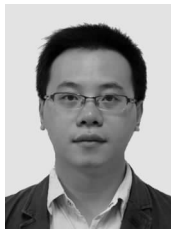


doi:10.3969/j.issn.0253-2417.2015.05.006

毛竹竹青和竹黄半纤维素的提取与结构表征



HUANG Cao-xing

黄曹兴¹, 何娟¹, 闵斗勇², 李鑫¹, 勇强^{1*}

(1. 南京林业大学化学工程学院, 江苏 南京 210037; 2. 南京林业大学
轻工科学与工程学院, 江苏 南京 210037)

摘 要: 以毛竹加工剩余物为原料, 分离出竹青和竹黄。经粉碎过筛、苯/乙醇脱蜡和次氯酸钠脱木质素3个过程得到相应的综纤维素, 然后用1%、5%和10%的KOH依次提取综纤维素得到半纤维素, 竹青、竹黄半纤维素的总提取率分别为81.74%和85.36%。对所提取的半纤维素进行成分分析、分子量测定、红外光谱和核磁共振分析, 结果表明, 竹青、竹黄半纤维素成分主要为木糖, 分别占61.02%~73.76%和65.22%~80.00%。竹黄半纤维素的重均分子质量为44 870~48 560 g/mol, 高于竹青半纤维素的重均分子质量(43 970~46 245 g/mol)。竹青、竹黄碱溶半纤维素都是典型的阿拉伯糖基木聚糖结构, 主链为 β -D-吡喃木糖形成的木聚糖, 在木糖基的C-2位连接着4-O-甲基- α -D-葡萄糖醛酸, C-3位连有 α -L-呋喃阿拉伯糖, 同时部分木质素通过苯基键与半纤维素中的糖基相连。

关键词: 竹青; 竹黄; 半纤维素; 结构表征; 核磁共振

中图分类号: TQ35

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2015)05-0029-08

引文格式: 黄曹兴, 何娟, 闵斗勇, 等. 毛竹竹青和竹黄半纤维素的提取与结构表征[J]. 林产化学与工业, 2015, 35(5): 29-36.

Isolation and Characterization of Hemicellulose from *Moso* Bamboo Green and Bamboo Yellow

HUANG Cao-xing¹, HE Juan¹, MIN Dou-yong², LI Xin¹, YONG Qiang¹

(1. College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China; 2. College of Light
Industry Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: Bamboo green and bamboo yellow separated from *Moso* bamboo residues were delignified by NaClO_2 after grinded, sifted and dewaxed by toluene-ethanol to achieve holocellulose. The resulted holocellulose was constantly extracted with 1%, 5% and 10% KOH to obtain hemicellulose. The yields of hemicellulose acquired from bamboo green and bamboo yellow were calculated as 81.74% and 85.36%, respectively. Then, the chemical compositions and structures of these hemicelluloses were characterized by HPAEC, GPC, FT-IR, ^1H NMR and 2D HSQC techniques. The results indicated that the proportions of xylose in the bamboo green and bamboo yellow hemicellulose preparations were 61.02% - 73.76% and 65.22% - 80.00%, respectively. The weight average molecular weight of hemicellulose preparations of bamboo yellow were 44 870 - 48 560 g/mol, which were higher than that of bamboo green hemicellulose preparations (43 970 - 46 245 g/mol). It was demonstrated that the back chain of hemicelluloses were composed of β -D-xylan. Meanwhile, α -L-arabinofuranose and 4-O-methyl- α -D-glucuronic acid were linked to back chain of hemicellulose at C-3 and C-2 of xylan, respectively, and part of lignins were linked to hemicelluloses by phenyl glucoside bond.

Key words: bamboo green; bamboo yellow; hemicellulose; characterization; NMR

我国竹林面积已达480万公顷, 年产竹子30亿支, 南方地区已形成了竹地板、竹家具和竹木复合材料

收稿日期: 2015-03-02

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划资助项目(2015BAD15B09); 江苏省高校优势学科建设工程资助项目(无编号); 江苏省属高校自然科学研究项目(14KJB220006)

作者简介: 黄曹兴(1989—), 男, 福建福清人, 博士生, 研究方向: 林产化学加工; **E-mail:** hcx@njfu.edu.cn

* 通讯作者: 勇强, 教授, 博士生导师, 主要从事生物质资源生物降解与转化的研究; **E-mail:** swhx@njfu.com.cn.

料的竹材加工产业^[1]。竹加工产业每年产生的竹加工剩余物(竹屑)高达 4 600 万吨,这些机械加工产生的竹屑主要为细小的单体竹青和竹黄成分^[2]。这些废弃物除部分被利用外,其余大量被丢弃,不仅污染环境,且造成生物质资源的浪费。近几年来,对竹材半纤维素的研究已经成为热点之一。竹材细胞壁中半纤维素是一种非均一的高聚糖,主链为 *D*-木糖通过 β -1,4-糖苷键形成的木聚糖,木糖基的 C-2 和 C-3 位上连有 *D*-葡萄糖醛酸和 *L*-呋喃阿拉伯糖^[3-4]。此外,半纤维素会通过苯醚键、苯苷键和 γ -酯键与木质素相连^[5-6]。因此,复杂的结构使半纤维素研究需先从木质纤维原料中提取出高纯度的半纤维素。半纤维素的提取主要有碱抽提法^[7]、过氧化氢抽提法^[8]、有机溶剂抽提法^[9]、热处理分离法^[10]等,其中碱抽提综纤维素所得的半纤维素含少量的木质素,这种方法不仅能用于半纤维素的结构鉴定,也可以作为半纤维素的制备方法。在竹材半纤维素结构研究领域中,毛竹竹秆半纤维素的研究较普遍^[11],而毛竹竹青、竹黄半纤维素结构研究未见报道。因此,本研究以毛竹加工剩余物为原料分离出竹青与竹黄,经粉碎过筛、苯/乙醇脱蜡、次氯酸钠脱木质素、不同浓度 KOH 分级提取等过程得到毛竹碱溶半纤维素。对制备的碱溶半纤维素采用离子色谱、凝胶渗透色谱、红外光谱以及核磁共振技术进行结构分析与表征,以期为毛竹加工剩余物中竹青、竹黄的高效利用提供理论依据。

1 实验

1.1 原料、试剂及仪器

竹屑,毛竹工业加工剩余物,由福建何其昌竹业有限公司提供;人工挑选出竹青、竹黄,经粉碎机磨碎后取 0.18 ~ 0.83 mm 粉末备用。竹青化学成分为:纤维素 42.63%,半纤维素 19.86%,木质素 32.20%;竹黄化学成分为:纤维素 41.04%,半纤维素 21.99%,木质素 29.99%。

NaClO₂、H₂SO₄、CH₃COOH、KOH、苯、乙醇等购于南京化学试剂有限公司,均为化学纯;*L*-阿拉伯糖、*D*-半乳糖、*D*-木糖、*D*-葡萄糖、*D*-半乳糖醛酸、*D*-葡萄糖醛酸、pullulan 多糖标准品、DMSO-*d*₆ 购于 Sigma-Aldrich,均为分析纯。

BUCHI B-811 型索氏抽提仪;Dionex ICS-3000 型高效阴离子交换色谱仪,美国 Thermo Fisher 公司;Agilent 1200 型凝胶渗透色谱分析仪;VERTEX 80 红外光谱仪,德国 Bruke 公司;Bruker 600 MHz 超导核磁共振仪,德国 Bruke 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 脱蜡物料的制备 取竹青、竹黄粉末置于索氏抽提仪中,采用苯/乙醇(体积比 2:1)脱蜡 6 h,之后样品于 60 ℃烘干 24 h,备用。

1.2.2 综纤维素制备 分别取 25 g 脱蜡的竹青、竹黄粉末置于烧杯中,同时加入 500 mL 去离子水和 25 g NaClO₂ 混匀。用乙酸调节 pH 值至 4.0,记录所添加的乙酸用量。然后于 75 ℃中水浴加热,搅拌。1 h 后向反应体系中添加 12.5 g NaClO₂,并加入乙酸(用量为之前所记录乙酸用量的 1/2)调节 pH 值,反应 1 h,所得残渣经过滤后用大量去离子水冲洗,放入烘箱 60 ℃烘干 24 h,所得样品即为综纤维素。

1.2.3 半纤维素的提取 竹青、竹黄半纤维素提取过程如下:称取 1.2.2 节制备的综纤维素 20 g,加入 400 mL 1% KOH 在 55 ℃条件下提取 3 h,滤液通过浓缩、加入 3 倍体积的 95% 乙醇沉淀,冷冻干燥得到竹青、竹黄半纤维素,编号分别为 H1_{BC} 和 H1_{BY}。抽提残渣再经过 400 mL 5% KOH 30 ℃提取 12 h,滤液经浓缩、乙醇沉淀得到竹青半纤维素 H5_{BC} 和竹黄半纤维素 H5_{BY};残渣经过 10% KOH 提取、浓缩、乙醇沉淀得到 H10_{BC} 和 H10_{BY}。

1.3 分析方法

1.3.1 化学组成分析 竹青、竹黄及制备的综纤维素和半纤维素中葡聚糖、木聚糖、木质素含量分析均按美国能源部可再生能源实验室(NREL)的方法进行测定^[12]。

1.3.2 中性糖和糖醛酸的测定 半纤维素化学成分的 4 种单糖和 2 种糖醛酸采用高效阴离子交换色谱系统(HPAEC-PAD)分析,采用 CarboPacTM PA 10(4 mm × 250 mm)色谱柱,柱温 30 ℃,流动相以超纯水、100 mmol/L NaOH 和 500 mmol/L NaAc 梯度洗脱,流速 0.01 mL/min,上样量 10 μ L,脉冲安培检

测器,采用外标法测定。

1.3.3 半纤维素分子质量测定 半纤维素的分子质量在凝胶渗透色谱分析仪(GPC)上测定。仪器:Agilent 1200 型 HPLC;色谱柱:PL gel MIXED-B;流动相:pH 值为 7.5 的磷酸钠盐缓冲溶液(含 0.02 mol/L 的 NaCl),流速:0.5 mL/min;柱温:30 ℃;检测器:示差折光检测器;进样量:20 μL,样品质量浓度:0.005 g/mL。采用 pullulan 作为标准样品,分子质量分别为 783、12 200、100 000 和 1 600 000 g/mol。

1.3.4 红外光谱分析 采用 VERTEX 80 红外光谱仪采集。样品在 60 ℃ 下烘干(>24 h),然后全部粉碎、过筛,取 0.15 mm 以下的物料用于红外分析。红外光谱扫描范围为 4000 ~ 400 cm⁻¹,分辨率为 2 cm⁻¹。

1.3.5 核磁共振分析 ¹H NMR 和 2D HSQC 核磁共振谱图都采用超导核磁共振仪在 30 ℃ 进行测定。半纤维素样品 20 mg 溶解在 DMSO-*d*₆ 中进行 ¹H 谱和二维谱的检测。¹H NMR 的检测条件为:30°脉冲、脉冲宽度 41.6 μs、采样时间 2.7 s、采样次数 16 次。2D HSQC 检测条件:¹H 和 ¹³C 的谱宽分别为 3 497 和 18 750 Hz、¹H 弛豫时间为 1.5 s、采集点为 1 024、扫描次数分别为 128 和 257^[13]。

2 结果与分析

2.1 毛竹竹青、竹黄半纤维素的提取

木质纤维原料经脱木质素后制得的综纤维素,经过不同浓度的 KOH 分级提取可提取出大部分半纤维素,有利于成分和结构的全面分析^[14]。如表 1 所示,竹青和竹黄综纤维素经过 1%、5% 和 10% 的 KOH 三步提取,半纤维素总提取率分别为 81.74% 和 85.36%。当 KOH 质量分数为 10% 时,竹青和竹黄半纤维素提取率最高,分别为 36.66% 和 33.21%。这是因为高质量分数的 KOH 能断裂木质素-碳水化合物(LCC)之间的连接键,有利于半纤维素的提取^[15]。该结果与 Lawther^[16]等提取麦秆的半纤维素结果相一致,即碱浓度越高,从综纤维素中提取的半纤维素得率越高。

表 1 不同质量分数 KOH 对竹青、竹黄半纤维素提取的影响¹⁾

Table 1 Effects of KOH mass fraction on the isolation yield of hemicellulose from bamboo green and bamboo yellow

样品 sample	半纤维素 hemicellulose	KOH 质量分数/% mass fraction of KOH	提取率/% yield	总提取率/% total yield
竹青 bamboo green	H1 _{BG}	1	21.24 ± 1.21	81.74
	H5 _{BG}	5	23.84 ± 0.12	
	H10 _{BG}	10	36.66 ± 0.54	
竹黄 bamboo yellow	H1 _{BY}	1	27.16 ± 0.74	85.36
	H5 _{BY}	5	24.99 ± 0.18	
	H10 _{BY}	10	33.21 ± 0.83	

1) 提取率为提取的半纤维素占综纤维素中半纤维素的质量分数 the yield refers to the ratio of extracted hemicellulose and original hemicellulose in the holocellulose

2.2 毛竹竹青、竹黄半纤维素的分析与表征

2.2.1 成分分析 竹青、竹黄综纤维素经过不同质量分数 KOH 提取的半纤维素成分分析结果如表 2 所示。从表 2 可以看出,竹青、竹黄 3 种半纤维素成分中主要为木糖和阿拉伯糖,半乳糖和葡萄糖含量次之,并且残留一定量的木质素。通过物料成分分析可知,竹黄半纤维素中含木糖为 65.22% ~ 80.00%,高于竹青半纤维素中木糖所占比例(61.02% ~ 73.76%)。但连接在半纤维素侧链部位的阿拉伯糖,在竹青成分中占的比例(6.65% ~ 9.11%)高于在竹黄中的比例(6.14% ~ 8.11%)。Chaikumpollert 提出^[17],阿拉伯糖和木糖的比例可以代表半纤维素样品的线性度或分支度,即半纤维素支链数目的多少;在高浓度碱性条件下,分支度高的半纤维素溶解度较大,更容易被提取。本研究的结果与 Chaikumpollert^[17]理论相一致,即在 KOH 质量分数 10% 条件下竹青、竹黄半纤维素提取率与分支度呈正相关关系。成分分析表明,竹青半纤维素的分支度高于竹黄半纤维素的分支度,竹青半纤维素分支度为 0.09 ~ 0.15,而竹黄半纤维的分支度为 0.07 ~ 0.12。Peng 等^[18]对红壳雷竹的碱提取半纤维素进行分支度分析时,发现半纤维素分支度为 0.07 ~ 0.14;Yuan 等^[19]对三倍体毛杨的碱溶半纤维素分支

度分析结果为 0.024~0.470。与这些研究对比可知,竹青、竹黄碱提取的半纤维素与竹材碱提取半纤维素分支度相似,而与其他木质纤维素原料半纤维素差异较大。结合 Chaikumpollert 等^[17]理论可推断,与其他木质纤维原料半纤维素相比,提取竹材的半纤维素时需要更高浓度的碱液。从表 2 还可知,随着 KOH 浓度增加,竹青、竹黄所提取的半纤维素分支度降低。这与文献所报道的一致^[20],是由于低浓度碱液提取过程中分支度高、木糖含量低的半纤维素组分更容易被溶出,高浓度碱提取出的半纤维素分支度低。

表 2 竹青、竹黄半纤维素成分分析

Table 2 The composition of hemicellulose from bamboo green and bamboo yellow

半纤维素 hemicellulose	葡萄糖/% glucose	木糖/% xylose	阿拉伯糖/% arabinose	半乳糖/% galactose	半乳糖醛酸/% galacturonic acid	葡萄糖醛酸/% glucuronic acid	木质素/% lignin	分支度 ¹⁾ degree of branching
H1 _{BG}	3.27±0.34	61.02±0.31	9.11±0.11	5.32±0.64	1.84±0.02	2.55±0.11	7.79±1.05	0.15
H5 _{BG}	2.84±0.21	70.31±0.11	6.90±0.05	4.90±0.28	1.96±0.00	2.70±0.24	4.77±0.78	0.10
H10 _{BG}	3.51±0.68	73.76±0.25	6.65±0.04	4.78±0.44	1.93±0.05	2.64±0.18	2.63±0.21	0.09
H1 _{BY}	4.48±0.12	65.22±0.02	8.11±0.04	5.54±0.63	2.44±0.00	2.91±0.01	4.93±0.96	0.12
H5 _{BY}	5.65±0.32	72.18±0.24	6.50±0.04	4.84±0.00	1.21±0.21	2.21±0.06	4.55±0.04	0.09
H10 _{BY}	2.85±0.53	80.00±0.90	6.14±0.13	4.98±0.02	1.95±0.83	2.05±0.12	1.72±0.78	0.07

1) 分支度为阿拉伯糖与木糖含量的比值 the degree of branching was the ratio of arabinose and xylose

从表 2 可知,所提取的竹青半纤维素中有 2.63%~7.79% 的残留木质素,竹黄半纤维素中有 1.72%~4.93% 的残留木质素。这与文献^[18-20]研究结果一致,木质纤维原料的综纤维素经过不同浓度的碱提取得到的半纤维素,仍有部分木质素残留在样品中。这是因为植物细胞壁中半纤维素与木质素之间通过苯苷键、苄醚键和酯键相连接形成 LCC 结构^[5],有一部分 LCC 结构对碱稳定^[21],所以经过不同浓度 KOH 提取的竹青竹黄碱半纤维仍会有一部分木质素与之紧密相连。

2.2.2 分子质量 为了了解竹青、竹黄半纤维素之间分子质量的差异性,通过凝胶色谱技术检测 6 种半纤维素的重均分子质量($\overline{M}_w$)、数均分子质量($\overline{M}_n$)及多分散性($\overline{M}_w/\overline{M}_n$),结果如表 3 所示。结果表明,随着碱浓度提高,竹青、竹黄半纤维素分子质量不断增大。竹黄半纤维素的 $\overline{M}_w$ 分布在 44 870~48 560 g/mol,竹青半纤维素的 $\overline{M}_w$ 分布在 43 970~46 245 g/mol。这与 Sun 等^[22]用碱溶液从蕉麻中提取的半纤维素分子质量的现象相一致,即越高浓度碱提

表 3 竹青和竹黄半纤维素的分子质量及多分散性

Table 3 Molecular weights and polydispersity of the hemicellulose from bamboo green and bamboo yellow

半纤维素 hemicellulose	$\overline{M}_w/$ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\overline{M}_n/$ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
H1 _{BG}	43970	24430	1.80
H5 _{BG}	44575	33830	1.32
H10 _{BG}	46245	34860	1.33
H1 _{BY}	44870	25240	1.78
H5 _{BY}	48560	37490	1.30
H10 _{BY}	47715	36150	1.32

取的半纤维素分子质量越大。此外,竹黄半纤维素的多分散性(1.30~1.78)略低于竹青半纤维素的多分散性(1.32~1.80),两种半纤维素具有较窄的分布。从表 3 也可看出,竹青、竹黄经过 1% KOH 提取的半纤维素的多分散性为 1.80 和 1.78,10% KOH 提取的半纤维素多分散性降低为 1.33 和 1.32。结合成分分析结果可以得出,随着碱浓度的提高,提取的半纤维素分子质量大致呈上升趋势,而多分散性呈下降趋势,半纤维素的侧链越少、结构越均一。但 Hoffmann 等^[23]认为半纤维素分子侧链越多其分子质量越大,这与本研究结果相反。Izydorczyk 等^[24]也认为半纤维素的分子质量越大与侧链结构数目成反比,把 Hoffmann 不一致的观点归结为分子质量测定的方法和植物细胞形态的不同。

2.2.3 红外光谱分析 红外光谱是研究碳水化合物的物理化学性质以及构象的常用方法^[25],因此本研究采用红外光谱研究竹青和竹黄半纤维素间的结构区别。图 1(a)和图 1(b)分别为竹青和竹黄半纤维素的红外图谱,从图中可以看出竹青、竹黄的 3 种半纤维素在主要的吸收峰位置峰强度和位置都很相似,说明 3 种不同浓度 KOH 提取的半纤维素组分具有相似的化学结构。因此,为了能够清晰地看出竹青和竹黄结构的官能团,选取 H5_{BG}和 H5_{BY}两种半纤维素进行放大分析,如图 1(c)所示。

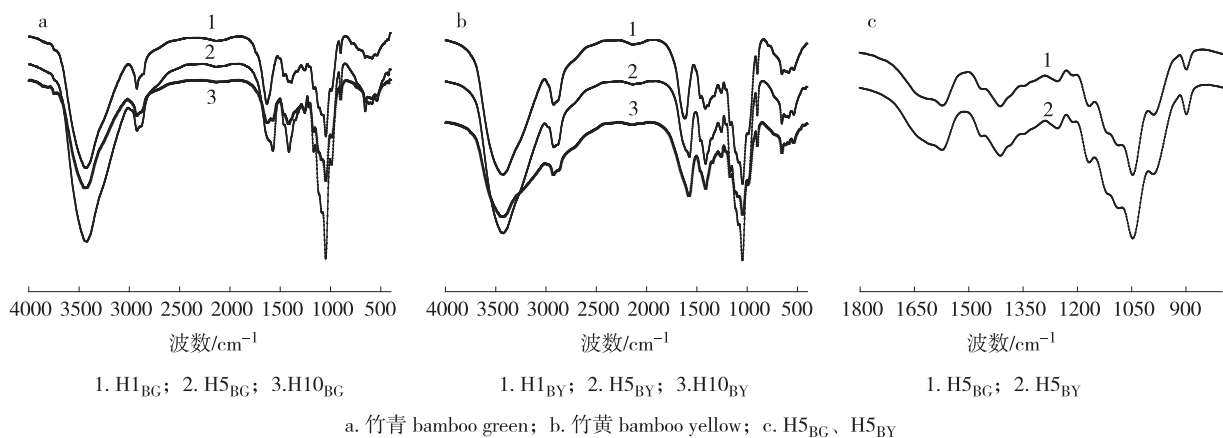


图 1 竹青、竹黄半纤维素的红外光谱图

Fig. 1 FI-IR spectra of hemicellulose from bamboo green and bamboo yellow

图 1(a) 和 (b) 中 3436 和 1043 cm^{-1} 为典型的半纤维素特征吸收,是由糖单元中羟基和醚键 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) 伸缩振动引起的^[17]。 2924 和 2848 cm^{-1} 为甲基和亚甲基的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰。 1628 和 1613 cm^{-1} 是吸收水产生的吸收峰,这是因为半纤维素很容易吸水且会发生水合作用^[26]。在图 1(c) 中, 1560 cm^{-1} 处是木质素的苯环骨架振动所产生^[26],可知半纤维素组分 H5_{BG} 和 H5_{BY} 中含有一定的残余木质素,这与成分分析的结果相一致。 1461 、 1415 、 1252 、 1203 、 1161 、 1083 、 1041 、 987 和 896 cm^{-1} 处的吸收峰主要来自于半纤维素大分子链上的基团,其中 1461 、 1415 、 1252 cm^{-1} 吸收峰主要是由 $\text{C}-\text{H}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 弯曲或者拉伸振动引起的。在 $1170 \sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 之间的谱带是阿拉伯糖基木聚糖的吸收峰, 1161 和 987 cm^{-1} 处的弱吸收峰表明竹青、竹黄半纤维素中均存在阿拉伯糖基侧链^[27]。在 1041 cm^{-1} 处的吸收峰是由 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键上的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动引起的,是典型的木聚糖的吸收峰^[8]。 896 cm^{-1} 处强的吸收峰是 $\text{C1}-\text{H}$ 弯曲振动环频率振动产生的,属于 $\beta\text{-D}$ -木糖的特征结构^[3]。有研究表明^[18,28],竹材半纤维素中应该有乙酰基存在,在红外谱图的 1732 cm^{-1} 处有一个吸收峰。而在本研究中,竹青、竹黄半纤维素红外谱图均没有发现乙酰基吸收峰,这可能与提取的方式有关。 KOH 提取半纤维素时,因为脱乙酰作用使得所提取的半纤维素中不含乙酰基,所以竹青、竹黄半纤维素在 1732 cm^{-1} 处没有吸收峰。红外光谱分析结果表明,竹青、竹黄的半纤维素均属于典型的阿拉伯糖基木聚糖结构。

2.2.4 NMR 分析 为了更深层次地研究竹青、竹黄半纤维结构的键型连接,也选取 H5_{BG} 和 H5_{BY} 两种半纤维素进行 ^1H NMR 和 2D HSQC 分析。 H5_{BG} 、 H5_{BY} 的 ^1H NMR 谱图见图 2(a) 和图 2(b),2D HSQC 谱图见图 3(a) 和图 3(b)。

从图 2 可以看出,竹青半纤维素的化学位移与竹黄几乎一致,说明两种半纤维素的化学结构相类似。对 ^1H NMR 谱图化学位移进行归属可知; $\delta\ 3.06 \sim 5.33$ 区域的信号为 L -呋喃阿拉伯糖、 D -吡喃木糖以及 $4\text{-O-甲基-}\alpha\text{-D-葡萄糖醛酸}$ 的质子吸收峰^[29-30]。 $\delta\ 5.33$ 为连接在木糖 C-3 位上的阿拉伯糖 (H-1) 的吸收峰^[31]。 $\delta\ 4.26$ (H-1)、 3.87 (H-5)、 3.82 (H-4)、 3.41 (H-3) 和 3.16 (H-2) 分别为 D -吡喃木糖的吸收峰。 $\delta\ 3.63$ (H-3)、 3.51 (H-2)、 3.27 ($\text{OCH}_3\text{-4}$) 和 3.06 (H-4) 分别为 $4\text{-O-甲基-}\alpha\text{-D-葡萄糖醛酸}$ 的信号峰,其中 $\delta\ 3.51$ 位移表明 $4\text{-O-甲基-}\alpha\text{-D-葡萄糖醛酸}$ 连接在木糖 C-2 位置^[32]。

从图 3 也可看出竹青、竹黄的 $\text{C}-\text{H}$ 相关信号几乎一致。对二维谱图进行分析可知,化学位移 $\delta\ 102.0/4.26$ (C-1/H-1)、 $72.4/3.07$ (C-2/H-2)、 $73.8/3.26$ (C-3/H-3)、 $75.1/3.50$ (C-4/H-4)、 $63.0/3.15$ (C-5a/H-5a) 和 $63.1/3.87$ (C-5e/H-5e) 为 D -吡喃木糖的 5 个碳的信号峰,其中 $\delta\ 102.0/4.26$ 的信号峰表明 D -吡喃木糖单元以 β -糖苷键相连接组成木聚糖主链^[17]。另外,化学位移 $\delta\ 107.2/5.33$ (C-1/H-1)、 $80.4/3.79$ (C-2/H-2)、 $77.6/3.61$ (C-3/H-3)、 $85.3/3.96$ (C-4/H-4) 和 $61.4/3.39$ (C-5/H-5) 为 L -呋喃阿拉伯糖基的信号峰,化学位移 $\delta\ 107.2/5.33$ 表明阿拉伯糖以 α 糖苷键连接^[33]。在图 3(a) 和

图 3(b) 中,也可以看出较弱的 4-O-甲基- α -D-葡萄糖醛酸信号,其结构 C-1/H-1、C-3/H-3、C-4/H-4、C-5/H-5 和 OCH₃ 交叉信号分别在 δ 97.9/4.94、73.1/3.53、81.5/3.10、74.9/4.25 和 58.9/3.35。同时,图 3(a) 和图 3(b) 中均发现木质素-碳水化合物(LCC)中苯苷键的信号(99.8/5.09)^[5],表明提取的竹青、竹黄半纤维素中残留木质素主要通过苯苷键与之稳定相连。

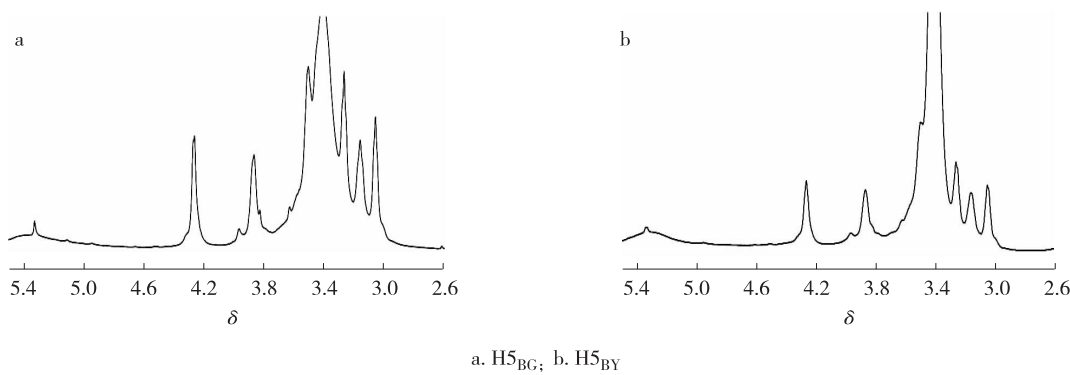
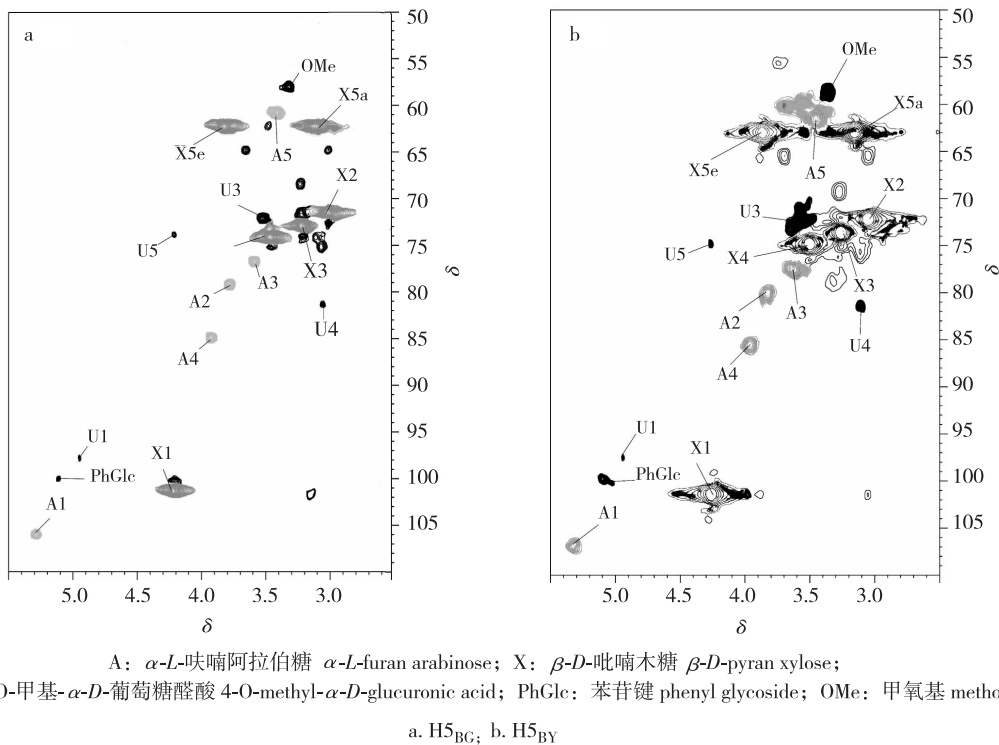


图 2 半纤维素的 ¹H NMR 谱图
Fig.2 ¹H NMR spectra of hemicellulose



A: α -L-呋喃阿拉伯糖 α -L-furan arabinose; X: β -D-吡喃木糖 β -D-pyran xylose;
U: 4-O-甲基- α -D-葡萄糖醛酸 4-O-methyl- α -D-glucuronic acid; PhGlc: 苯苷键 phenyl glycoside; OMe: 甲氧基 methoxy
a. H5BG; b. H5BY

图 3 半纤维素的 2D HSQC 谱图
Fig.3 2D HSQC spectra of hemicellulose

结合 ¹H NMR 和 2D HSQC 谱图可鉴定出竹青、竹黄碱溶半纤维素的结构相似,都是以 β -D-吡喃木糖形成的木聚糖为主链,在木糖基的 C-2 位连接着 4-O-甲基- α -D-葡萄糖醛酸,C-3 位连有 α -L-呋喃阿拉伯糖,同时通过苯苷键与部分木质素相连。

3 结 论

3.1 竹青、竹黄经过粉碎过筛、苯/乙醇脱蜡、次氯酸钠脱木质素后,所制备的综纤维素经过 1%、5% 和 10% 分级提取得到半纤维素,竹青、竹黄半纤维素总提取率分别为 81.74% 和 85.36%。

3.2 竹青、竹黄碱溶半纤维素成分中主要为木糖和阿拉伯糖,半乳糖和葡萄糖含量次之,并且残留一定量的木质素。竹黄半纤维素的分子质量高于竹青半纤维素的分子质量,但竹黄半纤维素的多分散性略低于竹青半纤维素的多分散性。

3.3 竹青、竹黄碱溶半纤维素均是典型的阿拉伯糖基木聚糖结构。结构为以 β -D-吡喃木糖形成的木聚糖为主链,在主链的木糖基 C-2 位连接 4-O-甲基- α -D-葡萄糖醛酸, C-3 位连有 α -L-呋喃阿拉伯糖,半纤维素中的糖基通过苯苷键与部分木质素相连。

参考文献:

- [1] HUANG Cao-xing, CHU Qiu-lu, XIE Yi-hui, et al. Effect of kraft pulping pretreatment on the chemical composition, enzymatic digestibility, and sugar release of *Moso* bamboo residues[J]. *BioResources*, 2014, 10(1): 240–255.
- [2] 周建钟, 冯炎龙, 刘力. 竹青竹黄的化学成分及综合利用[J]. 林产化工通讯, 2003, 37(2): 8–10.
ZHOU Jian-zhou, FENG Yan-long, LIU Li. Chemical constituents of the outer and the inner of bamboo, and its comprehensive utilization[J]. *Journal of Chemical Industry of Forest Products*, 2003, 37(2): 8–10.
- [3] SUN Run-cang, LAWTHER J M, BANKS W B. Fractional and structural characterization of wheat straw hemicelluloses[J]. *Carbohydrate Polymers*, 1996, 29(4): 325–331.
- [4] 刘力, 俞友明, 郭建忠. 竹材化学与利用[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2006.
LIU Li, YU You-ming, GUO Jian-zhong. *Bamboo Chemical and Utilization*[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2006.
- [5] BALAKSHIN B, CAPANEMA E, GRACZ H, et al. Quantification of lignin-carbohydrate linkages with high-resolution NMR spectroscopy[J]. *Planta*, 2011, 233(6): 1097–1110.
- [6] HUANG Cao-xing, HE Juan, LI Xin, et al. Facilitating the enzymatic saccharification of pulped bamboo residues by degrading the remained xylan and lignin-carbohydrates complexes[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 192: 471–477.
- [7] TIMELL T E. Isolation of galactoglucomannans from wood of gymnosperms[J]. *Tappi Journal*, 1961, 44(2): 88–96.
- [8] SUN Run-cang, SUN Xiao-feng. Fractional and structure characterization of hemicelluloses isolated by alkali and alkaline peroxide from barley straw[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2002, 49(4): 415–423.
- [9] VILA C, SANTOS V, PARAJO J C. Simulation of an organosolv pulping process: Generalized material balances and design calculations[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2003, 42(2): 349–359.
- [10] IBRAHIM M, GLASSER W G. Steam-assisted biomass fractionation III. A quantitative evaluation of the “clean fractionation” concept[J]. *Bioresource Technology*, 1999, 70(2): 181–192.
- [11] WEN Jia-long, YUAN Tong-qi, XU Feng, et al. Fractionation of bamboo culms by autohydrolysis, organosolv delignification and extended delignification: Understanding the fundamental chemistry of the lignin during the integrated process[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 150: 278–286.
- [12] SLUITER A, RUIZ R, SCARLATA C, et al. Determination of extractives in biomass[R]. *Laboratory Analytical Procedure (LAP)*, 2005–07–17.
- [13] WEN Jia-long, SUN Shao-long, XUE Bai-liang, et al. Recent advances in characterization of lignin polymer by solution-State Nuclear Magnetic Resonance (NMR) methodology[J]. *Materials*, 2013, 6(1): 359–391.
- [14] 任俊莉, 彭锋, 彭新文, 等. 农业秸秆半纤维素分离及纯化技术研究进展[J]. 纤维素科学与技术 2010, 18(3): 56–67.
REN Jun-li, PENG Feng, PENG Xin-wen, et al. Progress in isolation and purification of hemicellulose from agriculture straw[J]. *Journal of Cellulose Science and Technology*, 2010, 18(3): 56–67.
- [15] SUN Jing-xia, SUN Xiao-feng, SUN Run-cang, et al. Inhomogeneities in the chemical structure of sugarcane bagasse lignin[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(23): 6719–6725.
- [16] LAWTHER J M, SUN Run-cang, BANKS W B. Effects of extraction conditions and alkali type on yield and composition of wheat straw hemicellulose[J]. *Journal of Applied Polymers Science*, 1996, 60(11): 1827–1837.
- [17] CHAIKUMPOLLERT O, METHACANON P, SUCHIVA K. Structural elucidation of hemicelluloses from Vetiver grass[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2004, 57(2): 191–196.
- [18] PENG Pai, PENG Feng, BIAN Jing, et al. Isolation and structural characterization of hemicelluloses from the bamboo species *Phyllostachys incarnata* Wen[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 86(2): 883–890.
- [19] YUAN Tong-qi, XU Feng, SUN Run-cang, et al. Structural and physico-chemical characterization of hemicelluloses from ultrasound-assisted extractions of partially delignified fast-growing poplar wood through organic solvent and alkaline solutions[J]. *Biotechnology Advances*, 2010, 28(5): 583–593.

[20] WEDIG C L, JASTCR E H, MOORE K J. Hemicellulose monosaccharide composition and *in vitro* disappearance of orchard grass and alfalfa hay[J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 1987, 35(2): 214-218.

[21] 周燕, 谢益民, 甘定能, 等. 蓝花楹木质素-碳水化合物复合体在硫酸盐法蒸煮过程中的变化[J]. 林产化学与工业, 2007, 27(2): 49-52.

ZHOU Yan, XIE Yi-min, GAN Ding-neng, et al. Change of lignin-carbohydrate complexes in *Jacaranda copaia* Aub. l D. Don. during Kraft cooking[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2007, 27(2): 49-52.

[22] SUN Run-cang, GOODWIN A, LAWTHORP J M, et al. Fractionation and characterization of polysaccharides from abaca fibre[J]. Carbohydrate Polymers, 1998, 37(4): 351-359.

[23] HOFFMANN R A, ROZA M, MAAT J, et al. Structural characteristics of the cold-water-soluble arabinoxylans from the white flour of the soft wheat variety Kadet[J]. Carbohydrate Polymers, 1991, 15(4): 415-430.

[24] IZYDORCZYK M S, BILLADERIS C G. Cereal arabinoxylans: Advances in structure and physicochemical properties[J]. Carbohydrate Polymers, 1995, 28(1): 33-48.

[25] KACURAKOVA M, MATHLOUTHI M. FT-IR and laser-Raman spectra of oligosaccharides in water: Characterisation of the glycosidic bond[J]. Carbohydrate Research, 1996, 284(2): 145-157.

[26] ROY A K, SEN S K, BAG S C, et al. Infrared spectra of jute stick and alkali-treated jute stick[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1991, 42(11): 2943-2950.

[27] SUN Run-cang, LAWTHORP J M, BANKS W B. Isolation and physicochemical characterization of xylose-rich pectic polysaccharides from wheat straw[J]. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 1998, 4(4): 345-356.

[28] WEN Jia-long, SUN Yong-chang, XU Feng, et al. Fractional isolation and chemical structure of hemicellulosic polymers obtained from *Bambusa rigida* species[J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2010, 58(21): 11372-11383.

[29] BENDAHOU A, DURFRESNE A, KADDAMI H, et al. Isolation and structural characterization of hemicelluloses from palm of *Phoenix dactylifera*[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 68(3): 601-608.

[30] HABIBI Y, MAHROUZ M, VIGNON M R. Isolation and structure of D-xylans from pericarp seeds of *Opuntia ficus-indica* prickly pear fruits[J]. Carbohydrate Research, 2002, 337(17): 1593-1598.

[31] HOFFMANN R A, GEIJTENBEEK T, KAMERLINT J P, et al. ¹H NMR study of enzymically generated wheat-endosperm arabinoxylan oligosaccharides: Structures of hepta to tetradeca-saccharides containing two or three branched xylose residues[J]. Carbohydrate Research, 1992, 223: 19-44.

[32] EBRINGEROVA A, ALFOLDI J, HROMADKOVA Z, et al. Water-soluble p-carboxybenzylated beechwood 4-O-methylglucuronoxylan: Structural features and properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2000, 42(2): 123-131.

[33] HABIBI Y, MAHROUZ M, VIGNON M R. Arabinan-rich polysaccharides isolated and characterized from the endosperm of the seed of *Opuntia ficusindica* prickly pear fruits[J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 60(3): 319-329.

本刊信息

《林产化学与工业》被 EI 收录情况跟踪报道

《林产化学与工业》2015 年 3~4 期发表的论文全部被美国《工程索引 (Engineering Index, EI)》数据库收录, 其中, 第 3 期 24 篇学术论文收录号段为: 20153001069121~20153001069144。第 4 期 24 篇学术论文收录号段为: 20153901314612~20153901314635。编辑部已于第一时间及时地将 EI 收录号刊登在了本刊网页上。单篇文章的收录情况作者可以登录本刊网站 (www. cifp. ac. cn) 查询, 也可以直接登录 EI 数据库查询。后续文章收录情况本刊将及时跟踪报道。