

电子束-水热耦合处理木聚糖水解动力学研究

肖磊柯^{1,2} 沈晓岩^{1,2} 周艺明³ 陈亮² 齐慧² 王克勤^{1,2} 武小芬^{1,2}

¹(湖南大学隆平农学院 长沙 410125)

²(湖南省农业科学院/湖南省核农业与中药材研究所 长沙 410125)

³(中南林业科技大学食品科学与工程学院 林产可食资源安全与加工利用湖南省重点实验室 长沙 410004)

摘要 为了探究电子束辐照对木聚糖分子量及热解特性的影响,分析辐照与水热耦合作用下木聚糖的水解动力学,本研究采用电子束对木聚糖进行辐照处理,系统考察160~180 °C水热预处理木聚糖的水解动力学行为,并利用双相水解动力学模型进行拟合分析。结果表明,辐照处理可使木聚糖发生解聚,分子量降低,热稳定性下降;电子束-水热耦合处理过程中,随着水热温度的升高,快速木聚糖占比 α 和速率常数 k_1 呈上升趋势。此外,辐照处理后 α 和 k_1 明显提高,活化能 E_a 下降,快速反应木聚糖的活化能从44.57 kJ/mol降至39.19 kJ/mol,慢速反应木聚糖的活化能从141.74 kJ/mol降至121.26 kJ/mol。该模型与实验数据吻合良好,可为木聚糖的电子束-水热处理系统设计提供理论参考。

关键词 木聚糖, 电子束辐照, 水热处理, 双相动力学模型, 热解特性

中图分类号 TQ351.3

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0045

CSTR: 32195.14.j.JRRRP.1000-3436.2026-0045

引用该文:

肖磊柯, 沈晓岩, 周艺明, 等. 电子束-水热耦合处理木聚糖水解动力学研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, XXXX, XX(X): XXXXXX. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0045.

XIAO Leike, SHEN Xiaoyan, ZHOU Yiming, *et al.* Kinetics of xylan hydrolysis under electron beam-hydrothermal coupled treatment[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, XXXX, XX(X): XXXXXX. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0045.



基金资助: 国家自然科学基金(12205094)和湖南省农业科技创新资金(2025CX11)

第一作者: 肖磊柯, 女, 2002年12月生, 现为湖南大学生物学专业研究生

通信作者: 王克勤, 研究员, E-mail: wkq6412@163.com; 武小芬, 副研究员, E-mail: wxf334@163.com

收稿日期: 初稿 2026-04-02; 修回 2026-05-26

Supported by National Natural Science Foundation of China (12205094) and the Agricultural Science and Technology Innovation Funding Program of the Hunan Province (2025CX11)

First author: XIAO Leike (female) was born in December 2002, now she is a graduate student in biology at Hunan University

Corresponding author: WANG Keqin, professor, wkq6412@163.com; E-mail:; WU Xiaofen, associate professor, E-mail: wxf334@163.com

Received 02 April 2026; accepted 26 May 2026

Kinetics of xylan hydrolysis under electron beam-hydrothermal coupled treatment

XIAO Leike^{1,2} SHEN Xiaoyan^{1,2} ZHOU Yiming³ CHEN Liang² QI Hui² WANG Keqin^{1,2} WU Xiaofen^{1,2}

¹(Longping Agricultural College, Hunan University, Changsha, 410125, China)

²(Hunan Institute of Nuclear Agriculture Sciences and Chinese Herbal Medicines, Hunan Academy of Agriculture Sciences, Changsha 410125, China)

³(Hunan Key Laboratory of Forestry Edible Sources Safety and Processing, College of Food Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, P. R. China)

ABSTRACT This study investigates the effects of electron beam (EB) irradiation on xylan's molecular weight and pyrolysis characteristics, along with its hydrolysis kinetics under the combined influence of irradiation and hydrothermal treatment. Xylan was irradiated with EB, and the hydrolysis kinetics of xylan pretreated at 160 °C to 180 °C using hydrothermal methods were systematically analyzed. A biphasic hydrolysis kinetic model was utilized for the fitting analysis. Results indicate that irradiation induces depolymerization of xylan, resulting in decreased molecular weight and thermal stability. During the coupled EB-hydrothermal treatment, higher hydrothermal temperatures increased both the fraction of fast-hydrolyzing xylan (α) and its rate constant (k_i). After irradiation, both α and k_i significantly increased, while the activation energy (E_a) decreased. The activation energy for fast-reacting xylan decreased from 44.57 kJ/mol to 39.19 kJ/mol, while for slow-reacting xylan, it fell from 141.74 kJ/mol to 121.26 kJ/mol. The model fits the experimental data well, offering theoretical insights for designing EB-hydrothermal treatment systems for xylan.

KEYWORDS Xylan, Electron beam irradiation, Hydrothermal treatment, Two-phase kinetic model, Pyrolysis characteristics

CLC TQ351.3

面对全球气候变化与生态环境保护的迫切需求,加速开发与利用可再生生物质资源已形成广泛共识。据统计,全球每年产生的生物质超1 700亿吨^[1],木质纤维生物质资源作为全球储量最丰富的可再生资源,具有化学成分丰富、成本低廉、来源广泛等特点,在低聚木糖生产中具有巨大的潜力。木质纤维素类生物质主要由木质素、纤维素和半纤维素三种成分组成,各成分的含量因生物质种类不同而有所差异,通常纤维素占30%~50%、木质素占15%~25%、半纤维素占20%~40%^[2]。半纤维素的主要成分是木聚糖,其含量通常占半纤维素总量的60%~90%^[3]。木聚糖是一类聚合度为50~200的杂多糖,主链由D-木糖通过 β -1,4-糖苷键连接形成,并含有4-O-甲基葡萄糖醛基、乙酰基及 α -L-阿拉伯呋喃糖残基等侧链取代基^[4-5],是制备低聚木糖的底物^[6-7]。水处理是木质纤维素高值化利用的重要工艺,在高温高压条件下,水电离产生 H^+ 和 OH^- ,促使木聚糖侧链乙酰基脱落生成乙酸,进而催化糖苷键断裂,实现半纤维素的解聚^[8]。该方法无需添加化学试剂,环

境友好,通常低聚木糖得率可达到48%~64%^[9-11],因而是低聚木糖制备常用的方法之一^[12-13]。

电子束辐照作为一种绿色高效的生物质处理技术,能显著改变木聚糖的理化特性,如降低聚合度、削弱热稳定性、降低反应活化能等,为低聚木糖的高效制备提供了有利条件^[14]。Shen等^[15]采用3 MeV电子束辐照联合水处理油茶壳,200 kGy辐照组相对未辐照组低聚木糖得率提高了37.96%。吴颂娜等^[16]在相同乙酸浓度与水热条件下处理芦笋壳,经200 kGy辐照处理后,低聚木糖转化率提高了24.56%。但水热反应条件剧烈,难以精确控制水解程度,易产生过多木糖、糠醛等副产物^[17],要实现精准控制反应过程,减少或避免目标产物过度降解,建立反应动力学模型是重要途径。Zhuang等^[18]研究发现,木聚糖水热处理过程中的水解动力学遵循一级连续动力学模型,解聚活化能为65.58 kJ/mol。Zhang等^[19]采用Saeman模型建立了硫酸、马来酸、乳酸和乙酸等4种不同pKa值的酸催化剂水热解聚木聚糖的动力学方程,发现高pKa值的乙酸和乳酸催化下,木聚糖

降解为低聚木糖与低聚木糖降解为木糖的活化能比值 (E_{a1}/E_{a2}) 更低, 低聚木糖产率更高。吕谦等^[20] 在过氧乙酸复合马来酸 (Peracetic acid and maleic acid, PAM) 预处理玉米秸秆的研究中, 将木聚糖划分为快速水解和慢速水解两部分, 发现相较单独过氧乙酸处理, PAM 预处理可将二者的活化能分别降低 3.6 kJ/mol 和 60 kJ/mol, 显著提升水解效率。然而, 目前相关研究主要集中于水热预处理及各类催化剂辅助水热体系, 关于电子束-水热耦合处理过程中木聚糖的双相动力学模型尚未见报道。因此, 本研究以 0 kGy、200 kGy 电子束辐照处理的木聚糖为原料, 基于 Borrega 模型和阿伦尼乌斯方程, 解析木聚糖、低聚木糖以及木糖的降解反应, 并从产物转化的角度揭示辐照处理促进木聚糖转化为低聚木糖的作用机制, 从而对水热处理工艺优化提供一定的实践依据。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

木聚糖 (Xylan) 由北京博奥拓达科技有限公司提供; 木糖, 美国西格玛奥德里奇公司; 木二糖、木三糖、木四糖, 成都德思特生物科技有限公司; 乙酸、甲酸、石油醚、浓硫酸, 国药集团化学试剂有限公司; 糠醛、5-羟甲基糠醛 (5-Hydroxymethylfurfural, 5-HMF), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 辐照处理

3 MeV 电子束辐照处理在安徽省池州九威新材料有限公司进行。将木聚糖样品平铺放入金属托盘中, 厚度不超过 1 cm, 吸收剂量为 200 kGy。以未辐照 (0 kGy) 木聚糖为对照。处理后样品置于干燥器中保存备用。

1.3 水热处理

准确称取一定量的 0、200 kGy 辐照处理的木聚糖, 装入 100 mL 立式不锈钢高压反应器中, 置于 YRGS 智能磁力搅拌器中进行油浴, 转速设置为 300 r/min, 在 160 °C、170 °C、180 °C 的温度条件下水热处理 10 min、20 min、30 min、40 min、50、60 min。水热处理结束后, 冷却, 8 000 r/min 离心 10 min, 收集滤液, 用于水溶性成分分析; 滤渣采用蒸馏水清洗 3 次, 60 °C 烘干备用。

1.4 水溶性成分分析

采用赛默飞世尔 Dionex UltiMate 3000 型超高效液相色谱仪分析低聚木糖、木糖和副产物 (甲酸、乙酸、糠醛、5-羟甲基糠醛) 的含量。低聚木糖^[21] 的测定条件: 色谱柱为 Aminex HPX-42A Column (7.8 mm×300 mm), 流动相为超纯水, 柱温 55 °C, 流速 0.6 mL/min, 示差折光检测器温度为 45 °C, 进样体积 10 μ L。木糖及甲酸、乙酸^[22] 的测定条件: 色谱柱为 Aminex HPX-87H 色谱柱 (7.8 mm×300 mm), 流动相为 0.005 mol/L H_2SO_4 , 其他条件与低聚木糖测定保持一致。糠醛和 5-HMF^[23] 的测定条件: 色谱柱为 Agilent ZORBAX SB-C18, 温度为 25 °C, 紫外检测器为 218 nm, 流动相 A 为 0.01 mol/L 磷酸氢二铵溶液 (pH=2.7) 及流动相 B 为乙腈, 流速为 0.8 mL/min。

1.5 分子量测定

通过凝胶渗透色谱 (Gel permeation chromatography, GPC) 进行分子量测定。称取 0.100 0 g 木聚糖样品溶于 10 mL 流动相中, 振荡溶解 30 min, 4 000 r/min 离心 15 min, 上清液经 0.45 μ m 水相微孔滤膜过滤后, 进样测试。采用 Waters-E2695 高效液相色谱系统, 色谱柱为 Agilent PL aquagel-OH MIXED-H (7.5 mm×300 mm, 8 μ m), 流动相为 0.1 mol/L 硝酸钠缓冲溶液, 流速 1.0 mL/min, 柱温 40 °C, 进样量 20 μ L; 示差折光检测器, 采用聚乙二醇作为标准样品进行校正。

1.6 热重分析

采用 NETZSCH STA 449F5 同步热分析仪对样品进行热重 (Thermogravimetry, TG) 分析。称取 60 °C 干燥至恒重的样品 10.0 mg, 在氮气氛围下, 以 10 °C/min 的升温速率从 30 °C 加热至 800 °C。参考 Lei 等^[24] 使用的 Coats-Redfern 法计算不同木聚糖样品的热解反应活化能。

1.7 动力学分析

基于 Borrega^[25] 提出的双相动力学模型, 对电子束-水热耦合处理下木聚糖的水解机理进行解析。模型将木聚糖分为快速水解木聚糖 (Fast-xylan, X_f) 和慢速水解木聚糖 (Slow-xylan, X_s) 2 种, 水解过程中, 木聚糖先转化为低聚木糖, 再被降解成为木糖, 最后木糖降解成呋喃类 (糠醛等) 和有机酸类 (乙酸等) 产物, 具体动力学模型见图 1。

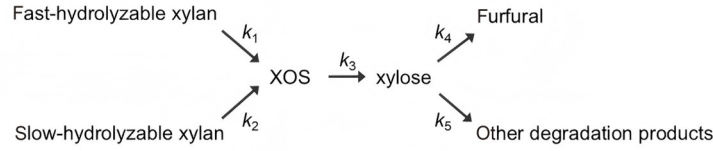


图1 木聚糖水解动力学模型
Fig.1 Kinetic model of xylan hydrolysis

此外，假设反应均为一级均相不可逆，建立以下动力学方程组（1~4）。

$$\frac{dX_f}{dt} = -k_1 \cdot X_f \quad (1)$$

$$\frac{dX_s}{dt} = -k_2 \cdot X_s \quad (2)$$

$$\frac{d(m_{XOS})}{dt} = k_1 \cdot X_f + k_2 \cdot X_s - k_3 \cdot m_{XOS} \quad (3)$$

$$\frac{dX}{dt} = k_3 \cdot m_{XOS} - (k_4 + k_5) \cdot X \quad (4)$$

式中： X_f 和 X_s 分别表示固体残渣中快速和慢速木聚糖质量； m_{XOS} 为低聚木糖质量； X 为木糖质量，g； k_1 和 k_2 分别为 X_f 和 X_s 的水解速率常数； k_3 为低聚木糖水解为木糖的速率常数； k_4 和 k_5 分别为木糖水解为糠醛及其他降解产物的速率常数， min^{-1} 。固体残留物中木聚糖总量的变化由式（5）描述。

$$X_R = X_f + X_s \\ = \alpha \cdot X_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t} + (1 - \alpha) \cdot X_0 \cdot e^{-k_2 \cdot t} \quad (5)$$

式中： X_R 表示固体残留物中木聚糖总含量； X_0 为初始木聚糖含量； α 为 X_f 占总木聚糖的质量分数，%。

本研究中涉及的速率常数 k 均受温度的影响，遵循阿伦尼乌斯温度效应关系。采用MATLAB非线性回归算法进行拟合（式（1）~（5）），计算出动力学常数 k_1 ~ k_5 以及 α ，并将其代入阿伦尼乌斯方程，确定指前因子 A 以及反应活化能 E_a 。

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (6)$$

式中： A 为指前因子， min^{-1} ； R 为气体常数， $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ， T 为绝对温度，K， E_a 为水反应活化能，kJ/mol。

1.8 数据处理

采用 Microsoft Excel 2019 和 IBM SPSS 软件

（27.0 版）进行数据分析，采用 Origin 2021 和 TBtools 软件进行绘图。

2 结果与讨论

2.1 辐照处理对木聚糖分子量的影响

通过 GPC 对电子束辐照处理前后木聚糖重均分子量（Weight-average molecular weight, M_w ）、数均分子量（Number-average molecular weight, M_n ）及多分散系数（Polydispersity index, M_w/M_n ）进行分析，结果如图2所示。未经辐照处理的木聚糖样品 M_w 为 34 610 g/mol， M_n 为 22 619 g/mol，200 kGy 辐照处理后分别降至 22 393 g/mol 和 14 522 g/mol，Chen 等^[26] 利用 γ 射线辐照处理半纤维素的研究也观察到类似趋势。这一现象可以归因于电子束辐照过程中产生的高能电子打断了木聚糖分子中的 β -1, 4 糖苷键，导致分子链断裂，使木聚糖分子量降低。同时 M_w/M_n 略有升高，可见辐照后木聚糖的分子量分布有所变宽。

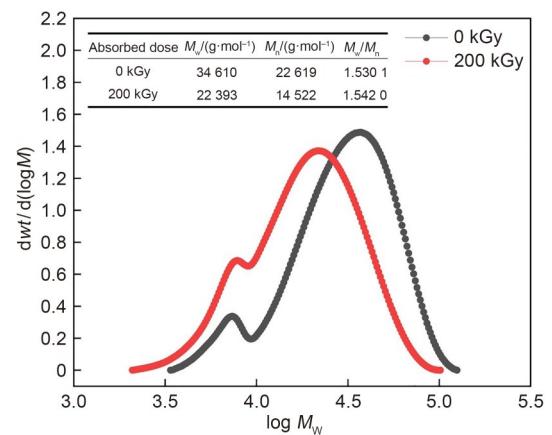


图2 电子束辐照对木聚糖分子量分布的影响
Fig.2 Effect of electron beam irradiation on the molecular weight distribution of xylan

2.2 辐照处理对木聚糖热解特性的影响

辐照处理前后木聚糖的热重分析结果如图3(a)、(b)所示。由图3可知,木聚糖的主要热解阶段发生在175~360℃,质量损失率为52.93%~53.75%,此阶段DTG曲线可以观察到2个失重峰,峰1(175~260℃)为木聚糖侧链及邻近木糖单元的分解,峰2(260~360℃)是木聚糖主链解聚的核心阶段,此阶段木聚糖主链糖苷键发生断裂,生成的解聚单元相继发生重排、脱水与开环反应。图3(b)显示,200 kGy辐照处理后木聚糖中2个

主要失重峰的最大失重率温度(T_p)分别从241.31℃和289.52℃下降至232.43℃和287.48℃;此外,图3(c)、(d)中Coats-Redfern法拟合曲线计算的木聚糖热解(250~290℃)活化能,从41.20 kJ/mol(0 kGy)下降至31.90 kJ/mol(200 kGy),说明辐照后木聚糖热稳定性降低。在辐照处理过程中,高能电子的轰击作用,打断木聚糖分子链中的 β -1,4糖苷键,导致分子链的断裂和解构^[14],这种结构破坏不仅降低了木聚糖的分子量,还削弱了其热解过程中化学键的稳定性。

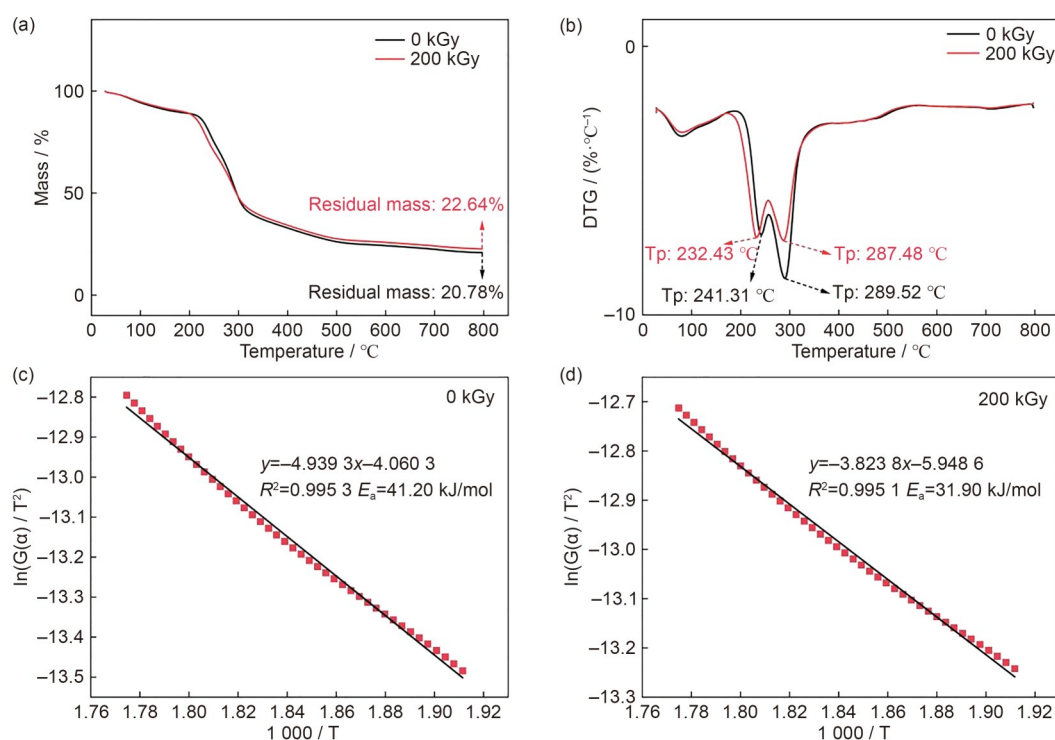


图3 辐照对木聚糖热力学特性的影响:(a)TG;(b)DTG;(c)0 kGy Coats-Redfern拟合曲线;(d)200 kGy Coats-Redfern拟合曲线(彩色见网络版)

Fig.3 Effect of irradiation on the thermodynamic characteristics of xylan : (a) TG; (b) DTG; (c) Coats-Redfern fitting curve at 0 kGy; (d) Coats-Redfern fitting curve at 200 kGy (color online)

2.3 不同预处理条件对降解产物的影响

电子束辐照处理对木聚糖水热降解和总低聚木糖含量的影响如图4所示。由图4(a)、(b)可知,随着水热温度的升高,木聚糖含量逐渐下降,且在180℃时降幅明显,这是因为高温下水的自电离和木聚糖乙酰基的脱除会生成更多 H^+ ,从而促进木聚糖的水解^[27]。辐照处理加速了木聚糖的降解进程,相同水热温度和时间下,200 kGy辐照处理的样品木聚糖降解更快,180℃水热处理30 min后木聚糖含量为37.53%,比未辐照组(45.51%)

低7.98%,延长处理时间至60 min,木聚糖含量分别进一步下降至3.7%(200 kGy)和4.3%(0 kGy)。低聚木糖为木聚糖水热降解的初始产物,未辐照样品在水热温度160℃、170℃和180℃下,总低聚木糖浓度达到峰值的时间分别为60 min、50 min和40 min,经200 kGy辐照处理后,水解液中低聚木糖的生成与累积速度明显加快,达到峰值的时间显著缩短,分别提前至40 min、30 min和20 min,且峰值浓度较未辐照组分别相应提高了1.3%、6.3%和13.8%。上述结果表明,辐照处理可有效促进木聚糖断裂生成低聚木糖。

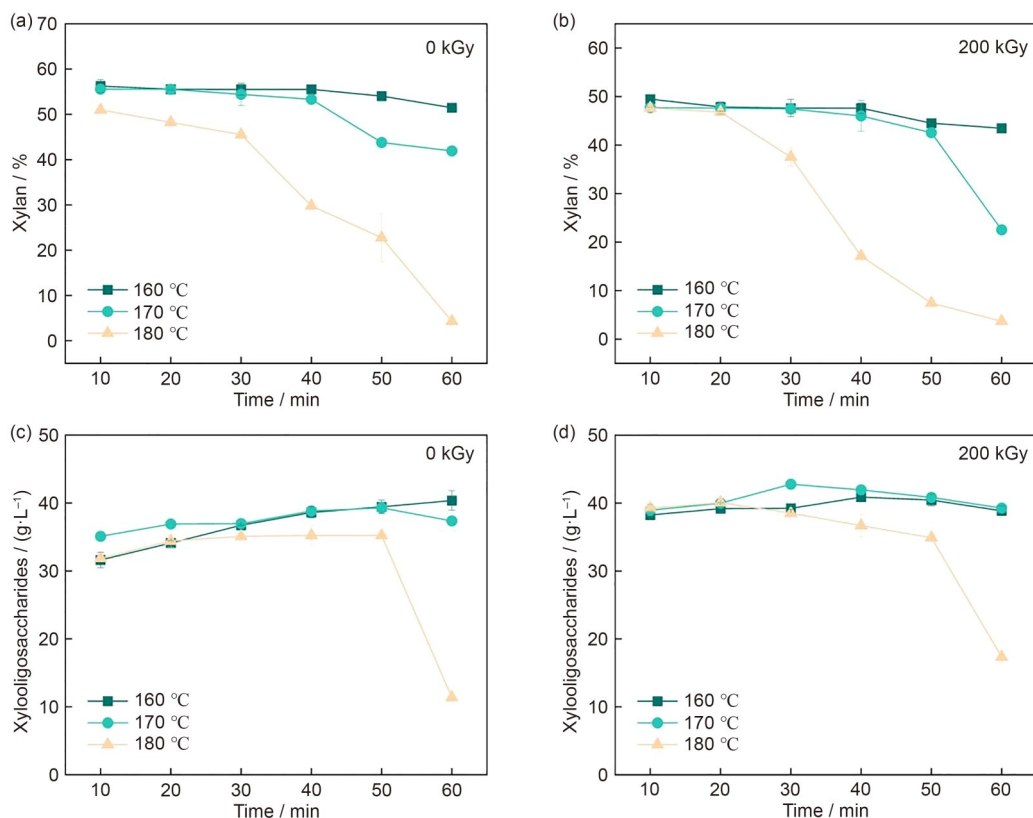


图4 电子束-水热耦合处理后木聚糖的降解和总低聚木糖浓度变化:(a)0 kGy 木聚糖含量;(b)200 kGy 木聚糖含量;(c)0 kGy 低聚木糖浓度;(d)200 kGy 低聚木糖浓度

Fig.4 Xylan degradation and xylooligosaccharide concentration under electron beam-hydrothermal coupling treatment: (a) Xylan content at 0 kGy; (b) Xylan content at 200 kGy; (c) Xylooligosaccharide concentration at 0 kGy; (d) Xylooligosaccharide concentration at 200 kGy

水解产物中木糖、木二糖 (Xylobiose, X_2)、木三糖 (Xylotriose, X_3) 和木四糖 (Xylotetraose, X_4) 的变化如图 5 所示。未辐照样品在水热温度 160 °C 和 170 °C 时, X_{2-4} 浓度随处理时间的延长逐渐升高, 60 min 时达到最大值, 180 °C 时呈现先升高后降低趋势, 在 50 min 时达到最大值。200 kGy 辐照样品中 X_{2-4} 浓度随温度时间的变化趋势与未辐照组基本一致, 但峰值显著提高, 在 160 °C、170 °C、180 °C 条件下 X_{2-4} 浓度峰值分别提高了 2.49 g/L、5.48 g/L、4.39 g/L。这与 Shen 等^[15] 的结果相似, 电子束辐照预处理可促进后续水热反应中更多低聚合度低聚木糖的生成。这可能是因为辐照使木聚糖结构部分断裂, 暴露出更多可水解位点, 从而在相同水热条件下更易生成 X_{2-4} 的组分。木糖浓度随着处理温度的升高和时间的延长均呈逐渐升高的趋势, 尤其在 180 °C 反应 60 min 时增幅明显, 此时 0 kGy 组与 200 kGy 组木糖浓度分别达到了 7.72 g/L 和 8.34 g/L, 而 X_{2-4} 浓度分别下降了 56.95% 和 46.55%。高温不仅为木聚糖糖苷键

水解提供了足够的能量, 还促使体系中有有机酸自催化释放大量 H^+ , 从而更有效地攻击低聚木糖的糖苷键, 推动其进一步降解为木糖^[28]。经 200 kGy 辐照处理的样品木糖浓度变化趋势与 0 kGy 一致, 但 160 °C、170 °C 和 180 °C 对应的木糖浓度峰值较未辐照组分别提高了 37.18%、56.55%、6.74%, 这表明辐照显著加速了低聚木糖的解聚过程。

在电子束-水热耦合处理过程中, 木聚糖逐步发生降解, 主要产物除了低聚木糖、木糖外, 还会产生呋喃类、有机酸类化合物, 且在不同温度和处理时间下各产物含量呈现动态变化^[15], 具体如图 6 所示。由图 6 可知, 随着温度的升高和时间的延长, 副产物浓度均呈现升高的趋势。在 160 °C、170 °C 和 180 °C 条件下反应 60 min 时, 未辐照组副产物总浓度分别为 0.87 g/L、2.28 g/L、3.74 g/L, 200 kGy 辐照组副产物总浓度分别为 1.43 g/L、2.39 g/L、3.75 g/L, 均高于未辐照组。上述结果表明辐照处理加速木聚糖降解成低聚木糖的同时, 对副产物生成也有一定促进效果。

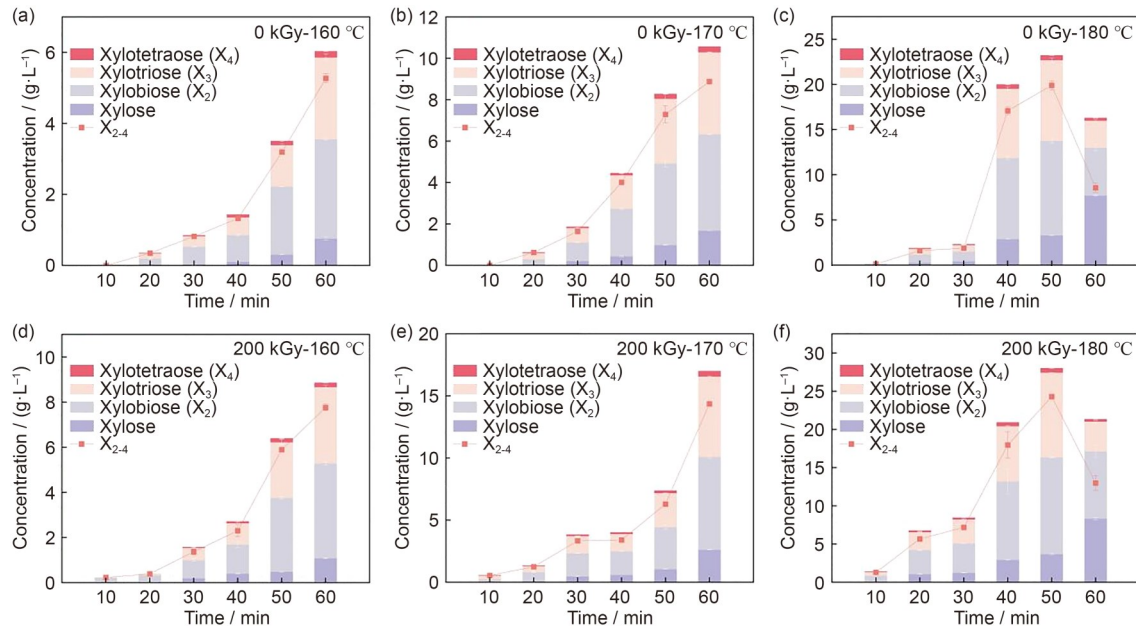


图5 电子束-水热耦合处理后木糖、木二糖、木三糖和木四糖浓度变化(彩色见网络版): (a) 0 kGy-160 °C; (b) 0 kGy-170 °C; (c) 0 kGy-180 °C; (d) 200 kGy-160 °C; (e) 200 kGy-170 °C; (f) 200 kGy-180 °C

Fig.5 Concentration changes of xylose, xylobiose, xylotriase, and xyloetraose under electron beam-hydrothermal coupling treatment (color online): (a) 0 kGy-160 °C; (b) 0 kGy-170 °C; (c) 0 kGy-180 °C; (d) 200 kGy-160 °C; (e) 200 kGy-170 °C; (f) 200 kGy-180 °C

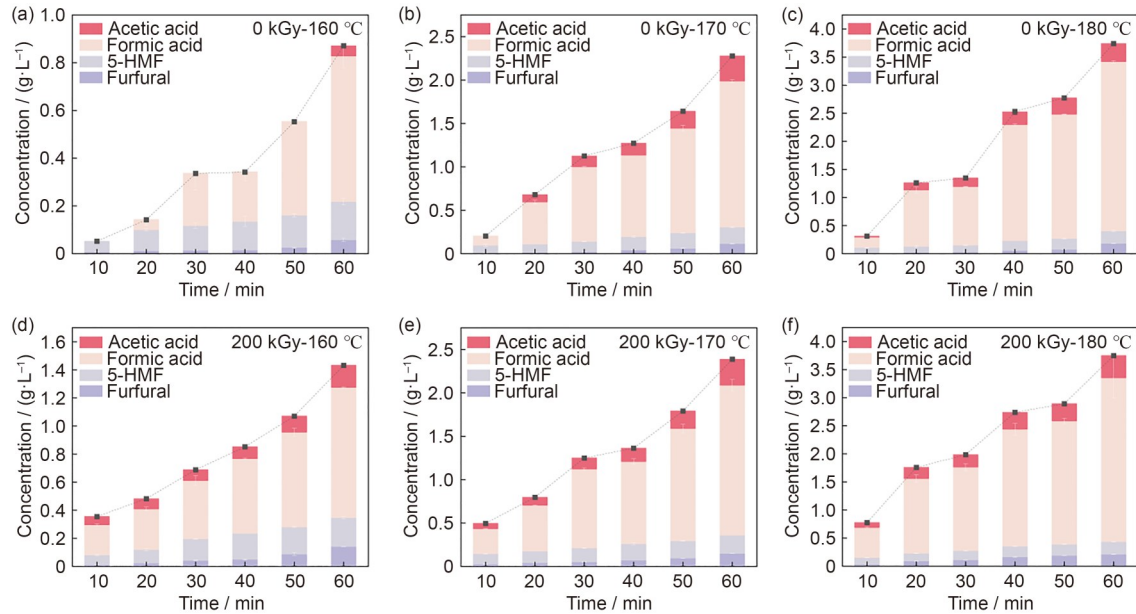


图6 电子束-水热耦合处理后副产物的浓度变化(彩色见网络版): (a) 0 kGy-160 °C; (b) 0 kGy-170 °C; (c) 0 kGy-180 °C; (d) 200 kGy-160 °C; (e) 200 kGy-170 °C; (f) 200 kGy-180 °C

Fig.6 Concentration changes of by-products after electron beam-hydrothermal coupling treatment (color online): (a) 0 kGy-160 °C; (b) 0 kGy-170 °C; (c) 0 kGy-180 °C; (d) 200 kGy-160 °C; (e) 200 kGy-170 °C; (f) 200 kGy-180 °C

为了更加直观比较不同吸收剂量、温度与时间条件下木聚糖降解及产物生成的影响,对研究结果进行热图分析,以色块颜色深浅反映各组分含量的高低。如图7所示,木聚糖降解程度随温度升高逐渐加剧,低聚木糖总浓度先增后减,同时

木糖浓度逐步升高,糠醛、5-HMF、甲酸与乙酸等副产物也随温度升高大量累积,高温加速木聚糖降解的同时导致了低聚木糖的降解。随着反应时间从10 min延长至60 min,木聚糖持续降解,低聚木糖先升后降,达到峰值后逐步转化为木糖

与副产物，反应时间过长会导致目标寡糖过度降解。200 kGy 辐照处理组的木聚糖含量在各温度-时间条件下均低于 0 kGy 组，而低聚木糖与 X_{2,4} 浓度则整体高于未辐照组，反映出辐照预处理有效促

进了木聚糖向低聚木糖的转化。然而辐照后木糖及副产物浓度也同步增加，表明辐照在促进低聚木糖生成的同时，也加速了其向单糖以及其他副产物的进一步转化。

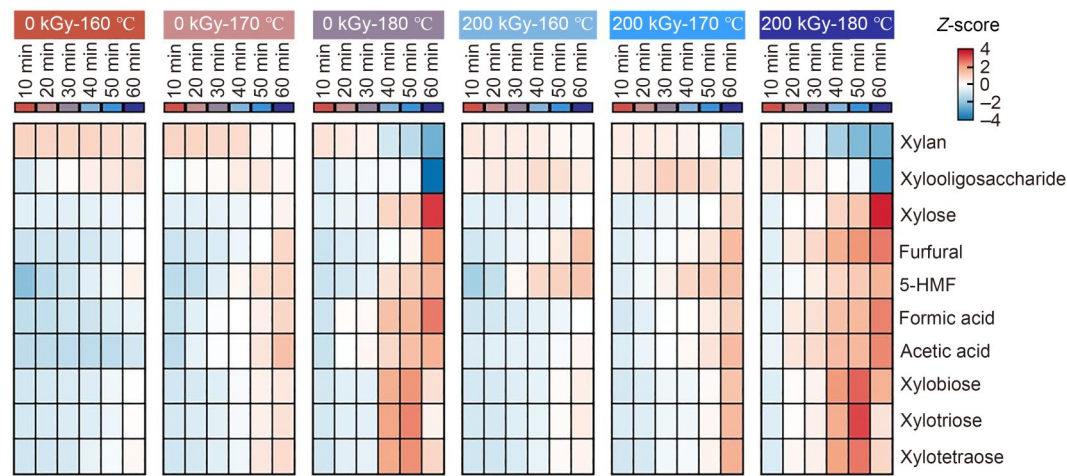


图7 电子束-水热耦合处理后水解液化学组分变化(彩色见网络版)
Fig.7 Changes in chemical components of hydrolysate after electron beam-hydrothermal coupling treatment (color online)

2.4 电子束-水热耦合处理木聚糖降解动力学分析

Borrega 等^[25] 基于前人研究，开发了一种改进的双相模型，探究桦木水热过程中主要糖类的降解规律及多种副产物的产生机制。该模型经实验验证，与实际数据高度吻合。于是基于 Borrega 提出的双相动力学模型拟合获得不同电子束-水热处理过程的动力学速率常数见表1。结果表明，在未辐照条件下， α 随着水热温度的升高而增加，与吴彦等^[29] 的研究趋势一致，180 °C 时 α 增加至 0.76，这一比值与 Borrega 等^[25] 水热处理桦木得到的半纤维素易水解部分质量分数（78%）相接近。各温度下 k_1 均为 k_2 的 10 倍以上，表明反应初期以快速

水解木聚糖的反应为主，当大部分快速水解木聚糖完成水解后，慢速水解木聚糖的反应成为主导^[30]。同时，200 kGy 辐照组 α 随温度的变化与未辐照组呈现相似趋势，但辐照组 α 大于未辐照组，说明辐照后快速水解木聚糖含量增多，这也与之前辐照处理水解液中低聚木糖浓度达最大值的时间显著缩短的结果一致。此外，由表1中 $k_1 \sim k_5$ 的数值可知，各级反应速率常数均随水热温度的升高而显著增加。相同温度条件下，200 kGy 辐照处理的木聚糖 $k_1 \sim k_5$ 的值相较未辐照组有所提高，这一结论与图7中辐照后降解产物浓度高于未辐照组的结果一致，进一步验证了辐照对木聚糖水解过程的积极影响。

表1 不同电子束-水热处理过程的动力学速率常数
Table1 Kinetic rate constants of different electron beam-hydroheat treatment processes

	k_1 / min^{-1}	k_2 / min^{-1}	k_3 / min^{-1}	k_4 / min^{-1}	k_5 / min^{-1}	α
160 °C-0 kGy	0.618 9	0.002 0	0.010 0	0.001 0	0.001 1	0.552 6
170 °C-0 kGy	0.753 4	0.005 0	0.015 0	0.015 6	0.001 6	0.682 1
180 °C-0 kGy	1.070 4	0.012 7	0.041 0	0.041 1	0.002 2	0.756 4
160 °C-200 kGy	0.745 8	0.002 4	0.012 5	0.039 9	0.020 0	0.570 4
170 °C-200 kGy	0.931 2	0.006 8	0.026 4	0.090 7	0.028 0	0.710 9
180 °C-200 kGy	1.205 5	0.045 9	0.045 9	0.141 4	0.037 0	0.789 6

根据阿伦尼乌斯活化能公式，拟合获得不同处理条件下的动力学常数和各反应步骤活化能，

结果如表2所示，每个参数的 R^2 都在 0.92 以上，说明实验数据与动力学模型吻合良好。分析结果显

示, 在未辐照条件下, 快速水解木聚糖活化能为 44.57 kJ/mol, 显著低于慢速水解木聚糖活化能 (141.74 kJ/mol), 说明快速水解木聚糖反应最容易发生, 该现象与张晗等^[31] 研究结果一致。低聚木糖及木糖的分解活化能分别为 115.13 kJ/mol 和 118.25 kJ/mol, 与 Borrega 等^[25] 在不同温度下对桦木进行水热处理的研究结果相近 (低聚木糖分解活化能为 127.94 kJ/mol, 木糖分解活化能为 129.91 kJ/mol)。此外, 甲酸和乙酸的生成活化能显著低于糠醛和 5-HMF 的生成活化能, 这与甲酸、乙酸含量远高于糠醛、5-HMF 含量的实验结果相符。而经 200 kGy 辐照处理的木聚糖各级降解反应的活化能均有所降低, 这表明辐照处理能够促进各级反应的进行。

从图 8 所示的 $\ln(k_i)$ 和 $1/T$ 的线性关系可以看出, 动力学反应速率常数与温度之间的相关性良好, 基于此, 可以建立反应速率常数与水热温度间的线性关系模型, 从而实现对不同条件下反应

速率常数的预测, 为电子束-水热处理制备低聚木糖的工艺设计与优化提供理论指导。

表 2 木聚糖降解过程中的指前因子与反应活化能
Table 2 Pre-exponential factor and activation energy in the degradation process of xylan

吸收剂量 Absorbed dose	动力学 常数 Kinetic constants	A / min^{-1}	E / ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	R^2
0 kGy	k_1	8.57×10^6	44.57	0.970 0
	k_2	1.61×10^{16}	141.74	0.997 3
	k_3	4.15×10^{13}	115.13	0.936 4
	k_4	1.71×10^2	118.25	0.928 0
	k_5	5.41×10^5	57.33	0.998 3
200 kGy	k_1	2.36×10^6	39.19	0.996 8
	k_2	6.55×10^{13}	121.26	0.949 7
	k_3	5.53×10^{12}	106.61	0.994 7
	k_4	4.28×10^{12}	107.88	0.984 1
	k_5	1.38×10^6	50.22	0.998 3

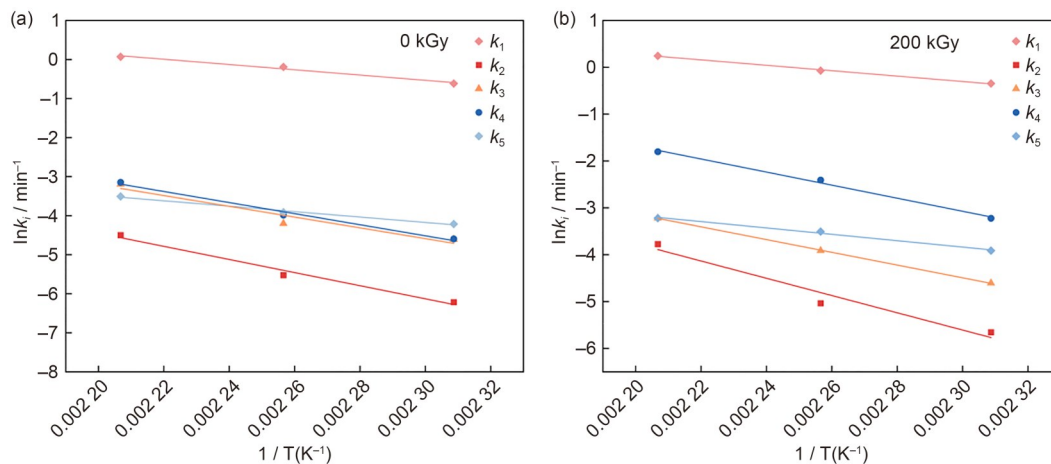


图 8 $\ln(k_i)$ 和 $1/T$ 的阿伦尼乌斯图: (a) 0 kGy; (b) 200 kGy
Fig.8 Arrhenius plot of $\ln(k_i)$ versus $1/T$: (a) 0 kGy; (b) 200 kGy

3 结论

本文研究了电子束辐照处理对木聚糖分子量和热解特性的影响, 深入探究木聚糖在辐照协同水热处理过程中的反应动力学, 阐述了电子束-水热耦合处理促进木聚糖水解制备低聚木糖的转化机制。电子束辐照处理后, 木聚糖分子中糖苷键发生断裂, 导致重均分子量和数均分子量下降, 木聚糖主热解阶段 (250~290 °C) 的活化能降低, 最大失重率温度向低温区移动。基于 Borregas 模型, 研究了辐照-水热处理木聚糖降解的双相动力学, 结果表明辐照处理能够加速木聚糖的断裂过

程, 有效降低其聚合度, 从而促进低聚木糖的生成, 木聚糖首先降解生成低聚木糖和木糖, 随后进一步降解为呋喃类和有机酸类副产物; 辐照处理能够提高 α 和 k_i 值, 并使快速和慢速水解木聚糖的活化能分别降至 39.19 kJ/mol 和 121.26 kJ/mol。该模型与实验数据吻合良好, 验证了该模型可以有效模拟电子束-水热耦合处理木聚糖的水解过程。

作者贡献声明 肖磊柯完成了电子束-水热耦合处理木聚糖和水溶性成分测定相关实验, 负责数据处理与分析及论文的撰写修改; 沈晓岩完成了电子束-水热耦合处理木聚糖水解试验、分子量测定

和热重分析；周艺明完成了低聚木糖水解双相动力学数据拟合分析；陈亮提供了实验及论文修改意见；齐慧提供了数据处理方法指导；王克勤提供了本文的研究思路和实验方案，以及实验及论文修改意见；武小芬完成论文的实验设计，提供了实验经费、实验方法指导、实验及文章修改意见。所有作者均已阅读并认可该论文最终版的所有内容。

参考文献

- Shen X J, Sun R C. Recent advances in lignocellulose prior-fractionation for biomaterials, biochemicals, and bioenergy[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, **261**: 117884. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.117884.
- Otieno D O, Ahring B K. The potential for oligosaccharide production from the hemicellulose fraction of biomasses through pretreatment processes: xylooligosaccharides (XOS), Arabinooligosaccharides (AOS), and mannoooligosaccharides (MOS) [J]. *Carbohydrate Research*, 2012, **360**: 84-92. DOI: 10.1016/j.carres.2012.07.017.
- Fan X Y, Ren M N, Zhou C S, *et al.* Total utilization of lignocellulosic biomass with xylooligosaccharides production priority: a review[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2024, **181**: 107038. DOI: 10.1016/j.biombioe.2023.107038.
- de Mello Capetti C C, Vacilotto M M, Dabul A N G, *et al.* Recent advances in the enzymatic production and applications of xylooligosaccharides[J]. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2021, **37**(10): 169. DOI: 10.1007/s11274-021-03139-7.
- Correia M A S, Mazumder K, Brás J L A, *et al.* Structure and function of an Arabinoxylan-specific xylanase[J]. *Journal of Biological Chemistry*, 2011, **286**(25): 22510-22520. DOI: 10.1074/jbc.M110.217315.
- Fuso A, Rosso F, Rosso G, *et al.* Production of xylooligosaccharides (XOS) of tailored degree of polymerization from acetylated xylans through modelling of enzymatic hydrolysis[J]. *Food Research International*, 2022, **162**: 112019. DOI: 10.1016/j.foodres.2022.112019.
- Pinales-Márquez C D, Rodríguez-Jasso R M, Araújo R G, *et al.* Circular bioeconomy and integrated biorefinery in the production of xylooligosaccharides from lignocellulosic biomass: a review[J]. *Industrial Crops and Products*, 2021, **162**: 113274. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.113274.
- Huang C X, Wang X C, Liang C, *et al.* A sustainable process for procuring biologically active fractions of high-purity xylooligosaccharides and water-soluble lignin from Moso bamboo prehydrolyzate[J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2019, **12**(1): 189. DOI: 10.1186/s13068-019-1527-3.
- Monteiro C R M, Ávila P F, Pereira M A F, *et al.* Hydrothermal treatment on depolymerization of hemicellulose of mango seed shell for the production of xylooligosaccharides[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, **253**: 117274. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.117274.
- Gullón B, Eibes G, Dávila I, *et al.* Hydrothermal treatment of chestnut shells (*Castanea sativa*) to produce oligosaccharides and antioxidant compounds[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, **192**: 75-83. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.03.051.
- Singh R D, Nadar C G, Muir J, *et al.* Green and clean process to obtain low degree of polymerisation xylooligosaccharides from almond shell[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, **241**: 118237. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.118237.
- del Río P G, Domínguez V D, Domínguez E, *et al.* Comparative study of biorefinery processes for the valorization of fast-growing *Paulownia* wood[J]. *Bioresource Technology*, 2020, **314**: 123722. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.123722.
- Román A, Tomaz P D, Garrote G, *et al.* Combined alkali and hydrothermal pretreatments for oat straw valorization within a biorefinery concept[J]. *Bioresource Technology*, 2016, **220**: 323-332. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.08.077.
- 武小芬, 陈亮, 陈静萍, 等. γ 射线辐照降解木聚糖的机理研究[J]. *核农学报*, 2017, **31**(5): 889-898.
WU Xiaofen, CHEN Liang, CHEN Jingping, *et al.* Study on the degradation mechanism of xylan by gamma rays irradiation[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2017, **31**(5): 889-898.
- Shen X Y, Chen L, Liu A, *et al.* Improvement of xylooligosaccharides release from *Camellia oleifera* shells by 3MeV electron-beam irradiation combined with hydrothermal treatment[J]. *Industrial Crops and Products*, 2025, **235**: 121713. DOI: 10.1016/j.indcrop.2025.121713.
- 吴颂娜, 鄢亭玉, 齐慧, 等. 辐照-乙酸协同催化促进沉江芦笋壳水热制备低聚木糖[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2025, **43**(5): 050401. DOI: 10.11889/j.1000-

- 3436.2025-0018.
- WU Songna, WU Tingyu, QI Hui, *et al.* Improvement of xylo-oligosaccharides preparation from Yuanjiang *Miscanthus lutarioriparius* shoot peel by irradiation-acetic acid catalysis of hydrothermal treatment[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2025, **43** (5): 050401. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2025-0018.
- 17 del Río P G, Pérez-Pérez A, Garrote G, *et al.* Manufacturing of hemicellulosic oligosaccharides from fast-growing *Paulownia* wood via autohydrolysis: Microwave versus conventional heating[J]. Industrial Crops and Products, 2022, **187**: 115313. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.115313.
- 18 Zhuang X S, Yuan Z H, Ma L L, *et al.* Kinetic study of hydrolysis of xylan and agricultural wastes with hot liquid water[J]. Biotechnology Advances, 2009, **27**(5): 578-582. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2009.04.019.
- 19 Zhang Q B, Lian Z N, Zhou X, *et al.* Kinetic studies and predictions for xylo-oligosaccharide production by acidic hydrolysis of xylan with various acids[J]. Fuel, 2023, **333**: 126325. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.126325.
- 20 吕谦, 谭玉凤, 张慧, 等. PAM 预处理玉米秸秆中半纤维素水解动力学分析[J]. 农业机械学报, 2023, **54**(6): 394-400. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2023.06.040.
- LYU Qian, TAN Yufeng, ZHANG Hui, *et al.* Kinetic analysis of hemicellulose hydrolysis in corn stover based on PAM pretreatment[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2023, **54**(6): 394-400. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2023.06.040.
- 21 Zhang F L, Lan W, Li Z Y, *et al.* Co-production of functional xylo-oligosaccharides and fermentable sugars from corn stover through fast and facile ball mill-assisted alkaline peroxide pretreatment[J]. Bioresource Technology, 2021, **337**: 125327. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.125327.
- 22 Wu X F, Chen L, He W Q, *et al.* Characterize the physicochemical structure and enzymatic efficiency of agricultural residues exposed to γ -irradiation pretreatment [J]. Industrial Crops and Products, 2020, **150**: 112228. DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.112228.
- 23 You Y Z, Zhang X K, Li P F, *et al.* Co-production of xylooligosaccharides and activated carbons from *Camellia oleifera* shell treated by the catalysis and activation of zinc chloride[J]. Bioresource Technology, 2020, **306**: 123131. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.123131.
- 24 Lei Z H, Wang S D, Fu H C, *et al.* Thermal pyrolysis characteristics and kinetics of hemicellulose isolated from *Camellia oleifera* shell[J]. Bioresource Technology, 2019, **282**: 228-235. DOI: 10.1016/j.biortech. 2019. 02.131.
- 25 Borrega M, Nieminen K, Sixta H. Degradation kinetics of the main carbohydrates in birch wood during hot water extraction in a batch reactor at elevated temperatures[J]. Bioresource Technology, 2011, **102**(22): 10724-10732. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.09.027.
- 26 Chen J P, Wang L Y, Su X J, *et al.* Structure, morphology, thermostability and irradiation-mediated degradation fractions of hemicellulose treated with γ -irradiation[J]. Waste and Biomass Valorization, 2016, **7**(6): 1415-1425. DOI: 10.1007/s12649-016-9489-1.
- 27 Su Y, Fang L Y, Wang P, *et al.* Efficient production of xylooligosaccharides rich in xylobiose and xylotriose from poplar by hydrothermal pretreatment coupled with post-enzymatic hydrolysis[J]. Bioresource Technology, 2021, **342**: 125955. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.125955.
- 28 Yue P P, Hu Y J, Tian R, *et al.* Hydrothermal pretreatment for the production of oligosaccharides: a review[J]. Bioresource Technology, 2022, **343**: 126075. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.126075.
- 29 吴彦, 田中建, 陈嘉川, 等. 杨木水热预处理过程中水解反应动力学研究[J]. 林产化学与工业, 2022, **42**(1): 21-28. DOI: 10.3969/j.issn.0253-2417.2022.01.003.
- WU Yan, TIAN Zhongjian, CHEN Jiachuan, *et al.* Hydrolysis kinetics of poplar during thermal hydrolysis [J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2022, **42** (1): 21-28. DOI: 10.3969/j.issn.0253-2417.2022.01.003.
- 30 Yoon J, Lee H W, Sim S, *et al.* Hydrolysis kinetics of tulip tree xylan in hot compressed water[J]. Bioresource Technology, 2016, **214**: 679-685. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.05.019.
- 31 张晗, 付乾, 廖强, 等. 小麦秸秆水热预处理半纤维素降解动力学研究[J]. 化工学报, 2020, **71**(7): 3098-3105. DOI: 10.11949/0438-1157.20200053.
- ZHANG Han, FU Qian, LIAO Qiang, *et al.* Study on degradation kinetics of hemicellulose in wheat straw hydrothermal pretreatment[J]. CIESC Journal, 2020, **71** (7): 3098-3105. DOI: 10.11949/0438-1157.20200053.