中存在的挑战性问题, 展望了木质素高效分离、分级及转化过程发展的新策略和新趋势。

关键词: 木质素, 生物炼制, 分级, 热化学转化, 生物转化, 过程工程

Advances in lignin valorization from a biorefinery concept

Siyang Zhang^{1,2}, Yan Chen¹, Zhihua Liu³, and Zhimin Zhao^{1,2}

1 Key Laboratory of Ecology and Resource Use of the Mongolian Plateau, Ministry of Education, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, Inner Mongolia, China

2 Inner Mongolia Key Laboratory of Environmental Pollution Controlling and Wastes Recycling, School of Ecology and Environment, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, Inner Mongolia, China

3 College of Agriculture & Life Sciences, Texas A&M University, College Station, Texas 77843, United States of America

Abstract: Lignin valorization for fuels and value-added products is essential to enhance the profitability and sustainability of biorefineries. Due to the complex and heterogeneous structure of lignin, technical barriers hinder the implementation of economic lignin utilization. Here, we summarize the major challenges facing lignin valorization processes. Different pretreatment methods, especially emerging combinatorial pretreatment approaches for isolating and tailoring lignin are

Received: November 2, 2020; **Accepted:** December 21, 2020

Supported by: Natural Science Foundation of Inner Mongolia, China (No. 2019MS02026), National Natural Science Foundation of China (Nos. 21706136, 21766025).

Corresponding author: Zhimin Zhao. Tel: +86-471-4991460; E-mail: zmzhao@imu.edu.cn

内蒙古自治区自然科学基金 (No. 2019MS02026), 国家自然科学基金 (Nos. 21706136, 21766025) 资助。

网络出版时间: 2021-01-12

网络出版地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1998.Q.20210111.1116.004.html>

introduced. To overcome the heterogeneity of lignin structure and improve lignin processability, advances in fractionation approaches including organosolv extraction, membrane technology, and gradient precipitation are analyzed and presented. Furthermore, progress in lignin valorization by thermochemical and biological conversion coupling with pretreatment and fractionation are systematically reviewed. Finally, we discuss advanced strategies and perspectives for future research involving biomass pretreatment, lignin fractionation and conversion processes.

Keywords: lignin, biorefineries, fractionation, thermochemical conversion, bioconversion, process engineering

利用来源广泛且可再生的木质纤维素原料生产燃料和大宗化学品,是应对当前能源短缺,促进社会经济可持续发展的重要途径^[1-2]。木质纤维素原料三大组分中,纤维素和半纤维素利用已经进行了广泛的研究,其高值转化取得了重要进展^[1,3-4]。但是,作为自然界中仅次于纤维素的第二大生物聚合物,木质素则因结构复杂,开发利用程度相对滞后^[5]。木质纤维素原料中,木质素含量占比约 10%–20% (干重),能量占比高达 40%,是自然界可直接提供芳香环结构的储量丰富的可再生资源^[6-7]。木质素高值转化是实现生物炼制规模化生产和提高经济性的重要途径^[8-11]。

木质素是由苯丙烷单元通过 C-O-C 和 C-C 键相连接,经自由基聚合反应而形成的无定形网状

高聚物^[9,11]。目前认为,木质素结构单元主要包括:对羟基苯基丙烷 (*p*-hydroxyphenyl propane/H)、愈创木基丙烷 (Guaiacyl/G) 和紫丁香基丙烷 (Syringyl/S); 以上单体主要通过 β -O-4、 β -5、4-O-5、5-5、 α -O-4、 β - β 、 β -1 等化学键连接^[12],见图 1。木质素与半纤维素一起填充于纤维素构架中,形成木质素-聚糖复合物,保证了生物质结构的机械强度,构成生物质抗降解屏障^[12-13]。这种相互交联、复杂的抗降解屏障结构使得三组分的分离较为困难;且由于木质素分子组成的复杂性,加之分离过程中木质素解聚和重聚反应的不确定性,使得分离得到的木质素结构变得更加复杂,进一步制约了其高效利用。基于木质素高值转化的重要意义,本文旨在分析木质素利用的现

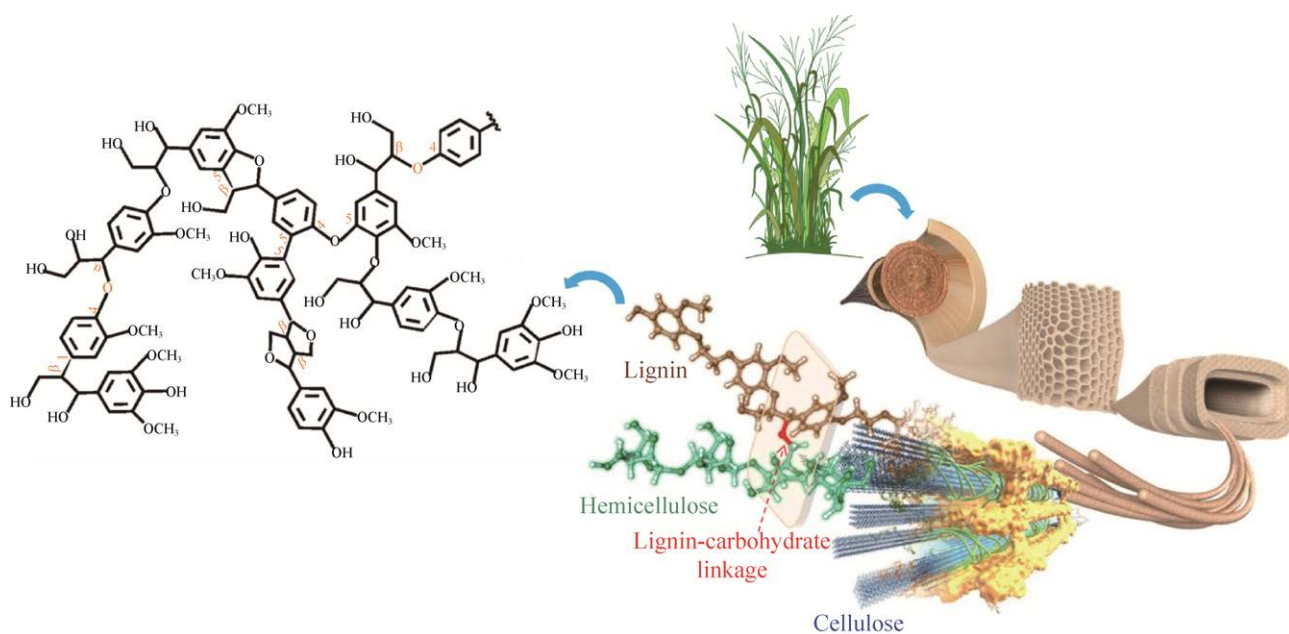


图 1 木质素结构示意图^[12-17]

Fig. 1 Schematic diagram of lignin structure^[12-17].

状及面临的主要挑战,通过对新技术新策略的详细综述,试图提出和展望未来实现木质素利用的潜在技术和策略。本文首先综述了生物质预处理组分分离策略及最新研究进展;针对木质素复杂结构和不均一性对后续高效利用的影响,系统总结了木质素不同分级方式对提高木质素均一性和可加工性能的重要作用。然后,系统比较了两种木质素转化方式:热化学转化和生物转化,讨论了木质素高效利用的策略和技术路线。最后,展望了新兴技术及策略,如光催化氧化、系统和合成生物学等对提高木质素高值转化利用效率的潜在可能。

1 木质素分离

多种预处理方法被应用于木质纤维素组分的分离。传统预处理关注纤维素、半纤维素的利用,通过去除木质素破解抗降解屏障,以促进多糖酶解,提高葡萄糖、木糖得率。而木质素则作为剩余物用于低值燃烧或排放,利用效率低,污染环境且浪费资源^[18-20]。近年来,随着对木质素利用的重视,新型预处理技术不仅关注糖得率,同时

尽可能提升木质素得率及反应性能^[8]。经预处理后,木质素主要以两种形式存在:1) 固体形式存在于预处理固体或者酶解残渣中;2) 以溶液的形式存在于预处理水解液中。

1.1 预处理后木质素保留在固相

木质素保留在固相的预处理方式主要包括:稀酸预处理、液态水热法、蒸汽爆破法(汽爆)和离子液体法等^[21-23](图2)。其中,稀酸预处理、液态水热法、蒸汽爆破法对木质素分离过程的作用相似,都是在高温、酸性条件(H^+)下水解乙酰基和半纤维素,生成乙酸、木糖、甘露糖、阿拉伯糖、半乳糖等,乙酸进一步促进半纤维素水解。此过程中,部分纤维素和木质素结构也会发生改变,但主体仍保留在固相^[24];预处理过程中同时生成副产物,如糠醛、5-羟甲基糠醛、甲酸、乙酸等,这些副产物往往对后续发酵过程产生抑制^[22-23]。稀酸预处理、液态水热法、蒸汽爆破法主要区别在于后两种方法反应中不需添加酸,相对清洁环保^[25]。且蒸汽爆破法由于快速卸压阶段产生物理碰撞、撕裂效果,使得木质纤维素结构解聚更为明显,

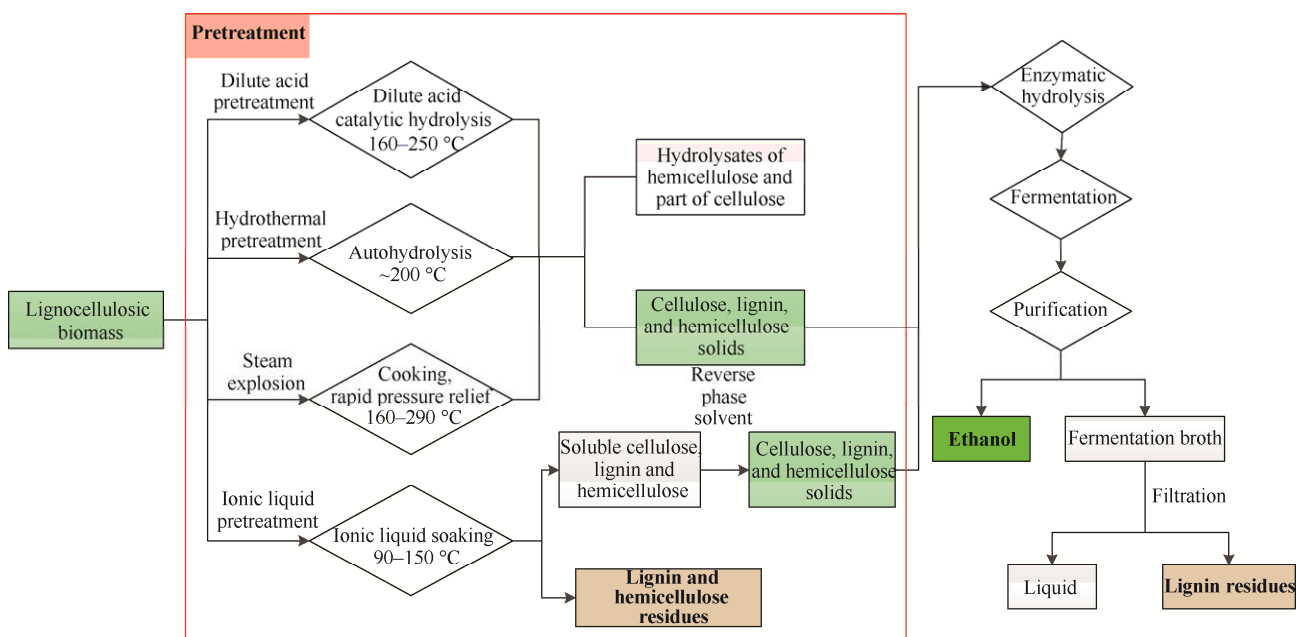


图2 木质素保留在固相的预处理方式及后续流程^[21,23,26]

Fig. 2 Biomass pretreatment resulting in solid lignin and subsequent processes^[21,23,26].

有效增大纤维素比表面积, 提高纤维素酶及微生物可及性, 进而提高酶解及发酵效率^[27-29]。离子液体是一种新型高效的绿色溶剂, 因其熔点低、稳定性好和溶解能力强被用于生物质组分分离。可设计合成不同功能的离子液体溶解木质纤维素原料, 选择性提取不同组分进行后续利用^[30-31]。

1.2 预处理过程木质素溶解进入液相

木质素可溶于碱液及大多数有机溶剂, 图3展示了木质素进入液相的主要预处理方式。碱性预处理可破坏木质素与半纤维素之间的酯键, 对木质素和半纤维素进行降解和增溶^[22,32]; 经碱预处理, 富含纤维素的固相可用于酶解发酵生产乙醇, 而液相中主要包含大部分解聚的木质素、部分半纤维素和纤维素降解产物, 即得富含木质素液体^[33-34]。大多数有机溶剂预处理可得到纯度较高的木质素, 常用的有机溶剂包括乙醇、丙酮、甲醇、乙二醇和四氢糠醇等, 该方法的不足为有机溶剂回收较为困难, 成本较高^[21]。除了应

用乙醇等传统有机溶剂外, 一些新型溶剂逐渐被应用于分离木质素。低共熔溶剂是一种新型的绿色溶剂, 具有成本低、毒性小、生物降解性好和易于回收再利用等优点^[35]。通常在 120 °C 以下处理强度较低时, 大部分半纤维素保留在固相, 大量木质素进入液相; 而随着温度升高, 更多木质素进入液相, 但半纤维素结构往往会被破坏, 随之进入液相。该情况下, 在预处理液体中加入反相溶剂, 可使木质素析出, 得到纯度较高的木质素^[36-37]。

1.3 新型组合预处理技术促进木质素分离

从生物炼制角度出发, 兼顾纤维素、半纤维素及木质素综合利用, 可将不同预处理工艺进行耦合, 以实现优势组合, 提高木质纤维素组分的分离效率^[33]。酸碱预处理是常见组合预处理方式之一。酸处理可使半纤维素解聚, 纤维素聚合度下降, 木质素发生溶解和位置重新分配等; 碱处理具有降解并增溶木质素的能力, 将酸法与碱法耦

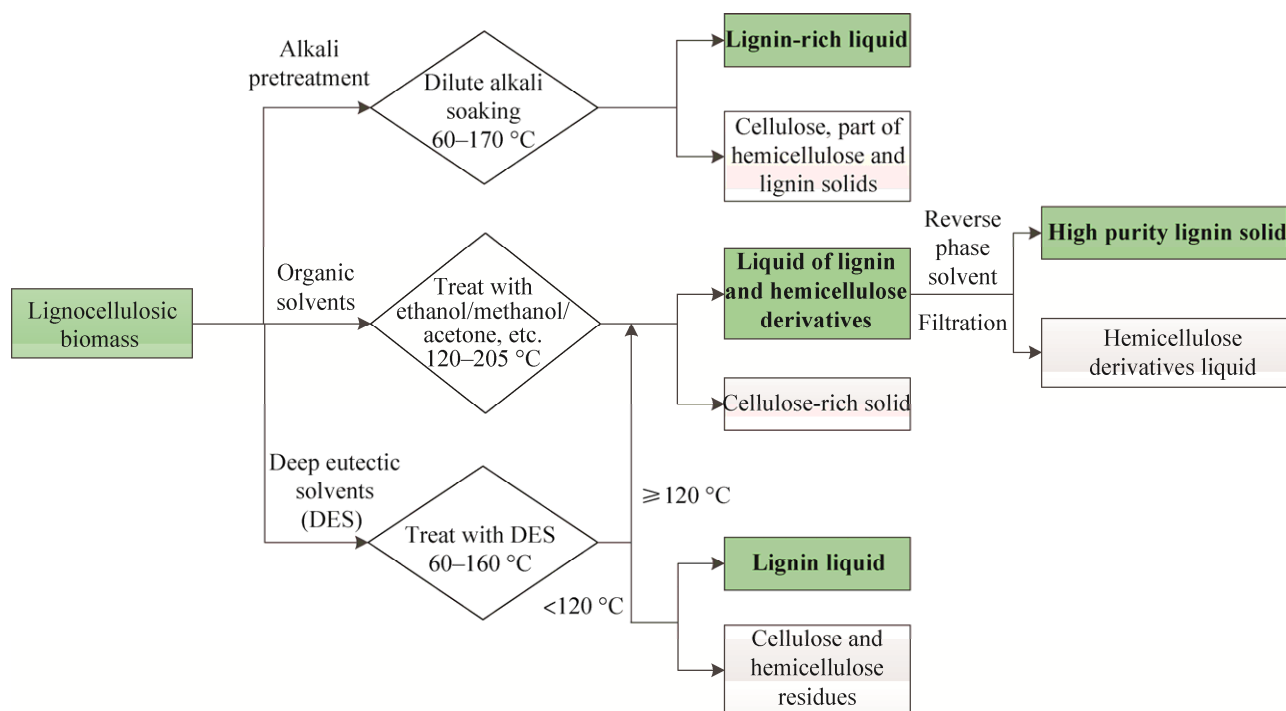


图3 木质素进入液相的预处理方式^[21-22,36]

Fig. 3 Biomass pretreatment resulting in soluble lignin^[21-22,36].

合,可有效提高木质纤维素分离效率。孙润仓课题组^[38-41]研发了水热耦合稀碱预处理技术,第一步通过水热/稀酸预处理降解半纤维素制备低聚糖;第二步稀碱处理分离出高纯度木质素及纤维素,再分别制备木质素环保酚醛胶及纤维素乙醇。该技术获得的联产产品低聚木糖纯度大于 97%,木糖及阿拉伯糖纯度大于 98.5%,有效提升了半纤维素的转化效率;与此同时,该技术可以分离出纯度较高的木质素。此外,吸附在纤维素表面的半纤维素及大部分木质素被有效脱除,增加了纤维素酶的可及性,显著提高酶解效率。利用该技术,每吨乙醇所需原料由 4.9–5.4 t 减少到 3.2 t,制备乙醇所用酶成本降低 35%以上,有效提高了生物炼制经济性。Liu 等^[33]针对单一预处理方法无法同步优化可发酵糖与木质素得率以及木质素可加工性等问题,深入研究了低温组合预处理技术。采用 1% W/V H₂SO₄ 和 1% W/V NaOH 在 120 °C 条件下分阶段处理玉米秸秆,葡萄糖、木糖和木质素得率分别达到了 88.4%、72.6% 和 77.6%,比单一 NaOH 预处理分别提高 10.0%、8.1% 和 33.4%。此外,重要的是木质素中 β - β 、 β -O-4 键断裂,预处理液中可溶性木质素和芳香族单体增多。组合预处理技术提高了恶臭假单胞菌 *Pseudomonas putida* KT2440 利用所得木质素发酵生产聚羟基脂肪酸酯 (Polyhydroxyalkanoate, PHA) 的产率,最终 PHA 产物浓度达到了 1.0 g/L。因此,酸碱组合预处理可以同步提高可发酵糖和木质素得率,并提升木质素生物可加工性,进而有利于促进木质纤维素多组分高效利用。

陈洪章课题组^[42-44]对生物质汽爆耦合碱预处理及木质素高值转化过程进行了系统研究。首先通过汽爆处理,破坏生物质致密结构,提高比表面积^[42];然后运用漆酶处理,发现半纤维素间酯键受到破坏,木质素与纤维素相互作用减弱;Nuclei Growth 模型分析木质素提取动力学表明,经汽爆-漆酶协同作用后秸秆木质素作用位点增加,碱提过程木质素提取率对温度变化更加敏感,

木质素提取率较单一碱预处理提高约 20%,有效促进生物质组分分离^[42,45-46]。苯酚是需求量较大的有机化工原料,可用于合成酚醛树脂和双酚 A 等材料,广泛应用于电子通讯、汽车制造和建筑等行业^[43,47]。曲永水等^[47]利用工业木质素为原料,探索了温和条件下木质素转化为苯酚的可行性。在微波反应器输出功率 400 W、反应温度 90 °C、催化剂 1-甲基-3-胺乙基咪唑四氟硼酸盐 ([AEMIM]BF₄) 的双液相体系中反应 60 min,苯酚收率达到了 8.14%。王冠华等^[43]直接以汽爆秸秆碱提木质素为原料,部分替代苯酚制备酚醛泡沫,以缩短工艺流程,提升反应效率。在 1% (W/V) NaOH 浓度,固液比 1:10,120 °C 处理 2 h 优化条件下,从汽爆秸秆中提取木质素,得率达到了 79.7%。直接利用木质素提取液替代苯酚制备酚醛泡沫,随着替代比例增加,酚醛泡沫密度逐渐增大,随之压缩强度较纯酚醛泡沫有效提升;在微观水平上,木质素基酚醛泡沫具有相对均匀的六边形封闭泡孔结构,有利于阻止热对流,提升保温隔热性能^[43,48]。该研究采用汽爆耦合碱预处理,所得碱提木质素活性增加,替代苯酚制备酚醛泡沫,产物性能优良,为木质素高值转化提供了重要思路^[43-44]。

近年来,基于酸处理和有机溶剂处理,Wyman 课题组^[35,49-51]开发了共溶剂增强木质纤维素分离 (Co-solvent enhanced lignocellulose fractionation, CELF) 预处理技术。将四氢呋喃 (THF) 与酸性催化剂混合处理生物质,在 150–180 °C 条件下,半纤维素降解,木质素部分键断裂并溶于 THF 溶液,纤维素则主要保留在固相。之后,可向预处理所得液体加入反相溶剂 (如,水、正己烷等),使木质素析出,液固分离得到纯度较高的木质素粉末。CELF 预处理后纤维素、半纤维素进行酶解,木糖、葡萄糖、阿拉伯糖产率达 95%。与单一酸处理相比,CELF 预处理减少约 90% 用酶量,乙醇产率达 90%;而木质素得率达 90%,且分子量降低约 90%,有利于后续进一步转化^[50,52]。因

此, CELF 过程有效耦合稀酸和有机溶剂预处理, 实现木质素、纤维素、半纤维素的高效分离, 并改善木质素可加工性, 有效提高木质纤维素的整体利用效率。

综上所述, 相比于单一预处理过程存在的组分分离不完全, 可利用组分得率低等缺点, 新型组合预处理技术有望实现三组分的高效拆分和分离, 有利于促进后续组分的高效转化和利用。然而, 组合预处理技术增加了过程的复杂性, 可能导致组分利用成本的增加; 此外, 还存在聚糖和木质素得率往往不能同时达到最优。因而, 还需要对组合预处理过程进行进一步的设计及优化来实现过程的经济性和可持续性。

2 木质素分级

生物质预处理技术取得长足发展, 且随着对木质素利用的重视, 木质素得率及可加工性也有较大程度提高^[39-41,49-51]。然而, 由于木质素分子结构复杂性、化学键多样性以及预处理过程中解聚与重聚反应的不确定性, 分离所得的木质素往往仍存在分子量分散, 官能团、化学键等结构均一性差等问题, 阻碍了木质素进一步高效转化^[53-55];

木质素分级可依据分子量、官能团等性质, 将相同结构的木质素进行分离, 得到性质相对均一的不同级分木质素, 有助于在下游过程实现不同级分木质素高效利用^[8]。目前, 分级方法主要包括有机溶剂分级、膜分级和梯度沉淀分级^[54-55]。(表 1)。

2.1 有机溶剂木质素分级法

有机溶剂分级适用于固体木质素, 根据木质素在不同溶剂中溶解能力差异实现分级^[56]。Kumar 等^[60]依次用氯仿、二氯甲烷和正丁醇对碱木质素进行分级, 并对溶解于 3 种溶剂木质素级分进行表征。发现 3 种木质素级分分子量、愈创木基 (G) 含量及热稳定性依次增加。相比于木质素原料, 3 种木质素级分多分散性均明显下降, 表明分级后木质素均一性增加。Wang 等^[61]研究了木质素分级对其抑制酪氨酸酶效果的影响, 运用二氯甲烷、乙醚和正丁醇对乙醇预处理木质素逐级溶解, 得到分子量逐渐增大、酚羟基含量逐渐降低的 4 种木质素级分。进一步研究发现不同级分木质素对酪氨酸酶抑制效果差异明显, 酚羟基含量与酪氨酸酶抑制性呈正相关。其中, 二氯甲烷溶解木质素级分对酪氨酸酶抑制性最强, 抑制率为 75.12%, 展现出应用于酪氨酸酶抑制剂的

表 1 木质素主要分级方法及特点

Table 1 Lignin fractionation methods and characteristics

Fractionation methods	Principles	Advantages	Disadvantages	Applications	References
Successive organic solvents extraction	According to different solubility of lignin in various organic solvents, lignins with different molecular weight and structure are fractionated sequentially	Remove polysaccharides, improve lignin purity	Complicated process, difficult recycling of organic solvents	Suitable for solid lignin, generally applied in laboratory analysis	[56-57]
Membrane technology	Based on lignin molecular weight	Remove monosaccharides, oligosaccharides, and inorganic salts, increase lignin concentration	Traditional polymer membrane shows poor resistance to acid and/or alkaline and is likely to be polluted	Suitable for lignin in liquid, mature in industry	[56,58]
Sequential precipitation	Lignin with different molecular weight and functional groups could be precipitated stepwise by changing pH or compositions of solution	Obtain solid lignins with narrowly distributed molecular weights and tunable structure	Co-precipitation reduces the obtained lignin purity	Applied for lignin in alkaline or organic solvents	[44,59]

潜力。因此,木质素分级有利于筛选具有特定性质和功能的木质素级分,为后续高值化利用奠定重要基础。有机溶剂分级所得木质素具有纯度高、灰分低等优点,但相对复杂的分级过程增加了成本,且有机溶剂可能对环境产生危害^[57]。因此,如何减少有机溶剂使用,从而降低成本与危害,受到广泛关注。Wang 等^[62]利用乙醇-水溶剂体系,对汽爆玉米秸秆碱提木质素进行分级。通过不同浓度乙醇逐级溶解,发现溶于 95% 乙醇 (V/V) 溶液的木质素级分相对分子质量最低 (6 743 g/mol),而 80% 乙醇 (V/V) 溶液不溶级分相对分子质量最高 (24 736 g/mol)。该方法使用乙醇-水溶剂体系,实现不同分子量木质素有效分级。乙醇可以回收再次使用,是一种经济环保的有机溶剂分级方法。

除对分离所得木质素进行分级外,有机溶剂也可直接对生物质进行处理,提取木质素并实现分级。Liu 等^[63]基于生物炼制理念,开发连续有机溶剂分级法 (Sequential organosolv fragmentation approach, SOFA) 对玉米秸秆生物质直接进行组分分离利用。其设计采用 50% 乙醇 (W/W) 有机溶剂,分别以 1% H_2SO_4 (W/V)、2% 甲酸 (W/V) 和 1% NaOH (W/V) 作为催化剂,分 3 阶段进行处理,分别得到 3 种化学活性均一的木质素。木质素随后通过自组装制备纳米粒子,得到具有球型结构且酸、碱环境下稳定的木质素纳米粒子 (Lignin nanoparticle, LNP)。研究发现经 50% 乙醇+1% H_2SO_4 (W/V) 处理后,木质素 S/G 比降低, β -O-4 和 β - β 键断裂,暴露出更多酚羟基,有效提高 LNP 稳定性。该研究基于生物质多组分高效利用理念,设计新型 SOFA 对木质纤维素原料中木质素组分进行分级,揭示预处理-木质素活性-纳米微粒结构功能之间的内在机制,为木质素分级高效利用提供了新的思路。

综上所述,有机溶剂能够有效实现木质素的分级,得到结构和分子质量相近的木质素,有效提高木质素的均一性,从而利于下游木质素的利

用。然而,有机溶剂分级方法还存在试剂用量大、回收困难和经济性低等问题。未来在溶剂分级方面,还应继续探究开发新型绿色溶剂及工艺,追求溶剂分级高效性、环保性和低成本性的统一。

2.2 膜技术木质素分级法

膜法木质素分级主要通过膜超滤机制,依据木质素分子量进行分级。膜技术最早用于分离制浆造纸黑液中木质素磺酸盐,后来应用范围逐渐拓展,常用于浓缩木质素溶液^[56]。Sultan 等^[64]应用两段膜分级工艺,对有机溶剂预处理所得木质素液体进行分级,第一段膜处理将分子量大于 1 kDa 的木质素截留,第二段则将分子量小于 1 kDa 的木质素截留,实现不同分子量木质素的有效分级及浓缩。然而,传统聚合物膜适用 pH 范围较窄,耐酸碱性较差,限制了其应用范围。陶瓷膜的出现有效克服了这一不足,陶瓷膜化学稳定性好,耐酸碱及有机溶剂,且不易污染,从而有效拓展了膜分级的应用范围^[58]。张杰等^[65]利用陶瓷膜在强酸条件下有效去除了木质素磺酸钠溶液中的无机盐,使木质素磺酸钠纯度由 53.42% 提高到 95.10%,继而按分子量逐级分离,得到分子量分别为小于 5 kDa、5–10 kDa、大于 10 kDa 的 3 种木质素级分。

目前,尽管超滤在工业木质素处理应用相对较为广泛,可有效浓缩和提纯木质素,耗能较低,促进木质素产品升级,若要获得分子量更低的木质素,需进一步对纳滤等工艺进行优化和设计^[66]。此外,膜分离成本较高,膜使用周期短,易污染堵塞和损毁。开发新型膜材料以减轻膜污染、降低膜设备成本,是当前膜分离木质素的重要任务^[56]。

2.3 梯度沉淀木质素分级法

沉淀分级主要包括酸析沉淀和抗溶剂沉淀两种分级方式。酸析沉淀多用于从制浆造纸黑液等碱性木质素溶液中分离木质素,通过梯度降低溶液 pH 值,使得不同性质木质素逐级析出,再通过离心等方法实现木质素快速分离^[44]。Lourençon

等^[67]对硬木和软木硫酸盐黑液在 5 种 pH 条件下 (9、7、5、3、1) 进行梯度酸析沉淀, 并对获得的不同木质素级分进行表征。发现在较高 pH 下获得的木质素分子量较大, 这是由于酸析过程中大分子量木质素形成的胶体粒径大, 表面负电荷相对较少, 更容易沉淀下来。另外, 抗溶剂沉淀分级则主要应用于有机溶剂木质素溶液。Meng 等^[68]利用四氢呋喃 (THF) 溶解 CELF 木质素, 通过添加水以梯度稀释 THF, 使木质素逐级析出, 分别得到相对分子质量为 1 366、1 168、750、681 和 560 g/mol 的木质素级分。Wang 等^[69]以正己烷为抗溶剂, 分别对溶解于丙酮-乙醇 (7:3, V/V) 的软木 Kraft 木质素、溶解于 THF-甲醇 (1:1, V/V) 的硬木 CELF 木质素进行梯度沉淀分级, 得到分子量较为集中、性质不同的木质素级分。进一步利用不同 Kraft 木质素级分合成聚氨酯并进行力学性能表征, 发现随着木质素分子量增大, 合成聚氨酯材料极限抗拉强度、断裂伸长率和杨氏模量均呈增长趋势, 表明高分子量木质素级分有利于提高聚氨酯材料力学性能^[70]。另一方面, 低分子量木质素则适宜于被微生物利用, 有助于提高生物转化效率^[8,71-73]。因此, 通过木质素分级, 将不同性质木质素进行合理区分, 并分别进行高效转化, 是促进木质素高值转化的有效途径^[8]。酸析沉淀与抗溶剂沉淀分级相比, 酸析沉淀分级在成本方面更有优势, 但其显著缺点是, 当 pH 降低时, 不同分子量木质素会发生共沉淀, 在沉淀过程中形成胶体, 影响木质素的纯度和分离效率^[59]。

总体而言, 木质素分级以分子量为主要尺度, 结合官能团性质, 可将不同结构、性质的木质素进行合理区分, 有利于后续分别高效转化^[8]。然而, 每种分级方式均存在优缺点, 选择何种分级方式不仅要考虑木质素原料性质和状态, 更要考虑后续转化过程对木质素纯度、分子量和分散性的具体要求, 以分级过程投入产出比为重要指标, 科学合理地选择最适分级方式^[55-56]。

3 木质素热化学转化

分级后所得木质素结构、性质相对均一, 有利于分别对其进行高效转化^[8]。热化学转化是常见方式之一, 主要通过热解、气化、加氢还原或氧化等方法 (表 2)^[74], 通常可快速将木质素大分子解聚, 生成热解油、合成气等燃料和化学品 (图 4), 具有反应速率快的优点^[75-76]。通过分级可进一步优化木质素原料, 提高热化学转化效率^[77-82]。主要热化学转化方法及相关进展阐述如下:

3.1 热解

热解通常是在无氧、温度 400–800 °C 条件下, 将木质素或生物质转化为热解油, 同时可能生成气体和焦炭的热处理方法^[89-90]。沸石是常用于木质素热解的催化剂, 具有使木质素解聚反应更为可控、稳定, 减少再聚合反应和焦炭形成的优点, 但缺点是孔堵塞和一些不可逆的中毒效应会导致催化剂失活^[76,91]。在分子筛 HZSM-5 中加入金属铈有助于将热解反应中苯、甲苯和二甲苯等升级转化为附加值更高的呋喃、醛、酮等, 同时也可减少焦炭形成^[92]。共热解由于提供氢供体或氧化剂, 可有效提升热解效率^[93-94]。Duan 等^[94]研究了微波辅助下木质素与聚丙烯共热解过程, 以聚丙烯为氢供体, 分子筛 HZSM-5 为催化剂, 与木质素单独热解相比, 共热解有效提高热解油产量, 显著减少焦炭形成, 提升产品性能。鉴于木质素结构复杂性, Shao 等^[77]探究了木质素分级对热解反应的影响。通过超滤膜将 Kraft 木质素分为 4 级, 发现不同级分木质素在不同温度下热解过程及产物有明显差异。500 °C 条件下, 分子量较大木质素级分热解生成大量 G 型结构产物, 而小分子木质素级分则生成较多 S 型产物; 随着热解温度升高至 800 °C, 分子量较大木质素级分热解形成大量 H 型结构产物和芳香烃, 而小分子木质素级分则主要形成 G 型和 S 型产物。Guo 等^[78]也通过超滤实现碱木质素分级, 通过 GC-MS、TGA-FTIR 等系统表征, 发现不同分子量木质素

表 2 木质素热化学转化方法

Table 2 Thermochemical conversion of lignin

Methods	Principles	Reaction conditions	Catalysts	Major products	References
Pyrolysis	Break C-O and C-C bonds of lignin to generate bio-oil and by-products including gas and coke at 400–800 °C in the absence of oxygen	Generally conduct under nitrogen atmosphere	Zeolite, molecular sieve, supported metal catalyst	Pyrolysis oil (phenols, ketones, aldehydes, organic acids), gas (CO, CO ₂ , gaseous hydrocarbons), coke	[24,76,83]
Gasification	Convert lignin to small-molecule combustible gas using air, inert gas or supercritical water as medium at 500–900 °C	React in the presence of medium	Zeolite, nickel-based catalysts, CaO	Syngas, char, tar	[84-85]
Hydrogenation reduction	Generally at 100–400 °C, 0.1–5 MPa, lignin is reduced by hydrogen in the presence of catalyst to obtain depolymerized lignin, small-molecule hydrocarbon fuels and other value-added chemicals	Use catalyst and solvent such as water, methanol, ethanol	Nickel-based catalysts, platinum-group metals, monometallic catalysts, transition metal phosphides, bimetallic catalysts, bifunctional catalysts	Small-molecule hydrocarbon fuels, jet fuel	[76,86-87]
Oxidation	Generally at 0–250 °C, 0.1–1 MPa, oxidative cracking reaction occurs in the presence of catalyst, oxidant and lignin to produce aromatic compounds	Relatively mild reaction conditions, use catalyst, oxidant (i.e., O ₂ , H ₂ O ₂ , metal oxide, nitrobenzene), and solvent (i.e., water, alcohols)	Organometallic compounds, metal complexes, metal salt and metal oxide system, metal/molecular sieve, TEMPO-based organocatalytic system, photocatalytic oxidation, electrocatalytic oxidation	Aldehydes (i.e., vanillin, syringaldehyde), ketones, alcohols, carboxylic acids	[76,88]

级分热解过程及产物差异明显。因此，木质素分级对于深入探究木质素结构对热解过程的影响、进行产物调控、进而提升热解效率具有重要意义和潜力^[77-78]。

3.2 气化

木质素气化可生成合成气，用作燃料、发电等^[86]。利用超临界水作为反应介质气化木质素研究较为广泛，与空气气化和其他气化方式相比，该方法能在较低温度下提高气化效率，减少焦炭形成，过程清洁；同时对于含水率较高的木质素等生物质可以避免干燥过程，降低操作成本^[95]。此外，通过改变反应条件及催化剂，还可通过气

化生产多种产品，如烯烃、醇等燃料^[96]。工业生产中，煤气化工艺路线较为成熟，木质素气化仍面临巨大挑战：生物质资源热值较低，导致气化成本较高而生产效率较低；产物中存在大量焦油，使得产物分离较为困难，同时还会堵塞设备；生物质气化炉在生产清洁合成气方面仍处于发展阶段^[76,84]。以上因素使得木质素气化应用受到一定限制。

3.3 加氢还原

加氢还原是将木质素分解为小分子烃类燃料等高附加值化学品的另一有效策略^[97]。氢解反应是木质素转化裂解 C-O 键的重要反应^[76]。He 等^[98]

利用 Ni/SiO_2 催化剂, 在水相中选择性裂解芳基 C-O 键, 将木质素降解为单体或低聚体化合物。加氢脱氧可去除酚类分子中的氧, 进而制备烃类燃料, 属于氢解反应的一种^[87]。加氢脱氧技术发展初期, 多采用以钼氧化物为代表的单金属催化剂。Prasomsri 等^[99]以 MoO_3 为催化剂, 在 300–400 °C, 约 0.1 MPa H_2 压力下将木质素衍生物高选择性地转化为芳香烃。与单金属相比, 双金属催化剂的选择性进一步提高。例如, 相比于 MoS_2 催化剂, 添加 Co 或 Ni 可进一步提升反应效率^[100]。为解决常规硫催化剂失活和对产品污染等问题, 包含金属和酸成分的双功能催化剂逐渐受到重视。Zhu 等^[101]设计了一种 Pt/HBeta 双功能催化剂, 在 400 °C、0.1 MPa H_2 压力下将酚类化合物加氢脱氧转化为苯、甲苯和二甲苯等烃类产物; 与 Pt/SiO_2 单一功能催化剂相比, 双功能催化剂加氢脱氧速率显著提高, 有效保留苯环结构同时减少氢气消耗, 催化剂失活率和结焦率也有效降低。双功能催化剂有效克服了常规催化剂易失活、易污染和氢消耗量大的问题, 展示出更为广阔的应用前景。

木质素结构对加氢还原产物收率及组成有显著影响^[79-80]。Wang 等^[80]系统研究了木质素原料结构对氢解过程的影响, 发现木质素中 $\beta\text{-O-4}$ 键含量与酚类单体产率呈正相关; 选择 $\beta\text{-O-4}$ 键含量较高木质素进行氢解, 有利于提高酚类单体产率。Toledano 等^[81]则利用超滤膜组件对乙醇预处理橄榄树所得木质素进行分级, 分别得到相对分子质量为 12 798、9 302、7 882、6 555、5 184 和 4 527 g/mol 的 6 种木质素级分; 随后对不同木质素级分进行加氢还原, 发现酚类单体产率随木质素分子量增大而增加, 表明木质素分级对加氢还原产物具有明显影响。除膜分级以外, 研究者还考察了有机溶剂分级对木质素加氢还原效果的影响^[79,82]。Liang 等^[82]利用甲醇对纤维素乙醇副产物酶解木质素进行分级, 随后以 Raney Ni 为催化

剂、甲酸作为氢供体进行加氢还原; 发现甲醇溶解木质素级分生物油产率为 58.11%, 而甲醇不溶级分和未分级木质素生物油产率分别为 10.24%、10.83%, 可能因为甲醇溶解级分中含有较少的缩合结构, 有利于加氢还原反应的进行^[82,102]。Gillet 等^[79]利用乙酸乙酯对乙醇预处理山毛榉、山葵所得木质素以及商品木质素 ProtobindTM 1000 进行分级, 不论生物油产率还是其中酚类单体浓度, 3 种木质素原料中乙酸乙酯溶解级分均明显高于乙酸乙酯不溶级分和未分级木质素, 证实了分级对于木质素加氢还原效果的重要影响。以上结果表明, 木质素结构对于加氢还原过程及产物影响显著, 通过分级将木质素合理区分, 对于提升木质素加氢还原转化效率、促进木质素整体高效转化具有重要意义和潜力^[79-82]。

3.4 氧化

木质素氧化破坏 C-O 键、C-C 键等, 可生成香草醛、丁香醛等高附加值的芳香化合物^[76]。目前以金属为催化活性中心的催化氧化研究较多, 如甲基三氧化铼 (MTO) 是 1 种含 Re (VII) 的有机金属化合物, 可有效催化氧化酚型和非酚型木质素模型化合物; 金属配合物 Co-salen 可催化氧化多种类型木质素底物, 通过裂解反应生成芳香酸和其他酯化、醚化降解产物^[88]。无金属催化氧化则利用无金属催化剂自身氧化活性对木质素进行氧化降解。Stahl 等^[103]开发的 TEMPO/ HNO_3 / HCl 无金属氧化体系对苧醇氧化具有较高选择性, 适用于氧化含苧醇的木质素底物, 酮类产物收率可达 82%–98%。光催化氧化是利用光激发半导体催化剂, 在表面形成 $\cdot\text{OH}$ 自由基直接或间接氧化目标物质, 因其过程清洁、反应条件温和而具有发展潜力^[104]。Wu 等^[105]发现在可见光、室温条件下, CdS 量子点催化剂可使木质素模型分子中 $\beta\text{-O-4}$ 键选择性高效断裂, 利用该催化剂对桦木粉进行光催化氧化, 得到 84% 的理论芳香化合物单体产率; 进一步通过弱酸催化水解半纤维素, 木糖产



图4 木质素热化学转化和生物转化过程及产品

Fig. 4 Thermochemical and biological conversion of lignin: processes and products.

率达84%；通过酶解纤维素，葡萄糖产率达91%。该方法有效促进木质纤维素综合利用，为太阳能驱动生物质高效利用提供了新思路。电化学氧化因条件温和、清洁环保，也是一种有潜力的木质素氧化方法，通过外加直流电强化电子转移，促进有机物氧化。Parpot等^[106]分别以Ni、Au、Pt、Cu、形稳阳极DSA-O₂和PbO₂为电极，在碱性条件下对Kraft木质素进行电化学氧化，有效转化为香草醛。目前，单独使用电化学氧化因能耗和成本较高难以实现大规模应用，将电化学氧化与生物降解技术结合，对于提高木质素转化效率、降低成本具有较大潜力^[107]。

总体而言，木质素热化学反应速率较快，但涉及的反应也较为复杂，反应条件（如高温、高压等）相对苛刻，木质素高效转化以及产品分离

仍面临较大挑战。进一步明确反应机理，探究适合热化学转化的木质素性质（如分子量、化学键、官能团等），指导优化生物质预处理及分级过程；研发新型高效催化剂；探索开发更为环保的技术，如光催化、电催化等，有助于实现木质素的高值化应用。

4 木质素生物转化

生物转化是木质素高值化利用的另一有效途径，通过微生物代谢可将木质素转化为脂质、PHA和香草醛等高附加值产品，具有条件温和、环境友好等特点^[72,108-109]。

4.1 脂质

浑浊红球菌 *Rhodococcus opacus* 可利用木质素作为碳源，生长代谢积累脂质，进而可用以生

产生物柴油。基本过程为,木质素经预处理或酶催化后解聚、分子量降低^[8]; *R. opacus* 通过 β -酮己二酸代谢途径、苯乙酸代谢途径等降解芳香化合物实现开环,生成乙酰-CoA^[8,110]; 乙酰-CoA 与还原力 NADPH 在脂肪酸合成酶的作用下合成脂肪酸,进而转化为脂质^[8,17,111]。Kosa 等^[112]研究了浑浊红球菌利用木质素模型化合物 4-羟基苯甲酸(4-HBA)、香草酸(VanA)和丁香酸(SyrA)(分别对应 H、G、S 结构单元)的发酵过程。发现浑浊红球菌 DSM1069 和 PD630 在氮限制条件下可将木质素模型化合物转化为甘油三酯(TAG),积累接近自身重量 20% 的脂质。木质素模型化合物转化为脂质途径得到证实,如何利用工业来源木质素进行生物转化得到进一步关注。Wei 等^[71,113]研究发现,从黑液中回收的 Kraft 木质素经氧预处理后,分子量由 4 571 g/mol 降低为 2 885 g/mol,多分散性指数由 4.6 降低到 1.9; 运用 *R. opacus* DSM1069 进行发酵,菌体质量及脂质产量分别为 0.307 和 0.043 g/g 木质素,较对照 Kraft 木质素分别提高 2.0 和 7.6 倍。此外,在发酵过程中发现木质素分子量出现先减小后增大趋势,表明微生物优先利用小分子木质素并攻击大分子,使得木质素分子量在发酵初期降低;而随着发酵进行,小分子木质素基本耗尽而留下难降解大分子,使得整体木质素分子量变大^[71,113]。以上结果表明,小分子、多分散性指数较低木质素适宜被微生物利用^[71-72]; 通过分级筛选小分子木质素、降低木质素多分散性有利于提高木质素生物转化效率^[8,53,73],而大分子部分则可应用于其他途径,如合成聚氨酯材料等^[70]。基于不同级分木质素性质,分别进行高效转化,有助于提升木质素整体利用效率^[8]。

除分级筛选小分子木质素以外,菌酶协同、组合预处理等工艺则致力于促进木质素解聚,以提高其生物转化效率^[8,108]。漆酶可有效降解木质素,与浑浊红球菌协同作用可导致木质素结构解聚更为充分,为菌体生长代谢提供更易利用的碳源,从而促进菌体生长和提高脂质产量^[114]。Zhao

等^[115]研究发现,在 *R. opacus* PD630 利用 Kraft 木质素发酵过程中,随着漆酶添加量从 0 增至 2 U/mL,PD630 菌体生物量呈指数增长,脂质产量为 0.145 g/L,较未添加漆酶增长 17 倍。Liu 等^[116]对玉米秸秆进行酸碱组合预处理,相比单一碱预处理更有效破坏木质素结构,释放更多芳香族单体。PD630 利用组合预处理木质素底物进行发酵,脂质浓度为 0.4 g/L,比单一碱预处理产量提高 34.8%。

尽管已证实浑浊红球菌具有将木质素转化为脂质的能力,但木质素脂质转化效率较低,对该过程详细机理的认识仍然需要进一步提高。目前有不少研究利用蛋白质组学分析微生物代谢过程,进而优化脂质合成;或是通过基因工程进行菌种改造,提高转化效率,取得了较好进展^[117]。但微生物代谢系统高度复杂,随着系统和合成生物学技术的快速发展,详细阐明木质素生物转化过程及关键基因表达,从而进一步指导提升脂质转化效率,仍然面临较大的挑战^[17,118]。

4.2 聚羟基脂肪酸酯(PHA)

PHA 是一种高附加值聚合物,具有优良的生物可降解性、生物相容性以及气体阻隔性能,可用于生产医用体内植入材料、药物、精细化学品、环保塑料和生物燃料等^[119-121]。自然界多种微生物可积累 PHA,其中恶臭假单胞菌因其较强的木质素转化能力而备受重视^[122]。Tomizawa 等^[123]分别以 18 种木质素代谢中间产物为底物,研究 11 株可积累 PHA 菌种对其转化过程。发现 2 株恶臭假单胞菌 Gpo1 和 JCM13063 均可利用原儿茶酸、对羟基苯甲酸和香草酸等木质素代谢关键中间体有效生长,但 PHA 产量较低;其原因可能为以上两株菌虽可利用木质素,但缺乏合成 PHA 关键中间体 P(3HB) 的代谢途径,限制了 PHA 的产量。因此,利用合成生物学技术构建 P(3HB) 合成途径,对于促进 *Pseudomonas putida* Gpo1 和 JCM13063 利用木质素合成 PHA 具有较大潜力。

Salvachúa 等^[124]则直接以玉米秸秆碱处理液为发酵底物,研究木质素整合生物处理过程,即直接利用富含木质素液体合成高附加值产品。研究发现,*P. putida* KT2440 和 *P. putida* mt-2 可有效降解木质素,并利用生成的小分子木质素转化为 PHA (主要为中链 PHA),证实了其木质素高效整合生物处理能力。而钩虫贪铜菌 *Cupriavidus necator* H16 对木质素降解能力稍差,但积累的 PHA 绝大多数为短链,也是有潜力的木质素整合生物处理菌种之一。

为了进一步提升木质素转化 PHA 产量及发酵效率,除对菌种进行筛选外,合理设计、改造菌种成为另一研究重点^[17]。Lin 等^[125]运用系统生物学方法,对 *P. putida* A514 利用木质素转化 PHA 过程进行了深入研究,基于木质素生物转化机理,对菌种进行了基因改造,提升木质素整合生物处理效率。首先,针对木质素解聚过程,经蛋白质组学研究发现 DyP 是关键降解酶。通过基因工程手段改造菌种,过量表达 DyP 酶,核磁共振 (³¹P NMR) 表征发现木质素解聚效果增强,菌体生长旺盛,生物量增加 2 倍;其次,针对芳香化合物代谢过程,组学研究发现 β -酮己二酸代谢途径中 VanAB 酶被诱导。基于此,通过使 *vanAB* 过表达,菌体生长速度提高 25%,生物量增加 1.3 倍;最后,针对 PHA 合成过程,通过使 *phaJ4* 和 *phaC1* 过表达,强化脂肪酸 β -氧化代谢路径,抑制脂肪酸合成途径,增加脂肪酸 β -氧化到 PHA 生物合成的碳通量。通过系统生物学指导菌种设计,*P. putida* A514 工程菌 PHA 产量达菌体干重的 73.5%,较对照菌种提高 37%。与脂质生产类似,进一步追求高产率仍然是利用木质素生产 PHA 面临的重要挑战。除优化发酵菌株之外^[126],通过预处理、分级等方法优化木质素原料,为微生物提供适宜底物也是重要的研究方向^[8,73,127]。Abdelaziz 等^[128]首先利用碱在 220 °C 下,催化解聚 Kraft 木质素,使木质素分子量降低;进一步通

过膜分级,利用透过液中小分子木质素级分 (分子量 250–450 Da) 进行发酵,发现 *P. putida* KT2440 菌体生长旺盛,有效提高生物转化效率。

综上所述,分离纯化的木质素可以作为碳源,通过微生物转化合成生物能源油脂和生物材料 PHA,实现木质素的高值化利用。但是,当前分离得到的木质素的生物活性和可加工性低,产物转化效率不能满足工业生产要求。要实现过程的经济性,还需要不断探索进一步开发实现木质素高效解聚的技术方法;通过对菌株代谢过程的分析,利用系统和合成生物学手段对菌株进行构建,实现芳香族化合物的高效转运代谢以及目标产物的高效积累。此外,开发和设计高效的发酵工艺也将有助于实现对发酵产物性质的改进和调节。

4.3 其他平台化学品生物合成

木质素生物转化过程一些中间体附加值较高,通过改变代谢途径,某些中间产物可作为最终产品积累^[72, 129]。

香草醛是一种广泛应用于食品、医药工业的芳香化合物^[130]。据报道,在生物转化过程中,香草醛脱氢酶缺失可阻止香草醛进一步转化为香草酸,实现香草醛的积累^[131]。Sainsbury 等^[132]通过敲除香草醛脱氢酶基因对 *Rhodococcus jostii* RHA1 进行改造,利用小麦秸秆碱木质素为底物,该改良菌株发酵 144 h 后积累香草醛达 0.096 g/L。粘康酸是一种二元羧酸,主要用于生产尼龙、聚氨酯等聚合物,可在木质素生物降解过程中产生^[108,129]。Barton 等^[133]敲除了曲霉 *Aspergillus* sp. ATCC 39116 基因组中 2 个影响粘康酸环异构酶活性的基因,工程菌可以愈创木酚为底物,24 h 内产生粘康酸浓度达 3.1 g/L。利用诱变剂 NTG(N-甲基-N'-硝基-N-亚硝基胍)使 *P. putida* KT2440 基因突变,突变菌株可将苯甲酸代谢为粘康酸,转化率达 0.89 mol 粘康酸/mol 苯甲酸^[134]。除粘康酸外,其他附加值较高的二元羧酸也可在木质素生物转化过程产生。如 2-吡喃酮-4,6-二羧酸 (PDC)

是一种有潜力的聚酯前体^[135], Perez 等^[136]通过基因改造, 强化食芳烃新鞘脂菌 *Novosphingobium aromaticivorans* DSM12444 同步转化木质素 S, G, H 结构单元合成 PDC 能力; 利用杨树木质素解聚后芳香化合物为发酵原料, 工程菌有效利用木质素 S, G, H 结构单元, 59% 原料被转化为 PDC, PDC 产物浓度为 0.49 mmol/L。值得注意的是, 由于木质素复杂的结构, 其性质并不一致。Wang 等^[137]利用乙醇-水对来源于竹子的 Kraft 木质素进行分级, 发现不同木质素级分表现出不同的抑菌/促菌性能, 95% (V/V) 乙醇溶解级分具有明显的抑菌性, 而 95% (V/V) 乙醇不溶级分则表现出促进微生物生长特性。

因此, 生物转化过程利用微生物天然存在的丰富的木质素代谢途径和目标产物合成途径, 可以实现木质素生物转化高附加值产品, 实现可持续生物炼制^[138-139]。此外, 由于木质素结构的特殊性, 对不同性质木质素级分进行合理利用, 对于提高木质素生物转化效率具有重要意义。除了系统优化菌种、木质素原料、以及发酵过程以提高生物转化效率以外, 潜在产品开发与设计也有助于实现木质素高值化利用。

5 木质素高值转化展望

木质素利用的难点在于结构复杂且不均一, 同时在其分离过程中需兼顾纤维素、半纤维素的综合利用。因此, 木质素高值转化必须纳入生物炼制系统工程中, 通盘考虑并顶层设计: 1) 组合预处理是实现木质纤维素组分分离, 并分别进行高效转化的有效策略; 开发先进预处理技术, 实现生物质组分高效分离是促进木质素高值化、提高生物炼制技术经济性的重要前提; 2) 结构决定性质, 进而决定用途。木质素复杂的结构造成其性质不均一, 用途各异。将木质素依据分子量、官能团合理分级, 基于不同木质素级分独特性质, 分别有针对性进行过程及产品开发, 有利于实现木质素整体高效利用, 是木质素转化向精细化、

高值化发展的重要方向; 3) 木质素热化学转化和生物转化是木质素利用的两个重要组成部分。热化学转化具有反应速率快、效率高的优点, 深入认知反应机理、探究优化木质素性质、开发新型高效催化剂以及反应过程友好化仍是努力方向; 4) 木质素生物转化致力于对木质素进行绿色、高值转化, 近年来日益受到重视, 在菌种改造, 过程开发, 产品设计等方面均取得较大进展。然而, 转化过程产率不高, 产业化进程缓慢。

如前所述, 木质素是一种复杂的芳香聚合物, 而理想情况下用于微生物转化的木质素底物应是高浓度、低分子量的木质素降解产物或单体物质。作为微生物发酵碳源, 木质素需要先解聚成小分子芳香化合物, 再进一步被微生物分解利用, 进行高附加值化学品生物合成。因此, 一方面, 优化预处理、分级过程, 使得木质素原料适合微生物高效转化至关重要; 另一方面, 利用系统和合成生物学等先进生物技术探究代谢机制, 进而指导菌种设计、过程优化及产品合成, 也是提高木质素生物转化效率的重要途径。总体而言, 尽管木质素高值转化面临诸多挑战, 但是随着木质素转化过程基础研究和应用开发并进, 其高值化利用有助于实现生物炼制经济性并促进生物炼制产业化。

REFERENCES

- [1] 赵建, 曲音波. 木质纤维素资源生物精炼技术研究进展. 生命科学, 2014, 26(5): 489-496.
Zhao J, Qu YB. Progress in biorefinery technology of lignocellulosic resources. Chin Bull Life Sci, 2014, 26(5): 489-496 (in Chinese).
- [2] 谭天伟, 苏海佳, 陈必强, 等. 绿色生物制造. 北京化工大学学报(自然科学版), 2018, 45(5): 107-118.
Tan TW, Su HJ, Chen BQ, et al. Green bio-manufacturing. J Beijing Univ Chem Technol (Nat Sci Ed), 2018, 45(5): 107-118 (in Chinese).
- [3] Sun RC. Lignin source and structural characterization. ChemSusChem, 2020, 13(17):

- 4385-4393.
- [4] 任俊莉, 刘慧莹, 王孝辉, 等. 木质纤维素资源化主要途径及半纤维素优先资源化利用策略. 生物加工过程, 2020, 18(1): 1-12.
- Ren JL, Liu HY, Wang XH, et al. Various approaches of lignocellulose utilization and strategies for hemicellulose-preferred lignocellulose biorefinery. Chin J Bioprocess Eng, 2020, 18(1): 1-12 (in Chinese).
- [5] Boerjan W, Ralph J, Baucher M. Lignin biosynthesis. Annu Rev Plant Biol, 2003, 54(1): 519-546.
- [6] Renders T, Van den Bosch S, Koelewijn SF, et al. Lignin-first biomass fractionation: the advent of active stabilisation strategies. Energ Environ Sci, 2017, 10(7): 1551-1557.
- [7] Zakzeski J, Bruijninx PC, Jongerius AL, et al. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. Chem Rev, 2010, 110(6): 3552-3599.
- [8] Zhao ZM, Liu ZH, Pu YQ, et al. Emerging strategies for modifying lignin chemistry to enhance biological lignin valorization. ChemSusChem, 2020, 13(20): 5423-5432.
- [9] Rinaldi R, Jastrzebski R, Clough MT, et al. Paving the way for lignin valorisation: recent advances in bioengineering, biorefining and catalysis. Angew Chem Int Ed Engl, 2016, 55(29): 8164-8215.
- [10] Ni J, Wu YT, Tao F, et al. A coenzyme-free biocatalyst for the value-added utilization of lignin-derived aromatics. J Am Chem Soc, 2018, 140(47): 16001-16005.
- [11] Wang HL, Pu YQ, Ragauskas A, et al. From lignin to valuable products-strategies, challenges, and prospects. Bioresour Technol, 2019, 271: 449-461.
- [12] 文甲龙, 陈天影, 孙润仓. 生物质木质素分离和结构研究方法进展. 林业工程学报, 2017, 2(5): 76-84.
- Wen JL, Chen TY, Sun RC. Research progress on separation and structural analysis of lignin in lignocellulosic biomass. J Forestry Eng, 2017, 2(5): 76-84 (in Chinese).
- [13] Yoo CG, Meng X, Pu Y, et al. The critical role of lignin in lignocellulosic biomass conversion and recent pretreatment strategies: a comprehensive review. Bioresour Technol, 2020, 301: 122784.
- [14] Nishimura H, Kamiya A, Nagata T, et al. Direct evidence for α ether linkage between lignin and carbohydrates in wood cell walls. Sci Rep, 2018, 8(1): 6538.
- [15] 李忠正. 可再生生物质资源——木质素的研究. 南京林业大学学报(自然科学版), 2012, 36(1): 1-7.
- Li ZZ. Research on renewable biomass resource—lignin. J Nanjing Forestry Univ (Nat Sci Ed.), 2012, 36(1): 1-7 (in Chinese).
- [16] US DOE. Biofuels primer placemat: from biomass to cellulosic ethanol and understanding biomass: plant cell walls. US Department of Energy Office of Science, 2007.
- [17] Liu ZH, Le RK, Kosa M, et al. Identifying and creating pathways to improve biological lignin valorization. Renew Sust Energ Rev, 2019, 105: 349-362.
- [18] 沈晓骏, 黄攀丽, 文甲龙, 等. 木质素氧化还原解聚研究现状. 化学进展, 2017, 29(1): 162-178.
- Shen XJ, Huang PL, Wen JL, et al. Research status of lignin oxidative and reductive depolymerization. Prog Chem, 2017, 29(1): 162-178 (in Chinese).
- [19] Eudes A, Liang Y, Mitra P, et al. Lignin bioengineering. Curr Opin Biotechnol, 2014, 26(4): 189-198.
- [20] 邵帅. 木质纤维素预处理过程的关键技术突破及其应用拓展[D]. 上海: 华东理工大学, 2018.
- Shao S. Study on the pretreatment technology of lignocellulose for overcoming the crucial technical barriers and its extended applications [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2018 (in Chinese).
- [21] 余强, 庄新姝, 袁振宏, 等. 木质纤维素类生物质制取燃料及化学品的研究进展. 化工进展, 2012, 31(4): 784-791.
- Yu Q, Zhuang XS, Yuan ZH, et al. Research progress on fuel and chemicals production from lignocellulose biomass. Chem Ind Eng Prog, 2012, 31(4): 784-791 (in Chinese).
- [22] 刘华敏, 马明国, 刘玉兰. 预处理技术在生物质热化学转化中的应用. 化学进展, 2014, 26(1): 203-213.
- Liu HM, Ma MG, Liu YL. Applications of pretreatment in biomass thermo-chemical conversion technology. Prog Chem, 2014, 26(1): 203-213 (in Chinese).

- Chinese).
- [23] Chen HZ. *Biotechnology of lignocellulose—theory and practice*. Beijing: Chemical Industry Press and Springer, 2014.
- [24] Hao NJ, Lu KY, Ben HX, et al. Effect of autohydrolysis pretreatment conditions on sugarcane bagasse structures and product distribution resulting from pyrolysis. *Energy Technol*, 2018, 6(4): 640-648.
- [25] 陈洪章. 气相爆破技术与生物质炼制. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- Chen HZ. *Gas explosion technology and biomass refinery*. Beijing: Chemical Industry Press, 2013 (in Chinese).
- [26] 罗影龄, 薛智权, 易炜林, 等. 离子液体预处理生物质提高糖化产率. *应用化学*, 2014, 31(1): 54-60.
- Luo YL, Xue ZQ, Yi WL, et al. Pretreatment of biomass with ionic liquid to improve saccharification yield. *Chin J Appl Chem*, 2014, 31(1): 54-60 (in Chinese).
- [27] Zhao ZM, Wang L, Chen HZ. Physical structure changes of solid medium by steam explosion sterilization. *Bioresour Technol*, 2016, 203: 204-210.
- [28] Zhao ZM, Wang L, Chen HZ. A novel steam explosion sterilization improving solid-state fermentation performance. *Bioresour Technol*, 2015, 192: 547-555.
- [29] Han YT, Xu JF, Zhao ZM, et al. Analysis of enzymolysis process kinetics and estimation of the resource conversion efficiency to corn cobs with alkali soaking, water and acid steam explosion pretreatments. *Bioresour Technol*, 2018, 264: 391-394.
- [30] 孙永昌. 木质素高效分离、结构表征及基于离子液体的降解机理研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2014.
- Sun YC. *Efficient separation and structural characterization of lignin, and lignin degradation in ionic liquid-based systems* [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2014 (in Chinese).
- [31] 周婷. 生物质不同方法预处理及酶解发酵的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- Zhou T. *The effect of different pretreatments on lignocellulose enzymatic hydrolysis and fermentation* [D]. Beijing: Beijing University Of Chemical Technology, 2017 (in Chinese).
- [32] Sun Y, Cheng JY. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresour Technol*, 2002, 83(1): 1-11.
- [33] Liu ZH, Olson ML, Shinde S, et al. Synergistic maximization of the carbohydrate output and lignin processability by combinatorial pretreatment. *Green Chem*, 2017, 19(20): 4939-4955.
- [34] Xu L, Zhang SJ, Zhong C, et al. Alkali-based pretreatment-facilitated lignin valorization: a review. *Ind Eng Chem Res*, 2020, DOI: 10.1021/acs.iecr.0c01456.
- [35] Nguyen TY, Cai CM, Kumar R, et al. Co-solvent pretreatment reduces costly enzyme requirements for high sugar and ethanol yields from lignocellulosic biomass. *ChemSusChem*, 2015, 8(10): 1716-1725.
- [36] 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(8): 2032-2050.
- [37] Agrawal R, Satlewal A, Gaur R, et al. Pilot scale pretreatment of wheat straw and comparative evaluation of commercial enzyme preparations for biomass saccharification and fermentation. *Biochem Eng J*, 2015, 102: 54-61.
- [38] 文甲龙, 袁同琦, 孙润仓. 木质纤维素生物质炼制和多级资源化利用技术. *生物产业技术*, 2017(3): 94-99.
- Wen JL, Yuan TQ, Sun RC. *Biorefining and multistage utilization of lignocellulosic biomass*. *Biotechnology & Business*, 2017(3): 94-99 (in Chinese).
- [39] Sun SL, Wen JL, Ma MG, et al. Structural elucidation of sorghum lignins from an integrated biorefinery process based on hydrothermal and alkaline treatments. *J Agric Food Chem*, 2014, 62(32): 8120-8128.
- [40] Sun SL, Wen JL, Ma MG, et al. Integrated biorefinery based on hydrothermal and alkaline treatments: investigation of sorghum hemicelluloses. *Carbohydr Polym*, 2014, 111: 663-669.
- [41] Sun SL, Zhang L, Liu F, et al. One-step process of hydrothermal and alkaline treatment of wheat straw for improving the enzymatic saccharification. *Biotechnol Biofuels*, 2018, 11(1): 137.

- [42] 李冠华, 陈洪章. 汽爆秸秆漆酶协同作用提取木质素. 生物工程学报, 2014, 30(6): 911-919.
Li GH, Chen HZ. Synergistic mechanism of steam explosion combined with laccase treatment for the delignification of straw. Chin J Biotech, 2014, 30(6): 911-919 (in Chinese).
- [43] 王冠华, 陈洪章. 秸秆汽爆炼制木质素制备酚醛泡沫材料. 生物工程学报, 2014, 30(6): 901-910.
Wang GH, Chen HZ. Phenolic foam prepared by lignin from a steam-explosion derived biorefinery of corn stalk. Chin J Biotech, 2014, 30(6): 901-910 (in Chinese).
- [44] Wang GH, Chen HZ. Fractionation of alkali-extracted lignin from steam-exploded stalk by gradient acid precipitation. Sep Purif Technol, 2013, 105: 98-105.
- [45] Qiu WH, Chen HZ. An alkali-stable enzyme with laccase activity from entophytic fungus and the enzymatic modification of alkali lignin. Bioresour Technol, 2008, 99(13): 5480-5484.
- [46] 邱卫华, 陈洪章. 红外光谱分析木质素在漆酶酶法改性中的反应性. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(7): 1501-1505.
Qiu WH, Chen HZ. FTIR spectra analysis of the reactive activity of lignin when modified by laccase. Spectroscopy Spectral Anal, 2008, 28(7): 1501-1505 (in Chinese).
- [47] 曲永水, 罗皓, 李宏强, 等. 工业木质素预处理及催化转化苯酚. 生物工程学报, 2014, 30(5): 765-773.
Qu YS, Luo H, Li HQ, et al. Pretreatment of industrial lignin and catalytic conversion into phenol. Chin J Biotech, 2014, 30(5): 765-773 (in Chinese).
- [48] Wang GH, Liu X, Zhang J, et al. One-pot lignin depolymerization and activation by solid acid catalytic phenolation for lightweight phenolic foam preparation. Ind Crops Prod, 2018, 124: 216-225.
- [49] Cai CM, Nagane N, Kumar R, et al. Coupling metal halides with a co-solvent to produce furfural and 5-HMF at high yields directly from lignocellulosic biomass as an integrated biofuels strategy. Green Chem, 2014, 16(8): 3819-3829.
- [50] Cai CM, Kumar R, Zhang T, et al. THF co-solvent enhances hydrocarbon fuel precursor yields from lignocellulosic biomass. Green Chem, 2013, 15(11): 3140-3145.
- [51] Nguyen TY, Cai CM, Osman O, et al. CELF pretreatment of corn stover boosts ethanol titers and yields from high solids SSF with low enzyme loadings. Green Chem, 2016, 18(6): 1581-1589.
- [52] Meng XZ, Parikh A, Seemala B, et al. Chemical transformations of poplar lignin during cosolvent enhanced lignocellulosic fractionation process. ACS Sustain Chem Eng, 2018, 6(7): 8711-8718.
- [53] Abdelaziz OY, Brink DP, Prothmann J, et al. Biological valorization of low molecular weight lignin. Biotechnol Adv, 2016, 34(8): 1318-1346.
- [54] Sadeghifar H, Ragauskas A. Perspective on technical lignin fractionation. ACS Sustain Chem Eng, 2020, DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c01348.
- [55] Xu JY, Li CY, Dai L, et al. Biomass fractionation and lignin fractionation towards lignin valorization. ChemSusChem, 2020, DOI: 10.1002/cssc.202001491.
- [56] Wang GH, Xia Y, Liang BK, et al. Successive ethanol-water fractionation of enzymatic hydrolysis lignin to concentrate its antimicrobial activity. J Chem Technol Biot, 2018, 93(10): 2977-2987.
- [57] Wang B, Sun YC, Sun RC. Fractionation and structural characterization of lignin and its modification as biosorbents for efficient removal of chromium from wastewater: a review. J Leather Sci Eng, 2019, 1(1): 1-25.
- [58] 张小赛, 倪卫红. 陶瓷膜发展现状及应用研究. 环境工程, 2013, 31(6): 108-111.
Zhang XS, Ni WH. Development and application of ceramic membranes. Environ Eng, 2013, 31(6): 108-111 (in Chinese).
- [59] Toledano A, García A, Mondragon I, et al. Lignin separation and fractionation by ultrafiltration. Sep Purif Technol, 2010, 71(1): 38-43.
- [60] Kumar N, Vijayshankar S, Pasupathi P, et al. Optimal extraction, sequential fractionation and structural characterization of soda lignin. Res Chem Intermediate I, 2018, 44(9): 5403-5417.
- [61] Wang R, Wang GH, Xia Y, et al. Functionality study of lignin as a tyrosinase inhibitor: influence of lignin heterogeneity on anti-tyrosinase activity. Int J Biol Macromol, 2019, 128: 107-113.
- [62] Wang GH, Chen HZ. Fractionation and characterization of lignin from steam-exploded corn

- stalk by sequential dissolution in ethanol-water solvent. *Sep Purif Technol*, 2013, 120: 402-409.
- [63] Liu ZH, Hao N, Shinde S, et al. Defining lignin nanoparticle properties through tailored lignin reactivity by sequential organosolv fragmentation approach (SOFA). *Green Chem*, 2019, 21(2): 245-260.
- [64] Sultan Z, Graça I, Li Y, et al. Membrane fractionation of liquors from lignin-first biorefining. *ChemSusChem*, 2019, 12(6): 1203-1212.
- [65] 张杰, 辛有志, 杨慧霞, 等. 木质素磺酸盐的膜法提纯及分级. *云南化工*, 2019, 46(7): 72-75.
Zhang J, Xin YZ, Yang HX, et al. Purification and classification of lignosulfonate by membrane method. *Yunnan Chemical Technology*, 2019, 46(7): 72-75 (in Chinese).
- [66] Keyoumu A, Sjö Dahl R, Henriksson G, et al. Continuous nano- and ultra-filtration of kraft pulping black liquor with ceramic filters. *Ind Crops Prod*, 2004, 20(2): 143-150.
- [67] Lourençon TV, Hansel FA, da Silva TA, et al. Hardwood and softwood kraft lignins fractionation by simple sequential acid precipitation. *Sep Purif Technol*, 2015, 154: 82-88.
- [68] Meng XZ, Parikh A, Seemala B, et al. Characterization of fractional cuts of co-solvent enhanced lignocellulosic fractionation lignin isolated by sequential precipitation. *Bioresour Technol*, 2018, 272: 202-208.
- [69] Wang YY, Li M, Wyman CE, et al. Fast fractionation of technical lignins by organic cosolvents. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6(5): 6064-6072.
- [70] Wang YY, Wyman CE, Cai CM, et al. Lignin-based polyurethanes from unmodified Kraft lignin fractionated by sequential precipitation. *ACS Appl Polym Mater*, 2019, 1(7): 1672-1679.
- [71] Wei Z, Zeng GM, Huang F, et al. Bioconversion of oxygen-pretreated Kraft lignin to microbial lipid with oleaginous *Rhodococcus opacus* DSM 1069. *Green Chem*, 2015, 17(5): 2784-2789.
- [72] Beckham GT, Johnson CW, Karp EM, et al. Opportunities and challenges in biological lignin valorization. *Curr Opin Biotechnol*, 2016, 42: 40-53.
- [73] Xu ZX, Lei P, Zhai R, et al. Recent advances in lignin valorization with bacterial cultures: microorganisms, metabolic pathways, and bio-products. *Biotechnol Biofuels*, 2019, 12(1): 32.
- [74] Cao Y, Chen SS, Zhang SC, et al. Advances in lignin valorization towards bio-based chemicals and fuels: lignin biorefinery. *Bioresour Technol*, 2019, 291: 121878.
- [75] Jing YX, Guo Y, Xia QN, et al. Catalytic production of value-added chemicals and liquid fuels from lignocellulosic biomass. *Chem*, 2019, 5(10): 2520-2546.
- [76] Li CZ, Zhao XC, Wang AQ, et al. Catalytic transformation of lignin for the production of chemicals and fuels. *Chem Rev*, 2015, 115(21): 11559-11624.
- [77] Shao LP, Zhang XM, Chen FS, et al. Fast pyrolysis of Kraft lignins fractionated by ultrafiltration. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2017, 128: 27-34.
- [78] Guo DL, Wu SB, Lyu GJ, et al. Effect of molecular weight on the pyrolysis characteristics of alkali lignin. *Fuel*, 2017, 193: 45-53.
- [79] Gillet S, Petitjean L, Aguedo M, et al. Impact of lignin structure on oil production via hydroprocessing with a copper-doped porous metal oxide catalyst. *Bioresour Technol*, 2017, 233: 216-226.
- [80] Wang SZ, Wen XL, Yue QY, et al. Unlocking structure-reactivity relationships for catalytic hydrogenolysis of lignin into phenolic monomers. *ChemSusChem*, 2020, DOI: 10.1002/cssc.202000785.
- [81] Toledano A, Serrano L, Balu AM, et al. Fractionation of organosolv lignin from olive tree clippings and its valorization to simple phenolic compounds. *ChemSusChem*, 2013, 6(3): 529-536.
- [82] Liang SB, Wan CX. Biorefinery lignin to renewable chemicals via sequential fractionation and depolymerization. *Waste Biomass Valor*, 2017, 8(2): 393-400.
- [83] Hao NJ, Alper K, Tekin K, et al. One-pot transformation of lignocellulosic biomass into crude bio-oil with metal chlorides via hydrothermal and supercritical ethanol processing. *Bioresour Technol*, 2019, 288: 121500.
- [84] 王霞. 煤/生物质共气化过程中生物质热解挥发分与煤焦相互作用的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2016.
Wang X. Interactions between biomass volatiles and

- coal char during coal and biomass co-gasification [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2016 (in Chinese).
- [85] 马隆龙, 吴创之, 孙立, 等. 生物质气化技术及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [86] 周自圆, 赵雪冰, 刘德华. 木质素能源转化的研究进展. 生物产业技术, 2019(5): 5-14.
Zhou ZY, Zhao XB, Liu DH. Advances in lignin conversion to energy. *Biotechnology & Business*, 2019(5): 5-14 (in Chinese).
- [87] 张颖, 翟勇祥. 木质素的催化加氢转化. 化工学报, 2017, 68(3): 821-830.
Zhang Y, Zhai YX. Catalytic hydroprocessing of lignin. *CIESC J*, 2017, 68(3): 821-830 (in Chinese).
- [88] 王唯黎, 王景芸, 董晓哲, 等. 催化氧化降解木质素的研究进展. 化学通报, 2016, 79(8): 731-738.
Wang WL, Wang JY, Dong XZ, et al. Advances in catalytic-oxidation degradation of lignin. *Chem Bull*, 2016, 79(8): 731-738 (in Chinese).
- [89] Goyal HB, Seal D, Saxena RC. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review. *Renew Sust Energ Rev*, 2008, 12(2): 504-517.
- [90] Mullen CA, Boateng AA. Catalytic pyrolysis-GC/MS of lignin from several sources. *Fuel Process Technol*, 2010, 91(11): 1446-1458.
- [91] Ma Z, van Bokhoven JA. Deactivation and regeneration of H-USY zeolite during lignin catalytic fast pyrolysis. *ChemCatChem*, 2012, 4(12): 2036-2044.
- [92] Neumann GT, Hicks JC. Novel hierarchical cerium-incorporated MFI zeolite catalysts for the catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass. *ACS Catalysis*, 2012, 2(4): 642-646.
- [93] Chio C, Sain M, Qin W. Lignin utilization: a review of lignin depolymerization from various aspects. *Renew Sust Energ Rev*, 2019, 107: 232-249.
- [94] Duan DL, Wang YP, Dai LL, et al. Ex-situ catalytic co-pyrolysis of lignin and polypropylene to upgrade bio-oil quality by microwave heating. *Bioresour Technol*, 2017, 241: 207-213.
- [95] 毛桃秀, 田森林, 陈秋玲, 等. 纤维素和木质素超临界水气化原理的研究进展. 化工新型材料, 2015, 43(7): 14-17.
Mao TX, Tian SL, Chen QL, et al. Research progress on mechanism of cellulose and lignin gasification in supercritical water. *New Chem Mater*, 2015, 43(7): 14-17 (in Chinese).
- [96] Lin YC, Huber G. The critical role of heterogeneous catalysis in lignocellulosic biomass conversion. *Energy Environ Sci*, 2009, 2(1): 68-80.
- [97] 孙晓英, 刘祥, 赵雪冰, 等. 航空生物燃料制备技术及其应用研究进展. 生物工程学报, 2013, 29(3): 285-298.
Sun XY, Liu X, Zhao XB, et al. Progress of synthesis technologies and application of aviation biofuels. *Chin J Biotech*, 2013, 29(3): 285-298 (in Chinese).
- [98] He JY, Zhao C, Lercher JA. Ni-catalyzed cleavage of aryl ethers in the aqueous phase. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(51): 20768-20775.
- [99] Prasomsri T, Shetty M, Murugappan K, et al. Insights into the catalytic activity and surface modification of MoO₃ during the hydrodeoxygenation of lignin-derived model compounds into aromatic hydrocarbons under low hydrogen pressures. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(8): 2660-2669.
- [100] Romero Y, Richard F, Brunet S. Hydrodeoxygenation of 2-ethylphenol as a model compound of bio-crude over sulfided Mo-based catalysts: promoting effect and reaction mechanism. *Appl Catal B: Environ*, 2010, 98(3-4): 213-223.
- [101] Zhu XL, Lobban LL, Mallinson RG, et al. Bifunctional transalkylation and hydrodeoxygenation of anisole over a Pt/HBeta catalyst. *J Catal*, 2011, 281(1): 21-29.
- [102] Li H, McDonald AG. Fractionation and characterization of industrial lignins. *Ind Crop Prod*, 2014, 62: 67-76.
- [103] Rahimi A, Azarpira A, Kim H, et al. Chemoselective metal-free aerobic alcohol oxidation in lignin. *J Am Chem Soc*, 2013, 135 (17): 6415-6418.
- [104] Hao ZK, Li SY, Sun JR, et al. Efficient visible-light-driven depolymerization of oxidized lignin to aromatics catalyzed by an iridium complex immobilized on mesocellular silica foams. *Appl Catal B: Environ*, 2018, 237: 366-372.
- [105] Wu XJ, Fan XT, Xie SJ, et al. Solar energy-driven lignin-first approach to full utilization of lignocellulosic biomass under mild conditions. *Nat Catal*, 2018, 1(10): 772-780.
- [106] Parpot P, Bettencourt AP, Carvalho AM, et al.

- Biomass conversion: attempted electrooxidation of lignin for vanillin production. *J Appl Electrochem*, 2000, 30(6): 727-731.
- [107] 崔晓敏, 梁继东, 霍欣, 等. 电化学氧化与生物法联合降解木质素的影响因素. *环境工程学报*, 2016, 10(5): 2407-2412.
- Cui XM, Liang JD, Huo X, et al. Influencing factors of lignin degradation by combination of electrochemical oxidation and biodegradation. *Chinese J Environ Eng*, 2016, 10(5): 2407-2412 (in Chinese).
- [108] Li X, Zheng Y. Biotransformation of lignin: mechanisms, applications and future work. *Biotechnol Prog*, 2020, 36(1): e2922.
- [109] Li C, Chen C, Wu XF, et al. Recent advancement in lignin biorefinery: with special focus on enzymatic degradation and valorization. *Bioresour Technol*, 2019, 291: 121898.
- [110] Xie SX, Sun S, Lin FR, et al. Mechanism-guided design of highly efficient protein secretion and lipid conversion for biomanufacturing and biorefining. *Adv Sci*, 2019, 6(13): 1801980.
- [111] 张冬冬, 赵利娜, 咎新艺, 等. 6-磷酸葡萄糖酸脱氢酶在产油细菌*Rhodococcus opacus* PD630 脂质积累中的作用. *食品与生物技术学报*, 2019, 38(3): 61-68.
- Zhang DD, Zhao LN, Zan XY, et al. Role of 6-phosphogluconate dehydrogenase in lipid accumulation of oleaginous bacteria *Rhodococcus opacus* PD630. *J Food Sci Biotechnol*, 2019, 38(3): 61-68 (in Chinese).
- [112] Kosa M, Ragauskas AJ. Bioconversion of lignin model compounds with oleaginous *Rhodococci*. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2012, 93(2): 891-900.
- [113] 危臻. 基于木质纤维素生物炼制废物的微生物油脂生产及其机理研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2015.
- Wei Z. Research on microbial lipid production and related mechanism based-on lignocellulose wastes from biorefinery process [D]. Changsha: Hunan University, 2015 (in Chinese).
- [114] Zhu DC, Liang N, Zhang RX, et al. Insight into depolymerization mechanism of bacterial laccase for lignin. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c03457.
- [115] Zhao C, Xie SX, Pu YQ, et al. Synergistic enzymatic and microbial lignin conversion. *Green Chem*, 2016, 18(5): 1306-1312.
- [116] Liu ZH, Xie SX, Lin FR, et al. Combinatorial pretreatment and fermentation optimization enabled a record yield on lignin bioconversion. *Biotechnol Biofuels*, 2018, 11(1): 21.
- [117] Li XL, He YC, Zhang LB, et al. Discovery of potential pathways for biological conversion of poplar wood into lipids by co-fermentation of *Rhodococci* strains. *Biotechnol Biofuels*, 2019, 12(1): 60.
- [118] Cappelletti M, Presentato A, Piacenza E, et al. Biotechnology of *Rhodococcus* for the production of valuable compounds. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2020, 104: 8567-8594.
- [119] Chen GQ. A microbial polyhydroxyalkanoates (PHA) based bio- and materials industry. *Chem Soc Rev*, 2009, 38(8): 2434-2446.
- [120] 陈心宇, 李梦怡, 陈国强. 聚羟基脂肪酸酯 PHA 代谢工程研究 30 年. *生物工程学报*, 2021, 37(5): 1797-1811.
- Chen XY, Li MY, Chen GQ. Thirty Years of metabolic engineering for biosynthesis of polyhydroxyalkanoates. *Chin J Biotech*, 2021, 37(5): 1797-1811.
- [121] 李义, 张旭, 黄威, 等. 聚羟基脂肪酸酯(PHA)及其共混纤维研究进展. *生物工程学报*, 2020, 36(5): 829-837.
- Li Y, Zhang X, Huang W, et al. Research progress in polyhydroxyalkanoates (PHA) and their blend fibers. *Chin J Biotech*, 2020, 36(5): 829-837 (in Chinese).
- [122] Linger JG, Vardon DR, Guarnieri MT, et al. Lignin valorization through integrated biological funneling and chemical catalysis. *P Natl Acad Sci USA*, 2014, 111(33): 12013-12018.
- [123] Tomizawa S, Chuah JA, Matsumoto K, et al. Understanding the limitations in the biosynthesis of polyhydroxyalkanoate (PHA) from lignin derivatives. *ACS Sustain Chem Eng*, 2014, 2(5): 1106-1113.
- [124] Salvachúa D, Karp EM, Nimlos CT, et al. Towards lignin consolidated bioprocessing: simultaneous lignin depolymerization and product generation by bacteria. *Green Chem*, 2015, 17(11): 4951-4967.
- [125] Lin L, Cheng YB, Pu YQ, et al. Systems biology-guided biodesign of consolidated lignin conversion. *Green Chem*, 2016, 18(20): 5536-5547.

- [126] Davis K, Moon TS. Tailoring microbes to upgrade lignin. *Curr Opin Chem Biol*, 2020, 59: 23-29.
- [127] Kumar P, Maharjan A, Jun HB, et al. Bioconversion of lignin and its derivatives into polyhydroxyalkanoates: challenges and opportunities. *Biotechnol Appl Biochem*, 2019, 66(2): 153-162.
- [128] Abdelaziz OY, Ravi K, Nöbel M, et al. Membrane filtration of alkali-depolymerised kraft lignin for biological conversion. *Bioresour Technol Rep*, 2019, 7: 100250.
- [129] Cai CG, Xu ZX, Xu ML, et al. Development of a *Rhodococcus opacus* cell factory for valorizing lignin to muconate. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8(4): 2016-2031.
- [130] 李永红, 郑璞, 孙志浩. 生物技术方法生产香草醛研究进展. *工业微生物*, 2004(4): 46-57.
Li YH, Zheng P, Sun ZH. Recent advances in biotechnological production of vanillin. *Ind Microbiol*, 2004(4): 46-57 (in Chinese).
- [131] Fleige C, Hansen G, Kroll J, et al. Investigation of the *Amycolatopsis* sp. strain ATCC 39116 vanillin dehydrogenase and its impact on the biotechnical production of vanillin. *Appl Environ Microbiol*, 2013, 79(1): 81-90.
- [132] Sainsbury PD, Hardiman EM, Ahmad M, et al. Breaking down lignin to high-value chemicals: the conversion of lignocellulose to vanillin in a gene deletion mutant of *Rhodococcus jostii* RHA1. *ACS Chem Biol*, 2013, 8(10): 2151-2156.
- [133] Barton N, Horbal L, Starck S, et al. Enabling the valorization of guaiacol-based lignin: integrated chemical and biochemical production of cis,cis-muconic acid using metabolically engineered *Amycolatopsis* sp. ATCC 39116. *Metab Eng*, 2018, 45: 200-210.
- [134] van Duuren JBJH, Wijte D, Leprince A, et al. Generation of a catR deficient mutant of *P. putida* KT2440 that produces cis, cis-muconate from benzoate at high rate and yield. *J Biotechnol*, 2011, 156(3): 163-172.
- [135] 王松伟, 张雪洪. 假单胞菌中基于羟基苯甲酸的合成生物学. *生命科学*, 2019, 31(5): 423-429.
Wang SW, Zhang XH. Biosynthesis based on hydroxybenzoate acid in *Pseudomonas*. *Chin Bull Life Sci*, 2019, 31(5): 423-429 (in Chinese).
- [136] Perez JM, Kontur WS, Alherech M, et al. Funneling aromatic products of chemically depolymerized lignin into 2-pyrone-4-6-dicarboxylic acid with *Novosphingobium aromaticivorans*. *Green Chem*, 2019, 21(6): 1340-1350.
- [137] Wang GH, Pang TR, Xia Y, et al. Subdivision of bamboo Kraft lignin by one-step ethanol fractionation to enhance its water-solubility and antibacterial performance. *Int J Biol Macromol*, 2019, 133: 156-164.
- [138] Chen Z, Wan CX. Biological valorization strategies for converting lignin into fuels and chemicals. *Renew Sust Energ Rev*, 2017, 73: 610-621.
- [139] 庄英萍, 陈洪章, 夏建业, 等. 我国工业生物过程工程研究进展. *生物工程学报*, 2015, 31(2): 778-796.
Zhuang YP, Chen HZ, Xia JY, et al. Progress in industrial bioprocess engineering in China. *Chin J Biotech*, 2015, 31(2): 778-796 (in Chinese).

(本文责编 陈宏宇)