

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20170321

数字出版日期: 2019-01-15; 数字出版网址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/12.1355.N.20190115.1428.004.html>

碱预处理对漂白硫酸盐阔叶木浆微纤丝解离的影响

王福敏, 李 群

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学造纸学院, 天津 300457)

摘要: 采用交叉极化结合魔角旋转技术 ^{13}C 核磁共振(CP/MAS ^{13}C NMR)和 X 射线衍射(XRD)等研究了碱预处理对纤维细胞壁微区结构性质的影响, 探讨半纤维素去除对纤维素微纤丝解离的影响. 结果表明, 随着碱处理时间的增加, 半纤维素含量逐渐减少, 从 31.81% 下降到了 10.12%, 使得微纤丝解离更容易, 同等条件下制备所得微纤化纤维素(MFC)悬浮液表观黏度上升. 同时, XRD 分析表明碱处理抽出半纤维素对纤维素的晶型没有影响, 特征衍射峰依然呈典型的纤维素 I 型衍射曲线, 纤维素结晶度上升. CP/MAS ^{13}C NMR 进一步定量得出了纤维素各种晶型的相对含量等信息, 表明半纤维素含量减少会增加干态纤维中原微细纤维的聚集.

关键词: CP/MAS ^{13}C NMR; 碱处理; 半纤维素; 原微细纤维; 表观黏度

中图分类号: TQ352.79 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2019)03-0027-07

Effect of Alkali Pretreatment on Microfibril Dissociation of LBKP

WANG Fumin, LI Qun

(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Papermaking, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The influence of alkali pretreatment on the microregion structure and properties of fiber cell wall was studied using cross polarization combined with magic angle spinning technology ^{13}C nuclear magnetic resonance (CP/MAS ^{13}C NMR) and X ray diffraction (XRD). Also, the removal effect of hemicellulose on the dissociation of cellulose microfibrils was explored. The results showed that prolonging the time for alkali treatment could lead to a gradual decrease of hemicellulose content (from 31.81% to 10.12%), which made the microfibril dissociation easier under the same condition for MFC preparation. The apparent viscosity of prepared MFC fiber suspension increased due to the alkaline pretreatment. At the same time, XRD analysis showed that the alkali treatment had no significant effect on the crystal type of cellulose, and the characteristic diffraction peak displayed the typical cellulose I diffraction curve, with an increased crystallinity of cellulose. The relative contents of various crystal types of the cellulose were further quantified by CP/MAS ^{13}C NMR, which indicated that the decrease of hemicellulose content would increase the aggregation of fibrils at a dried state.

Key words: CP/MAS ^{13}C NMR; alkali treatment; hemicellulose; fibrils; apparent viscosity

半纤维素是由多种戊糖和己糖以不同比例组成的非均一聚合物, 是一种无定形物质, 广泛存在于植物细胞壁中, 其聚合度一般低于 200. 半纤维素与纤维素微细纤维之间以范德华力和氢键结合, 与木素之间通过化学键构成木素-碳水化合物复合体 (lignin-carbohydrate complex, LCC). 半纤维素是自然界中含量丰富的可再生天然植物资源, 通常占植物纤维原

料组分总量的 15% ~ 35%, 而不同原料的半纤维素在含量、结构和组成上存在较大差异^[1-2]. 作为植物纤维细胞壁三大组分之一, 半纤维素存在于纤维素微纤丝之间, 与木素一起捆绑纤维素, 形成类似于钢筋混凝土式结实的细胞壁结构^[3]. 木材细胞壁这种复杂的结构严重降低了木质纤维的利用效率. 传统的蒸煮过程可以去除大量木素和少量的半纤维素, 但残存

收稿日期: 2017-11-28; 修回日期: 2018-03-07

基金项目: 天津市自然科学基金资助项目 (16JCZDJC37700)

作者简介: 王福敏 (1991—), 女, 山西朔州人, 硕士研究生; 通信作者: 李 群, 教授, liqun@tust.edu.cn

的半纤维素含量仍然可观,约占纤维总量的 20%~40%^[4]。微纤丝解离制备微纤化纤维素(MFC)的过程能耗较高,Taipale 等^[5]估算了直接通过机械处理制备 MFC 所消耗的能量高达 5.5 MW·h/t,认为经过适当的预处理可以显著降低制备 MFC 的能耗。而半纤维素与纤维素微纤丝紧密连接增强了纤维内部构架的结合强度,可能会对微纤丝解离制备 MFC 造成不利影响(微细纤维和半纤维素的网络结构如图 1^[6]所示),因此可以用碱抽提的方法去除原料中的半纤维素,将脱出半纤维素之后的纤维样品经过微纤化处理来制备 MFC,以期达到更好的纤丝解离效果。

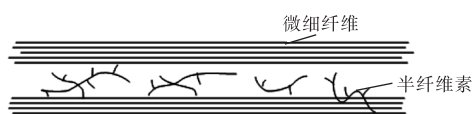


图 1 微细纤维-半纤维素网络结构示意图

Fig. 1 Schema of microfibril-hemicellulose network structure

本课题对脱出半纤维素前后的纤维细胞壁进行微观结构表征,通过对比纤维表面形貌、纤维素结晶度和各晶型含量变化等,探讨半纤维素对微纤丝分离作用的影响。这不仅可为植物生理学提供理论依据,还对研究植物纤维的高效利用具有重要的现实意义。

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

漂白硫酸盐阔叶木浆板,取自山东某造纸厂;葡萄糖、木糖、阿拉伯糖标准样品,色谱纯,国药集团化学试剂有限公司;NaOH、HCl,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

LDZX-30FB 型立式压力蒸汽灭菌器,上海申安医疗器械厂;1200 系列高效液相色谱仪(HPLC),美国安捷伦科技有限公司;Bruker AVWB III 600 型固体核磁共振谱仪,德国 Bruker 公司;6100 型 X 射线衍射仪,日本岛津公司;GYB60-6S 型高压均质机,上海东华高压均质机厂;SU-1510 型扫描电镜,日本日立公司;NDJ-4 型旋转黏度计,上海天平仪器厂。

1.2 样品制备

1.2.1 不同含量半纤维素原料的制备

取适量漂白硫酸盐阔叶木浆板撕成 2 cm × 2 cm 的小片,于去离子水中浸泡 4 h,疏解备用。称取相当于 5 g 绝干纤维的样品于锥形瓶中,用质量分数 10%

的 NaOH 溶液分别浸渍抽提 1、2、4、8、12 h,固液比 1:15(g:mL),水浴锅温度 45℃。

1.2.2 MFC 的制备

将未经干燥的不同半纤维素含量的纤维样品配制成浆浓为 1% 的悬浮液,进行均质化处理制备 MFC。均质机的操作压力为 60 MPa,30 个循环后收集并冷藏备用^[7]。

1.3 测定与表征

1.3.1 半纤维素含量测定

实验中采用木糖与阿拉伯糖总量代表半纤维素含量。半纤维素含量根据美国国家可再生能源实验室(NERL)的标准方法 TP-510-42618 测定。对一定质量纤维原料进行两段酸水解处理,处理后的样品经过稀释后,采用高效液相色谱仪结合各单糖外标曲线确定两种单糖含量,两种单糖质量与绝干纤维原料之比为半纤维素含量^[8]。高效液相色谱检测条件: Biorad Aminex HPX-87 色谱柱(300 mm × 7.8 mm);流动相 5 mmol/L H₂SO₄ 溶液;流量 0.6 mL/min;柱温和检测温度均为 55℃。

1.3.2 CP/MAS ¹³C 固体核磁共振测试

取 100 mg 碱处理后的纤维样品,经冷冻干燥后研磨成粉末状进行测试。测试条件:磁感应强度 7.05 T,4 mm 魔角探头,转速 14 kHz,脉冲宽度 90°,交叉极化时间 4 μs,接触时间 2 ms,采样间隔 2.0 s。

1.3.3 XRD 分析

将碱处理前后的纤维样品真空干燥 4 h 后置于 XRD 圆形金属样品槽内,用 $\theta/2\theta$ 联动扫描。扫描参数设定如下:Cu 靶 K α 射线,波长 0.15 nm,管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 35^\circ$,扫描速率 2°/min。

根据衍射图谱,采用分峰拟合法^[9]计算结晶度,计算公式为

$$C_r = \frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_r 为结晶度; I_c 为结晶区峰面积; I_a 为非结晶区峰面积。

1.3.4 表观黏度测定

将不同半纤维素含量的 MFC 配制成浆浓为 0.75% 的水悬浮液,置于 50 mL 的烧杯中,采用旋转黏度计进行表观黏度测定。实验采用 2#转子,测定温度为 25℃。

1.3.5 SEM 分析

采用扫描电镜对纤维样品进行表面形态分析。

2 结果与讨论

2.1 碱处理对 MFC 性状的影响

2.1.1 碱处理时间对 MFC 表观黏度的影响

Missoum 等^[10]在研究中发现, MFC 的纤维化程度是影响其剪切黏度的一个重要影响因素, 通过研究纤维素微纤维悬浮液的流变性能, 能够评估微纤维在液体介质中的分散程度和微纤维的存在状况. 实验通过对不同碱处理时间样品表观黏度的测定分析, 探讨了不同碱处理程度的纤维样品在制备 MFC 过程中的纤维化程度的差异. 碱处理时间对微纤维表观黏度的影响如图 2 所示.

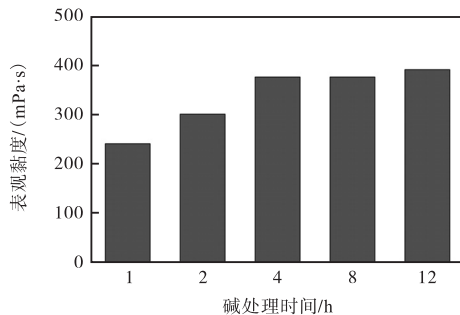


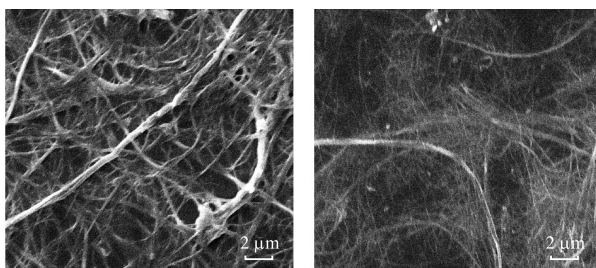
图 2 碱处理时间对微纤维表观黏度的影响

Fig. 2 Effect of alkali treatment time on apparent viscosity of microfibril

由图 2 可知: 随着碱处理时间的增加, 微纤维悬浮液的表观黏度整体呈上升趋势, 当碱处理时间增加到一定程度时, 其黏度变化不再明显. 碱处理造成表观黏度的增加, 其原因可以解释为: 随着碱处理时间的增加, 半纤维素不断溶出, 纤维内部微纤维之间结合程度下降, 同等均质化处理条件下, 纤维悬浮液中的微细纤维数量逐渐增多, 比表面积增大, 纤维素表面羟基水合作用增强.

2.1.2 碱处理对 MFC 表面形貌的影响

未经碱处理和经碱处理 12 h 后通过均质化处理制备所得 MFC 的 SEM 表面形态如图 3 所示.



(a) 未经碱处理 (b) 碱处理 12 h

图 3 MFC 的表面形貌

Fig. 3 Morphology of MFC

由图 3 可知: 未经碱处理的 MFC 纤维尺寸较大, 纤维微纤维相互缠绕交联形成致密的网状结构, 而经过碱处理 12 h 后制备所得的 MFC, 纤维尺寸明显减小, 纤维分散更为彻底.

2.2 碱处理对纤维细胞壁理化性能的影响

为了解释碱处理后 MFC 的性状变化, 实验对碱处理过程中纤维样品的半纤维素含量和表面形貌变化进行分析, 探讨半纤维素的去除对纤维形貌特征的影响.

2.2.1 碱处理对半纤维素含量的影响

用质量分数 10% 的 NaOH 溶液处理漂白硫酸盐阔叶木浆, 对不同处理时间后的纤维原料中的半纤维素含量进行了测定, 实验结果见表 1.

表 1 碱处理时间对纤维的半纤维素含量的影响

Tab. 1 Effect of alkali treatment time on hemicellulose content of fiber

样品编号	处理时间/h	半纤维素含量/%
1	0	31.81
2	1	20.12
3	2	18.79
4	4	16.94
5	8	13.74
6	12	10.12

由表 1 可知: 随着处理时间的改变, 半纤维素含量发生明显变化, 从碱处理前的 31.81% 下降到了碱处理 12 h 后的 10.12%, 下降幅度为 68.19%, 并且仅经 1 h 的碱处理, 半纤维素的含量就发生了大幅下降, 下降幅度高达 36.75%, 此后半纤维素含量的下降幅度逐渐变缓, 11 h 内仅下降了 31.44%.

2.2.2 碱处理对纤维细胞壁表面形貌的影响

未经碱处理、经碱处理 1 h 和 12 h 后纤维的扫描电镜图如图 4 所示. 由图 4 可知: 纤维在碱处理之前, 表面较为光滑. 经碱处理 1 h 后, 微纤维之间填充的半纤维素溶出, 纤维表面变得粗糙, 呈现出较为清晰的微纤维纹理或微纤束; 随着碱处理时间延长到 12 h, 半纤维素进一步脱除, 纤维细胞壁表面出现层状结构. 这意味着随着碱处理过程中半纤维素的溶出, 纤维细胞壁表面开始“解构”, 这有利于后续 MFC 的制备过程中微纤维的解离.

2.3 碱处理对纤维细胞壁的作用机制

2.3.1 XRD 分析碱处理对纤维素结晶度的影响

采用 X 射线衍射仪对未经碱处理和经质量分数 10% NaOH 溶液处理 12 h 的纤维样品进行了结晶度分析, 衍射图谱如图 5 所示.

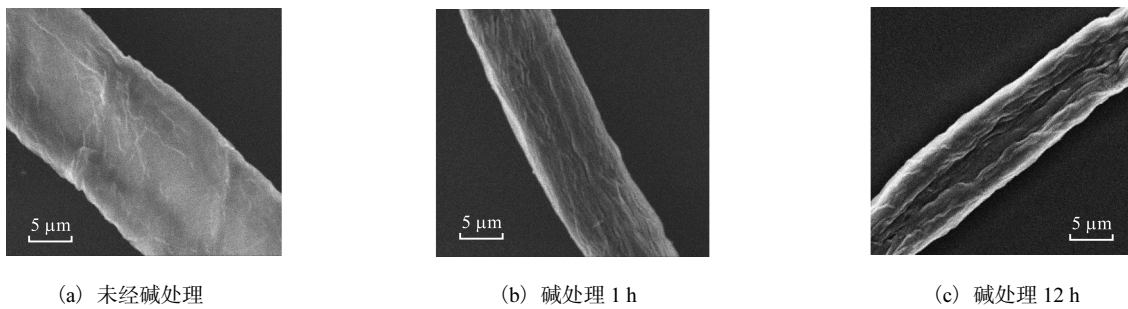


图4 碱处理前后纤维的表面形态

Fig. 4 Surface morphology of fiber before and after alkali treatment

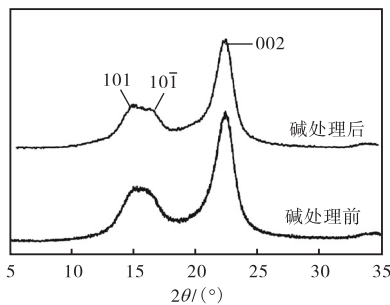


图5 碱处理前后纤维样品的X射线衍射图

Fig. 5 XRD patterns of fiber samples

从图5的特征衍射峰可看出,纤维样品经一定程度的碱处理后,其在X射线衍射图谱中的出峰位置与碱处理前相同,仍然呈典型半结晶的纤维素I的衍射曲线,在 2θ 等于 15.0° 、 16.7° 和 22.8° 附近都出现了明显的衍射峰,分属于纤维素结晶区的101、 $10\bar{1}$ 和002晶面^[11].木材植物细胞壁中的纤维素是由结晶区和无定形区交错结合的复杂体系,而半纤维素是一种典型的无定形物质,碱溶液极易渗透到无定形区造成无定形物质的溶解,还可能部分渗透到纤维素结晶区的表面^[12],使部分结晶区的有序结构被破坏,转化为无定形组织.通过图5的衍射峰可以确定,本实验所采用的去除半纤维素的碱处理条件,并没有使纤维素的晶态结构发生显著改变.

使用jade软件分峰拟合的结果如图6所示.通过分峰拟合,可以得到结晶区(I_c)和非结晶区(I_a)的峰面积,从而可以计算得到纤维样品中纤维素的结晶度.未经碱处理和碱处理12h后纤维样品的结晶度分别为67.7%和74.11%.与未处理纤维样品相比,经过碱处理后纤维样品的结晶度有所升高.碱液处理纤维样品主要有两方面作用:(1)碱处理过程中,无定形的半纤维素组分大量溶出(半纤维素含量由31.81%降至10.12%);(2)虽然纤维碱性润胀作用主要发生在无定形区,但部分碱液会作用到结晶区表

面,破坏部分结晶区纤维素链的有序结构^[12].然而,总体看来,纤维素结晶度增加证明了半纤维素的溶出主导了结晶度的变化. Kim等^[13]用水合氨对玉米秸秆进行预处理时发现了类似现象,得出了碱处理可以使纤维素结晶度增大的结论.

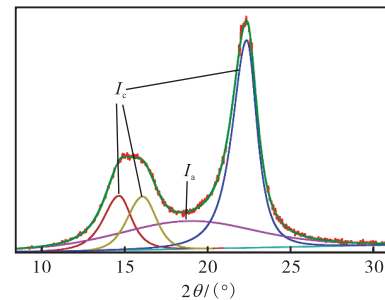


图6 XRD衍射图谱的分峰拟合

Fig. 6 Peak fitting of XRD diffraction spectrum

2.3.2 CP/MAS ¹³C NMR 分析碱处理对纤维素晶型含量的影响

将未经碱处理和经碱处理12h后的纤维样品通过CP/MAS ¹³C NMR的方法进行分析,得到相应的核磁共振谱图(图7).

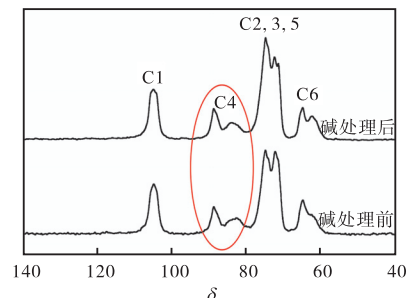


图7 漂白硫酸盐阔叶木浆CP/MAS ¹³C NMR图谱

Fig. 7 CP/MAS ¹³C NMR spectra of bleached kraft hardwood pulp

研究表明,在固体核磁共振中,纤维素的吸收信号主要在化学位移60~110处^[14].按照文献[15-16]对

纤维素碳谱进行波峰分配,化学位移为 60~70 的区域归属于葡萄糖单元的 C6,化学位移 70~81 之间的共振束分配给不与糖苷键连接的环碳 C2、C3、C5,化学位移 81~92 之间的区域归属于 C4,而化学位移 102~108 之间的区域归属于 C1. 由于 C2、C3、C5 的共振峰重叠在一起,它们不能用于纤维素结晶结构的研究^[14]. 而从图 7 中可明显观察到,纤维素的 C4 谱线裂分为两部分:尖窄的高场和宽阔的低场,分别对应着纤维素的结晶区和非结晶区. 因此通过对 C4 区进行光谱拟合,就可以得到纤维素各形态区域的信号归属信息.

植物纤维细胞壁中纤维素分子链平行排列形成原微细纤维,再由若干根原微细纤维聚集在一起组成微细纤维(即原纤聚集体)^[6]. 微细纤维是纤维的主要结构单元,晶区位于微细纤维内,称为“微晶”或“胶束”. 原微细纤维即丝状多晶体,是结晶纤维素中最小的结构单元. 人们发现纤维素 I 晶体并不是以单一晶型形式存在,而是纤维素 I α 和纤维素 I β 两种晶体的混合物,并且在一定条件下它们可以相互转化^[17],其转换的中间产物按照 Larsson 提出的概念被称为次晶^[15, 18],表示有序性不及结晶纤维素(纤维素 I α 和 I β)而大于无定形区纤维素的一种结晶结构. 纤维素 I α 和 I β 分别指的是单链的三斜单元晶胞和双链的单斜单元晶胞^[19].

原微细纤维聚集组成微细纤维的过程中,原微细纤维表面组成的边界层因为与周围的溶剂或其他聚合物直接接触,被称为可及表面^[20-21]. 另外一些由原微细纤维表面相互接触,形成的几何不连续接触区被称为不可及表面^[21].

利用混合洛伦兹(Lorentzian)和高斯(Gaussian)函数的模型对 CP/MAS ^{13}C NMR 的 C4 区进行光谱拟合^[22],分析的方法是基于一个非线性的最小二乘拟合来测定纤维素 I α 、纤维素 I β 、次晶、纤维素可及表面和不可及表面的相对含量,拟合结果如图 8 所示. 由图 8 可知:在有序的 C4 区域(化学位移 86~92),用于拟合模型的包括来自结晶纤维素 I 的 3 种信号的洛伦兹谱线:纤维素 I α 、纤维素 I $\alpha+\beta$ 和纤维素 I β ;在无序的区域(化学位移 80~86)是由非晶态纤维素引起的 4 种信号的高斯谱线进行拟合:次晶纤维素、可及表面(两种)和不可及表面,具体的信号归属定量信息见表 2. 其中,C4 区光谱拟合中出现了两种来源于可及表面的信号,具体表现为它们的化学位移不同,在这里被命名为可及表面 1 和可及表面 2,

Larsson 推测这种情况的出现有两种可能,一是可及表面的葡聚糖链具有双螺旋轴,二是纤维素 I 的原微细纤维有两对非等值曲面^[23].

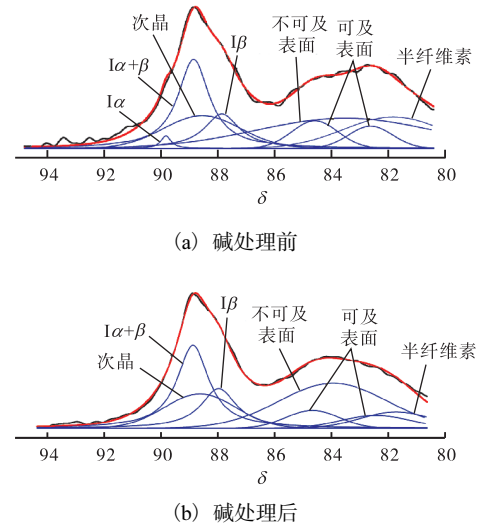


图 8 碱处理前后纤维样品 C4 区 CP/MAS ^{13}C NMR 光谱拟合图

Fig. 8 CP/MAS ^{13}C NMR spectral fitting of C4 region in fiber samples before and after alkali treatment

表 2 碱处理前后纤维样品 C4 区 CP/MAS ^{13}C NMR 光谱拟合定量信息

Tab. 2 Quantitative information of C4 region CP/MAS ^{13}C NMR spectral fitting

信号归属	化学位移		相对强度/%		拟合峰型
	处理前	处理后	处理前	处理后	
I α	89.8	—	1.07	—	Lorentz
I $\alpha+\beta$	88.8	88.8	22.58	24.09	Lorentz
次晶	88.5	88.6	14.40	15.80	Gauss
I β	87.8	87.9	9.66	12.70	Lorentz
可及表面 1	84.6	84.6	7.22	6.08	Gauss
不可及表面	83.5	83.9	25.49	29.99	Gauss
可及表面 2	82.6	82.4	5.54	5.31	Gauss
半纤维素	81.8	81.7	14.04	6.00	Gauss

由表 2 可知:经过碱处理后的纤维样品,化学位移在 81.8 处归属于半纤维素的信号强度下降,进一步证明碱处理后半纤维素含量减少. 另一方面,结晶纤维素相对含量(即纤维素 I α 、纤维素 I β 和纤维素 I $\alpha+\beta$ 相对强度之和)增加,从碱处理前的 33.31% 上升到碱处理 12 h 后的 36.79%,表明纤维的结晶度上升,与 XRD 结果一致. 可及表面(可及表面 1 和可及表面 2 之和)的含量从 12.76% 减少到 11.39%,而不可及表面从 25.49% 增加到 29.99%,推测其原因:随着原微细纤维之间填充物质半纤维素的溶出,原微细纤维之间无位阻作用,纤维干燥脱水(CP/MAS ^{13}C

固体核磁制样)过程中,水张力作用使原细纤维紧密贴近,形成共结晶,从而增加纤维中原微细纤维的聚集^[24-25].将可及表面的信号强度与C4原子的总信号强度的比值定义为信号相对强度(q),假定原微细纤维的聚集束具有近似正方形的横截面,根据经验公式 $q = (4n-4)/n^2$ (n 为沿原微细纤维聚集束一边上的葡萄糖数),纤维素链上一个葡萄糖的尺寸为 0.57 nm ^[26],所以相应的原微细纤维聚集尺寸 $d = 0.57n$,计算可得原微细纤维在干态下,聚集(微细纤维)尺寸从 17.27 nm 增加到 19.43 nm .

由此可推断出,半纤维素作为纤维素聚集态和三级结构的调节剂^[27],其溶出一方面会促进MFC制备过程中微纤丝的解离,另一方面也会造成纤维干燥过程中微纤丝的聚集.

3 结 论

(1)质量分数为10%的NaOH溶液低温浸渍脱出半纤维素,能够对纤维细胞壁微观结构造成影响,主要表现为半纤维素润胀溶解,纤维素结晶度上升,同时保持纤维素的晶胞结晶类型不变.

(2)填充在微纤丝之间的半纤维素的脱出,导致纤维素无定形区可及表面积相对下降,不可及表面增加,从而造成纤维中原微细纤维的聚集,原微细纤维聚集尺寸增大.

(3)半纤维素含量对纤维素微纤丝的解离效果有影响,表现为碱处理时间越长,MFC表观黏度越大,且随着填充在微纤丝之间的半纤维素含量的减少,半纤维素与微纤丝的连接被破坏,导致纤维内部构架解体,纤丝解离更容易.

参考文献:

- [1] Sjöström E. Wood Chemistry. Fundamentals and Applications[M]. California: Academic Press, 1993.
- [2] Saha B C. Hemicellulose bioconversion[J]. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, 2003, 30(5): 279-291.
- [3] 张智衡. 木材细胞壁超微结构及局部化学的研究[D]. 北京:北京林业大学, 2013.
- [4] 劳嘉葆. 木素和半纤维素在制浆造纸中的作用及工业利用[J]. 西南造纸, 1993(4): 230-233.
- [5] Taipale T, Österberg M, Nykänen A, et al. Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength[J]. Cellulose, 2010, 17(5): 1005-1020.
- [6] 詹怀宇. 纤维素化学与物理[M]. 北京:科学出版社, 2005: 109.
- [7] 杨焕磊. 阳离子型MFC的制备及其改善BCTMP性能的研究[D]. 天津:天津科技大学, 2014.
- [8] 蒙启骏. 半纤维素对TEMPO氧化纸浆制备纳米纤维素的影响[D]. 广州:华南理工大学, 2015.
- [9] Toba K, Yamamoto H, Yoshida M. Crystallization of cellulose microfibrils in wood cell wall by repeated dry-and-wet treatment, using X-ray diffraction technique[J]. Cellulose, 2013, 20(2): 633-643.
- [10] Missoum K, Belgacem N, Krouit M, et al. Influence of fibrillation degree and surface grafting of microfibrillated cellulose on their rheological behavior in aqueous suspension[C]//TAPPI Nanotechnology conference for the forest product industry. Finland: TAPPI, 2010.
- [11] 刘治刚, 高艳, 金华, 等. XRD分峰法测定天然纤维素结晶度的研究[J]. 中国测试, 2015, 41(2): 38-41.
- [12] 郑明霞, 李来庆, 郑明月, 等. 碱处理对玉米秸秆纤维素结构的影响[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(6): 27-31.
- [13] Kim T H, Kim J S, Sunwoo C, et al. Pretreatment of corn stover by aqueous ammonia[J]. Bioresource Technology, 2003, 90(1): 39-47.
- [14] 肖青, 万金泉, 王艳. CP/MAS ^{13}C NMR技术对木浆纤维微观结构的研究[J]. 化学学报, 2009, 67(22): 2629-2634.
- [15] Larsson P T, Hult E L, Wickholm K, et al. CP/MAS ^{13}C -NMR spectroscopy applied to structure and interaction studies on cellulose I[J]. Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 1999, 15(1): 31.
- [16] Maunu S, Liitiä T, Kauliomäki S, et al. ^{13}C CPMAS NMR investigations of cellulose polymorphs in different pulps[J]. Cellulose, 2000, 7(2): 147-159.
- [17] Maunu S L. NMR studies of wood and wood products[J]. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 2002, 40(2): 151-174.
- [18] Larsson P T, Westermark U, Iversen T. Determination of the cellulose I α allomorph content in a tunicate cellulose by CP/MAS ^{13}C -NMR spectroscopy[J]. Carbohydrate Research, 1995, 278(2): 339-343.
- [19] Hinterstoisser B, Salmén L. Two-dimensional step-scan FTIR: A tool to unravel the OH-valency-range of the spectrum of Cellulose I[J]. Cellulose, 1999, 6(3): 251-

- 263.
- [20] Newman R H. Evidence for assignment of ^{13}C NMR signals to cellulose crystallite surfaces in wood, pulp and isolated celluloses[J]. *Holzforschung*, 1998, 52(2): 157-159.
- [21] Wickholm K, Larsson P T, Iversen T. Assignment of non-crystalline forms in cellulose I by CP/MAS ^{13}C NMR spectroscopy[J]. *Carbohydrate Research*, 1998, 312(3): 123-129.
- [22] Larsson P T, Wickholm K, Iversen T. A CP/MAS ^{13}C NMR investigation of molecular ordering in celluloses[J]. *Carbohydrate Research*, 1997, 302(2): 19-25.
- [23] Larsson P T. Interaction between cellulose I and hemicelluloses studied by spectral fitting of CP/MAS ^{13}C -NMR spectra[J]. *ACS Symposium*, 2003, 864: 254-268.
- [24] Nilsson H, Galland S, Larsson P T, et al. Compression molded wood pulp biocomposites: A study of hemicellulose influence on cellulose supramolecular structure and material properties[J]. *Cellulose*, 2012, 19(3): 751-760.
- [25] Hubbe M A, Venditti R A, Rojas O J. What happens to cellulosic fibers during papermaking and recycling? A review[J]. *BioResources*, 2007, 2(4): 739-788.
- [26] Duchesne I, Hult E, Molin U, et al. The influence of hemicellulose on fibril aggregation of kraft pulp fibres as revealed by FE-SEM and CP/MAS ^{13}C -NMR[J]. *Cellulose*, 2001, 8(2): 103-111.
- [27] 万金泉,肖青,王艳. 固体核磁共振和原子力显微镜分析不同半纤维素含量植物纤维的微观结构[J]. *分析化学*, 2010, 38(3): 347-351.

责任编辑:周建军

(上接第26页)

- [4] Miyake Y, Mochizuki M, Okada M, et al. Isolation of antioxidative phenolic glucosides from lemon juice and their suppressive effect on the expression of blood adhesion molecules[J]. *Journal of the Agricultural Chemical Society of Japan*, 2007, 71(8): 1911-1919.
- [5] Adibelli Z, Dilek M, Akpolat T. Lemon juice as an alternative therapy in hypertension in Turkey[J]. *International Journal of Cardiology*, 2009, 135(2): e58-e59.
- [6] 谢振文,张帮奎,涂雪令,等. 真空冷冻干燥柠檬片工艺参数优化研究[J]. *食品与发酵科技*, 2010, 46(3): 51-54.
- [7] 王玉玲,李海滨. 柠檬片真空冷冻干燥工艺初探[J]. *保鲜与加工*, 2011, 11(4): 23-26.
- [8] 常婷婷,张欣,熊伟成,等. 柠檬片热风干燥工艺参数优化[J]. *农产品加工(学刊)*, 2013(16): 34-37.
- [9] 黄艳斌,郑优,陈海桥,等. 柠檬热风干燥特性及数学模型[J]. *食品工业科技*, 2012, 33(14): 169-172.
- [10] 黄艳斌. 微波真空干燥对柠檬片干燥特性及品质的影响研究[D]. 重庆:西南大学, 2017.
- [11] 范兰娣. 冻干柠檬片生产工艺的研究[J]. *食品科技*, 2009, 34(5): 54-56.
- [12] 高炜,丁胜华,王蓉蓉,等. 不同干燥方式对柠檬片品质的影响[J]. *食品科技*, 2017(2): 114-119.
- [13] 王海鸥,谢焕雄,陈守江,等. 不同干燥方式对柠檬片干燥特性及品质的影响[J]. *农业工程学报*, 2017, 33(14): 292-299.
- [14] 车刚,李成华,汪春. 蕨菜真空干燥的试验研究[J]. *农业工程学报*, 2006, 22(5): 165-168.
- [15] 徐成海. 真空干燥技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2012.
- [16] Mongpraneet S, Abe T, Tsurusaki T. Accelerated drying of welsh onion by far infrared radiation under vacuum conditions[J]. *Journal of Food Engineering*, 2002, 55(2): 147-156.
- [17] 刘云宏,朱文学,刘建学. 地黄真空红外辐射干燥质热传递分析[J]. *农业机械学报*, 2011, 42(10): 135-140.
- [18] 刘云宏,朱文学,马海乐. 金银花真空远红外辐射干燥动力学模型[J]. *农业机械学报*, 2010, 41(5): 105-109.
- [19] 张秦权,文怀兴,袁越锦. 远红外联合低温真空干燥设备研究与设计[J]. *食品与机械*, 2013, 29(1): 157-160.
- [20] 龚丽,刘清化,刘军,等. 柠檬热泵干燥工艺参数优化[J]. *食品研究与开发*, 2017, 38(7): 79-83.
- [21] 颜建春,胡志超,吴朋来,等. 热板-微波联合真空冷冻干燥茭白工艺优化[J]. *农业工程学报*, 2017, 33(1): 262-270.
- [22] 王蓉蓉,丁胜华,李高阳,等. 柠檬片热风干燥特性及品质研究[J]. *食品科技*, 2016(5): 48-53.

责任编辑:常涛