

doi:10.3969/j.issn.1673-5854.2016.03.001

· 研究报告——生物质化学品 ·

有机-无机溶剂连续抽提巨龙竹木质素及其结构表征

邓嘉雯¹, 杨海艳¹, 史正军^{1*}, 邓佳², 郑志锋¹, 辉朝茂², 成聃睿¹, 缪正调¹

(1. 西南林业大学 云南省高校生物质化学炼制与合成重点实验室, 云南 昆明 650224; 2. 西南林业大学 教育部省部共建西南山地森林资源保育与利用重点实验室, 云南 昆明 650224)

摘要:为了分析巨龙竹木质素的结构特征,采用有机-无机溶剂连续抽提的方式将木质素和半纤维素进行分离,脱蜡竹粉依次用 80% 二氧六环、80% 二氧六环-0.5% NaOH、2% NaOH、5% NaOH 和 8% NaOH 连续抽提后,得 5 个木质素样品 L₁~L₅,计算了木质素得率,并对抽提所得的木质素样品进行了红外光谱(FT-IR)、紫外光谱(UV)、核磁共振碳谱(¹³C NMR)和二维核磁共振(2D HSQC)分析。结果表明:在二氧六环和不同浓度碱性水溶液的连续抽提下,最终从巨龙竹原料中分离得到 70.6% 的原木质素,其中木质素样品 L₂ 的纯度最高,表明该方法是一种较为有效的竹材木质素组分离方法。木质素的苯环骨架结构在分离过程中没有被破坏,但碱浓度的增加导致木质素中部分酯键发生断裂。巨龙竹木质素大分子主要由愈创木基单元(G)、紫丁香基单元(S)、对羟基苯基单元(H)组成,木质素大分子基本单元之间的联接键主要是 β-O-4' 醚键,除此之外还有 β-β'、β-5' 和 β-1' 联接。

关键词:巨龙竹;木质素;有机-无机连续抽提;结构表征

中图分类号:TQ35

文献标识码:A

文章编号:1673-5854(2016)03-0001-07

Characterization of Lignin Fractions Isolated from *Dendrocalamus sinicus* with Organic-inorganic Sequential Extraction

DENG Jia-wen¹, YANG Hai-yan¹, SHI Zheng-jun¹, DENG Jia², ZHENG Zhi-feng¹,
HUI Chao-mao², CHENG Dan-rui¹, MIAO Zheng-diao¹

(1. University Key Laboratory of Biomass Chemical Refinery & Synthesis, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China; 2. Key Laboratory for Forest Resources Conservation and Use in the Southwest Mountains of China, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

Abstract: In order to analyze the structural characteristics of lignin of *Dendrocalamus sinicus* Chia et J. L. Sun, the lignin and hemicelluloses were isolated by organic-inorganic sequential extraction. Dewaxing bamboo powder was sequentially extracted with 80% dioxane, 80% dioxane-0.5% NaOH, 2% NaOH aqueous, 5% NaOH and 8% NaOH, respectively. Five lignin samples (L₁–L₅) were obtained, and the yields of lignin were calculated. The structural features of the isolated bamboo lignin fractions were characterized by FT-IR, UV, ¹³C NMR and 2D HSQC. The analysis results indicated that 70.6% original lignin was fractionated from *D. sinicus* after five-step treatments, and the highest purity lignin sample was L₂. This indicated this method was an effective method to isolate lignin. The structure of lignin was saved during the separation process, but a part of ester linkages were broken due to the alkaline surroundings. In addition, the lignin polymer isolated from *D. sinicus* consisted of guaiacyl, syringyl and *p*-hydroxyphenyl units. The inter-units linkages presented in the bamboo lignin including β-O-4' linkages, β-β' linkages, β-5' and β-1' linkages.

Key words: *Dendrocalamus sinicus* Chia et J. L. Sun; lignin; organic-inorganic sequential extraction; structural characterization

收稿日期:2015-11-19

基金项目:国家自然科学基金资助项目(31260165, 31560195);云南省科技计划项目(2015FD023)

作者简介:邓嘉雯(1993—),女,江西抚州人,硕士生,主要从事竹类研究工作

* 通讯作者:史正军(1979—),男,副教授,硕士生导师,主要从事生物质化学与材料研究;E-mail:shizhengjun1979@163.com。

随着石油、煤炭等不可再生资源的减少,能源匮乏、材料短缺的问题日益严重,生物质作为唯一可以转化为气、液、固3种能源形态的可再生能源,以其产量巨大、可储存、碳循环等优点引起了全球的广泛关注^[1]。作为生物质资源的一个重要分支,林木生物质资源随着森林覆盖率的提高也将会成为潜力巨大的生物质资源^[2]。纤维素、半纤维素和木质素是生物质的的重要组成部分,其中纤维素和半纤维素已经广泛用于造纸、制糖和生产生物燃料等。然而,储量仅次于纤维素的天然可再生资源木质素却未得到合理有效的利用。因此,深入分析木质纤维原料中木质素的原本结构将有利于了解原料特性,为制浆和生物质精炼提供理论指导。目前,国内外学者对木质纤维素的转化利用方法可归结为生物法(微生物法)、化学处理法、热化学转化法等^[3]。采用中性有机溶剂对球磨后的原料进行抽提得到的木质素,如磨木木质素、纤维素酶解木质素被认为是与原本木质素最为接近的木质素,常用来分析木质素的原本结构^[4]。碱处理分离木质素时,碱溶液中的氢氧根离子可以皂化纤维素类生物质原料中木质素和半纤维素之间的酯键,打开木质素和半纤维素之间的醚键并削弱二者之间的氢键,使木质素充分润胀,内部结构变得疏松,比表面积增大,碱木质素得率提高^[5]。本研究以秆型大、产量高且极具开发价值的大型优良经济竹种巨龙竹(*Dendrocalamus sinicus*)为研究对象,采用中性有机溶剂二氧六环以及NaOH水溶液连续抽提木质素,在尽可能保持木质素原本化学结构的前提下从巨龙竹秆材中分离出更多的木质素。

1 实验

1.1 材料与仪器

巨龙竹(*Dendrocalamus sinicus* Chia et J.L.Sun),取自云南省普洱市孟连县景信乡,选取3年生的巨龙竹为原料,将其采回后根据习惯去除梢和侧枝,并将竹秆按基部、中部、梢部进行3等分,每段从中间截取两节间的竹材作为实验原料并进行标记,选用竹材基部进行实验。风干后,粉碎并筛选出0.25~0.38 mm的竹粉,先以体积比2:1的甲苯-乙醇溶液在索氏抽提器中抽提竹粉10 h进行脱蜡处理,再将脱蜡竹粉在60℃下烘24 h,备用。

FD-1D-50台式真空冷冻干燥机,北京博医康实验仪器; Nicolet 6700傅里叶红外光谱仪; Bruker 400M超导核磁共振仪; UV2300光谱仪,福州迈博仪器有限公司; MR Hei-End磁力搅拌器,德国Heidolph;离心机,上海安亭科学仪器厂。

1.2 实验方法

将脱蜡竹粉在85℃、固液比1:25(g:mL)的条件下,依次用80%二氧六环、80%二氧六环溶液(含0.5%的NaOH)、碱性水溶液(含2.0%、5.0%、8.0%NaOH)连续抽提,每个阶段抽提5 h。将每一步抽提出来的样品进行残渣和滤液的分离,并将滤液用6 mol/L HCl调至pH值为5.5,中和后的液体减压蒸馏到约30 mL,后缓慢倒入3倍体积95%乙醇进行沉淀,并用磁力搅拌器搅拌,静置0.5 h后半纤维素沉淀析出。通过离心机将固液分离,去掉半纤维素组分,将滤液继续减压浓缩到15 mL并用6 mol/L HCl调pH值至2.0,析出木质素后离心,冷冻干燥得到样品(L₁、L₂、L₃、L₄、L₅)各分析测试用。

1.3 分析与表征

1.3.1 红外光谱分析 木质素样品的红外光谱分析在Nicolet 6700傅里叶红外光谱仪上进行。采用KBr压片法,将样品均匀分散于KBr中,质量分数为1%。扫描范围4000~400 cm⁻¹,扫描次数设为32次,分辨率1.928 cm⁻¹,在透射模式下获得红外光谱数据。

1.3.2 紫外光谱分析 紫外可见光谱采用UV2300光谱仪进行测定。首先称取木质素样品L₁~L₅各5 mg分别溶于10 mL 95%的二氧六环溶液中,再各取木质素溶液1 mL用50%的二氧六环稀释到10 mL,在光谱仪上扫描该稀释溶液,以50%二氧六环作为参比液。

1.3.3 核磁共振分析 核磁共振碳谱(¹³C NMR)和二维核磁共振(2D HSQC)均采用布鲁克400 M超导

核磁共振仪进行测定。 ^{13}C NMR 以氘代 DMSO 为溶剂,将 80 mg 木质素溶于 0.5 mL DMSO- d_6 中,采用 30 度脉冲序列,采样时间 1.36 s,弛豫时间 1.89 s,累计扫描 30 000 次。2D HSQC 分析时,把 60 mg 样品溶于 1 mL 的 DMSO- d_6 中,采样时间 0.17 s,弛豫时间 1.5 s,采样 128 次,256 增加量。

2 结果与讨论

2.1 木质素得率分析

在相同温度和时间条件下,通过改变二氧六环和碱性水溶液的浓度对巨龙竹原料进行抽提,并得到 5 个木质素样品。木质素得率按照产物占总木质素(酸溶木质素和酸不溶木质素)的百分比进行计算。造纸原料和纸浆的酸溶木质素、酸不溶木质素的含量测定分别参照国标 GB/T 10337—2008^[6]、GB/T 2677.8—1994^[7] 执行,原竹粉的总木质素为 26.12%。巨龙竹有机-无机连续抽提木质素样品的得率如表 1 所示。由表 1 可知:单纯用二氧六环抽提可以得到原料样品中 2.4% 的原本木质素,接着用含 0.5% NaOH 的二氧六环抽提时,得率提高到 5.5%,再用 2%、5%、8% 的 NaOH 抽提,又得到 3 个木质素样品,得率分别为 16.6%、39.0% 和 7.1%。在多步连续抽提后总得率占巨龙竹原本木质素的 70.6%。

2.2 红外光谱分析

为了解析巨龙竹木质素样品的结构,对所有的木质素样品进行了红外光谱分析,结果见图 1。红外光谱中各个吸收峰参照相关文献进行归属^[8-10]。从图 1 可以看出,5 个巨龙竹木质素的红外光谱特征十分相似,只是在吸收强度上略有不同,也能间接表明采用有机-无机连续抽提木质素的方法并没有明显改变木质素的化学结构,且 5 个样品都呈现出典型的木质素红外光谱吸收峰。其中 3415 cm^{-1} 处的强吸收峰为 O—H 的伸缩振动峰, 2934 和 2850 cm^{-1} 处的吸收峰分别来自于 CH_3 和 CH_2 的 C—H 伸缩振动峰,说明了木质素侧链结构单元的存在。 1656 cm^{-1} 处的吸收峰来自木质素分子中对位取代芳香酮的共轭羰基,此峰在 L_3 的图谱中强度最大,说明 L_3 含有更多的共轭羰基。 1597 、 1508 、 1423 cm^{-1} 处说明木质素特有的苯环结构的存在。 1459 cm^{-1} 处的吸收峰为苯环 C—H 及甲氧基 C—H 的变形振动。木质素中还出现了 1360 cm^{-1} 乙酰基的峰。 1330 cm^{-1} 处有一吸收峰来自紫丁香基和缩合愈创木基。 1265 cm^{-1} 处为愈创木基中 C=O 伸缩振动特征峰, 1231 cm^{-1} 处的吸收峰为 C—C、C—O 和 C=O 结构。 1164 cm^{-1} 的峰对应竹材中对香豆酸酯中的一 O—C=O 基团,但在 L_2 、 L_3 、 L_4 、 L_5 的图谱中该峰的强度已显著降低,说明大部分的酯键在碱抽提的过程中断裂。 1124 cm^{-1} 的峰来自紫丁香基和愈创木基, 1030 cm^{-1} 处的吸收峰为芳香环 C—H 平面内的变形振动。位于 834 cm^{-1} 处的吸收峰随着抽提过程的进行强度减弱,说明紫丁香基(S 型)单元也开始降解。综上所述,红外光谱初步说明了巨龙竹木质素属于 GSH 型木质素。

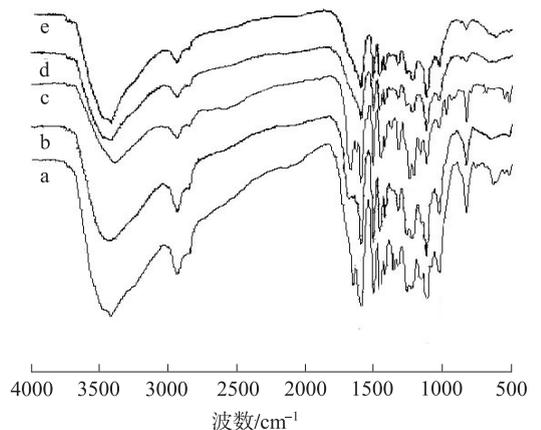
2.3 紫外光谱分析

为了检测木质素的纯度,对木质素样品 $L_1 \sim L_5$ 进行了紫外光谱分析。其中波长 280 nm 处的吸收峰

表 1 巨龙竹木质素样品的得率

Table 1 Yield of lignin fractions isolated from

<i>D. sinicus</i>		%
木质素样品 lignin samples	得率 yield	
L_1	2.4	
L_2	5.5	
L_3	16.6	
L_4	39.0	
L_5	7.1	
总计 total	70.6	



a. L_1 ; b. L_2 ; c. L_3 ; d. L_4 ; e. L_5

图 1 巨龙竹木质素组分的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of lignin fractions isolated from *D. sinicus*

是非共轭酚羟基或醚的吸收峰,波长 310 nm 处的吸收峰为 α 或 α - β 不饱和官能团及共轭酯键的吸收峰^[11]。通过测定这两处特征吸收峰强度得出, L_2 的吸光强度最强,说明样品 L_2 的纯度最高;木质素样品 L_4 和 L_5 的吸光强度最弱,表明这 2 个样品中含有的半纤维素和无机盐含量较高。

2.4 核磁共振碳谱分析

由红外光谱分析可知,有机-无机连续抽提木质素的方法并没有明显改变木质素的化学结构。因此,核磁检测中仅对 L_2 和 L_4 进行了 ^{13}C NMR 检测,如图 2 所示。在木质素 L_2 和 L_4 的核磁共振碳谱图中, δ 90~102 处几乎没有任何信号峰,表明该木质素的含糖量极少。 L_2 和 L_4 的图谱相似,所以仅将 L_2 的 ^{13}C NMR 图中相关信号峰对照文献进行了相关归属^[12-15]。

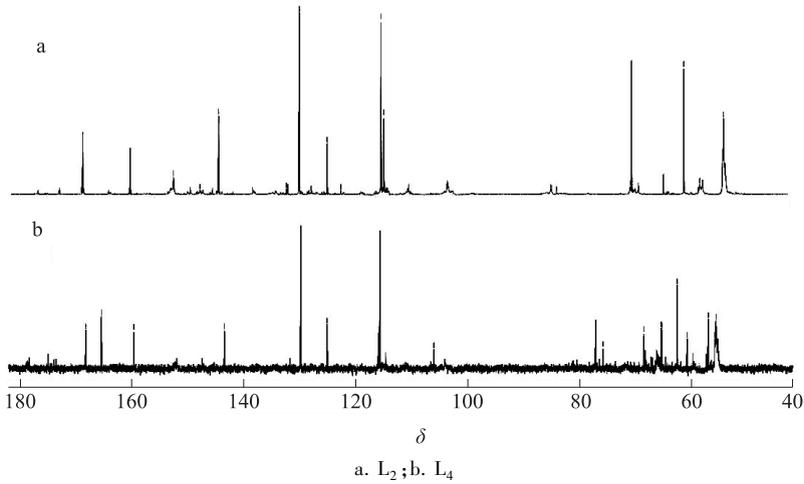


图 2 ^{13}C NMR 谱

Fig. 2 ^{13}C NMR spectra

δ 104~168 为木质素特征峰区,香豆酸信号明显,表明有机-无机的连续抽提没有完全打断木质素中的对香豆酸酯键。 δ 168.3、159.8、130.1、125.2、115.8 分别代表对香豆酸酯($p\text{CA}$)中的 C- γ 、C-4、C-2/C-6、C-1 和 C- β 。此外,由图 1 可以看出其信号特别强,表明巨龙竹木质素中对香豆酸酯的含量较高。在 L_2 样品中,S 型结构单元对应的信号峰有: δ 152.2 (C-3/C-5)、138.3 (C-4, 醚化的)、132.4 (C-1, 非醚化的)、104.4 (C-2/C-6)。G 型结构单元对应的信号峰有: δ 149.3 (C-3, 醚化和非醚化的)、147.5 (C-4, 醚化的)、145.3 (C-4, 非醚化的)、132.4 (C-1, 非醚化的)、111.0 (C-2)。较弱的信号峰 δ 128.1 来源于 H 型结构单元 C-2/C-6。 δ 122.9 出现的信号来自于阿魏酸 C-6,表明巨龙竹木质素中存在一定量连接木质素与阿魏酸的醚键结构。

在侧链信号区, β -O-4' 结构信号出现在 δ 86.2/86.0 (C- β)、72.2 (C- α) 和 59.6 (C- γ); β - β' 联接结构的信号出现在 δ 85.2 (C- α)、70.7 (C- γ); β -5' 联接的信号出现在 δ 62.9 (C- γ)。而愈创木基(G)或紫丁香基(S)的甲氧基出现在 δ 56.0 的强信号处。

2.5 二维核磁共振(2D HSQC)谱图分析

木质素样品 L_2 、 L_4 的二维核磁共振(2D HSQC)图谱如图 3 所示,图中信号峰的归属参照文献进行^[15-18],归属结果见表 2。

对比 L_2 、 L_4 的 2D HSQC 图谱可以看出,两者十分相似。由侧链区信号($\delta_{\text{C}}/\delta_{\text{H}}$ 40~100/2.5~6.0)可以看出,主要为甲氧基($\delta_{\text{C}}/\delta_{\text{H}}$ 55.5/3.71)和 β -O-4' 芳基醚键结构, β -O-4' 结构(A、A' 和 A'') 其 α 、 γ 位相关信号出现在 $\delta_{\text{C}}/\delta_{\text{H}}$ 59.4/3.69、71.7/4.85, S 型 β -O-4' 结构 β 位相关信号出现在 $\delta_{\text{C}}/\delta_{\text{H}}$ 86.0/4.09, G/H 型 β 位的相关信号出现在 $\delta_{\text{C}}/\delta_{\text{H}}$ 83.7/4.34。 β - β' 结构(树脂醇 B)的 α 位信号出现在 $\delta_{\text{C}}/\delta_{\text{H}}$ 84.9/4.65, β 位信号出现在 $\delta_{\text{C}}/\delta_{\text{H}}$ 53.6/3.05, γ 信号出现在 $\delta_{\text{C}}/\delta_{\text{H}}$ 71.8/3.61。 β -5' 结构(C, 苯基香豆满) α 、 γ 位的相关信号在 $\delta_{\text{C}}/\delta_{\text{H}}$ 87.0/5.47 和 62.7/3.38。在 2D HSQC 中也能看到微弱的螺旋二烯酮结构(D, β -1' 及 α -O- α')

信号,其 α 位的信号位于 δ_C/δ_H 78.9/5.54,由此也能说明该结构在巨龙竹木质素中的含量相对较低。

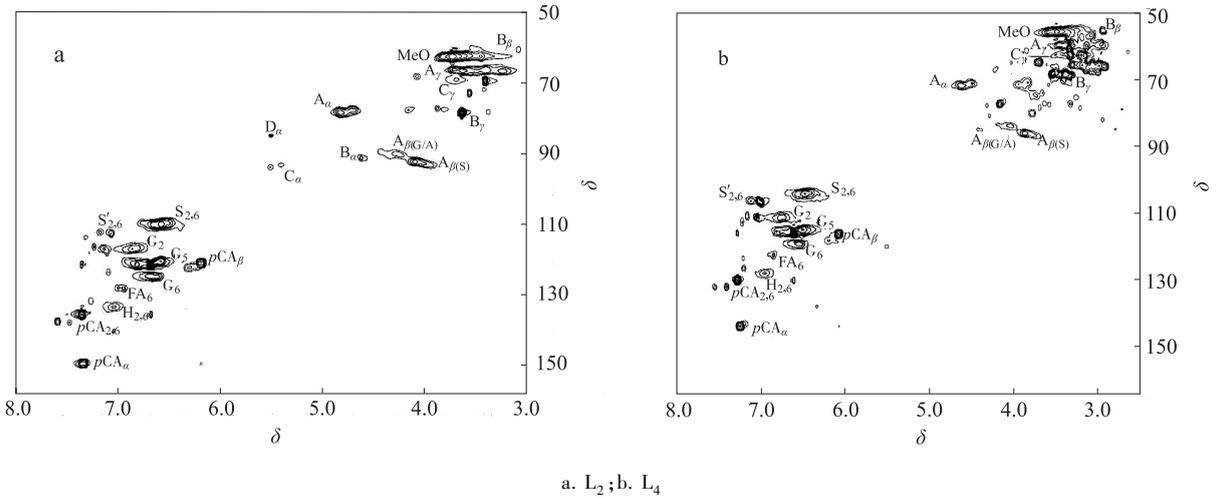


图 3 木质素样品的 2D HSQC 谱图

Fig. 3 2D HSQC spectra of lignin sample

表 2 木质素 2D HSQC 谱图信号归属

Table 2 Assignments of ^{13}C - ^1H correlation signals in the 2D HSQC spectra of lignin fraction

信号 labels	δ_C/δ_H	归属 assignments
B_β	53.6/3.05	树脂醇结构 C_β - H_β in β - β' (resinol) substructures (B)
MeO	55.5/3.71	甲氧基 C-H in methoxyls
A_γ	59.4/3.69	β -O-4' 醚键结构, γ 位为羟基 C_γ - H_γ in β -O-4' substructures (A)
C_γ	62.7/3.38	苯基香豆满结构 C_γ - H_γ in phenylcoumaran substructures (C)
B_γ	71.8/3.61	树脂醇结构 C_γ - H_γ in β - β' resinol substructures (B)
A_α	71.7/4.85	β -O-4' 醚键结构, γ 位为羟基 C_α - H_α in β -O-4' substructures linked to a S unit (A)
D_α	78.9/5.54	螺旋二烯酮结构 C_α - H_α in spirodienone substructures (D)
$A_{\beta(G/A)}$	83.7/4.34	β -O-4' 醚键结构, γ 位为羟基 C_β - H_β in β -O-4' substructures linked to a G unit and H unit (A)
B_α	84.9/4.65	树脂醇结构 C_α - H_α in β - β' (resinol) substructures (B)
$A_{\beta(S)}$	86.0/4.09	β -O-4' 醚键结构, γ 位为羟基 C_β - H_β in β -O-4' substructures linked to a S unit (A)
C_α	87.0/5.47	苯基香豆满结构 C_α - H_α in phenylcoumaran substructures (C)
$S_{2,6}$	103.9/6.69	紫丁香基结构 $C_{2,6}$ - $H_{2,6}$ in etherified syringyl units (S)
$S'_{2,6}$	106.5/7.19	氧化紫丁香基结构, α 位为酮基 $C_{2,6}$ - $H_{2,6}$ in oxidized ($C_\alpha=O$) phenolic syringyl units (S')
G_2	110.9/6.93	愈创木基结构 C_2 - H_2 in guaiacyl units (G)
G_5	115.7/6.79	愈创木基结构 C_5 - H_5 in guaiacyl units (G)
pCA_β	115.3/6.26	酯化的对香豆酸单元 C_β - H_β , p -coumaroylated substructures (pCA)
G_6	119.0/6.79	愈创木基结构 C_6 - H_6 , G units (G)
FA_6	122.9/7.10	阿魏酸酯结构 C_6 - H_6 in FA
$H_{2,6}$	127.9/7.17	对羟基苯基结构 $C_{2,6}$ - $H_{2,6}$ in H units (H)
$pCA_{2,6}$	130.0/7.49	酯化的对香豆酸单元 $C_{2,6}$ - $H_{2,6}$, p -coumaroylated substructures (pCA)
pCA_α	144.2/7.46	酯化的对香豆酸单元 C_α - H_α , p -coumaroylated substructures (pCA)

在芳环区中可以很清晰的看到紫丁香基结构(S)、愈创木基结构(G)、对羟基苯基结构(H)的相关信号。S型结构单元 $C_{2,6}$ - $H_{2,6}$ 信号位于 δ_C/δ_H 103.9/6.69; α 位氧化的紫丁香基结构(S') $C_{2,6}$ - $H_{2,6}$ 信号位于 δ_C/δ_H 106.5/7.19。G型结构单元的 C_2 - H_2 、 C_5 - H_5 、 C_6 - H_6 信号分别位于 δ_C/δ_H 110.9/6.93、115.7/6.79、119.0/6.79; H型结构单元的 $C_{2,6}$ - $H_{2,6}$ 信号位于 δ_C/δ_H 127.9/7.17,由此也证明了巨龙竹木质素属于GSH型木质素。此外,酯化的对香豆酸酯信号(pCA)在2D HSQC图谱中也十分明显,分别出现在

115.3/6.26 (C_{β} - H_{β})、130.0/7.49 ($C_{2,6}$ - $H_{2,6}$) 和 144.2/7.46 (C_{α} - H_{α})。巨龙竹木质素 L_2 结构单元及主要联接结构见图 4。

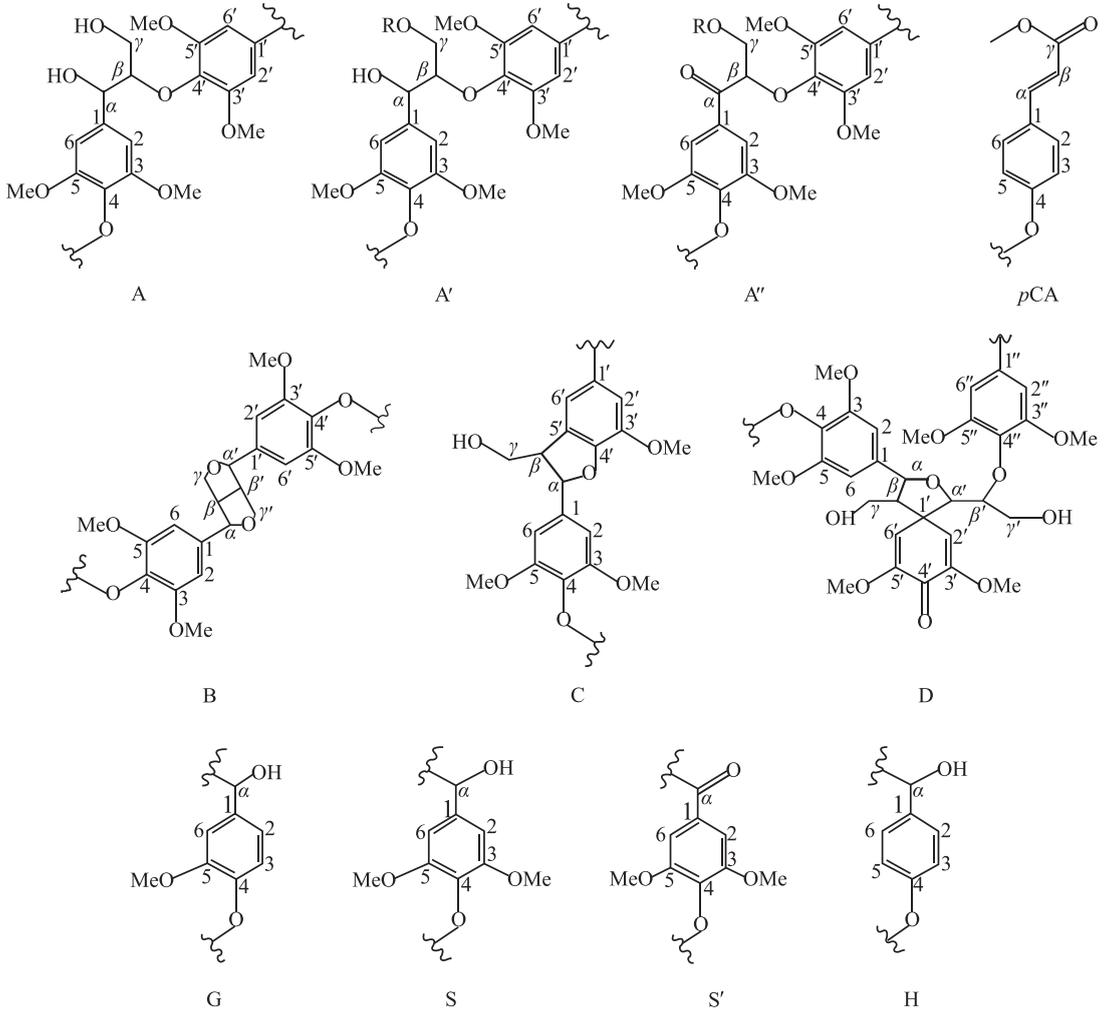


图 4 巨龙竹木质素结构单元及主要联接结构

Fig. 4 Main substructures presented in the lignin fractions isolated from *D. sinicus*

3 结论

3.1 采用有机-无机连续抽提的方法对巨龙竹木质素组分进行分离,脱蜡竹粉依次用 80% 二氧六环、80% 二氧六环-0.5% NaOH、2% NaOH、5% NaOH 和 8% NaOH 连续抽提后,得到木质素样品 $L_1 \sim L_5$,经计算木质素总得率为 70.6%。

3.2 FT-IR、UV、 ^{13}C NMR 和 2D HSQC 分析表明:抽提过程对木质素的结构破坏较小,所得的木质素较完整地保存了原本木质素的结构特征,其中木质素样品 L_2 的纯度最高,表明该方法是一种较为有效的竹材木质素组分分离方法。巨龙竹木质素大分子主要由愈创木基(G)、紫丁香基(S)和对羟基苯基(H)结构单元构成,属于禾草类木质素(GSH 型)。木质素的苯环骨架结构在分离过程中没有被破坏,但碱浓度的增加导致木质素中的部分酯键发生断裂。巨龙竹竹材木质素大分子的主要联接键为 β -O-4' 醚键,其次是 β - β' 、 β -5' 和 β -1' 结构。在巨龙竹木质素大分子中,苯丙烷结构单元侧链 γ 位碳与对香豆酸存在化学键联接,形成对香豆酸酯。

参考文献:

- [2]陈强,黄萍,罗彦卿,等. 林木生物质化学品的开发利用研究进展[J]. 生物质化学工程,2012,46(6):40-41.
- [3]王金表,蒋剑春,徐俊明,等. 生物质液化及提质改性研究进展[J]. 生物质化学工程,2013,47(6):16-17.
- [4]BJÖRKMAN A. Studies on finely divided wood.Part 1:Extraction of lignin with neutral solvents[J]. Svensk Papperstidning,1956,59(13):477-485.
- [5]岳建芝,李刚,张全国. 促进木质纤维素类生物质酶解的预处理技术综述[J]. 江苏农业科学,2011,39(3):340-343.
- [6]中国标准出版社第一编辑室编. 木材工业标准汇编[S]. 北京:中国标准出版社,2002.
- [7]中国轻工业部造纸工业研究所. 造纸原料分析方法[S]. 北京:中国标准出版社,1981.
- [8]MARQUES A V,PEREIRAL H,RODRIGUES J, et al. Isolation and comparative characterization of Björkman lignin from the saponified cork of Douglas-fir bark[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2006,77(2):169-176.
- [9]XU Feng,SUN Run-chang,SUN Jin-xia, et al. Determination of cell wall ferulic and *p*-coumaric acids in sugarcane bagasse[J]. Analytia Chimica Acta,2005,552(1/2):207-217.
- [10]孙勇,张金平,杨刚,等. 二氧化氯氧化云杉木质素的光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析,2007,27(8):1551-1554.
- [11]WEN Jia-long,SUN Yong-chang,XU Feng, et al. Fractional isolation and chemical structure of hemicelluloses polymers obtained from *Bambusa rigida* species [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,2010,58(21):11372-11383.
- [12]XU Feng,GENG Cui-zhi,LIU Cheng-fei, et al. Structural characterization of residual lignins isolated with cyanamide-activated hydrogen peroxide from various organosolvs pretreated wheat straw[J]. Journal of Applied Polymer Science,2008,552(2):555-564.
- [13]CAPANEMAL E A,BALASKSHIN M Y,KADLA J F. Quantitative characterization of a hardwood milled wood lignin by nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,2005,53(25):9639-9649.
- [14]SUN Xiao-feng,XU Feng,SUN Run-chang, et al. Characteristics of degraded lignins obtained from ateam exploded wheat straw[J]. Polymer Degradation and Stability,2004,86(2):245-256.
- [15]史正军. 甜龙竹及巨龙竹半纤维素、木质素结构诠释及相互间化学键合机制解析[D]. 北京:北京林业大学博士学位论文,2013.
- [16]MARTINEZ A T,RENCORET J,MARQUES G, et al. Monolignol acylation and lignin structure in some nonwoody plants:A 2D NMR study [J]. Phytochemistry,2008,69(16):2831-2843.
- [17]DEL RÍO J C,RENCORET J,MARQUES G, et al. Structural characterization of the lignin from Jute (*Corchorus capsularis*) fibers[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,2009,57(21):10271-10281.
- [18]RENCORET J,MARQUES G,GUTIERREZ A, et al. HSQC-NMR analysis of lignin in woody (*Eucalyplus globulus* and *Picea abies*) and non-woody (*Agave sisalana*) ball-milled plant materials at the gel state[J]. Holzforschung,2009,63(6):691-698.

期刊信息

“本刊不接受任何形式投稿代理”声明

因近期收到作者来信咨询有关《生物质化学工程》编辑部投稿代理事宜,编辑部特此郑重声明:《生物质化学工程》没有委托任何机构或个人代理本刊投稿事宜,请作者切勿轻信此类信息。如有疑问,请与编辑部联系,联系电话:025-85482492,E-mail:bce@vip.163.com,联系人:张梦婷。

www.bce.ac.cn 为本刊唯一正式投稿网站,请广大作者务必登录本刊网站的网上投稿系统进行投稿,点击“作者投稿/查稿”,注册,完成投稿。谢谢!