离子液体预处理对玉米秸秆酶解效率的影响

胡晓会[1,2,3]，程 力[*1,2,3]，顾正彪[1,2,3]，洪 雁[1,2,3]，李兆丰[1,2,3]，李才明[1,2,3]

（1. 食品科学与技术国家重点实验室，江南大学，江苏 无锡 214122；2. 江南大学 食品学院，江苏 无锡 214122；
3. 江南大学 食品营养与安全协同创新中心，江苏 无锡 214122）

摘要： 离子液体作为一种可应用于木质纤维素预处理的新型绿色溶剂，以其处理效率高、环境友好等优势越来越受到人们的关注。采用4种离子液体：1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐([Emim]Ac)、1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐([Amim]Cl)、1-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐([Bmim]HSO_4)、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([Bmim]BF_4)，处理玉米秸秆，比较预处理后物料的酶解效果，并考察预处理后秸秆的成分、表面形态和结构的变化对酶解效率的影响，以探究离子液体预处理提高酶解效率的机制。结果表明，[Emim]Ac、[Amim]Cl、[Bmim]BF_4等3种离子液体在130 ℃下处理玉米秸秆1.5 h均可以在一定程度上去除木质素，有效地打破木质素与半纤维素的连接键，提高酶解效率。其中，[Emim]Ac具有较好的木质素选择性脱除效果，使木质素去除率达54.47%，有效破坏了包裹着纤维素的致密网状结构，增加物料的表面粗糙度，同时使纤维素由晶型Ⅰ转变为更易酶解的晶型Ⅱ，使预处理后秸秆的酶解效率提高到91.20%，是预处理前酶解效率的4.77倍。

关键词： 离子液体；玉米秸秆；生物质；生物能源；预处理；酶解效率

中图分类号：TS 82.88　**文章编号：**1673-1689(2019)04-0039-06　**DOI：**10.3969/j.issn. 1673-1689.2019.04.006

Effect of Different Ionic Liquid Pretreatment on the Enzymatic Hydrolysis of Lignocelluloses from Corn Stalk

HU Xiaohui[1,2,3]，*CHENG Li*[*1,2,3]，*GU Zhengbaio*[1,2,3]，*HONG Yan*[1,2,3]，*LI Zhaofeng*[1,2,3]，*LI Caiming*[1,2,3]

（1. State Key Laboratory of Food Science and Technology，Jiangnan University，Wuxi 214122，China；2. School of Food Science and Technology，Jiangnan University，Wuxi 214122，China；3. Synergetic Innovation Center of Food Safety and Nutrition，Jiangnan University，Wuxi 214122，China）

Abstract： Pretreatment of lignocelluloses by ionic liquid was paid more and more attention recently due to its high efficiency and environment friendly features. In this study，the effect of four different ionic liquids （[Emim]Ac、[Amim]Cl、[Bmim]HSO_4、[Bmim]BF_4） pretreament on the enzymatic efficiency was investigated. Besides，the change of morphology，chemical composition and structure of corn stalk was also investigated to explore the relative mechanism. The results indicated that the connection bond between lignocellulose and hemicellulose was destoryed and enzymatic hydrolysis

收稿日期： 2016-07-24

基金项目： 国家自然科学基金重点项目(31230057)；国家自然科学基金项目(31371787)；“江苏省食品安全与质量控制协同创新中心”项目。

* **通信作者：** 程 力(1984—)，男，硕士，副研究员，工程师，主要从事农作物秸秆废弃物综合利用的研究。E-mail：chenglichocolate@163.com

引用本文： 胡晓会，程力，顾正彪，等. 离子液体预处理对玉米秸秆酶解效率的影响[J]. 食品与生物技术学报，2019，38(04)：39-44.

was raised after treated by ionic liquids of [Emim]Ac、[Amim]Cl and[Bmim]BF_4 at 130 ℃ for 1.5 h. The ionic liquid of [Emim]Ac showed an selective effect in removal of lignin,reaching to 54.47%. Besides,the compact network structure of corn stalk was destroyed and a coarser surface was formed. Meanwhile,the crystal structure of cellulose was transformed from I to II,and the enzymatic hydrolysis was up to 91.20%,equaling to 4.77 times of untreated.

Keywords: ionic liquid,corn stalk,biomass,bioenergy,pretreatment,enzymatic hydrolysis

随着化石能源的日益短缺及环境污染日趋严重,发展和利用产量巨大、来源丰富的绿色可再生资源木质纤维素意义重大。木质纤维素作为地球上最丰富的可再生资源之一[1-2],主要来源于木材及农作物秸秆,含纤维素、半纤维素和木质素 3 个主要组分[3]。纤维素是由 D-葡萄糖通过 1,4 糖苷键连接而成的多糖,纤维素中含有大量氢键,难溶于一般有机溶剂[4];半纤维素是由不同种糖单元组成的复合聚糖[5];木质素作为细胞壁的主要成分之一,是由苯基丙烷单元通过醚键、碳-碳键连接而成的复杂、无定型的高聚物[6]。木质素和半纤维素通过共价键形成紧密链接并包裹着纤维素,木质素的存在不仅不可逆地吸附纤维素酶,还阻止酶与底物接触[7]。对木质纤维素进行高效酶解并以此为基础转化为燃料乙醇和各类化工产品,需要对其进行预处理以打破木质纤维素的致密结构,除去木质素等抑制组分,并降低纤维素的结晶度。

传统的预处理方法包括物理法、化学法、物理化学法和生物法,但多数存在环境污染大,生产效率低等缺点[8-11]。离子液体是由有机阳离子和有机或无机阴离子构成的在室温或接近室温下熔融的盐。作为新型绿色溶剂,离子液体对木质纤维素组分有良好溶解性能,且具有不挥发、环境污染小、可重复使用等优点[12-13]。纤维素溶于离子液体后,通过加入反溶剂可以使纤维素再生出来,经过过滤、洗涤和干燥就能得到非晶态的、更易被酶解的再生纤维素。另外,通过改变生成再生纤维素的过程与条件,可制成不同结构与形状的纤维素材料,如粉末状、珠状、纤维状及片状等。研究表明,离子液体对木质纤维素各组分的溶解效果与离子液体的种类有关。体积小、极性强的氯离子对纤维素有较好的溶解性,而[BF_4^-]、[PF_6^-]、[NTf_2^-]等阴离子对纤维素的溶解性较差[14]。

目前关于离子液体预处理木质纤维素的研究较少,对纤维素或木质素有较好溶解性的离子液体预处理木质纤维素后底物的酶解效率不一定高[15-16]。为了研究不同类型的离子液体对木质纤维素各组分溶解效果的差异及预处理后底物物料成分、结构及理化性质的改变,及这些改变与酶解效率之间的关系,本论文选用 4 种不同类型的离子液体:1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐([Emim]Ac)、1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐([Amim]Cl)、1-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐([Bmim]HSO_4)、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸([Bmim]BF4)对木质纤维素进行预处理,比较并分析了木质纤维素成分、形貌和结构的改变对酶解效率的影响,总结出影响木质纤维素酶解效率的主要因素,以期对木质纤维素相关预处理提供借鉴。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

玉米秸秆,由长春大成玉米开发有限公司提供,4 种离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐([Emim]Ac)、1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐([Amim]Cl)、1-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐([Bmim]HSO_4)、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸([Bmim]BF_4),均购自上海成捷化学有限公司;纤维素酶(ATCC 26921,45 FPU/mL)、碱木质素、微晶纤维素和木聚糖,均购自 Sigma 公司;浓硫酸、碳酸钙、柠檬酸、柠檬酸钠、3,5-二硝基水杨酸等,均为分析纯试剂,购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 纤维素、半纤维素和木质素在离子液体中的溶解度测定 溶解度测定方法参照 LEE 等[17]的方法稍加改动。[Bmim]BF_4 对木质素溶解能力较差,取 50 mg 木质素加入 1 g [Bmim]BF_4 中,90 ℃下磁力搅拌 12 h,10 000 r/min 离心 1 min,取 0.1 g 悬浮液加入 0.9 mL 0.1 moL/L NaOH 溶液,以木质素为标准品用分光光度计在 280 nm 处测定木质素含量;[Amim]Cl、[Bmim]HSO_4、[Emim]Ac 对木质素的溶解能力较好,因此,分别取 0.5 g 木质素加入 5 g 离子

液体中,90 ℃下磁力搅拌,若完全溶解,再加 0.5 g 木质素,12 h 内累计木质素添加量为其溶解度。

4 种离子液体的纤维素和半纤维素的溶解度测定方法:取 0.5 g 微晶纤维素或木聚糖,加至 5 g 离子液体中 90 ℃下磁力搅拌,若完全溶解,再加 0.5 g 微晶纤维素或木聚糖,12 h 内累计微晶纤维素或木聚糖添加量为其纤维素或半纤维素溶解度。

1.2.2 玉米秸秆离子液体预处理 将风干后的物料粉碎并筛选 40~60 目颗粒备用。取 2.5 g 物料和 50 g 离子液体置于 250 mL 耐压瓶中,130 ℃烘箱中放置 1.5 h,取出,冷却至室温后,向体系中缓慢加入 100 mL 去离子水,离心、沉淀洗涤至上清液无色,置于 50 ℃烘箱中烘干备用[15]。所有试验平行 3 组。

$$A=\frac{A_1}{A_0}\times 100\% \quad (1)$$

式(1)中,A 为回收率;A_0 为原样品质量;A_1 为预处理后样品质量。

1.2.3 离子液体预处理前后纤维素酶酶解 分别取 1 g 预处理前后的样品,加入适量的纤维素酶(25 FPU/g)和 pH 值为 4.8 的 0.05 moL/L 柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液,50 ℃、100 r/min 条件下进行酶解糖化反应,定时取样,沸水灭活,过 0.45 μm 水系膜,采用高效液相法(HPLC)测定水解液中葡萄糖含量。

$$B=\frac{B_1\times 0.9}{B_0}\times 100\% \quad (2)$$

式(2)中,B 为酶解效率;B_1 为酶解产生的葡萄糖量;B_1 为材料所含纤维素量。

1.3 分析方法

1.3.1 成分分析 玉米秸秆中纤维素、半纤维素和木质素含量的分析参照美国能源部可再生能源实验室(NREL)的方法进行测定[18]。

1.3.2 扫描电子显微镜(SEM)分析 玉米秸秆固定在样品台上,离子溅射仪溅射喷金,然后在日立 S-4800 场发射扫描电子显微镜(日本日立株式会社)下观察纤维素的形态。

1.3.3 X-ray 衍射分析 预处理前后玉米秸秆的 X-衍射结晶度通过 D8 Advance 型 X-衍射分析仪(德国 Bruker AXS 公司)测得。扫描范围 10°~40°,扫描速度 2°/min,扫描电压与电流分别为 40 kV、40 mA。

1.3.4 热重分析 采用梅特勒-托利多仪器有限公司 TGA/SDTA851e 热重分析仪来测定预处理前后秸秆样品的热稳定性,分别将 5 mg 左右预处理前后的秸秆材料置于坩埚容器内,在 N_2 保护下,以 15 ℃/min 的加热速率从 25 ℃升温至 500 ℃,记录样品质量随温度变化的关系曲线。

1.3.5 傅里叶红外光谱(FT-IR)分析 取预处理前后的样品以 1:100 比例同溴化钾混匀后,研磨至约 300 目粉末,压片,利用 Nicolet iS10 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Scientific 公司),扫描波长范围是 4 000~400 cm^{-1},分辨率是 2 cm^{-1},扫描 32 次,空气为背景。

2 结果与讨论

2.1 秸秆主要组分在离子液体中的溶解度

要选择出处理效果较好的离子液体,需要考虑 3 方面因素:1)离子液体对木质素、纤维素和半纤维素的溶解度;2)离子液体从原料中选择性提取木质素的能力;3)预处理后物料的酶解效率[19]。木质素与半纤维素通过共价键结合形成致密网状结构包裹着纤维素,因此,需要离子液体对各组分有一定的溶解度并能打破木质素与半纤维素之间的共价键才能有效地将木质素提取出来增加纤维素酶与底物的可及性从而提高酶解效率[20]。由表 1 可知,[Emim]Ac 和 [Amim]Cl 对木质纤维素各组分都有较好的溶解效果,[Bmim]HSO_4 对木质素和半纤维素有较好的选择性溶解效果,而[Bmim]BF_4 对木质纤维素各组分都基本不溶。

2.2 离子液体预处理前后秸秆的成分分析和酶解效率

结合表 1 和表 2 可以看出,木质素的去除可以有效地提高物料的酶解效率。[Emim]Ac 和[Amim]Cl 对木质纤维素各组分都有较高的溶解度,其木质素去除效果也较好,预处理后物料的酶解效率也较高。另外,[Emim]Ac 具有较好的选择性去除木质素的效果,即在预处理过程中保留了可以被酶解的纤维素和半纤维素,除去了阻碍底物酶解的木质素,保证底物的物料得率,节约资源降低成本。

[Bmim]HSO_4 对木质素和半纤维素溶解效果较好,但其木质素去除效果并不理想,其酶解效率也较低。[Bmim]BF_4 对木质纤维素的各个组分溶解效果并不理想,但预处理后去除木质素的能力大于[Bmim]HSO_4,酶解效率与[Amim]Cl 预处理后物料的酶解效率相当。为了进一步研究预处理对物料酶解效率的影响因素,对预处前后物料的理化性质进行分析。

表 1　碱木质素、微晶纤维素和木聚糖在离子液体中的溶解度

Table 1　Solubility of lignocellulose constituents in ionic liquid

离子液体	90 ℃(g/hg)		
	微晶纤维素	木聚糖	木质素
[Emim]Ac	>22	20	>35
[Amim]Cl	>22	10	>40
$[Bmim]HSO_4$	6	10	>30
$[Bmim]BF_4$	基本不溶	基本不溶	3

2.3　离子液体预处理前后玉米秸秆物理化学结构分析

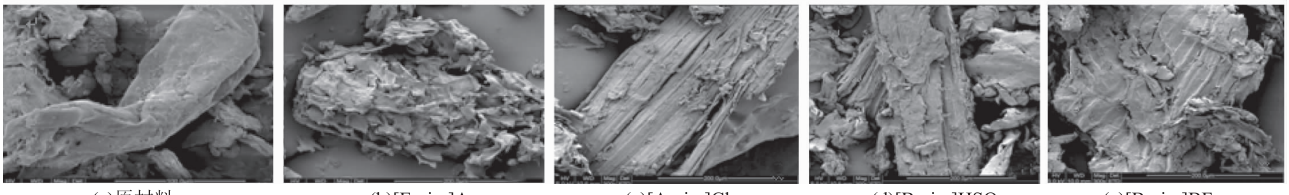
2.3.1　扫描电子显微镜（SEM）分析　从图 1 可看出，未经预处理的木质纤维素结构平滑致密，与纤维素酶接触位点有限，酶解效果比较差，预处理后的木质纤维素表面发生较大变化，致密平滑的结构被破坏，变得疏松多孔，这可能是由于除去了木质素、半纤维素和无定型纤维素导致的，疏松的结构为纤维素酶提供较多的接触位点，木质素的去除减少了纤维素酶的无效吸附，因此预处理后木质纤维素的酶解效率较原材料高。其中，相比于其他 3 种离子液体，[Emim]Ac 预处理后物料最为疏松多孔，纤维素酶更易进入物料内部与底物接触，预处理后物料的酶解效率较其他 3 种离子液体高。

表 2　离子液体预处理前后秸秆成分分析和酶解效率($\bar{x}\pm s$)

Table 2　Constituents of corn stalk before and after pretreatment by different ionic liquid($\bar{x}\pm s$)　%

离子液体	回收率	纤维素	半纤维素	木质素	酶解效率
原材料	100.00±0.00^a	30.89±0.30^a	15.77±0.45^b	24.27±0.35^a	15.79±0.45^d
[Emim]Ac	76.61±0.56^c	28.01±0.30^b	16.60±0.43^a	11.02±0.45^d	91.20±0.25^a
[Amim]Cl	68.42±0.43^d	18.47±0.50^d	13.75±0.38^c	10.11±0.21^e	28.37±0.34^c
$[Bmim]HSO_4$	75.30±0.55^e	25.37±0.51^c	10.29±0.42^e	16.25±0.19^b	12.41±0.53e
$[Bmim]BF_4$	79.24±0.29^b	28.91±0.89^b	11.58±0.28^d	12.93±0.28^c	29.49±0.25^b

注：酶解条件：1 g 样品，25 FPU/g 纤维素酶，50 mmoL/L 缓冲液（pH 4.8），酶解体系为 100 mL，50 ℃，100 r/min，酶解时间为 12 h；同列不同小写字母表示不同处理之间在 0.05 水平存在显著差异



(a)原材料　(b)[Emim]Ac　(c)[Amim]Cl　(d)$[Bmim]HSO_4$　(e)$[Bmim]BF_4$

图 1　离子液体预处理前后秸秆电镜图(×1 200)

Fig. 1　SEM imagines of corn stalk before and after pretreatment by different ionic liquids(×1 200)

2.3.2　X-ray 衍射分析　由图 2 可以看出，预处理前 2θ=15.26°、22.54°的峰为纤维素晶型 I 的出峰位置，[Emim]Ac 预处理后 2θ=15.26°处的峰消失，在 2θ=22.1°处有峰，说明预处理后纤维素发生了晶型的转变，由晶型 I 转变为更易被酶解的晶型 II[21]，因此[Emim]Ac 预处理过后的秸秆由于结晶型纤维素转变为更易被酶解的无定型纤维素从而酶解效率提高至 91.20%，SAMAYAMIP 等[22]通过实验也说明了晶型的转变有利于酶解。相对于[Emim]Ac 的预处理效果，其他 3 种离子液体在 130 ℃、1.5 h 处理条件下并没有改变纤维素的晶型，且 2θ=22.54°处的峰较原材料更尖锐，许多研究者在木质纤维素预处理过程中发现了类似的现象，这是由于预处理除去了原材料中无定型纤维素而导致其相对结晶度增大。

2.3.3　热重分析　生物质中不同组分的热稳定性差异很大，其中，纤维素和木质素含量是生物质热稳定性的重要影响因素[23]。不同离子液体预处理后秸秆的热稳定性如图 3 所示。从图 3 中可以看出，预处理前后秸秆的主要降解温度为 200~400 ℃，未经处理的秸秆在 348 ℃时质量百分比降至 50%，而[Emim]Ac、[Amim]Cl、$[Bmim]HSO_4$ 预处理过后的秸秆分别在270、329、330 ℃降至初始质量的50%，这是由于预处理过程中离子液体进入到物料内部导致秸秆疏松多孔，因此预处理后物料热稳定性有所下降。其中，[Emim]Ac 预处理后的秸秆热稳定性最

差，是由于[Emim]Ac 预处理过程中纤维素由结晶纤维素转变为无定性纤维素从而导致样品易被热降解。[Bmim]BF_4 处理后的样品则在 352 ℃质量百分比降至 50%，与预处理前物料相当，是由于[Bmim]BF_4 对木质纤维素各个组分溶解能力较差而无法渗透至物料内部形成疏松多孔结构。

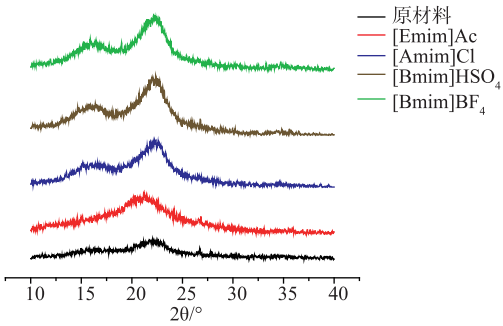


图 2　离子液体预处理前后秸秆的 XRD 谱图

Fig. 2　XRD imagines of corn stalk before and after pretreatment by ionic liquids

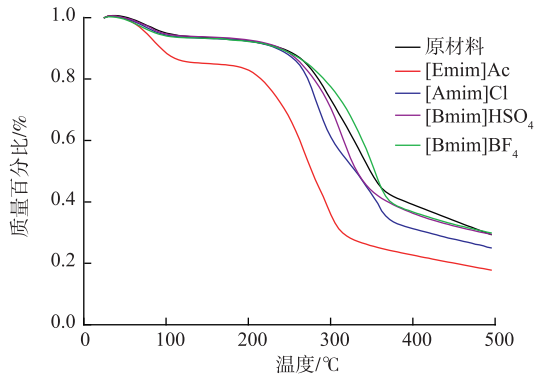


图 3　离子液体预处理前后秸秆热重分析曲线

Fig. 3　Thermogravimetric analysis of corn stalk before and after pretreatment by different ionic liquids

当温度加热至 500 ℃时，预处理前后的秸秆均有少量残余物，是在 N_2 环境中产生的富碳化合物[24]，但可以明显的看到预处理后样品残余物量低于原材料，是由于离子液体预处理去除了部分木质素和灰分，因此残余物量较少[25]。

2.3.4　FT–IR 分析　由预处理前后物料的 FT–IR 图 4 可以看出，预处理后木质素芳环骨架的特征吸收峰 1 512 cm^{-1} 明显减弱，这表明在预处理过程中木质素被脱除或被破坏[26]。[Amim]Cl、[Bmim]BF_4 和[Emim]Ac 预处理后半纤维素中的羰基 C=O 伸缩振动 1 732 cm^{-1} 基本消失，木质素和半纤维素之间 C–O 伸缩振动信号峰 1 249 cm^{-1} 强度减弱，说明预处理打破了半纤维素和木质素之间的连接酯键[27]，而[Bmim]HSO_4 预处理后的木质纤维素在 1 732 cm^{-1} 处的信号峰只是有所减弱并没有消失，说明[Bmim]HSO_4 预处理破坏半纤维素和木质素链接酯键的能力不如[Amim]Cl、[Bmim]BF_4 和[Emim]Ac，而破坏半纤维素和木质素的能力与预处理后物料的酶解效呈正相关，此结果与表 2 中酶解效果一致，这与 DEMARTINI 等[28]在研究细胞壁乙醇发酵过程中得出的结论一致。

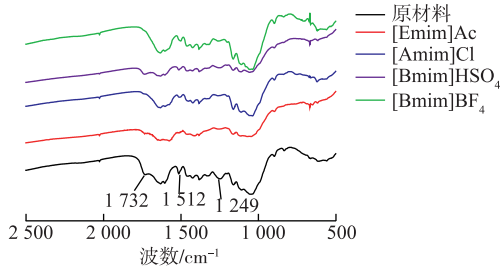


图 4　离子液体预处理前后秸秆的 FT–IR 谱图

Fig. 4　FT –IR imagines of corn stalks before and after pretreatment by different ionic liquids

3 结　语

实验结果表明，[Amim]Cl、[Bmim]BF_4 和[Emim]Ac 预处理都可提高秸秆的酶解效率。其中，[Emim]Ac 预处理可以选择性地去除木质素，减少纤维素酶的无效吸附；打破木质素和半纤维素之间的共价键，破坏包裹着纤维素的紧密的网状结构使纤维素暴露；处理后秸秆中结晶纤维素转化为更易被酶解的无定型纤维素，大幅度提高了纤维素的酶解效率。这些预处理后理化性质的改变有效地提高了玉米秸秆的酶解效率，相比于原材料提高了 4.77倍。

参考文献：

[1] HENG Zhou，HU Qiulong，SU Xiaojun，et al. The research development of lignocellulose and constituents pretreated by ionic liquids[J]. **Chemistry & Bioengineering**，2012，29：1-4.（in Chinese）

[2] WANG Yun，NI Hua，SUN Zhihao，et al. Production of biobutanol from corn stover hydrolyzate by clostridium saccharobutylicum[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**，2012（9）：904-911.（in Chinese）

[3] ZHAN Hanhui,HUANG Lilin. Prospets in fermentation and dehydration lignocellulosic ethanol [J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**,2011,45(7):161-165. (in Chinese)
[4] XIROS C,VAFIADI I C,TOPAKAS E,et al. Decrement of cellulose recalcitrance by treatment with ionic liquid (1-ethyl-3-methylimidazolium acetate) as a strategy to enhance enzymatic hydrolysis[J]. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**,2012,87:629-634.
[5] DONGBAO F,GIUSEPPE M. Aqueous ionic liquid pretreatment of straw[J]. **Bioresource Technology**,2011,102(13):7008-7011.
[6] ILKKA K P,HAIBO X,ALISTAIR K,et al. Dissolution of wood in ionic liquids[J]. **Food Chem**,2007,55(22):9142-9148.
[7] 候雪丹. 用[胆碱][氨基酸]离子液体预处理木质纤维素生物质的研究[D]. 华南理工大学,2013.
[8] NGUYEN T AD,KIM K R,HAN S J,et al. Pretreatment of rice straw with ammonia and ionic liquid for lignocellulose conversion to fermentable sugars[J]. **BioresourceTechnology**,2010(101):7432-7438.
[9] CUI Mei,HUANG Renliang,SU Rongxin,et al. An overview on lignocellulose pretreatment and recalcitrant characteristics[J]. **CIESC Journal**,2012,63:676-671.(in Chinese)
[10] ALVIRA P,TOMAS P,BALLESTEROS M,et al. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis:A review[J]. **Bioresour Technol**,2010,101(13):4851-4861.
[11] 魏治镭. 木质纤维素的预处理及其高温乙醇发酵研究[D]. 昆明理工大学,2013.
[12] GU Hao,FANG Yanxiong,ZHANG Kun. Property and application of room temperature ionic liquids[J]. **Fine and Specialty Chemicals**,2005,15(3):10-14.(in Chinese)
[13] FORT D A,REMSING R C,SWATL O R,et al. Can ionic liquids dissolve wood? Processing and analysis of lignocellulosic materials with 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride[J]. **Green Chemistry**,2007,9(1):63-69.
[14] XU A R,WANG J J,WANG HU. Effects of anionic structure and lithium salts addition on the dissolution of cellulose in1-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquid solvent systems[J]. **Green Chemistry**,2010,12(2):268-275.
[15] ANDRE M da Costa Lopes,Karen G Joao1,Ana Rita C Morais1,et al. Ionic liquids as a tool for lignocellulosic biomass fractionation[J]. **Sustainable Chemical Processes**,2013,1:3.
[16] TONY V,AMY-SUE A,TREVOR B,et al. Use of ionic liquids in converting lignocellulosic material to biofuels[J]. Renewable Energy,2012:1-6.
[17] LEE S H,DOHERTY T V,LINHARDT R J,etal. Ionic liquid-mediated selective extraction of lignin from wood leading to enhanced enzymatic cellulose hydrolysis[J]. **Biotechnol Bioeng**,2009,102(5):1368-1376.
[18] SLUITER A,HAMES B,RUIZ R,et al. Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass[S]. 2001.
[19] FU D,MAZZA G,TAMAKI Y. Lignin extraction from straw by ionic liquids and enzymatic hydrolysis of the cellulosic residues [J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**,2010,58(5):2915-2922.
[20] SINGH S,SIMMONS B,AVOGELK P. Visualization of biomass solubilization and cellulose regeneration during ionic liquid pretreatment of switchgrass[J]. **Biotechnology and Bioengineering**,2009,104:68-75.
[21] SAMAYAMI P,HANSON B L,LANGAN P,et al. Ionic-liquid induced changes in cellulose structure associated with enhanced biomass hydrolysis[J]. **Biomacromolecule**,2011,12(8):3091-3098.
[22] SAMAYAMIP S C A. Saccharification of ionic liquid pretreated biomass with commercial enzyme mixtures [J]. **Bioresource Technology**,2010,101(10):3561-3566.
[23] GANI A,NARUSE I. Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass[J]. **Renewable Energy**,2007,32(4):649-661.
[24] CHEN X,YU J,ZHANG Z,et al. Study on structure and thermal stability properties of cellulose fibers from rice straw [J]. **Carbohydrate Polymers**,2011,85:245-250.
[25] LAN W,LIU C F,YUE F X,et al. Ultrasound-assisted dissolution of cellulose in ionic liquid [J]. **Carbohydrate Polymers**,2011,86(2):672-677.
[26] KESKAR S,EDYE L A,FELLOWS C M,et al. ATR-FTIR measurement of biomass components in phosphonium ionic liquids [J]. **Journal of Wood Chemistry and Technology**,2012,32(3):175-186.
[27] TAN S,MACFARL A R,UPFAL J,et al. Extraction of lignin from lignocellulose at atmospheric pressure using alkylbenzene-sulfonate ionic liquid[J]. **Green Chemistry**,2009,11:339.
[28] DEMARTINI J D,PATTATHIL S,AVCI U,et al. Application of monoclonal antibodies to investigate plant cell wall deconstruction for biofuels production[J]. **Energy & Environmental Science**,2011,4:4332.