

M U Z H I S U

木质素

蒋挺大 编著

第二版



化学工业出版社

M U N H I S U

木质素

蒋挺大 编著

第二版



化学工业出版社
·北京·

图书在版编目 (CIP) 数据

木质素/蒋挺大编著. —2 版. —北京: 化学工业出版社, 2008. 12

ISBN 978-7-122-03796-1

I. 木… II. 蒋… III. 木质素-废物综合利用
IV. X783.105 0636.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 150978 号

责任编辑: 侯玉周
责任校对: 徐贞珍

文字编辑: 朱 恺
装帧设计: 蔡 馨

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 北京云浩印刷有限责任公司
720mm×1000mm 1/16 印张 16 字数 313 千字 2009 年 1 月北京第 2 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 48.00 元

版权所有 违者必究

第二版前言

《木质素》出版于 2001 年，实际是 1998 年写的，正如在前言中所说：“作者虽然想力求全面地反映国内在木质素方面的全部工作和成果，但由于国内的科技文献资料很难查找，所以估计遗漏较多，颇感遗憾。”

近 10 年来，国内外的木质素研究和技术开发方面出现了蓬勃发展的局面，尤其是国内，仅 2007 年一年发表的论文就超过了 1000 篇，而 1950~1990 年的 40 年总和也不超过 500 篇；另一个可喜的是在木质素理论方面的研究也出现了新局面。国内木质素产品年产量超过了 10 万吨，混凝土减水剂及水泥助磨剂、油田化学品已成为大宗产品，染料助剂、农药载体的品种越来越多，多种合成树脂已付之实用，一些新产品正在开发、试用、推广之中。

另一方面，我国的纸浆产量年年在提高，木质素的产生量也越来越多，根据 2007 年我国的纸浆产量，可以估计大约产生了 1000 万吨的木质素，这些木质素不是被烧掉了就是被排到环境中污染环境了，对生态环境造成危害更为严重。

同时，近年来石油价格越来越高，2007 年国际原油价格从 20 美元 1 桶涨到了 100 美元 1 桶，到 2008 年 6 月已接近 150 美元 1 桶。油价上涨带动了各种石化产品成倍涨价，其下游产品几乎到了无法生产的地步。

我国已在大力推动循环经济和资源的再利用，木质素这种可再生资源，必将大有可为。

有鉴于此，作者深感有必要改写《木质素》，一是要补充木质素理论研究方面的进展，对木质素加深认识；二是补充近 10 年来国内外的研究成果，起到介绍和交流最新成果的作用，其中也不乏作者对一些技术问题的思考和评论，希望能对读者有所裨益。

蒋挺大

2008 年 9 月于北京

第一版前言

木质素与纤维素和半纤维素是构成植物骨架的主要成分，木质素在自然界的数量，仅次于纤维素和甲壳素，是第三大量的天然有机物。

人类利用纤维素已有数千年的历史，而木质素却至今没有大量、广泛地利用，其研究工作，也只是1930年后才真正开始的。大自然恩赐给人类的这一大宗资源，每年被白白地浪费掉了。

事实上，还不仅是浪费的问题。人们在利用纤维素的同时，产生了大量的作为废弃物的木质素，严重地污染环境。

木质素对环境的污染，在国外不是很突出的问题。进入环境的木质素，有两种类型：一是木材水解工业产生的木质素，数量较少，国外利用较好；二是造纸工业产生的木质素，主要存在于造纸废水中，国外用木材造纸，造纸废液进行碱回收，同时将木质素燃烧转变成热能，所以造纸废液不会对环境造成污染。而我国以麦草、稻草、芦苇、甘蔗渣造纸为主，很难进行碱回收，造纸废水中的主要污染物就是木质素，很难处理，废水数量之大，占到全国工业废水量的30%，严重污染了环境，成为我国工业废水控制的第一对象。因此，无论从资源利用，还是从环境保护，我国的科技工作者和许多工业企业的负责人，都不能不重视木质素的研究和开发、利用。

木质素的结构中既有碳链又有苯环，碳链上有羟基、醛基、酮基、羧基或烯键，苯环上有羟基、甲氧基等，实在是一种大有用处的资源，尤其是能从天然资源中获得含芳烃的唯一原料。

半个多世纪来，美国、前苏联、日本等国及欧洲一些国家对木质素进行了大量的研究，发表了大量的论文和专利，特别是美国在开发、利用木质素方面积累了丰富的经验。我国在“文革”前也曾有一些单位做过探索性的工作，但很少公开发表，大都是油印的内部交流资料；“文革”期间，则大概只有本书作者等少数人在从事木质素的开发应用工作；改革开放以来，与其他工作一样，木质素的研究和开发工作出现了蓬勃的局面，华南理工大学、中国科学院广州化学研究所、西安石油学院、南京林业大学、山东大学等许多单位在不同的方面做出了贡献，论文和专利大量涌现。

但是，我国木质素的工业化开发利用还任重道远。一个难以置信的事实是，时至今日，还没有一本我们中国人写的木质素的专著，只有一本译自日本的译著。作者深感有必要系统总结我国五十年来在木质素的研究和应用方面所做的工作及取得的成果，同时用以推动更大规模和更深入的研究和开发利用。

本书第一章到第四章是关于木质素的基础知识和最新的理论研究成果，第五章到第十一章全面地叙述了木质素及其衍生物用于合成树脂和胶黏剂、橡胶补强剂、油田化学品、建材助剂以及在轻工业和其他工业中的应用、在农业中的应用等的研究成果，其中第六章是作者及其当时的同事和中国林科院林产化学研究所、北京光华木材厂等许多科技工作者的研究成果，其中部分内容没有公开发表过，也由于是在“文革”中，有些杂志早已不复存在，也无从查找，所以在本书中予以详细叙述。

本书的特点是既可作为科技人员的参考书，又可作为应用和开发新产品、新技术的工具书，大量的实例都有详尽的具体操作方法。

作者虽然想力求全面地反映国内在木质素方面的全部工作和成果，但由于国内的科技文献资料很难查找，所以估计遗漏较多，颇感遗憾。同时由于作者才疏学浅，恐难避免差错，敬请读者赐教。

中国科学院生态环境研究中心 蒋挺大
2000年10月

目 录

| | |
|-----------------------------|----|
| 1. 木质素的存在 | 1 |
| 1.1 木质素 | 1 |
| 1.2 木质素的分布 | 2 |
| 1.2.1 在自然界的分布 | 2 |
| 1.2.2 在植物中的分布 | 3 |
| 1.2.3 在植物细胞壁中的分布 | 4 |
| 1.3 木质素的生物合成 | 7 |
| 1.3.1 木质素单体的生物合成 | 9 |
| 1.3.2 木质素单体的聚合 | 11 |
| 1.3.3 木质素生物合成的基因调控 | 14 |
| 1.4 木质素代谢的生理意义 | 15 |
| 1.4.1 木质素代谢与植物生长发育的关系 | 15 |
| 1.4.2 木质素代谢与植物的抗逆性 | 16 |
| 参考文献 | 17 |
| 2. 木质素的结构 | 19 |
| 2.1 元素组成 | 19 |
| 2.2 官能团 | 20 |
| 2.2.1 甲氧基 | 21 |
| 2.2.2 羟基 | 22 |
| 2.2.3 羰基 | 23 |
| 2.2.4 羧基 | 24 |
| 2.2.5 甲基 | 24 |
| 2.3 芳香环结构 | 24 |
| 2.4 侧链结构 | 25 |
| 2.4.1 α -乙二醇侧链结构 | 25 |
| 2.4.2 丙三醇侧链结构 | 25 |
| 2.4.3 松柏醇型和松柏醛型侧链结构 | 26 |
| 2.4.4 α -醇羟基或醚型侧链结构 | 26 |
| 2.4.5 酯型结构 | 27 |
| 2.5 结构单元间的连接 | 29 |
| 2.5.1 β -O-4型连接 | 30 |
| 2.5.2 β -5型连接 | 30 |
| 2.5.3 β - β 型连接 | 31 |
| 2.5.4 5-5型连接 | 31 |

| | | |
|-----------|--------------------------------|----|
| 2.5.5 | 5-O-4 型连接 | 32 |
| 2.5.6 | α -O-4 型连接 | 32 |
| 2.5.7 | β -1 型连接 | 32 |
| 2.5.8 | β -6 型和 β -2 型其他连接 | 33 |
| 2.6 | 木质素与糖类的连接方式 | 34 |
| 2.6.1 | 苯丙烷侧链形成的糖苷键 | 35 |
| 2.6.2 | 苯丙烷酚羟基形成的糖苷键 | 36 |
| 2.6.3 | 醚键 | 36 |
| 2.6.4 | 缩醛键 | 36 |
| 2.6.5 | 酯键 | 37 |
| 2.7 | 木质素的结构模型 | 37 |
| 2.7.1 | 针叶木木质素 | 39 |
| 2.7.2 | 阔叶木木质素 | 40 |
| 2.7.3 | 禾本科植物木质素 | 41 |
| 参考文献 | | 45 |
| 3. | 木质素的物理性质 | 47 |
| 3.1 | 一般物理性质 | 47 |
| 3.1.1 | 颜色 | 47 |
| 3.1.2 | 相对密度 | 47 |
| 3.1.3 | 光学性质 | 48 |
| 3.1.4 | 燃烧热 | 48 |
| 3.1.5 | 溶解性 | 48 |
| 3.1.6 | 电学性质 | 48 |
| 3.2 | 高分子性质 | 49 |
| 3.2.1 | 热塑性 | 49 |
| 3.2.2 | 木质素的相对分子质量及其分布 | 49 |
| 3.2.3 | 木质素分子的形状 | 54 |
| 3.2.4 | 热稳定性 | 54 |
| 3.3 | 波谱性质 | 54 |
| 3.3.1 | 红外吸收光谱 | 55 |
| 3.3.2 | 紫外和可见光吸收光谱 | 58 |
| 3.3.3 | 核磁共振谱 | 59 |
| 3.3.4 | 电子自旋共振吸收光谱 (ESR) | 63 |
| 参考文献 | | 64 |
| 4. | 木质素的化学性质 | 66 |
| 4.1 | 显色反应 | 66 |
| 4.2 | 氧化 | 68 |
| 4.2.1 | 硝基苯氧化 | 68 |
| 4.2.2 | 高锰酸钾氧化 | 69 |

| | | |
|--------|---|----|
| 4.2.3 | 氧的氧化 | 70 |
| 4.2.4 | 臭氧的氧化 | 70 |
| 4.2.5 | 过氧化氢与木质素的反应 | 71 |
| 4.2.6 | 二氧化氯与木质素的反应 | 73 |
| 4.2.7 | 次氯酸盐的氧化 | 73 |
| 4.2.8 | 电化学氧化木质素 | 73 |
| 4.3 | 还原 | 74 |
| 4.4 | 水解 | 75 |
| 4.5 | 醇解和酸解 | 76 |
| 4.6 | 光解 | 76 |
| 4.7 | 生物降解 | 77 |
| 4.7.1 | 木质素模型化合物的 C _α -C _β 断裂 | 77 |
| 4.7.2 | C _α -氧化机制 | 77 |
| 4.7.3 | 芳香环取代机制 | 78 |
| 4.7.4 | 氧的活化 | 78 |
| 4.7.5 | 藜芦醇及其衍生物的氧化 | 78 |
| 4.7.6 | 芳香环开裂 | 78 |
| 4.7.7 | 单甲氧基芳香物的氧化 | 78 |
| 4.7.8 | 醌/氢醌的形成 | 79 |
| 4.7.9 | 漆酶催化木质素氧化的机制 | 79 |
| 4.8 | 酰化 | 81 |
| 4.9 | 烷基化 | 81 |
| 4.10 | 磺化 | 81 |
| 4.10.1 | 中性亚硫酸盐蒸煮时木质素的磺化反应 | 82 |
| 4.10.2 | 酸性亚硫酸盐蒸煮时木质素的磺化反应 | 82 |
| 4.11 | 卤化 | 82 |
| 4.12 | 硝化 | 83 |
| 4.13 | 缩合 | 83 |
| 4.13.1 | 木质素在碱法制浆过程中的缩合反应 | 83 |
| 4.13.2 | 亚硫酸盐法制浆过程中的缩合反应 | 83 |
| 4.13.3 | 木质素的酚型结构单元与甲醛的缩合反应 | 83 |
| 4.13.4 | 木质素与酚类的酸性催化缩合反应 | 84 |
| 4.13.5 | 木质素与异氰酸酯类的缩合反应 | 84 |
| 4.14 | 木质素的 Mannich 反应 | 84 |
| 4.15 | 接枝共聚 | 84 |
| | 参考文献 | 85 |
| 5. | 木质素的制备及检测 | 88 |
| 5.1 | 分离方法 | 88 |
| 5.2 | 磨木木质素 | 89 |

| | |
|--------------------------|------------|
| 5.3 天然木质素 | 89 |
| 5.4 二氧六环木质素 | 90 |
| 5.5 铜氨木质素 | 90 |
| 5.6 高碘酸木质素 | 90 |
| 5.7 硫酸木质素 | 91 |
| 5.8 盐酸木质素 | 91 |
| 5.9 巯基乙酸木质素 | 91 |
| 5.10 从造纸黑液中提取木质素 | 92 |
| 5.10.1 从硫酸盐法木浆黑液中提取木质素 | 92 |
| 5.10.2 从硫酸盐法稻草浆黑液中提取的木质素 | 93 |
| 5.10.3 从碱法草浆黑液中提取的木质素 | 94 |
| 5.11 有机溶剂法提取的木质素 | 96 |
| 5.11.1 乙醇法 | 97 |
| 5.11.2 丙酮法 | 97 |
| 5.11.3 丙酸法 | 97 |
| 5.11.4 高沸醇法 | 98 |
| 5.12 木质素总量的测定 | 98 |
| 5.12.1 硫酸法 (Klason 法) | 98 |
| 5.12.2 酸性洗涤纤维法 (ADF 法) | 99 |
| 5.12.3 乙酰溴法 (AB 法) | 99 |
| 5.12.4 改进 Van Soest 法 | 100 |
| 5.12.5 紫外光谱法 | 100 |
| 5.13 木质素中羟基和羧基的测定 | 101 |
| 5.14 木质素中甲氧基的测定 | 103 |
| 参考文献 | 104 |
| 6. 合成树脂和胶黏剂 | 106 |
| 6.1 木质素-酚醛树脂 | 106 |
| 6.1.1 共缩聚法合成木质素-酚醛树脂 | 106 |
| 6.1.2 木质素与甲阶酚醛树脂反应 | 109 |
| 6.1.3 直接用木质素与酚醛树脂混合 | 110 |
| 6.2 改性木质素-酚醛树脂 | 112 |
| 6.2.1 木质素的脱甲基化 | 112 |
| 6.2.2 木质素的羟甲基化 | 114 |
| 6.3 以造纸黑液为原料 | 115 |
| 6.3.1 黑液-酚醛树脂胶黏剂 | 116 |
| 6.3.2 改性黑液木质素-酚醛树脂胶黏剂 | 117 |
| 6.4 甲醛木质素树脂和糠醛木质素树脂 | 118 |
| 6.5 木质素树脂 | 119 |
| 6.5.1 缩聚交联反应 | 119 |

| | |
|-------------------------------|------------|
| 6.5.2 自由基的氧化偶联反应 | 121 |
| 6.6 木质素聚氨酯树脂 | 122 |
| 6.7 木质素螯合树脂 | 125 |
| 6.8 木质素环氧树脂 | 127 |
| 6.8.1 高沸醇木质素环氧树脂 | 127 |
| 6.8.2 羟丙基木质素环氧树脂 | 127 |
| 6.8.3 酚化木质素环氧树脂 | 128 |
| 6.8.4 木质素共混环氧树脂 | 128 |
| 参考文献 | 129 |
| 7. 橡胶补强剂 | 131 |
| 7.1 木质素与胶乳的共沉 | 131 |
| 7.2 碱活化酸木质素 | 133 |
| 7.2.1 活化剂的选择 | 133 |
| 7.2.2 不同水解木质素的碱活化条件选择 | 135 |
| 7.2.3 残留纤维木质素的分离和洗涤 | 135 |
| 7.2.4 碱活化木质素的沉淀 | 135 |
| 7.3 碱活化木质素的改性 | 137 |
| 7.3.1 改性剂的选择 | 137 |
| 7.3.2 改性剂的加入工艺 | 138 |
| 7.3.3 改性沉淀后碱活化木质素的过滤和洗涤 | 138 |
| 7.3.4 改性木质素的干燥 | 139 |
| 7.4 改性木质素对橡胶的补强作用 | 139 |
| 7.5 改性木质素与各种配合剂的关系 | 141 |
| 7.6 改性木质素在轮胎中的应用 | 141 |
| 7.7 改性木质素在胶鞋大底中的应用 | 142 |
| 7.8 甲醛活化木质素的补强作用 | 143 |
| 7.9 纳米木质素对橡胶的补强作用 | 145 |
| 7.10 木质素作为橡胶的偶联剂 | 146 |
| 参考文献 | 147 |
| 8. 油田化学品 | 148 |
| 8.1 钻井液处理剂 | 148 |
| 8.2 堵水剂和调剖剂 | 155 |
| 8.3 稠油降黏剂 | 158 |
| 8.4 驱油剂 | 160 |
| 8.5 油井水泥外加剂 | 162 |
| 参考文献 | 163 |
| 9. 建材助剂 | 167 |
| 9.1 混凝土减水剂 | 167 |
| 9.2 水泥助磨剂 | 174 |

| | |
|-----------------------------|------------|
| 9.3 化学灌浆材料 | 175 |
| 9.3.1 氯化木质素磷酸钙灌浆材料 | 175 |
| 9.3.2 糠脲木质素磷酸钙灌浆材料 | 176 |
| 9.3.3 硫木质素类灌浆材料 | 177 |
| 9.3.4 酚醛木质素类灌浆材料 | 177 |
| 9.4 沥青乳化剂 | 177 |
| 9.5 陶瓷坯体增强剂 | 180 |
| 参考文献 | 181 |
| 10. 在轻工业中的应用 | 184 |
| 10.1 表面活性剂 | 184 |
| 10.1.1 阳离子表面活性剂 | 184 |
| 10.1.2 阴离子表面活性剂 | 187 |
| 10.1.3 两性离子表面活性剂 | 188 |
| 10.1.4 非离子表面活性剂 | 189 |
| 10.2 染料分散剂 | 190 |
| 10.3 合成鞣剂 | 193 |
| 10.4 活性炭 | 194 |
| 10.4.1 物理活化法制备活性炭 | 194 |
| 10.4.2 化学活化法制备活性炭 | 195 |
| 10.5 碳纤维 | 198 |
| 10.6 木陶瓷 | 199 |
| 10.7 木质素-合成高分子共混物 | 200 |
| 10.7.1 聚氯乙烯 (PVC) | 201 |
| 10.7.2 聚乙烯 (PE) | 202 |
| 10.7.3 聚丙烯 (PP) | 203 |
| 10.7.4 聚苯乙烯 (PS) | 203 |
| 10.7.5 酚醛树脂 | 204 |
| 10.7.6 聚乙烯醇 (PVA) | 204 |
| 10.7.7 乙烯-乙酸乙烯酯 (EVA) | 204 |
| 10.8 铅酸蓄电池负极有机膨胀剂 | 205 |
| 参考文献 | 205 |
| 11. 在其他工业中的应用 | 208 |
| 11.1 香草醛 | 208 |
| 11.2 二甲硫醚和二甲亚砜 | 210 |
| 11.3 防垢剂 | 210 |
| 11.4 磨削液 | 213 |
| 11.5 羟凝剂 | 214 |
| 11.5.1 阴离子羟凝剂 | 214 |
| 11.5.2 阳离子羟凝剂 | 216 |

| | |
|--------------------------|------------|
| 11.5.3 两性絮凝剂 | 217 |
| 11.6 黏结剂 | 218 |
| 11.6.1 型砂黏结剂 | 218 |
| 11.6.2 型煤黏结剂 | 219 |
| 11.6.3 耐火材料 | 220 |
| 11.7 水煤浆复合添加剂 | 220 |
| 11.8 木质素的裂解 | 223 |
| 参考文献 | 225 |
| 12. 在农业中的应用 | 227 |
| 12.1 肥料 | 227 |
| 12.1.1 缓释氮肥 | 227 |
| 12.1.2 缓释长效复合肥 | 230 |
| 12.1.3 腐殖酸-木质素复合肥料 | 231 |
| 12.1.4 磷肥的改良剂 | 232 |
| 12.1.5 木质素螯合微量元素肥料 | 233 |
| 12.2 农药分散缓释剂 | 234 |
| 12.3 植物生长调节剂 | 235 |
| 12.4 土壤改良剂 | 238 |
| 12.5 液体地膜 | 239 |
| 12.6 固沙剂 | 239 |
| 12.7 饲料添加剂 | 240 |
| 参考文献 | 241 |

1. 木质素的存在

1838 年，法国化学家和植物学家 A. Payen 用硝酸和碱交替处理木材，并用酒精和乙醚洗涤，在分离出纤维素的同时得到了一种比纤维素含碳量更高的化合物，他称之为“the ture woody material”（意为真正的木质物质）。1857 年，F. Schulze 仔细分离出了这种化合物，并称之为“lignin”。lignin 是从木材的拉丁文“lignum”衍生而来，中文译为“木质素”，也叫“木素”。

1.1 木质素

木质素是一种存在于大部分陆地植物木质部中的复杂的高分子化合物，大约占陆地植物生物量的 1/3。裸子植物（针叶木类）和被子植物（阔叶木类和草类）中含有木质素约 15%～36%。木质素存在于所有的维管植物中，但热带的桫椤 (*dicksonia*) 除外。

木质素与纤维素 (cellulose) 和半纤维素 (hemicellulose) 是构成植物骨架的主要成分。木质素在自然界的存在非常丰富，就总量而言，地球上木质素的数量仅次于纤维素，估计每年全世界由植物生长可产生 1500 亿吨木质素。我国森林资源不是很丰富，但农作物秸秆每年有 5 亿～6 亿吨^[1]。植物光合作用所固定的 CO₂有很大一部分被转化成为木质素，或者说，通过光合作用储存于植物中的太阳能，木质素大约占了 40%。

植物细胞分裂作用新生成的细胞壁薄、富含果胶等酸性多糖，接着逐渐生成纤维素及半纤维素，细胞则分化成各种特有的木质部细胞（木纤维、管胞和导管等），当形成次生壁 S₁ 层时，才开始由初生壁的角隅部分形成木质素，这种现象一般叫做木质化 (lignification)。木质化作用随植物组织的成熟，向胞间层、初生壁和次生壁发展，木质素在细胞壁内和细胞壁间逐渐沉积，把细胞和细胞黏结起来，同时，在植物细胞壁的木质化过程中，木质素渗入到细胞壁中，加大了细胞壁的硬度，促进机械组织的形成，增强了植物细胞与组织的机械强度和负重能力；木质素使细胞壁具有疏水性，使植物细胞不易透水，为水分、矿物质和有机物在植物体内的长距离输送提供了可靠保证；木质素在细胞壁中的渗入，客观上也形成一个物理屏障，有效地阻止了各种植物病原物的侵入；防止木质部内传导分子将水分渗透出去，同时使陆地植物能够在相对干旱的环境中生存，增强了植物的抗病能力。木质素在植物中起到了对纤维素、半纤维素和无机盐（主要是硅酸盐）的黏结作用。

日本的八浜义和^[2]曾对木质素下过这样的定义：木质素是在酸作用下难以水解的分子量较高的物质，主要存在于木质化植物的细胞中，强化植物组织。

木质素的结构十分复杂，是由苯基丙烷类结构单元通过碳-碳键和醚键连接而成的三维高分子化合物，含有多种活性官能团。苯基丙烷类结构单元有三种：愈创木基丙烷单元、紫丁香基丙烷单元和对羟基苯基丙烷单元。

因基本结构单元不同，可将木质素分为三种类型：①由紫丁香基丙烷单元形成的紫丁香基木质素（syringyl lignin，S-木质素）；②由愈创木基丙烷单元形成的愈创木基木质素（guaiacyl lignin，G-木质素）；③由对羟基苯基丙烷单元形成的对羟基苯基木质素（hydroxy-phenyl lignin，H-木质素）。不同植物的木质素由不同的基本结构单元形成，如针叶木类木质素是由愈创木基丙烷单元形成的，阔叶木类木质素是由紫丁香基丙烷单元和愈创木基丙烷单元形成的，草类植物木质素则是由紫丁香基丙烷单元、愈创木基丙烷单元和对羟基苯基丙烷单元形成的。

广义而言，木质素实际上不但包含各种植物中的木质素，也包括存在于各种原料不同形态学细胞中不同部位的所有木质素，还包括在各种植物组织中所含的无变化的木质素，它们通称为“原本木质素”（protolignin），用乙醇等中性溶剂从植物中抽提出来的、多少有些变性的称为“天然木质素”（native lignin），它由 Brauns 命名，所以也叫 Brauns 木质素，现在认为它是原本木质素的一部分，Freudenberg 称其为“可溶性木质素”（solubilic lignin）。现在一般所言的木质素更多的是指从植物中分离出来的木质素制备物，还包括木质素的衍生物。

木质素在植物生长发育及工农业生产中具有重要作用，人类利用纤维素已有几千年的历史，而木质素真正开始研究是 1930 年以后的事，而且至今没有很好的利用，大自然提供给人类的大宗资源，每年白白浪费掉了。

木质素作为木材水解工业和造纸工业的副产物，由于得不到充分利用，变成了环境污染，严重地污染了环境。如在淮河流域星罗棋布的大大小小的造纸厂排出的大量造纸黑液，其中除了碱以外，主要是无法利用的木质素，严重地污染了地表水和地下水，造成该流域许多城镇居民生活用水困难、健康水平下降、农业生产滑坡。国际上十分关注此事，国务院于 1996 年下令关掉所有年产 5 千吨以下的造纸厂，有些地方关掉了 1 万吨以下的造纸厂。现在，5 万吨以下的造纸厂也正在逐步关闭。

1.2 木质素的分布

木质素的分布，可以分几个层次：在自然界的分布、在植物中的分布及在植物细胞壁中的分布。

1.2.1 在自然界的分布

在自然界，植物分四大门类：种子植物、藻类植物、苔藓植物和蕨类植物。种

子植物分裸子植物和被子植物。裸子植物又分为松科和杉科，被子植物又分为单子叶植物（禾本科）和双子叶植物（木本植物）。木质素存在于各种种子植物中，一般认为藻类植物中不存在木质素。过去认为苔藓植物中不存在木质素，但现在一些证据表明，苔藓植物的节状体含有一种与木质素结构相近的聚合物（羟基苯聚合物），因此，苔藓植物是否具有木质素目前尚有疑问。

在成熟植物的根、茎、叶、皮、果实壳及种子毛里存在着结构和分子量不同的木质素。在栗、谷类、麦麸、豆类、卷心菜、李、花生、可可、梨、草莓及山莓等的可食部分中也含有木质素，植物越成熟，其木质素的含量越高。它们被食用之后，可清洗人体肠道中的胆酸及降低胆固醇，也能预防直肠癌及胆结石的形成。

在土壤和江河湖海的沉积物中也普遍存在木质素，甚至有些天然水体中也有木质素。由于木质素的特殊结构，使之具有较高的化学稳定性和抗微生物降解的能力，死亡的植物、掉落到土壤中的树叶或果实腐烂后，木质素却残留于土壤中，经雨水或流水冲刷，成为江河湖海中沉积物的有机组分。沉积物中的木质素是海洋环境中陆源有机物的一种良好的生物标志物，在研究陆源有机物对海洋的输入、其在海洋环境中的循环和归宿以及陆源有机物在海洋生物地球化学中的应用具有很高的科学价值。

1.2.2 在植物中的分布

植物的种属不同，其化学组成有很大的差别，木质素含量在树种间存在着变异，如裸子植物和被子植物木质素含量存在着明显差异，裸子植物的木质素含量比被子植物高，阔叶木平均含木质素 21%，如颤杨含木质素 16%，美国榆 24%，大叶水青冈 22%，白桦 19%，黄桦 21%，糖槭 24%；针叶木平均含木质素 29%，如香脂冷杉 29%，侧柏 31%，加拿大铁杉 33%，短叶松 29%，白云杉 27%，美洲落叶松 29%。我国的阔叶木木质素含量较低，一般为 17%~25%，如桦木 24%，杨木 17%，旱柳 20%，榆树 24%，大关杨 25%；针叶木的木质素含量较高，一般为 27%~32.5%，如云杉 I 28%，云杉 II 29%，毛枝冷杉 32%，法氏冷杉 31%，臭冷杉 31%，沙松 30%，真杉 33%，柳杉 32%，马尾松 I 28%，马尾松 II 26%，云南松 25%，落叶松 27%，红松 28%，柏木 32%。

热带产木材的木质素比温带产木材的木质素含量略高。

树干与树枝的化学组成差别较大，无论是针叶木还是阔叶木，树枝的纤维素比树干的低，而树枝的木质素比树干的高，如云杉的树干含木质素 28%，树枝达 34%；青杨树干的木质素为 21%，树枝达 26%。

树皮分为外皮荒僻内皮（韧皮），其化学组成也不同，松的韧皮含木质素 17%，外皮含木质素 44%；云杉的韧皮含木质素 16%，外皮含木质素 27%；桦木韧皮含木质素 25%，青杨为 28%。

不同天然林和人工林及树木年龄有不同程度的变化，针叶树人工林的木质素含量要比阔叶树人工林的木质素含量高^[3]。

木质素含量在群体间的变异很小，Pereira 等^[4]对 3 个种源的含羞草科植物的研究、徐有明等^[5]对在中国栽培的 10 年生的 10 个火炬松种源的木质素含量测定，都证明了这一点，而且发现木质素含量变异与种源所处的纬度、经度、无霜期、年均温度及年降雨量相关不密切，同时与胸径及年轮宽度无关。

作为禾本科植物的竹子，其木质素含量有的与针叶木接近，如安徽芦竹为 19%，四川西风竹为 23%，有的与阔叶木接近，如福建毛竹为 31%，四川慈竹为 31%，淡竹为 33%，四川黄竹为 24%；稻草的茎秆部木质素含量很低，如浙江泥田稻草茎秆仅含木质素 12%，浙江沙田稻草茎秆更低，只有 8%，然而，稻草穗部的木质素含量却很高，达到 33%，节部达到 27%，叶及鞘达到 30%；其他禾本科植物的木质素含量则接近阔叶木，如小麦草茎秆（河北）的木质素有 22%，新疆芦苇含木质素 20%，湖北芦苇 21%，湖北芒草 20%，湖北的荻含木质素 19%，广东甘蔗渣 20%，四川甘蔗渣 19%，蔗髓 21%，湖北龙须草 14%，内蒙古芨芨草 17%，四川玉米秆 18%，河北高粱秆 23%；麻类中的大麻和苧麻木质素含量极低，分别为 4% 和 2%，青麻和黄麻则要高一些，分别为 15% 和 12%；安徽檀皮汉木质素 10%，贵州构皮汉木质素 14%，河北桑皮含木质素 9%；棉秆皮含木质素 15%~19%，棉秆芯为 17%~23%，秆皮混合料为 22%，棉绒中含木质素 3%。

植物的不同生长发育阶段，其化学组成有很大的差别，木质素填充于细胞壁内的纤维框架内的过程有可能导致个体内的非均匀分布，树干愈高，木质素含量愈低，即垂直分布上的不均一性。Kawachi^[6]对 100 年生的日本柳杉取 1.2~25.2m 的树干，每隔 2m 分析树干 5 个年轮的圆盘样品，结果显示木质素含量随着树干高度变化而逐步地减少。个体内木质素含量除了在垂直分布上的变化外，还在径向分布上出现变异，就像上面列举的心材和边材、春材和秋材都有不同，大多数针叶木心材木质素比边材少，在阔叶木中则无明显差异。树干的下部，春材的木质素较多，中间部分大致相同，相反，在树干的上部，秋材的木质素含量多。

裸子植物和被子植物之间木质素的组成不同，裸子植物（如针叶木）中的木质素主要是愈创木基型（G）的，被子植物的双子叶植物（如阔叶木）中的木质素主要是愈创木基（G）-紫丁香基（S）型的，被子植物的单子叶植物（如禾草）中的木质素则是愈创木基（G）-紫丁香基（S）-对羟苯基（H）型的。

1.2.3 在植物细胞壁中的分布

植物细胞的基本结构，包括细胞壁和原生质体两大部分。植物细胞壁（cell wall）是植物细胞外围的一层壁，具有一定的弹性和硬度，它界定了细胞的形状和大小。