

DOI:10.13331/j.cnki.jhau.2015.05.014
投稿网址: http://xb.ijournal.cn

高效液相色谱法测定芒草 ^{60}Co γ 辐照降解副产物

李夏洁¹, 李清明^{1,2*}, 苏小军², 熊冬梅², 胡秋龙², 熊兴耀³

(1.湖南农业大学食品科学技术学院, 湖南长沙 410128; 2.湖南省作物种质创新与资源利用重点实验室, 湖南长沙 410128; 3.中国农业科学院蔬菜花卉研究所, 北京 100081)

摘要: 基于高效液相色谱法建立了同时定量分析芒草 ^{60}Co γ 辐照降解副产物(包括酚类、呋喃类和有机酸等 9 种)的方法。结果表明, 采用 C_{18} 色谱柱, 柱温 $25\text{ }^\circ\text{C}$, 以乙腈- $0.01\text{ mol}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (用磷酸调节 pH 至 2.7) 为流动相, 梯度洗脱, 流速为 $0.8\text{ mL}/\text{min}$, 多波长紫外检测, 可实现对目标化合物的有效分离和测定, 相对标准偏差为 $1.5\%\sim 2.3\%$, 最低检出限为 $0.10\sim 0.89\text{ mg}/\text{L}$ 。在该条件下对经 $1\ 200\text{ kGy }^{60}\text{Co } \gamma$ 辐照处理的芒草水提液进行检测, 检测出水提液中目标化合物对羟基苯甲酸、香草酸、丁香酸、4-羟基苯甲醛、香草醛、对香豆酸、糠醛、甲酸、乙酸的质量浓度分别为 17.78 、 12.43 、 3.26 、 15.40 、 10.18 、 16.42 、 2.52 、 102.29 、 $86.24\text{ mg}/\text{L}$ 。

关键词: 芒草; ^{60}Co γ 辐照; 酚类化合物; 呋喃类化合物; 有机酸; 高效液相色谱

中图分类号: Q691.1 文献标志码: A 文章编号: 1007-1032(2015)05-0527-06

Using HPLC to determinate the main byproducts degraded by ^{60}Co γ irradiation on miscanthus

LI Xiajie¹, LI Qingming^{1,2*}, SU Xiaojun², XIONG Dongmei², Hu Qiulong², XIONG Xingyao³

(1.College of Food Science and Technology, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 2.Hunan Provincial Key Laboratory of Crop Germplasm Innovation and Utilization, Changsha 410128, China; 3.The Institute of Vegetables and Flowers, Chinese Academy of Agriculture Sciences, Beijing 100081, China.)

Abstract: An analytical method using high performance liquid chromatography (HPLC) for separation and quantitative determination 9 kinds of byproducts degraded by ^{60}Co γ irradiation on *Miscanthus* was developed. The separation was carried out on a C_{18} column with the following conditions: the mobile phase of acetonitrile and $0.01\text{ mol}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (phosphate adjust to $\text{pH}=2.7$), $25\text{ }^\circ\text{C}$ of column temperature, flow rate of $0.8\text{ mL}/\text{min}$ and multi-wavelength detection. The result showed that the byproducts of *Miscanthus* degraded from ^{60}Co γ irradiation were well separated and their contents were well determined with relative standard deviations from 1.5% to 2.3% , and detection limits varied from 0.10 to $0.89\text{ mg}/\text{L}$. Water extracts of *Miscanthus* irradiated with $1\ 200\text{ kGy }^{60}\text{Co } \gamma$ were detected using the methods at above condition, it was found that the target chemicals in water extracts were included in p-hydroxybenzoic acid, vanillic acid, syringic acid, 4-hydroxybenzaldehyde, vanillin, p-coumaric acid, furfural, formic acid, and acetic acid, and their contents was $17.78\text{ mg}/\text{L}$, $12.43\text{ mg}/\text{L}$, $3.26\text{ mg}/\text{L}$, $15.40\text{ mg}/\text{L}$, $10.18\text{ mg}/\text{L}$, $16.42\text{ mg}/\text{L}$, $2.52\text{ mg}/\text{L}$, $102.29\text{ mg}/\text{L}$, and $86.24\text{ mg}/\text{L}$, respectively. It was proved that the method was applicable to quantitative determination the main degradation byproducts of *Miscanthus* with ^{60}Co γ radiation pretreatment.

Keywords: *Miscanthus*; ^{60}Co γ gamma irradiation; phenolic compounds; furan compounds; organic acids; high performance liquid chromatography (HPLC)

芒草是禾本科多年生草本植物, 适应性强, 产量高^[1], 在中国资源丰富, 是一种优良的制取燃料

收稿日期: 2015-01-29

修回日期: 2015-09-09

基金项目: 国家“863计划”项目(2012AA101804)

作者简介: 李夏洁(1990—), 女, 湖南涟源人, 硕士研究生, 主要从事农产品深加工及生物能源研究, 358640336@qq.com; *通信作者, 李清明, 博士, 副教授, 主要从事农产品深加工及生物能源研究, liqmemail@163.com

乙醇的木质纤维素原料。中国在《生物质能源“十二五”规划》中把木质纤维素制取燃料乙醇的研究作为重点项目^[2]。木质纤维素是由纤维素、半纤维素和木质素紧密结合构成的,它很难被纤维素酶水解成单糖而发酵成乙醇,因此,在酶解木质纤维素原料前通常要经过预处理来打破它的结构。预处理是在高温、高压和辐射或强酸、强碱等条件下进行的,因此,原料在结构被打破的同时还会发生一些降解作用,从而产生一些不可用于制取乙醇的降解副产物。这些副产物有的对后续酶解、菌种发酵有抑制作用,有的具有可利用价值,如香草醛可用作化妆香精和治疗癫痫病,对香豆酸对金黄色葡萄球菌、痢疾杆菌、大肠杆菌及绿脓杆菌等均有不同程度的抑制作用,等等,因此,定性、定量检测木质纤维素预处理后的降解副产物对后续酶解、菌种发酵的脱毒以及副产物的有效利用等具有重要意义。

木质纤维素降解副产物主要包括酚类化合物、呋喃类化合物和有机酸^[3-4]等 3 大类。原料不同,所用的预处理方法也不同,所产生的抑制物种类及含量也不一样^[4-5]。经 ⁶⁰Co γ 辐照预处理芒草中含量较高且对后续酶解、发酵有抑制作用的降解副产物较多,主要包括香草醛、香草酸、对羟基苯甲酸、4-羟基苯甲醛、对香豆酸、丁香酸等 6 种酚类化合物和糠醛等呋喃类化合物以及甲酸、乙酸等有机酸^[6]。不同类型副产物的化学性质不同,用高效液相色谱法对其进行检测的检测条件也不一致,要同时检测出这几种不同类型的物质,常需要对检测条件进行摸索。虽然已有关于糠醛^[7]、酚类化合物^[8-9]、有机酸^[10-11]高效液相检测的研究,但关于同时定量检测出这些目标化合物的方法尚未见报道。笔者探寻芒草经 ⁶⁰Co γ 辐照后的主要降解副产物的高效液相色谱定量检测方法,并用建立的方法测定 1 200 kGy ⁶⁰Co γ 辐照芒草中各目标化合物的含量,现将结果报道如下。

1 材料与方法

1.1 材料

芒草采自湖南农业大学教学科研基地。

1.2 主要试剂与仪器

主要试剂:甲醇和乙腈(色谱纯,CNM 公司);浓盐酸、乙酸乙酯和无水硫酸镁(分析纯,国药集团

化学试剂有限公司);磷酸(分析纯,金华大化学试剂有限公司);磷酸氢二铵(分析纯,西陇化工股份有限公司)。水为超纯水。

标准品:香草酸(纯度 98%,国药集团化学试剂有限公司);丁香酸和对香豆酸(纯度 98%,西亚试剂公司);对羟基苯甲酸和 4-羟基苯甲醛(化学纯,国药集团化学试剂有限公司);香草醛、糠醛、甲酸和乙酸(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

主要仪器:中草药粉碎机(广州华凯机电设备有限公司);BS224S 型电子天平(北京赛多利斯仪器有限公司);Agilent 1260 Infinity 液相色谱仪(配有紫外可变波长检测器 VWD、Agilent 化学工作站和 150 mm×4.6 mm, 5 μ m ZORBAX SB-C₁₈ 柱,美国 Agilent 公司)。

1.3 试验条件的确定

1.3.1 标准溶液的配制

准确称取上述 9 种标准品,用 5%的乙腈-水溶液(用磷酸调 pH 至 2.7)分别配制如下单标准溶液作为贮备液:质量浓度 50 mg/L 的对羟基苯甲酸;50 mg/L 的香草酸;25 mg/L 的丁香酸;50 mg/L 的 4-羟基苯甲醛;50 mg/L 的香草醛;75 mg/L 的对香豆酸;50 mg/L 的糠醛;50 mg/L 的甲酸;50 mg/L 的乙酸。以 9 种单标准溶液为基础,配制含 9 种标准品的混合标准溶液,置于 4 $^{\circ}$ C 冰箱中备用。

1.3.2 芒草预处理

辐照处理在湖南省辐射技术应用研究中心进行。试验采用 ⁶⁰Co γ 辐照源,源强为 9.99×10^{15} Bq,剂量率为 2 kGy/h。将准备好的试验材料置于辐射场中,于室温条件下进行照射,选用辐照剂量为 1 200 kGy 的样品。辐照后将样品用中草药粉碎机粉碎,装入磨口玻璃瓶中备用。

1.3.3 辐照芒草中目标化合物的提取

称取 1.00 g 的芒草辐照样,加入 20 mL 蒸馏水,在 80 $^{\circ}$ C 时恒温水浴 30 min,过滤,取滤液。先用浓盐酸调节滤液的 pH 值至 2.0,再用等体积的乙酸乙酯萃取 3 次,混匀收集有机相,然后用无水硫酸镁脱水,抽滤,除去沉淀。有机相于 63 $^{\circ}$ C、0.085 MPa 下减压旋转蒸发至干后,用 20 mL 5%的乙腈-水溶液(用磷酸调 pH 至 2.7)溶解。

1.3.4 色谱条件

色谱柱为 ZORBAX SB-C₁₈ 柱。流动相 A 相为 0.01 mol/L 磷酸氢二铵溶液(用磷酸调 pH 至 2.7), B 相为乙腈。梯度洗脱程序为: 0~25 min B 相占流动相的比率为 5%~20%; 25~30 min B 相占流动相的比率为 20%~80%; 30~35 min B 相占流动相的比率为 80%~5%; 35~40 min B 相占流动相的比率为 5%。柱温 25 °C; 多波长(205、218、230、256、280、310 nm)进行检测; 流速为 0.8 mL/min; 进样量为 10 μL 。

2 结果与分析

2.1 辐照芒草中目标化合物分离条件的确定

2.1.1 检测波长的选取

用液相对 9 种物质的标准品分别进行全波长(190~400 nm)检测, 以确定各物质的最大吸收波长, 结果表明, 各标准品的最大紫外吸收波长有明显差异。甲酸、乙酸、糠醛、对羟基苯甲酸的最大吸收波长分别为 206、204、278、256 nm, 香草酸、

丁香酸的最大吸收波长均为 218 nm, 4-羟基苯甲醛、香草醛、对香豆酸的最大吸收波长分别为 284、230、310 nm。综合考虑后确定检测波长为 205、218、230、256、280、310 nm。

2.1.2 流动相的选取

2.1.2.1 流动相中有机溶剂的选取

分别以甲醇和乙腈作为流动相中的有机溶剂, 比较各目标化合物的分离效果及峰形, 结果表明, 在选用甲醇作为流动相中的有机溶剂时, 混标的 HPLC 色谱图中 4-羟基苯甲醛和香草醛 2 个峰之间出现连峰, 甲酸、乙酸的单标 HPLC 色谱图中有基线干扰现象。这可能是因为乙腈截止波长为 190 nm, 甲醇截止波长为 205 nm, 而样品所用的检测波长应大于流动相截止波长 20 nm 左右。选用乙腈作为流动相中的有机溶剂时, 各目标产物峰形窄尖, 在达到有效分离的同时缩短了整个分析时间(表 1), 且乙腈的灵敏度比较高, 柱压低, 故选择乙腈作为流动相中的有机溶剂。

表1 以甲醇-水溶液和乙腈-水溶液为流动相时各目标化合物的保留时间

Table 1 Retention time of the target chemicals at two flowing phases of methanol-water solution and acetonitrile-water solution

溶剂	保留时间/min								
	甲酸	乙酸	糠醛	对羟基苯甲酸	香草酸	丁香酸	4-羟基苯甲醛	香草醛	对香豆酸
甲醇	2.457	3.406	10.989	18.352	22.532	23.626	27.459	28.001	32.724
乙腈	2.291	2.945	8.836	12.204	14.285	15.239	16.170	18.779	19.491

2.1.2.2 酸种类的选取

酚类化合物容易产生解离, 甲酸、乙酸均为弱酸, 在水溶液中也会解离, 以非单一的形式存在, 这容易导致色谱峰形变宽、拖尾和不对称等现象出现, 因此, 可以在流动相中加入酸来抑制上述化合物的电离, 使它们能够以分子的形式在反相柱上保留。液相色谱的分离效果与酸的种类有关^[12], 目前, 用液相检测酚类化合物时多数是利用乙酸^[13]或甲酸^[14]对流动相进行 pH 调节, 本试验中需要在低紫外检测波长下进行检测, 而作流动相的物质在检测波长附近应没有吸收, 否则, 会有基线干扰, 因此, 选择磷酸作为 pH 的调节剂。

2.1.2.3 流动相中缓冲盐的选取

缓冲盐溶液能够有效改善峰形, 影响酸存在形式的稳定性, 从而影响分离效果。芒草样品的成分复杂, 含有多种杂质, 如果没有缓冲盐溶液的缓冲就会形成负峰^[15]。磷酸氢二铵是在检测波长处无吸收的弱酸电离抑制剂, 因此, 本试验中选择磷酸氢二铵为缓冲盐溶液。

2.1.2.4 流动相 pH 的选取

在柱温 35 °C、流速 0.8 mL/min 的条件下, 用磷酸调节流动相中磷酸氢二铵盐溶液 pH 进行单因素试验的结果见表 2。由表 2 可知, pH 对目标化合物分离效果和保留时间的影响不明显。

表2 不同pH条件下各目标化合物的保留时间

Table 2 Retention time of the target chemicals at different pH values

pH	保留时间/min								
	甲酸	乙酸	糠醛	对羟基苯甲酸	香草酸	丁香酸	4-羟基苯甲醛	香草醛	对香豆酸
2.5	2.306	2.952	8.839	12.188	14.296	15.264	16.147	18.762	19.468
2.7	2.395	2.965	8.835	12.151	14.259	15.229	16.121	18.753	19.429
2.9	2.275	2.943	8.852	12.136	14.224	15.172	16.161	18.780	19.422
3.1	2.253	2.926	8.822	11.995	14.086	15.027	16.087	18.726	19.287
3.3	2.236	2.911	8.82	11.86	13.925	14.839	16.076	18.716	19.166

随着 pH 值增大, 香草醛和对香豆酸的保留时间间隔逐渐变小, 分离度变小, 在 pH 为 3.3 时, 香草醛和对香豆酸的分离度为 1.37(通常分离度大于等于 1.5 才视为 2 个峰完全分离), 因此, pH 为 3.3 时香草醛和对香豆酸的分离度不够, 形成连峰。因为长时间使用过低的 pH 会引起色谱柱键合相的损失, 而且可能导致基线严重漂移^[16], 所以, 综合考虑后确定流动相 pH 为 2.7。

2.1.3 流速的选择

在 35 °C、流动相中盐溶液 pH 为 2.7 的条件下

表3 不同流速条件下各目标化合物的保留时间

流速/ (mL·min ⁻¹)	保留时间/min								
	甲酸	乙酸	糠醛	对羟基苯甲酸	香草酸	丁香酸	4-羟基苯甲醛	香草醛	对香豆酸
0.5	3.614	4.631	12.929	16.082	18.507	19.442	21.000	23.901	23.901
0.8	2.289	2.939	8.729	11.776	13.864	14.842	15.618	18.236	18.754
1.0	1.820	2.316	7.004	9.691	11.792	12.882	13.196	15.823	16.466
1.2	1.522	1.935	5.955	8.386	10.389	11.526	11.526	14.111	14.827

2.1.4 柱温的选择

在流动相中盐溶液 pH 为 2.7、流速为 0.8 mL/min 的条件下, 分别设置柱温 20、25、30、35、40 °C 进行单因素试验, 结果(表 4)表明, 随着柱温升高, 大部分目标化合物的保留时间有所提前, 其中香草醛和对香豆酸、丁香酸和 4-羟基苯甲醛的分

分别设置流速 0.5、0.8、1.0、1.2 mL/min 进行单因素试验的结果见表 3。由表 3 可知, 流速对分离度和各峰保留时间的影响较大。流速越大, 各峰的保留时间明显提前, 使得整个分析时间大大缩短。流速在 0.5 mL/min 时, 香草醛和对香豆酸出峰时间重叠; 流速为 1.0 mL/min 时, 丁香酸和 4-羟基苯甲醛出峰不能完全分开; 流速为 1.2 mL/min 时, 丁香酸和 4-羟基苯甲醛的出峰时间重叠; 流速为 0.8 mL/min 时, 各峰分离效果较好, 且整个分离时间较为合适, 所以, 本试验中确定流速为 0.8 mL/min。

离度逐渐减少。在柱温为 40 °C 时, HPLC 色谱图中的香草醛和对香豆酸的色谱峰相连, 又因缓冲盐在较低温时易结晶析出, 对色谱柱有不利影响, 所以, 综合考虑各色谱峰的分离度和峰形后确定柱温为 25 °C。

表4 不同柱温条件下各目标化合物的保留时间

温度/ °C	保留时间/min								
	甲酸	乙酸	糠醛	对羟基苯甲酸	香草酸	丁香酸	4-羟基苯甲醛	香草醛	对香豆酸
20	2.344	3.037	9.384	13.757	15.567	16.320	17.837	20.169	21.311
25	2.338	3.026	9.254	13.254	15.125	15.934	17.226	19.615	20.539
30	2.291	2.945	8.836	12.204	14.285	15.239	16.170	18.779	19.491
35	2.289	2.939	8.729	11.776	13.864	14.842	15.618	18.236	18.754
40	2.268	2.897	8.481	11.119	13.306	14.362	14.894	17.609	17.938

2.1.5 洗脱梯度的选择

以 0.01 mol/L 磷酸氢二铵盐溶液(用磷酸调 pH 为 2.7)为 A 相, 以乙腈为 B 相, 在流速 0.8 mL/min、柱温为 25 °C 的条件下设置 3 个梯度洗脱条件(表 5)。

表5 洗脱梯度条件

梯度序号	B 相占流动相的比率/%			
	0~25 min	25~30 min	30~35 min	35~40 min
1	5~20	20~80	80~5	5
2	5~30	30~80	80~5	5
3	5~40	40~80	80~5	5

由表 6 可知, 在 0~25 min, 随着 B 相所占比率的增加, 各目标化合物的保留时间提前, 分离度也降低。在梯度 3 中, 香草醛和对香豆酸的色谱峰相连, 香草酸和丁香酸的色谱峰相连。在梯度 1、2 中, 各目标化合物达到基线分离, 且分离效果较好, 但考虑到芒草样品成分复杂, 目标化合物分离度稍大, 两物质之间干扰较小, 因此, 确定洗脱梯度条件为表 5 中的梯度 1。

表6 不同梯度条件下各目标化合物的保留时间

梯度序号	保留时间/min								
	甲酸	乙酸	糠醛	对羟基苯甲酸	香草酸	丁香酸	4-羟基苯甲醛	香草醛	对香豆酸
1	2.313	2.955	9.274	13.932	16.406	17.639	18.541	21.746	23.199
2	2.316	2.99	8.854	12.021	13.589	14.19	15.526	17.461	18.009
3	2.315	2.988	8.467	10.805	11.943	12.29	13.679	15.058	15.233

2.2 标准曲线的制作

将单一标准品对比混合标样的色谱图进行分析, 通过对比各峰保留时间的位置, 确定 9 种目标

产物的相应峰位。图 1 为目标产物混合标准溶液的 HPLC 色谱图。

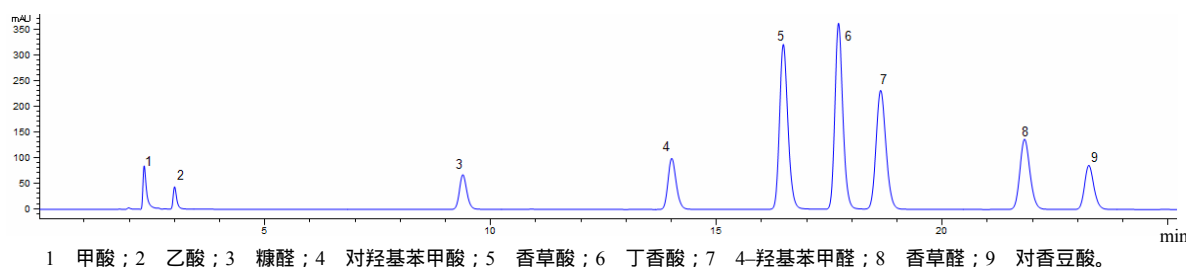


图1 混合标准溶液的HPLC色谱图

Fig.1 HPLC chromatogram of a mixed standard solution

对 1.3.1 中配制的标准溶液里各目标化合物浓度进行稀释, 得到 5 个浓度梯度的混合标准溶液。各浓度梯度的混标按前述色谱条件分别进样 10 μL , 以质量浓度 X (mg/L) 对峰面积 Y 绘制标准曲线。其保留时间、线性回归方程和检出限(信噪比为 3) 结果如表 7 所示。对芒草辐照预处理物料热水浴萃

取物进行加标回收试验, 样品重复进样测定 6 次; 加入待测物标准品后再重复进样测定 6 次, 计算加标回收率及相对标准偏差, 结果见表 7。由表 7 可知, 各目标化合物的加标回收率均高于 96%, 相对标准偏差 $< 2.5\%$ ($n=6$), 结果满足定量分析要求。

表7 9 种目标化合物的保留时间、线性回归方程、检出限、加标回收率和精密度($n=6$)

样品	保留时间/min	线性范围/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	回归方程	相关系数	检出限/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	加标回收率/%	相对标准偏差/%
甲酸	2.316	40 ~ 200	$y=0.7052x-1.4638$	1.000 0	0.10	104	2.1
乙酸	2.990	30 ~ 230	$y=0.5459x+7.6154$	0.999 5	0.12	97	2.0
糠醛	9.370	0 ~ 50	$y=102.88x+84.744$	0.999 6	0.56	101	1.8
对羟基苯甲酸	13.994	0 ~ 50	$y=77.803x+10.42$	0.999 9	0.24	97	2.2
香草酸	16.465	0 ~ 50	$y=83.668x+18.451$	0.999 9	0.62	98	1.8
丁香酸	17.686	0 ~ 25	$y=93.761x+8.3075$	0.999 9	0.37	103	2.2
4-羟基苯甲醛	18.618	0 ~ 50	$y=92.469x+26.692$	0.999 9	0.10	101	1.9
香草醛	21.805	0 ~ 50	$y=68.963x+21.751$	0.999 9	0.10	101	1.5
对香豆酸	23.227	0 ~ 75	$y=94.189x-121.14$	0.999 9	0.89	96	2.3

2.3 芒草辐照预处理后目标化合物的测定

取经 1 200 kGy ^{60}Co γ 辐照后的芒草, 按照 1.2.3 中的方法提取芒草降解副产物样品。在优化

后的色谱条件下测定样品中 9 种目标化合物的含量, 其色谱分离结果如图 2 所示。

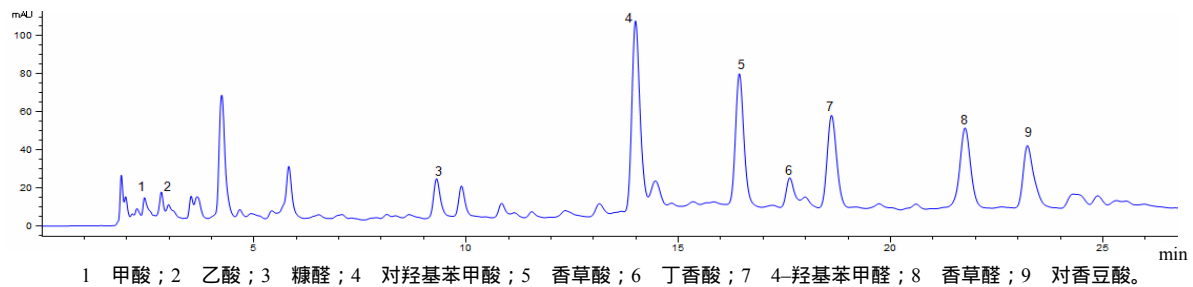


图2 芒草辐照预处理样品水提液的HPLC谱图

Fig.2 HPLC chromatogram from the water extracts of miscanthus pretreated with irradiation

由图 2 可知, HPLC 法可用于对芒草辐照预处理后主要降解副产物的定量分析, 9 种主要降解副产物的分离效果较好。计算结果表明, 芒草水提液中甲酸、乙酸、糠醛、对羟基苯甲酸、香草酸、丁香酸、4-羟基苯甲醛、香草醛和对香豆酸的质量浓度分别为 102.29、86.24、2.52、17.78、12.43、3.26、15.40、10.18、16.42 mg/L。

3 结论与讨论

本研究中同时检测出了木质纤维素原料中的 3 大类副产物, 跟江智婧等^[9]的方法相比, 在目标物达到有效分离的同时大大缩短了整个分析时间, 提高了工作效率; 与气质联用的方法相比^[3,6], 液相色谱法无需硅烷化, 克服了气质联用法样品预处理要求高、衍生化不彻底等缺点。建立了同时检测出木质纤维素原料中 9 种主要副产物的定量分析方法: 采用 C₁₈ 色谱柱, 柱温 25 °C, 以乙腈-0.01 mol(NH₄)₂ HPO₄(用磷酸调节 pH 至 2.7) 为流动相, 梯度洗脱, 流速为 0.8 mL/min, 多波长紫外检测, 在此色谱条件下, 9 种主要的降解副产物得到了较好的分离, 相对标准偏差为 1.5%~2.3%, 最低检出限为 0.10~0.89 mg/L, 且回收率均在 96%以上。该方法具有简易性、实用性、可行性和重复性好等优点。经 1 200 kGy⁶⁰Co γ 辐照处理后的芒草水提液, 在 4~6 min 还检测出了 2 个明显的峰, 按出峰时间推测, 这可能是其他有机酸所导致的(蒋怡乐等^[6]利用气质联用法定性检测出芒草辐照降解产物中还有乳酸、乙酰丙酸和琥珀酸等有机酸)。芒草辐照降解产物成分复杂, 难以全部定性定量, 其后续研究与分析还有待开展。

参考文献:

- [1] 易自力. 芒属能源植物资源的开发与利用[J]. 湖南农业大学学报: 自然科学版, 2012, 38(5): 455-463.
- [2] 孙健, 陈砺, 王红林. 纤维素原料生产燃料酒精的技术现状[J]. 可再生能源, 2004(6): 5-9.
- [3] 朱均均, 勇强, 陈尚钡, 等. 玉米秸秆蒸汽爆破降解

- 产物的分析[J]. 林产化学与工业, 2009, 29(2): 22-26.
- [4] 林贝. 玉米秸秆酸解副产物对酒精发酵影响的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2007.
- [5] Ximenes E, Kim Y, Mosier N, et al. Inhibition of cellulases by phenols[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2010, 46(3): 170-176.
- [6] 蒋怡乐. 芦苇、芒草 ⁶⁰Co γ 辐照降解产物的分析及结构表征[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2013.
- [7] 江滔, 路鹏, 李国学. 玉米秸秆稀酸水解时糠醛形成原因及影响因素[J]. 农业工程学报, 2009(7): 185-189.
- [8] 朱峰, 涂貌贞, 王丽莉, 等. 高效液相色谱法同时测定纺织品中 10 种酚类化合物[J]. 分析测试学报, 2013(3): 336-340.
- [9] 江智婧, 朱均均, 李鑫, 等. 反相高效液相色谱法定量分析木质素的主要降解产物[J]. 色谱, 2011, 29(1): 59-62.
- [10] Chen S F, Mowery R A, Castleberry V A, et al. High-performance liquid chromatography method for simultaneous determination of aliphatic acid, aromatic acid and neutral degradation products in biomass pretreatment hydrolysates[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1104(1): 54-61.
- [11] 赵景婵, 郭治安, 常建华, 等. 有机酸类化合物反相高效液相色谱法的分离条件研究[J]. 色谱, 2001, 19(3): 260-263.
- [12] 刘江云, 杨学东, 徐丽珍, 等. 天然酚酸类化合物的反相高效液相色谱分析[J]. 色谱, 2002, 20(3): 245-248.
- [13] 姚兴东, 聂园梅. 紫锥花种属中酚类化合物的 HPLC 分析[J]. 分析科学学报, 2006, 22(2): 199-201.
- [14] 欧阳新平, 陈子龙, 邱学青. 超高效液相色谱/高分辨质谱法测定木质素氧化降解产物中单酚类化合物[J]. 分析化学, 2014(5): 22.
- [15] 尹莉莉, 赵百东, 杨虹琦, 等. 高效液相色谱法测定烤烟非挥发性有机酸含量[J]. 湖南农业大学学报: 自然科学版, 2014, 40(2): 139-143.
- [16] 陈磊, 黄雪松. 高效液相色谱法同时检测黄酒中的 5-羟甲基糠醛和 9 种多酚[J]. 分析化学, 2010(1): 133-137.

责任编辑: 王赛群

英文编辑: 王 库