

半纤维素降解产物糖醛酸的测定方法研究进展



作者简介：罗敏女士，在读硕士研究生；研究方向：半纤维素降解规律与生物质精炼。

罗敏 付时雨*

(华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室，广东广州，510640)

摘要：木质纤维是制造材料、能源和化学品的重要资源。关于木质纤维中纤维素、木素和半纤维素分离的工作多年来一直是人们关注的课题。探究半纤维素的降解和结构变化对于实现植物纤维三大素分离、拓宽生物质精炼的新模式具有重要意义，将为制浆造纸工艺和生物质基材料的发展提供新方法和新思路。本文重点阐述了半纤维素在碱性蒸煮过程中的主要降解产物4-O-甲基葡萄糖醛酸(meGlcA)及其转化物己烯糖醛酸(HexA)含量的测定方法，meGlcA含量的准确测定有助于改进制浆蒸煮工艺条件，提高纤维分离的纯度和成纸质量，更好实现纤维素高值化利用；HexA在制浆过程中影响着漂白工艺化学品的消耗，测定其成分变化能够为降低漂白剂用量提供基础。

关键词：半纤维素；4-O-甲基葡萄糖醛酸；己烯糖醛酸

中图分类号：TS711.1；O656.3 **文献标识码：**A **DOI：**10.11980/j.issn.0254-508X.2021.06.012

Research Progress in the Determination of Uronic Acid of Hemicellulose Degradation Product

LUO Min FU Shiyu*

(State Key Lab of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong Province, 510640)

(*E-mail: shyfu@scut.edu.cn)

Abstract: Lignocellulose plant is an important natural resources for manufacturing material, energy, and chemicals, the fractionation of cellulose, lignin, and hemicellulose is a hot topic being concerned for years. Exploring the degradation rules of hemicellulose and the change of its structure is of great significance to achieve efficient separation of the plants' three main components. This paper expounded the determination methods of the main degradation products of hemicelluloses during alkaline cooking process, i. e., 4-O-methylglucuronic acid (meGlcA) and its derivative hexane uronic acid (HexA). Accurately determining the content of meGlcA would help improve the pulping process and the purity of separated fibers and the quality of resultant paper, so as to achieve high-value application of cellulose. HexA affects the consumption of bleaching chemicals in bleaching process, its determination could provide helpful message to bleaching stage.

Key words: hemicellulose; 4-O-methylglucuronic acid; hexene uronic acid

木质纤维(Lignocellulose)是地球上丰富可再生的生物质资源，被人们用于能源、建材、家具以及化学品的生产。近年来，随着绿色经济的兴起，生物质基液体原料、生物质基可再生材料的研究和利用成为热门研究课题，被人们所关注。木质纤维资源传统利用，主要是通过脱除木质纤维中的木素，或者木素和半纤维素获得纸浆或者纤维素产品；大部分脱除的木素和半纤维素被焚烧后为碱回收提供部分热能，只有少部分的木素和半纤维素用于生产高值化产品^[1]。实际上，生物质中的半纤维素脱除或者保留对纤维素的降解与转化，以及纤维素纤维的功能化具有重要影响。众所周知，半纤维素是由多种糖基构成的不均一

聚糖，是影响生物质组分分离的重要因素。在植物天然结构中，木质纤维细胞壁主要以纤维素为骨架物质，半纤维素覆盖在纤维素微纤丝表面并以氢键连接，半纤维素还与木素间以共价键连接，从而形成疏水结构^[2]，也就是半纤维素与木素形成的木素-碳水化合物复合体(LCC)。

当植物纤维用于化学法制浆时，原料中的木素需要尽可能多地脱去，使纤维易于分散，同时纤维素降

收稿日期：2021-03-05（修改稿）

基金项目：国家自然科学基金资助项目（22078114）。

*通信作者：付时雨，教授；主要从事化学制浆过程脱木素机理、纤维分离以及高效制浆技术；木素降解酶及木素的生物降解等。

解尽可能少,适当保留部分半纤维素^[3]。当植物纤维用于生物炼制时,则主要是打开植物纤维致密结构和聚合物的分子链,使纤维素、木素和半纤维素得到有效分离,然后纤维素糖化、发酵成为能源和化学品。如果要实现生物质组分高效分离,并有利于纤维素后续利用,则需要深入研究半纤维素的降解产物,特别是半纤维素的降解模式与规律。无论是制浆过程,还是生物炼制过程,半纤维素降解和溶出伴随葡萄糖醛酸的降解和转化。本文将概述半纤维素的降解反应,并对糖醛酸和己烯糖醛酸的测定进行详细介绍。

1 半纤维素碱性降解反应

不同植物材种中半纤维素聚糖类型和结构不同,针叶木以聚半乳糖葡萄糖甘露糖为主,而阔叶木以聚-O-乙酰基-4-O-甲基葡萄糖醛酸木糖为主^[4]。各类半纤维素聚糖在碱性条件下会发生降解反应,可根据反应条件和程度分为碱性水解和剥皮反应。在较为剧烈的反应条件下与纤维素水解类似,如170℃、10% NaOH溶液中,半纤维素糖苷键水解断裂形成小分子糖基和糖醛酸基。在较为温和的反应条件下,半纤维素会发生剥皮反应^[5],生成新的短链多聚糖,其上含有不均一的还原性末端基(即异变糖酸基),而降解下来的末端基在碱液中进一步互变异构转变成乳酸等降解产物。

降解产物中含有大量甲酸、乙酸以及20种以上的羟基羧酸、16种以上的羟基二元酸和不饱和酸^[6]。当还原性末端基转变为偏变糖酸基时,剥皮反应终止,不再进行半纤维素的降解。除了化学降解,半纤维素的溶解也受到传质效应的控制,水解产物中的木素降解产物也会阻碍半纤维素的溶解^[7]。

在碱性制浆蒸煮中,4-O-甲基葡萄糖醛酸基(meGlcA)易于脱除,因此蒸煮后所得到的半纤维素聚木糖链支链减少,聚合度降低,容易随着碱液参数变化而发生变化。4-O-甲基葡萄糖醛酸在蒸煮液中受到高温强碱(OH^-)的作用,发生 β -甲醇消除反应形成双键,生成4-脱氧-己烯糖醛酸(HexA),反应过程如图1所示。HexA在碱性条件下相对稳定,可以阻止聚木糖分子链发生剥皮反应,但随着蒸煮时间增加,HexA会发生部分降解,同时,由于其对酸不稳定,易被水解成呋喃衍生物^[8]。在后续纸浆漂白过程中,会与漂白试剂发生反应,从而增加漂白试剂的消耗。在制浆中,蒸煮方法和碱液浓度会影响纸浆中最后残留的HexA含量^[9]。由于针叶木中所含聚4-O-甲基葡萄糖醛酸木糖较少,其产生的HexA也相应较

少。每10 $\mu\text{mol/g}$ 的HexA对卡伯值的贡献为0.84~0.86,在硫酸盐法蒸煮中,针叶木的HexA含量约为20~30 $\mu\text{mol/g}$,阔叶木则为50~60 $\mu\text{mol/g}$ ^[10]。

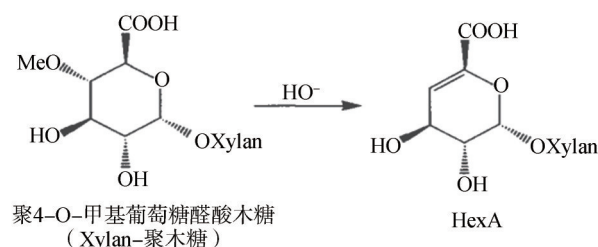


图1 碱性蒸煮下HexA的形成^[10]

Fig. 1 Formation of HexA after alkaline cooking^[10]

2 降解产物的测定方法

在生物炼制过程中,要提高生物质组分的分离效率,需要测定其在分离过程中的降解产物含量和分布,以实现纤维素能源转化或者材料制备。如前所述,半纤维素在制浆蒸煮中有很程度的残留,保留的半纤维素含有糖基、糖醛酸、HexA等成分。研究人员为了测定这些成分做了许多重要的研究,其中甲基葡萄糖醛酸的降解转化和HexA的产生备受关注,其定量测定十分重要,下面将重点介绍其测定方法。

2.1 糖醛酸类物质的测定

2.1.1 光谱法

糖类物质一般不具备紫外吸收或荧光基团,较为常用的方法是将其衍生化后使用比色法测定。此方法测定的优点是快速显色、方便快捷、对仪器设备要求较低,适宜于大批量样品分析,但存在衍生化后产物不稳定,测量结果误差较大,并且容易受中性杂质干扰等缺点。

糖醛酸(葡萄糖醛酸)与浓硫酸在沸水浴条件下能够发生水解反应,生成呋喃化合物5-甲酰基-2-呋喃甲酸(5FF)^[11],水解产物再与显色试剂反应能够生成具有显色基团的化合物,根据显色基团的吸光度能够测定出糖醛酸的含量。但是,样品中存在的己糖和戊糖也会酸水解为5-羟甲基-2-呋喃甲酸、2-呋喃甲酸醛等产物,对糖醛酸测定造成干扰。常用的显色试剂有呋唑、间羟基联苯、3,5-二甲基苯酚等,根据不同的显色反应发展了其相应的测定方法^[12]。

呋唑-硫酸法通过呋唑与葡萄糖醛酸水解产物生成紫红色化合物,其吸光度与葡萄糖醛酸浓度成正比,测定波长范围在523~530 nm。Gregory^[13]发现在

浓硫酸中加入硼酸盐能够改变中间体的形成, 增强葡萄糖和葡萄糖醛酸酮的羟甲基和羧甲基反应, 进而加快显色时间, 增加颜色的稳定性。李敏等人^[14]采用改良吡啶-硫酸法测定糖醛酸的含量, 在酸水解后采用冰水浴迅速冷却的方法, 延长了显色体系的稳定时间, 有利于样品的测定。需要注意的是, 中性糖在加热酸水解的过程中会发生褐变, 对显色反应造成较大干扰, 特别是二次加热, 需要对测定结果进行校准。

间羟基联苯法是通过葡萄糖醛酸与硫酸-硼砂溶液反应, 水解产物与间羟基联苯 (MHDP) 络合显色, 生成粉红色化合物, 并利用比色法测定糖醛酸的含量。相较于吡啶-硫酸法, 间羟基联苯法可以在初次加热水解糖醛酸后与 MHDP 在环境温度下反应, 避免了二次加热, 减少了中性糖的干扰。Filisetti 等人^[15]为解决加入 MHDP 前第一次加热过程中发生的褐变, 在反应混合物中加入少量氨基磺酸盐以消除褐变, 而不会影响 MHDP 对糖醛酸的灵敏检测, 特别是当糖醛酸含量比中性糖少得多时。Albert 等人^[11]研究了不同反应时间下 MHDP/5FF 发色基团在 520 nm 处的吸光度随糖醛酸含量的变化, 发现读数结果稳定性差, 需要在测定时建立新的方法以提高数据的重现性。林姐等人^[16]探究了最佳反应条件, 有效测定了碱分级分离提取所得半纤维素中葡萄糖醛酸的含量, 并能够保证显色反应完成后 2 h 内吸光度变化不大。

2.1.2 色谱法

木质纤维水解液中产物的色谱测定方法主要有气相色谱法 (GC)、高效液相色谱法 (HPLC)、离子色谱法 (IC) 等。GC 主要通过将产物衍生化后转化为易挥发的物质进行测定, 衍生化过程往往较为复杂、重现性差, 常用的衍生化方法有硅烷化、乙酰化等; HPLC 是采用聚葡萄糖凝胶色谱柱分离后测定成分含量, 常与柱前/柱后衍生化反应与紫外或荧光检测相结合, 如还原胺化; IC 是利用待测组分电荷数差异在洗脱液中解离成阴离子后实现交换分离, 操作简单方便, 且无需衍生化就可以进行检测分析, 检测灵敏、准确度高、外在干扰小, 且重现性好, 但对仪器要求较高^[12]。

常用的多糖产物测定方法是利用硫酸解聚处理, 但 α -(1 \rightarrow 2)-糖醛酸和木糖残基之间的连接键较为稳定而不易断裂, 此外酸水解也会引起糖醛酸的脱羧反应。相比之下, 酸性甲醇醇解法可以主要解聚非纤维素多糖链, 从而更好地断裂糖醛酸连接键, 无需预先脱木素处理^[17]。Chong 等人^[18]利用酸性甲醇醇解法和气相色谱法研究了桦木中 4-O-甲基葡萄糖醛酸的含

量, 用盐酸/甲醇溶液将糖醛酸样品处理后, 进一步三甲基硅烷化 (TMSi), 利用火焰离子化检测器 (FID) 进行分析检测, 并使用核磁共振光谱测定的摩尔比作为纯化标准品的定量。糖醛酸在酸性甲醇醇解过程中会发生部分内酯化, 从而在气相色谱中产生 6 个糖苷峰, 与纯化标准样品的校准曲线结合, 能够更好地估计待测 meGlcA 的含量。

对于糖醛酸的衍生化反应使用最多的是还原胺化, 反应原理是将糖的醛、酮等还原端羰基与伯氨基化合物反应, 生成 Schiff 碱结构化合物后被 NaBH_3CN 还原为仲胺, 利用其紫外吸收或荧光进行检测, 常用于柱前衍生化后色谱分离检测, 葡萄糖与对氨基苯甲酸的反应过程如图 2 所示。

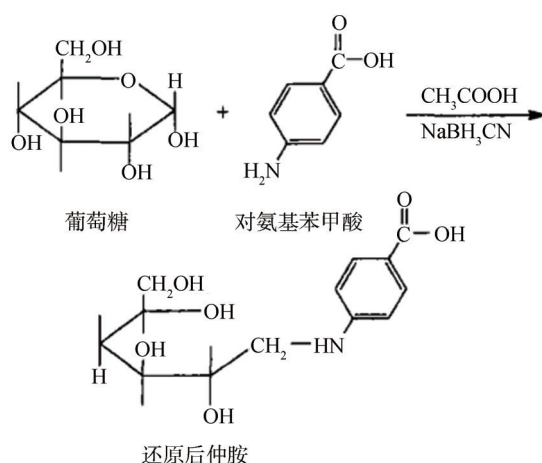


图2 葡萄糖与对氨基苯甲酸的反应示意图^[19]

Fig. 2 Schematic diagram of the reaction between glucose and p-aminobenzoic acid^[19]

郝桂堂等人^[19]利用柱前衍生高效液相色谱法, 将氨基苯甲酸 (p-AMBA) 衍生化为反相离子后通过反相色谱柱分离检测单糖及糖醛酸组成, 对分离柱系统、流动相洗脱条件等进行分析, 探究了适合 p-AMBA 糖衍生物分离的色谱梯度洗脱分离程序, 并优化了反应温度 70℃ 和反应时间 40 min 等衍生化条件, 达到了较高的分离检测结果。Silva 等人^[20]同样利用反向高效液相色谱荧光检测法测定了中性糖和酸性糖含量, 并提出衍生物的荧光检测与流动相的 pH 值有很强的相关性, 将此法与传统气相色谱法-火焰离子化检测法 (GC-FID) 对比分析, 发现两种方法对中性糖的检测无显著差异。

张强等人^[21]采用阴离子交换与脉冲安培检测法 (PAD), 建立了几种单糖和糖醛酸的分离和定量分析

方法,发现当洗脱液浓度为5 mmol/L、淋洗液流速为0.8 mL/min、柱温为20℃时,分离度大于1.9,相对标准偏差小于3,可以在46 min内实现多种单糖和糖醛酸的完全分离,并且可以根据糖醛酸的酸度系数(pKa)值的不同,改变条件使其达到良好的分离效果。

Lorenzo等人^[22]采用高效阴离子交换色谱(HPAEC)与紫外可见光检测(UV/VIS)结合的方法,通过2-氨基苯甲酸(2-AA)对糖醛酸进行还原胺化,并与常规的磷酸-HPAEC法和¹³C NMR光谱相比,发现所检测到的葡萄糖醛酸浓度有了极大提高,新方法比常规硼酸-HPAEC法更灵敏,这表现在相比常规方法,测定的检测极限要低很多。

Jacobs等人^[23]利用基质辅助激光解吸/电离质谱(MALDI-MS)的检测分析方法,研究了4-O-甲基葡萄糖醛酸残基在木材聚木糖多糖链上的分布,并结合尺寸排阻色谱进行分析。结果表明,针叶木聚木糖的糖醛酸残基主要规则地分布在每7个或8个木糖残基上,而阔叶木聚木糖中的糖醛酸残基分布不规则。各色谱法测定糖醛酸含量的条件对比见表1。

2.2 HexA的测定方法

HexA是制浆过程中糖醛酸残基转变而来的降解产物,它能与亲电漂白试剂(如Cl₂、ClO₂、ClO₃和过氧酸等)反应,从而影响后续漂白化学品的消耗,反应产物降解后会形成草酸钙,使得管路和容器结垢^[24]。此外,HexA含有不饱和化学键,当用KMnO₄测量纸浆卡伯值时会对测量结果产生影响,一些金属离子容易与HexA的双键发生螯合而影响纸浆过氧化物的漂白性能^[25],其分子中的共轭双键是一些发色基团的主要来源,会导致纸浆返黄。因此,对HexA进行定量检测和含量控制对制浆漂白工艺和提高纸张性能有重要意义^[26]。

传统的HexA测量方法有聚木糖酶解核磁共振法、酸化后紫外检测法、乙酸汞水解液相色谱分离检测法等,但实验耗时长、实验步骤繁琐且不易控制反

应条件^[25]。本文将重点介绍近年来测定HexA的改进方法,具有实验方法简便快捷、重复性高等优点。

2.2.1 水解法

汞盐可以水解释放2-乙酰氨基-2-脱氧-3-O-(β-D-苏式-4-吡喃葡萄糖醛酸)-D-葡萄糖,此水解产物能够吸收紫外光从而通过光谱法测定含量。Gellerstedt等人^[27]采用乙酸汞溶液选择性水解HexA和聚木糖链间的糖苷键,再用高碘酸盐氧化形成3-甲酰丙酮酸后与硫代巴比妥酸反应生成红色化合物,但实验测定中水解缓冲液的紫外吸收较高,产生误差较大;相比之下,氯化汞的紫外吸收较低,不易对HexA的含量产生干扰。

Chai等人^[28]在前人的基础上,提出了一种简单快速测定HexA的方法,利用氯化汞-乙酸钠溶液高度选择性水解HexA,在适宜的水解条件和温度下能够在30 min内完全水解HexA,然后通过紫外分光光度法在260、290 nm处测定其含量。该研究还表明,纸浆漂白前后此法所得产物的光谱特征相同,表明木素等化合物对测定结果的影响较小,可通过双波长分光光度法校正后得到准确测量数值,校正如式(1)所示。此法由于简便迅速、样品用量少,在2007年被列入美国制浆造纸学会的标准检测方法^[25]。

$$C_{\text{HexA}} = 0.287 \times \frac{(A_{260} - 1.2A_{290}) \cdot V}{w} \quad (1)$$

式中, C_{HexA} 为HexA的含量,μmol/g; A_{260} 、 A_{290} 分别为260、290 nm处的吸光度; V 为水解液的体积,mL; w 为纸浆样品的绝干质量,g;常数0.235为使用标准纸浆样品获得的校准系数^[28]。

也有学者提出以氧化镉溶液为水解液的UV测定法^[29],测定波长为231、280 nm,并且可由含有HexA的聚木糖模型物的紫外吸收强度,计算得到氧化镉溶液中HexA的浓度,见式(2)。该方法是基于纸浆样品在镉试剂中的溶解,可以同时测定HexA和残余木素,其中木素的吸收必须从总吸收值中减去^[30]。

$$C_{\text{HexA}} = \frac{(A_{231} \cdot \varepsilon_{280}^{\text{Lig}} - A_{280} \cdot \varepsilon_{231}^{\text{Lig}})}{(\varepsilon_{231}^{\text{Hex}} \cdot \varepsilon_{280}^{\text{Lig}} - \varepsilon_{231}^{\text{Lig}} \cdot \varepsilon_{280}^{\text{Hex}})} \quad (2)$$

表1 色谱法测定糖醛酸含量的条件对比

Table 1 Comparison of conditions for determination of uronic acid content by chromatography

检测方法	衍生化试剂	分离柱	检测器	洗脱液
气相色谱法 ^[18]	三甲基硅烷	DB-1 毛细管柱	火焰离子化检测器	无
柱前衍生化液相色谱 ^[19]	对氨基苯甲酸	Atlantisd C18	荧光检测器	磷酸盐-甲醇
阴离子交换-脉冲安培检测法 ^[21]	无	CarboPAC PA10	脉冲安培检测器	氢氧化钠-乙酸钠
阴离子色谱-紫外可见光检测法 ^[22]	2-氨基苯甲酸	CarboPAC PA200	紫外可见光	氢氧化钠-乙酸钠

式中, C_{HexA} 为 HexA 的含量, g/L; A_{231} 、 A_{280} 分别为 231、280 nm 处的吸光度; ε_{231} 、 ε_{280} 分别为 231、280 nm 下的吸收系数。

2.2.2 酸解法

HexA 在与酸发生水解反应时, 能够形成呋喃-2-糠酸和 5-羧基-2-糠醛, 其产物含量分别是 90% 和 10%, 其反应过程见图 3。两种产物分别在 245、290 nm 处有紫外吸收。Jiang 等人^[31]用阴离子交换色谱法分离呋喃酸产物后用抑制电导法定量, 该方法耗时不超过 4 h, 重复性好, 可用于各类化学浆中 HexA 的测定。Jiang 等人^[32]用同样的检测方法研究了传统硫酸盐浆和 3 种改性硫酸盐浆 (蒽醌浆、聚硫浆、聚硫蒽醌浆) 中 HexA 的酸水解动力学, 结果表明, 改性硫酸盐浆中 HexA 的酸水解具有非均相性, 反应可分为两个准一级动力学相, 每个动力学相的速率常数不同。

为了避免使用危险化学品, Zhang 等人^[33]在 N_2 条件下, 用 pH 值 3.5 的甲酸/甲酸钠缓冲溶液在 110℃ 下水解纸浆样品 1 h, 通过紫外可见光谱法分析所得水解呋喃衍生物的吸光度, 能够确定 HexA 的含量。此法温和而环保, 但未考虑木素等干扰物的影响, 适用于漂白后纸浆中 HexA 含量测定。詹怀宇等人^[34]利用此法测定对比了不同木材原料的未漂常规硫酸盐浆 (CK) 和改良硫酸盐浆 (EK) 酸水解前后 HexA 的含量, 结果表明, 针叶木 (湿地松和加勒比松) 浆 HexA 含量一般为 10 ~ 30 mmol/kg, 阔叶木 (尾叶桉、雷林桉) 浆的一般为 40 ~ 70 mmol/kg, 约为针叶木浆的 2 ~ 3 倍,

Anna-Stiina 等人^[35]提出了通过紫外共振拉曼光谱 (UVR) 结合偏最小二乘法校正同时测定纸浆中木

素和 HexA 含量的新方法, 这是根据不饱和结构 C=O 和 C=C 的 UVR 条带高度确定的, 其他不饱和结构含量在纸浆中是恒定的, 因此该条带高度与 HexA 含量具有线性关系, 与其他方法相比, 此法较为快速, 且样品用量少, 预处理过程简单, 操作简便, 不需要化学处理, 但仪器成本高, 适用于木素含量小于 3% 的半漂浆和全漂白纸浆。

不同材种原料用不同方法所测定的 HexA 含量见表 2。

表 2 不同材种原料用不同方法所测定的 HexA 含量
Table 2 HexA content of different materials determined by different methods

原料	水解液	检测方法	吸收波长/nm	所测 HexA 含量/ $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$
桉木 ^[36]	HgCl ₂ -NaAc 溶液	紫外可见光谱	260、290	未漂硫酸盐浆 55 水预水解浆 2 ~ 14
麦草 ^[37]	甲酸/甲酸钠溶液	紫外可见光谱	245	硫酸盐浆 8 ~ 10
尾叶桉 ^[38]	甲酸/甲酸钠溶液	紫外可见光谱	245	硫酸盐浆 50 ~ 60
湿地松 ^[38]	甲酸/甲酸钠溶液	紫外可见光谱	245	硫酸盐浆 10 ~ 20

3 结 语

长久以来, 造纸行业的学者对制浆过程中的组分分离进行了大量研究, 致力于清洁高效地制备纸浆, 提升纸张质量, 并且探究木质纤维的高值化利用, 开发生物质精炼新模式。半纤维素在制浆和生物炼制中起重要作用, 这与半纤维素的溶出或降解对纸浆纤维

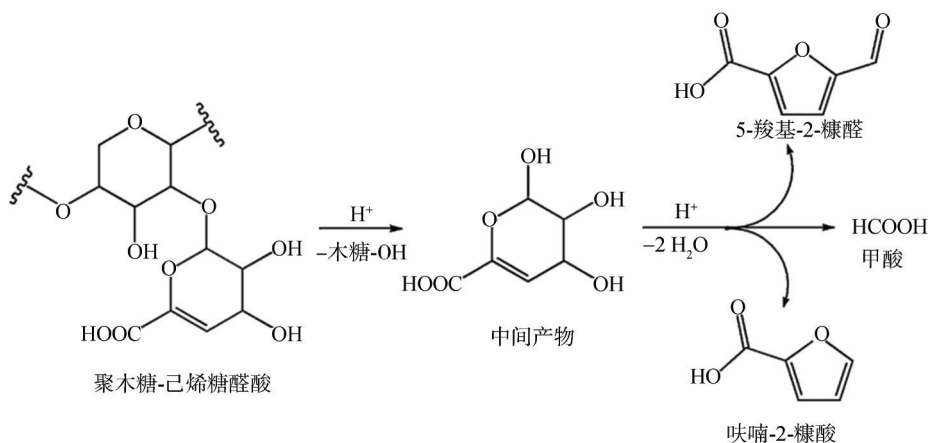


图 3 HexA 基团酸降解产物^[33]

Fig. 3 Acid degradation products of HexA groups^[33]

的性能产生影响有关。对半纤维素的研究,需要探究其在植物纤维中的降解程度和降解机理,并分析其结构、测定其含量。纤维原料,特别是阔叶木纤维,在高温碱性蒸煮过程中,由于发生剥皮反应、氧化反应、水解反应,部分会降解成为低聚糖或单糖,这些糖类进一步降解得到的4-O-甲基葡萄糖醛酸及其碱性转化产物己烯糖醛酸,这是影响制浆工艺化学品消耗、制约下游纤维素加工利用的关键因素,对二者的结构和含量变化进行分析测定,将对木质纤维素的性能结构和降解机理的探讨提供指导,为改性生物质材料的研究提供新方法和新思路。

参 考 文 献

- [1] 平清伟,王 春,潘梦丽,等. 木质纤维生物质精炼中木素的分离及高值化利用[J]. 化工进展,2016,35(1):294-301.
PING Q W, WANG C, PAN M L, et al. Separation and high value utilization of lignin in lignocellulosic biomass refining[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016,35(1):294-301.
- [2] 闫智培,李纪红,李十中,等. 木素对木质纤维素降解性能的影响[J]. 农业工程学报,2014,30(19):265-272.
YAN Z P, LI J H, LI S Z, et al. Effect of lignin on degradation performance of lignocellulose[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2014,30(19):265-272.
- [3] 范建云,王 鹏,谢益民. 硫酸盐法蒸煮过程中木素-聚木糖复合体化学结构的变化[J]. 中国造纸学报, 2015, 30(1):1-5.
FAN J Y, WANG P, XIE Y M. Changes in Chemical Structure of Lignin-xylose Complex During Sulfate Cooking[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2015,30(1):1-5.
- [4] 金 强,张红漫,严立石,等. 生物质半纤维素稀酸水解反应[J]. 化学进展,2010,22(4):654-662.
JIN Q, ZHANG H M, YAN L S, et al. Dilute acid hydrolysis of biomass hemicellulose [J]. Progress in Chemistry, 2010, 22 (4) : 654-662.
- [5] 王凤娟,黄 峰,杨桂花,等. 半纤维素对浆纸质量的影响[J]. 造纸科学与技术,2010,29(1):27-32.
WANG F J, HUANG F, YANG G H, et al. Effect of hemicellulose on pulp and paper quality[J]. Paper Science & Technology, 2010, 29(1):27-32.
- [6] 黄 斌,邱玉桂,左晓军,等. 碱法苇浆中己烯糖醛酸及其它碳水化合物发色基团的研究[J]. 中国造纸学报, 2001, 16(1): 14-19.
HUANG B, QIU Y G, ZUO X J, et al. Studies on Hexenuronic Acid and Other Carbohydrate Chromogenic Groups in Alkaline Reed Pulp [J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2001, 16(1): 14-19.
- [7] Ma X J, Yang X F, Zheng X, et al. Degradation and dissolution of hemicelluloses during bamboo hydrothermal pretreatment [J]. Bioresource Technology, 2014, 161:215-20.
- [8] 李 强,孙 军,许 利. 纸浆中己烯糖醛酸的产生及其影响与消除方法[J]. 黑龙江造纸,2010,38(1):25-28.
LI Q, SUN J, XU L. Production of hexenuronic acid in pulp and its effect and elimination method [J]. Heilongjiang Pulp & Paper, 2010,38(1):25-28.
- [9] 张永超,傅英娟,秦梦华. 慈竹热水预水解提取半纤维素及其对后续碱法制浆的影响[J]. 纸和造纸, 2015, 34(1): 28-32.
ZHANG Y C, FU Y J, QIN M H. Extraction of hemicellulose by hot water pretreatment and its effect on subsequent alkaline pulping[J]. Paper and Paper Making, 2015,34(1):28-32.
- [10] 张学铭,张运展. 己烯糖醛酸在纸浆中的存在及其影响[J]. 中国造纸, 2005, 24(4): 45-49.
ZHANG X M, ZHANG Y Z. Study on the Existence and Effect of Hexenuronic Acid in Pulp [J]. China Pulp & Paper, 2005, 24 (4): 45-49.
- [11] Albert I, Axel P, Francesc T, et al. Improvement in the measurement of spectrophotometric data in the m-hydroxydiphenyl pectin determination methods [J]. Food Control, 2005, 17(11): 890-893.
- [12] 李亚平,周鸿立. 多糖中糖醛酸含量测定方法的研究进展[J]. 食品研究与开发,2019,49(17):207-211.
LI Y P, ZHOU H L. Research progress in the determination of uronic acid content in polysaccharides [J]. Food Research and Development, 2019,49(17):207-211.
- [13] Gregory J D. The effect of borate on the carbazole reaction [J]. Archives of Biochemistry and Biophysics, 1960, 89(2):157-159.
- [14] 李 敏,侯增森,李晓颖,等. 改良咪唑法测定重组人溶菌酶滴眼液中透明质酸钠的含量[J]. 化学分析计量,2019,28(1): 95-98.
LI M, HOU Z M, LI X Y, et al. Determination of sodium hyaluronate in recombinant human lysozyme eye drops by modified carbazole method [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2019, 28(1): 95-98.
- [15] Filisetti-Cozzi T M C C, Carpita N C. Measurement of uronic acids without interference from neutral sugars [J]. Analytical Biochemistry, 1991, 197(1):157-162.
- [16] 林 姐,彭 红,阮榕生,等. 一种快速测定毛竹半纤维素中糖醛酸含量的方法[J]. 中国造纸,2012,31(3):16-19.
LIN D, PENG H, RUAN R S, et al. A Rapid Method for the Determination of Uronic Acid Content in Bamboo Hemicellulose [J]. China Pulp & Paper, 2012,31(3):16-19.
- [17] Willför S, Pranovich A, Tamminen T, et al. Carbohydrate analysis of plant materials with uronic acid-containing polysaccharides-A comparison between different hydrolysis and subsequent chromatographic analytical techniques [J]. Industrial Crops and Products, 2009, 29(2-3):571-580.
- [18] Chong S L, Koutaniemi S, Virkki L, et al. Quantitation of 4-O-methylglucuronic acid from plant cell walls [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 91(2):626-630.
- [19] 郝桂堂,陈尚卫,朱 松,等. 对氨基苯甲酸衍生化高效液相色谱法分析多糖中的单糖及糖醛酸组成[J]. 色谱,2007, 25(1): 75-79.
HAO G T, CHEN S W, ZHU S, et al. Analysis of monosaccharides and uronic acids in polysaccharides by high performance liquid chromatography with p-aminobenzoic acid derivatives [J]. Journal of Chromatography, 2007, 25(1):75-79.
- [20] Silva A S, Valente I M, Nunes C, et al. Determination of Aldoses, Deoxy-aldoses and Uronic Acids Content in a Pectin-rich Extract by RP-HPLC-FLD after p-AMBA Derivatization [J]. Chromatographia, 2013, 76(17/18):1117-1124.

- [21] 张强, 季红福, 周燕, 等. 离子色谱法测毛竹竹叶单糖和糖醛酸组成[J]. 生物质化学工程, 2019, 53(6):33-38
ZHANG Q, JI H F, ZHOU Y, et al. Determination of monosaccharide and uronic acid compositions in bamboo leaves by ion chromatography [J]. Biomass Chemical Engineering, 2019, 53 (6) : 33-38.
- [22] Lorenzo, Erasmy, Akil, et al. A new method for the quantification of monosaccharides, uronic acids and oligosaccharides in partially hydrolyzed xylans by HPAEC-UV/VIS[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 140: 181-187.
- [23] Jacobs A, Larsson P T, Dahlman O. Distribution of uronic acids in xylans from various species of soft- and hardwood as determined by MALDI mass spectrometry [J]. Biomacromolecules, 2001, 2 (3) : 979-990.
- [24] 郭三川, 詹怀宇, 付时雨. 蒸煮条件对桉木硫酸盐浆中己烯糖醛酸含量的影响[J]. 中国造纸学报, 2007, 22(4):61-64.
GUO S C, ZHAN H Y, FU S Y. Effects of Cooking Conditions on the Content of Hexenuronic Acid in Eucalyptus Kraft Pulp [J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2007, 22(4):61-64.
- [25] 张翠, 丁敏. 纸浆中己烯糖醛酸的生成、影响及其控制的研究进展[J]. 中华纸业, 2011, 32(24):56-60.
ZHANG C, DING M. Research progress on formation, influence and control of hexenuronic acid in pulp[J]. China Pulp & Paper Industry, 2011, 32(24):56-60.
- [26] Bergnor-Gidnert E. Influence on pulp quality of conditions during the removal of hexenuronic acids [J]. Nordic Pulp & Paper Research Journal, 1998, 13(4):310-316.
- [27] Gellerstedt G, Li J B. An HPLC method for the quantitative determination of hexenuronic acid groups in chemical pulps [J]. Carbohydrate Research, 1996, 294: 41-51.
- [28] Chai X S, Zhu J Y, Li J. A simple and rapid method to determine hexenuronic acid groups in chemical pulps [J]. Journal of Pulp and Paper Science, 2001, 27(5):165-170.
- [29] 周学飞. 己烯糖醛酸测定新方法[J]. 纸和造纸, 2005, 24(4):72-73.
ZHOU X F. A new method for the determination of hexenuronic acid [J]. Paper and Paper Making, 2005, 24(4):72-73.
- [30] Sjöström E. Do Hexenuronic Acid Groups Represent the Majority of the Carboxyl Groups in Kraft Pulps[J]. Journal of Wood Chemistry and Technology, 2006, 26(3): 283-288.
- [31] Jiang Z H, Audet A, Sullivan J, et al. A new method for quantifying hexenuronic acid groups in chemical pulps[J]. Journal of Pulp and Paper Science, 2001, 27(3):92-97.
- [32] Jiang Z H, Bouchard J, Berry R. Evidence for the formation of lignin-hexenuronic acid-xylan complexes during modified kraft pulping processes[J]. Holzforschung, 2006, 60(2): 137.
- [33] Zhang H C, Nie S X, Qin C R, et al. Removal of hexenuronic acid to reduce AOX formation in hot chlorine dioxide bleaching of bagasse pulp [J]. Industrial Crops & Products, 2019, 128: 338-345.
- [34] 詹怀宇, 叶红, 蒲云桥, 等. KP木浆中己烯糖醛酸对卡伯值和ECF漂白的影响[J]. 中国造纸, 2000, 19(4): 37-41.
ZHAN H Y, YE H, PU Y Q, et al. Effect of Hexenuronic Acid in KP Wood Pulp on Kappa Value and ECF Bleaching[J]. China Pulp & Paper, 2000, 19(4): 37-41.
- [35] Anna-Stiina J, Anna-Maija S, Vuorinen T. Quantification of Lignin and Hexenuronic Acid in Bleached Hardwood Kraft Pulps: A New Calibration Method for UVR Spectroscopy and Evaluation of the Conventional Methods [J]. Journal of Wood Chemistry and Technology, 2005, 25(1-2):51-65.
- [36] 刘轩, 张曾, 迟聪聪, 等. 水预水解提取半纤维素对桉木碱法制浆的影响[J]. 中国造纸, 2009, 28(1):30-34.
LIU X, ZHANG Z, CHI C C, et al. Effect of Water Pretreatment on Extraction of Hemicellulose on Alkaline Pulping of Eucalyptus [J]. China Pulp & Paper, 2009, 28(1):30-34.
- [37] 黄干强, 张曾, 刘加奎, 等. 麦草浆中木聚糖的己烯糖醛酸基与卡伯值的关系[J]. 中国造纸学报, 2000, 15(S1): 8-11.
HUANG G Q, ZHANG Z, LIU J K, et al. Study on the Relationship Between Hexenuronic Acid Groups and Kappa Value of Xylan in Wheat Straw Pulp [J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2000, 15(S1): 8-11.
- [38] 刘加奎, 黄干强, 张曾, 等. 改善KP浆二氧化氯漂白性能的研究, 第一部分: 己烯糖醛酸基对卡伯值的贡献[J]. 中国造纸, 2000, 19(3):46-49.
LIU J K, HUANG G Q, ZHANG Z, et al. Study on Improvement of Chlorine Dioxide Bleaching Properties of KP Pulp Part 1: Contribution of Hexenyluronic Acid Group to Kappa Number [J]. China Pulp & Paper, 2000, 19(3):46-49. [CPP]

(责任编辑:黄 举)



2021 中国国际造纸科技展览会及会议

2021年8月11-13日
上海世博展览馆