

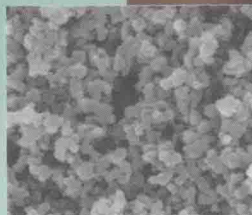
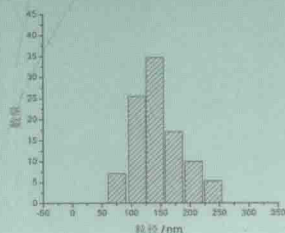
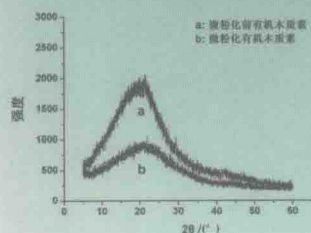
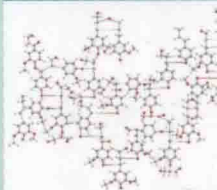


新世纪学术创新团队著作丛书

刺五加加工剩余物中木质素分离及纳米化颗粒制备

丛书主编 祖元刚

著 者 路 祺 杨 磊 祖元刚



科学出版社

◆ 新世纪学术创新团队著作丛书

刺五加加工剩余物中木质素分离及 纳米化颗粒制备

丛书主编：祖元刚

著 者：路 棋 杨 磊 祖元刚

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书简要介绍了木质素的结构和性质、提取分离方法、研究现状与趋势,以及植物加工剩余物中木质素的资源化利用现状。重点介绍了采用四种有机溶剂从刺五加加工剩余物中提取分离木质素,并对其酚羟基、羧基、总羟基和羰基等活性官能团含量和组成成分等进行测定并分析,考察不同条件对木质素抗氧化能力的影响,在此基础上采用超临界反溶剂技术,对木质素进行纳米化颗粒制备,正交实验设计方法探讨各因素对木质素纳米化颗粒粒径大小的影响,获取抗氧化性更高、性能更稳定的木质素纳米化颗粒,从而为实现植物加工剩余物木质素的高附加值资源化利用提供理论和实验依据。

本书可作为木质素研究相关科研人员、研究生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

刺五加加工剩余物中木质素分离及纳米化颗粒制备 / 路祺, 杨磊, 祖元刚著. —北京: 科学出版社, 2014.5

(新世纪学术创新团队著作丛书)

ISBN 978-7-03-040905-8

I. ①刺… II. ①路… ②杨… ③祖… III. ①纳米技术-应用-刺五加-木质素-加工 IV. ①R282.710.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 120544 号

责任编辑: 张会格 / 责任校对: 郑金红

责任印制: 徐晓晨 / 封面设计: 王 浩

科 学 出 版 社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京科印技术咨询服务公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014 年 5 月第一版 开本: 720×1000 1/16

2014 年 5 月第一次印刷 印张: 8 1/2

字数: 171 000

定价: 68.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

丛书序言

自从宇宙大爆炸以来，自然天体即在介观的水平上，以夸克等粒子的随机碰撞为基本的能量运动形式，由介观向纳观、微观、中观、宏观、宇观方向，以运动的异质性为自然演化的源泉，以无限性的宇量规模演化成太阳系、地球、生命系统直至形成具有高度发达大脑的人类。

然而，人类直观认知自然界的视野仅限于宏观水平，对于从介观到宇观无限性宇量规模的认知，人类也只能借助于各类观测工具由局部、定性、可数计量开始逐渐加深对自然界复杂性的认知，其间经历了数万年的发展历程，因而也推动着科学技术由定性研究到定量研究向智能研究，由单一学科到学科交叉向学科融合的方向发展，也规范着科学研究的行为由个体化向群体化方向发展。进入 20 世纪 90 年代，人类开始迅捷共享全球科技资源，科学研究的群体化整合进一步增强了科学家在整体观上全面认知自然界本质的凝聚力，因而酝酿着人类在 21 世纪通过学术团队创新来实现对自然界整体本质认知的重大突破。

我于 1972 年开始接触生命科学研究，1978 年开始从事生命科学研究，在大约 30 年的学术生涯中，逐渐认识到单一学科和个体化研究的局限性，为此，我于 1990 年开始，下决心以重点实验室的形式组建学术团队，发挥集体智慧的优势，试图将宏观研究与微观研究结合，来全面揭示生命系统与环境系统相互作用的内在机理。经过十几年的努力，积累了一些原始创新性的研究成果，现以《新世纪学术创新团队著作丛书》的形式陆续刊出，以有利于自由探索式学术交流和集成发展。

祖元刚

2004 年 1 月于哈尔滨

序 言

刺五加 (*Acanthopanax senticosus*) 是中国传统的典型药用植物资源, 全球主要集中分布于中国东北、华北, 以及俄罗斯远东地区, 其中, 我国东北小兴安岭地区和长白山北部蕴藏量较大。刺五加在我国的应用和记载历史悠久。明朝李时珍《本草纲目》称刺五加, “以五叶交加者良, 故名五加, 又名五花”, 并作了“宁得一把五加, 不用金玉满车”的高度评价。我国的刺五加资源具有良好的药用价值, 具有促性腺、抗疲劳、防止记忆衰退和增强肌体免疫力等活性, 医学上被称之为“适应原样药物”, 已被广泛地应用于医药和保健食品等领域。

我国刺五加药用植物资源相对丰富。目前, 每年我国国内对刺五加的需求总量可达 5000t 以上, 刺五加作为药物进行工业化生产, 对其活性成分的主要提取方法包括甲醇提取, 水提、乙醇回流提取等, 因而, 刺五加制药工业每年都会产生大量刺五加加工剩余物, 其主要成分为纤维素和木质素, 其中, 纤维素可进一步分离作为制浆造纸等工业原料, 而木质素多以作废弃物的形式扔掉或被燃烧, 造成资源浪费, 并且对环境污染严重。因此, 若刺五加加工剩余物, 能被有效的开发与利用, 则具有重大的经济、社会和生态环境效益。鉴于此, 从 2008 年开始, 我们的团队将自主研发的一系列创新技术应用于刺五加加工剩余物中木质素的提取分离工艺和纳米化颗粒制备工艺, 获取抗氧化性更高、性能更稳定的可应用于医药科学领域的木质素产品, 从而为实现植物加工剩余物木质素的高附加值资源化利用提供理论和实验依据。博士研究生路祺在我的指导下, 以刺五加剩余物为原料进行了木质素的提取分离、纳米化颗粒制备及功能检测, 开展了大量的自主创新的研究工作, 取得了第一手材料和自主创新的成果, 在此基础上, 形成他的博士论文。同时, 杨磊教授也在刺五加活性物质提取及其木质素资源化利用方面做了创新性的工作。

在路祺同学的博士学位论文通过答辩后, 在杨磊教授的创新性工作的基础上, 对论文的内容、理论和数据进行了完善, 进一步整理出本书。现将本书收录于我主编的《新世纪学术创新团队著作丛书》, 不足之处, 殷盼指正。

祖元刚

2014 年 5 月于哈尔滨

前 言

我国植物资源居于世界前列，随着我国经济的迅速发展，以林产品加工、食品、医药等工业为代表的植物加工剩余物种类多、产量大，生产加工过程产生巨大的植物加工剩余物。其中，中药产业作为我国的传统产业，规模庞大，中药材资源蕴藏量也十分巨大，仅对 320 种常用植物类药材的统计，总蕴藏量就达 850 万 t 左右。中药渣是医药加工企业生产中草药过程中产生的主要固体废物，也是中国特有的植物加工剩余物资源。

废弃植物资源，长期以来缺乏足够的重视，缺少相关的技术研发，总体利用效率相对低下。这些废弃物大多富含木素质成分，多数以焚烧的方式处理，不仅严重污染空气，增加温室效应，又使有用资源被浪费。因此，充分利用这类废弃的植物药剩余物资源有着重要的现实意义：一是废物利用，保护环境；二是节约工厂处理废弃物的费用；三是用这些植物加工剩余物资源制成产品可获得经济效益。综上所述，使现有资源得到最大化的利用，发展循环经济，实现可持续发展，合理利用植物加工剩余物资源，是摆在我国经济和社会发展面前的一项重要任务。

刺五加是我国典型的药用植物之一，主产于我国东北、华北等地。刺五加见于《神农本草经》，味辛、微苦、性温、无毒，自古即被视为具有添精补髓及抗衰老作用的良药。刺五加的组成十分复杂，其主要活性成分为总苷及多糖，具有调节免疫、抗肿瘤、抗衰老、抗辐射、抗损伤及抗疲劳的作用，还可以治疗心血管疾病、糖尿疾病、神经衰弱等症，医学上被称为“适应原样药物”，已被广泛地应用于医药和保健食品等领域。我国刺五加药用植物资源相对丰富。目前，每年我国国内对刺五加的需求总量可达 5000t 以上，刺五加作为药物进行工业化生产，对其活性成分的主要提取方法包括有机溶剂法提取及水提等，因而，刺五加制药工业每年都会产生大量刺五加加工剩余物，其主要成分为纤维素和木质素，其中，纤维素可进一步分离作为制浆造纸等工业原料，而木质素多以作废弃物的形式扔掉或被燃烧，造成资源浪费，并且对环境污染严重。因此，若刺五加加工剩余物，能被有效的开发与利用，则具有重大的经济、社会和生态环境效益。

木质素作为植物加工剩余物的主要组分之一，具有可生物降解性、无污染、可再生性、产量大等独特的优势，分子结构中有许多活性基团，其化学反应活性主要与结构单元中醇羟基、酚羟基及邻、对位活泼氢的含量成正比，可广泛应用于高分子材料、建筑等领域，除了传统的应用之外，木质素可应用在医药科学，作为一种抗氧化剂，即自由基清除剂，它可以抑制由氧和自由基团诱发的化学反应，并能阻止超氧自由基酶活性，抑制癌细胞活性和增长，是木质素应用的前沿

领域。

本书集中反映了笔者多年来在植物加工剩余物木质素资源化研究的最新成果和数据。前一部分简要介绍木质素的结构性质、提取分离方法及研究现状与趋势；第二章主要介绍植物加工剩余物木质素的资源化利用现状；第三章主要介绍采用四种有机溶剂法从刺五加加工剩余物中提取分离木质素，考察不同条件对木质素抗氧化能力的影响；第四章主要介绍了有机溶剂法木质素中的酚羟基、羧基、总羟基和羰基等活性官能团含量和组成成分等；第五章主要介绍采用超临界反溶剂技术，对木质素进行纳米化制备，正交实验设计方法探讨各因素对木质素粒径大小的影响；第六章主要探讨了木质素纳米化颗粒的抗氧化等性能，在此基础上获取抗氧化性更高、性能更稳定的可应用于医疗科学领域的木质素产品。从而为实现木质素的高附加值资源化利用提供理论和实验依据。

本书在导师祖元刚教授和杨磊教授的精心指导下认真修改而成，是对祖元刚教授和我们历经多年获得的相关研究结果的总结和升华。本书对其他植物加工剩余物木质素的资源化利用具有借鉴作用，对我国植物加工产业的可持续发展具有启示意义。由于作者水平有限，疏漏之处在所难免，恳请各位读者不吝赐教！

著者

2014年5月

目 录

丛书序言

序言

前言

1 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 木质素结构和性质	2
1.2.1 木质素分布	2
1.2.2 木质素结构	3
1.2.3 木质素物理性质	5
1.2.4 木质素化学性质	7
1.2.5 木质素光谱特征	8
1.3 木质素分离与提取	9
1.3.1 按木质素分离方法分类	9
1.3.2 按制浆造纸的方法分类	10
1.4 木质素研究现状与趋势	12
1.4.1 木质素研究现状	13
1.4.2 木质素研究趋势	14
2 植物加工剩余物木质素资源化利用现状	16
2.1 木质素传统应用领域	17
2.1.1 木质素在高分子材料方面的应用	17
2.1.2 木质素在化工领域方面的应用	21
2.1.3 木质素在建筑业中的应用	23
2.1.4 木质素在农业领域方面的应用	23
2.1.5 木质素在石油领域方面的应用	27
2.2 木质素新兴应用领域	27
2.2.1 木质素在能源方面的应用	27
2.2.2 木质素替代部分柴油	28
2.2.3 预处理制备液体燃料	28
2.2.4 制取生物乙醇	28
2.2.5 直接催化液化制取生物油	29
2.3 木质素前沿应用领域	29
2.3.1 抗氧化性	30
2.3.2 抗癌和抗诱变性	30
2.3.3 其他方面	30
3 刺五加根茎剩余物有机溶剂法木质素提取分离	33
3.1 引言	33
3.2 高沸醇法(1,4-丁二醇)木质素的提取分离	33

3.2.1	实验部分	33
3.2.2	结果与讨论	35
3.2.3	正交实验	39
3.2.4	小结	44
3.3	乙醇法木质素的提取分离	45
3.3.1	实验部分	45
3.3.2	结果与讨论	46
3.3.3	正交实验	50
3.3.4	小结	55
3.4	丙酮法木质素的提取分离	56
3.4.1	实验部分	56
3.4.2	结果与讨论	57
3.4.3	正交实验	61
3.4.4	小结	66
3.5	乙酸法木质素的提取分离	66
3.5.1	实验部分	66
3.5.2	结果与讨论	67
3.5.3	正交实验	71
3.5.4	小结	76
3.6	本章小结	76
4	刺五加根茎剩余物有机溶剂法木质素的性能分析	78
4.1	引言	78
4.2	实验部分	78
4.2.1	实验原料	78
4.2.2	试剂与仪器	79
4.2.3	木质素的乙酰化处理	79
4.2.4	木质素元素分析	80
4.2.5	木质素分子量测定	80
4.2.6	木质素红外光谱分析	80
4.2.7	木质素 ¹ H-NMR 分析	80
4.2.8	木质素 TG 和 DSC 分析	80
4.2.9	木质素化学结构的测定方法	81
4.2.10	木质素抗氧化能力的测定方法	82
4.2.11	木质素提取率和木质素提取效率	83
4.3	结果与讨论	84
4.3.1	木质素元素分析	84
4.3.2	木质素分子量分布分析	84
4.3.3	木质素红外光谱分析	86
4.3.4	木质素 ¹ H-NMR 谱图分析	87
4.3.5	木质素热重与差热分析	88
4.3.6	木质素化学结构分析	90
4.3.7	木质素抗氧化能力分析	91
4.3.8	有机法木质素与碱法木质素抗氧化性能五轴图分析	94
4.3.9	木质素提取率和木质素提取效率分析	96
4.4	本章小结	97
5	刺五加根茎剩余物木质素纳米化颗粒制备	100

5.1	引言	100
5.2	实验部分	100
5.2.1	实验原料	100
5.2.2	试剂与仪器	100
5.2.3	超临界设备	100
5.2.4	超临界反溶剂法制备纳米木质素	101
5.2.5	木质素纳米化颗粒表征	102
5.3	结果与讨论	102
5.3.1	正交优化实验	102
5.3.2	有机溶剂法木质素微粉粒径大小直观分析	102
5.3.3	有机溶剂法木质素微粉粒径大小方差分析	104
5.3.4	验证实验	104
5.3.5	纳米化前、后有机溶剂法木质素 SEM	104
5.3.6	纳米化后有机溶剂法木质素纳米化颗粒的粒径分布	105
5.4	本章小结	106
6	刺五加根茎剩余木质素纳米化颗粒抗氧化性能	107
6.1	引言	107
6.2	实验部分	107
6.2.1	实验原料	107
6.2.2	有机溶剂法木质素纳米化前、后红外光谱分析	107
6.2.3	有机溶剂法木质素纳米化前、后 $^1\text{H-NMR}$ 分析	107
6.2.4	有机溶剂法木质素纳米化前、后 TG 与 DSC 分析	107
6.2.5	有机溶剂法木质素纳米化前、后 X 射线衍射分析	107
6.2.6	有机溶剂法木质素纳米化前、后气相色谱	108
6.2.7	有机溶剂法木质素纳米化前、后体外溶解性实验	108
6.2.8	纳米化前、后有机溶剂法木质素含量分析	108
6.2.9	有机溶剂法木质素纳米化前、后抗氧化能力的测定方法	108
6.3	结果与讨论	109
6.3.1	纳米化前、后有机溶剂法木质素红外谱图和 $^1\text{H-NMR}$ 谱图分析	109
6.3.2	纳米化前、后有机溶剂法木质素 TG 与 DSC 分析	110
6.3.3	纳米化前、后有机溶剂法木质素 XRD 分析	112
6.3.4	纳米化有机溶剂法木质素溶剂残留分析	112
6.3.5	纳米化前、后有机溶剂法木质素体外溶解性实验	113
6.3.6	纳米化前、后有机溶剂法木质素含量分析	114
6.3.7	纳米化前、后有机溶剂法木质素抗氧化能力分析	114
6.4	本章小结	116
	参考文献	118

1 绪 论

1.1 引言

我国植物资源居于世界前列，随着我国经济的迅速发展，以林产品加工、食品、医药等工业为代表的植物加工剩余物种类多、产量大，生产加工过程产生巨大的植物加工剩余物。

刺五加 (*Acanthopanax senticosus*) 是我国典型的药用植物之一，主产于我国东北、华北等地。刺五加见于《神农本草经》，味辛、微苦、性温、无毒，自古即被视为具有添精补髓及抗衰老作用的良药。刺五加的组成十分复杂，其主要活性成分为总苷及多糖，具有调节免疫、抗肿瘤、抗衰老、抗辐射、抗损伤及抗疲劳的作用，还可以治疗心血管疾病、糖尿疾病、神经衰弱等症，医学上被称之为“适应原样药物”，已被广泛地应用于医药和保健食品等领域^[1]。我国刺五加药用植物资源相对丰富。目前，每年我国国内对刺五加的需求总量可达 5000t 以上^[2]，刺五加作为药物进行工业化生产，对其活性成分的提取主要包括甲醇提取、水提、乙醇回流提取等方法^[3,4]，因而，刺五加制药工业每年都会产生大量刺五加加工剩余物^[5,6]，其主要成分为纤维素和木质素^[7~10]，其中，纤维素可进一步分离作为制浆造纸等工业原料，而木质素多以作废弃物的形式扔掉或被燃烧，造成资源浪费，并且对环境污染严重。因此，若刺五加加工剩余物，能被有效的开发与利用，则具有重大的经济、社会和生态环境效益。

木质素作为植物加工剩余物的主要组分之一，具有可生物降解性、无污染、可再生性、产量大等独特的优势，分子结构中有许多活性基团，其化学反应活性主要与结构单元中酚羟基、醇羟基和酚羟基的邻、对位活泼氢的含量成正比，可广泛应用在高分子材料、建筑等领域，除了传统的应用之外，木质素可应用在医药科学，作为一种抗氧化剂，即自由基清除剂，它可以抑制由氧和自由基团诱发的化学反应，并能阻止超氧自由基酶活性，抑制癌细胞活性和增长，是木质素应用的前沿领域^[11,12]。

本研究以刺五加加工剩余物为原料，采用创新技术应用用于木质素的提取分离工艺和纳米化颗粒制备工艺，获取抗氧化性更高、性能更稳定的可应用于医药科学领域的木质素产品，从而抛砖引玉，对其他植物加工剩余物木质素的资源化利用具有借鉴作用，对我国植物加工产业的可持续发展具有启示意义。

1.2 木质素结构和性质

1838 年，法国农学家 Payen 从木材中分离出了纤维素，同时发现一种含碳量更高的化合物称之为“lamatiere ligneuse veritable”。后来，Schulze 分离出该化合物，命名“lignin”^[13]。木质素广泛分布于具有维管束的羊齿类植物以上的高等植物中，是裸子植物和被子植物所特有的化学成分。在自然界中，木质素、纤维素和半纤维素是构成植物骨架的主要成分，是自然界唯一能提供可再生非石油的芳香基化合物资源。在自然界中，木质素的储量仅次于甲壳素和纤维素，并且每年都以 500 亿 t 的速度再生。

1.2.1 木质素分布

木质素是一类结构复杂且在酸作用下难以水解的聚集体，其与纤维素、半纤维素是构成植物细胞壁和胞间层的三大天然高分子化合物。它们构成植物骨架，其总量约占木材成分的 90%以上，见图 1-1 所示。

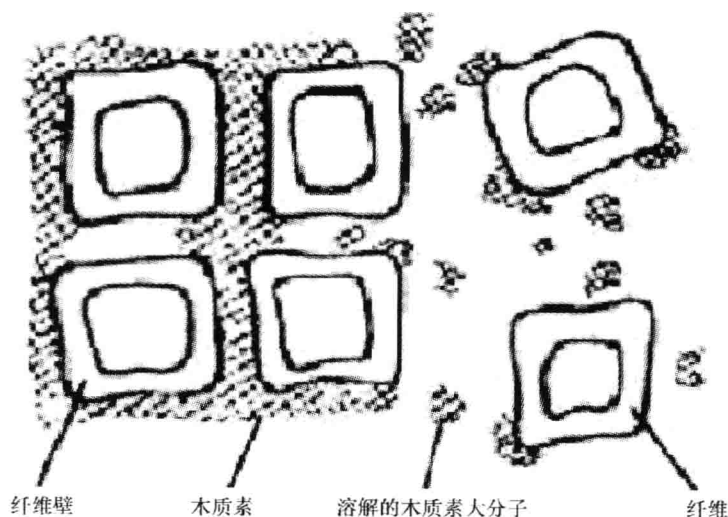


图 1-1 木质素存在状态示意图

Fig. 1-1 The existence state of Lignin

20 世纪中期，Lange 等首次采用紫外显微镜技术研究木质素在木材中的分布情况。此后，Goring 等将 Lange 的方法加以改进，以木材的超薄横切面为测定面，研究木质素在木材中的分布情况。而后，Saka 等采用三氯甲烷与木质素发生溴化反应，利用扫描电镜（SEM）和能量分析仪技术测定木材结构不同区域中溴含量，

从而间接得到木质素的分布和组成情况。目前比较一致的看法是细胞角隅区木质素的密度最高，胞间层次之，次生壁密度最小^[14]。

1.2.2 木质素结构

有日本的学者对木质素是这样理解和定义的：木质素（lignin）是主要存在于木质化植物的细胞中，从而增强植物组织性能，其相对分子质量较高，在酸性物质作用下难以水解，其化学结构是含有多种活性官能团，以苯丙烷类结构单元构成的复杂芳香化合物。

木质素广泛存在于高等植物中，并常与纤维素伴生，木质素在植物中的存在量仅次于纤维素。一般情况下，在草本植物中，木质素含量为 15%~25%，在木本植物中，其含量更高，为 20%~35%。人类利用纤维素已有几千年的历史，而对木质素结构的研究起始于 19 世纪 30 年代，主要是探索性的研究工作，至今没有得到很好的利用^[15]。

1.2.2.1 木质素的元素组成

随着新的检测设备不断出现和研究手段的进步，提出了具有代表性的木质素结构模型物和木质素衍生物合成过程。1940 年，苯丙烷类结构单元被确认为木质素的基本化学单元^[16]。木质素是由碳（C）、氢（H）、氧（O）这三种主要元素组成，以苯丙烷类单元构成的网状高分子化合物，具有芳香族化合物特性。随植物品种和分离方法的不同，木质素的元素组成也不尽相同。在表示木质素元素分析结果时，常用苯丙烷单元作标准，再加上相当于每个 C₉ 的甲氧基数。表 1-1 是五种磨木木质素的基本元素组成^[17,18]。

表 1-1 五种磨木木质素（MWL）的元素组成

Table 1-1 Analysis of elements of five different milled wood lignin (MWL)

磨木木质素名称	元素组成
云杉	$C_9H_{8.83}O_{2.27}(OCH_3)_{0.95}$
桦木	$C_9H_{9.03}O_{2.77}(OCH_3)_{1.58}$
稻草	$C_9H_{7.44}O_{3.38}(OCH_3)_{1.02}$
蔗渣	$C_9H_{7.34}O_{3.5}(OCH_3)_{1.1}$
竹子	$C_9H_{7.33}O_{3.81}(OCH_3)_{1.24}$

1.2.2.2 木质素的化学结构

通过光谱法、生物合成以及模型物法等多种方法研究确定木质素结构中主要含有对羟基苯丙烷单元、愈创木基丙烷单元和紫丁香基丙烷单元。这些结构单元，最先经过酶解过程，从而脱氢，产生中间体——苯氧基团，然后，迅速发生偶联反应，并且是随机的，最后生成了无定型结构（非结晶）的三维的高分子聚合物。

按照木质素存在于植物的种类不同,木质素可分为:针叶材木质素、阔叶材木质素和草本类木质素三种。其中,阔叶材木质素主要由紫丁香基丙烷结构单元(S)和愈创木基丙烷结构单元(G)构成;针叶木质素主要由愈创木基丙烷结构单元(G)构成;草本植物木质素主要由紫丁香基丙烷结构单元(S)、愈创木基丙烷结构单元(G)和对羟基苯丙烷结构单元(H)所构成。木质素结构单元的三种类型,见图 1-2 所示。

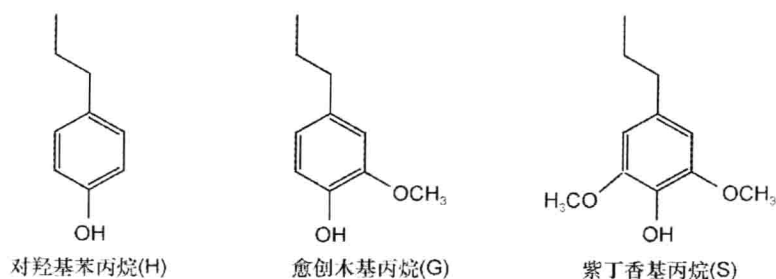


图 1-2 木质素的基本结构单元

Fig. 1-2 Three different structural unites of Lignin

实验探究证实,木质素是一种无定型的三维立体网状聚酚化合物,结构单元之间可以通过多种方式脱氢,然后通过形成的醚键或碳键相互连接,其形成的结构繁复没有规律,所以目前无法用确定的化学式来表示。木质素的结构中,连接基团以醚键为主,其含量为 2/3~3/4,次之是碳键,其含量为 1/4~1/3,各种键型见图 1-3 所示。

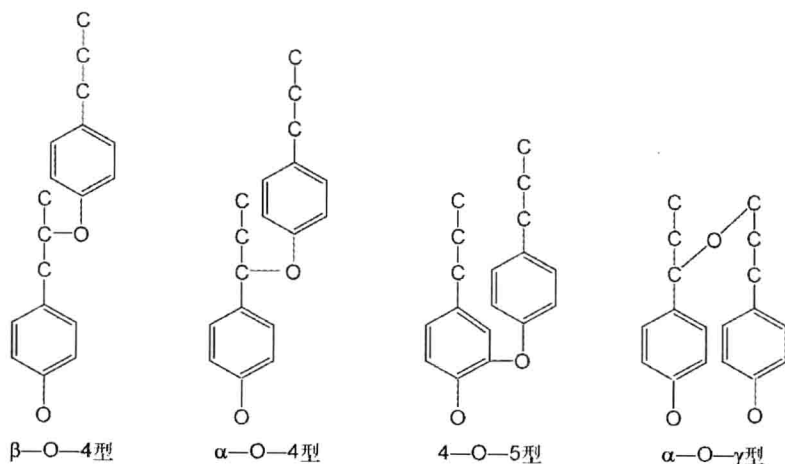


图 1-3 木质素结构单元各种连接方式

Fig. 1-3 The common inter-unit linkages in lignins

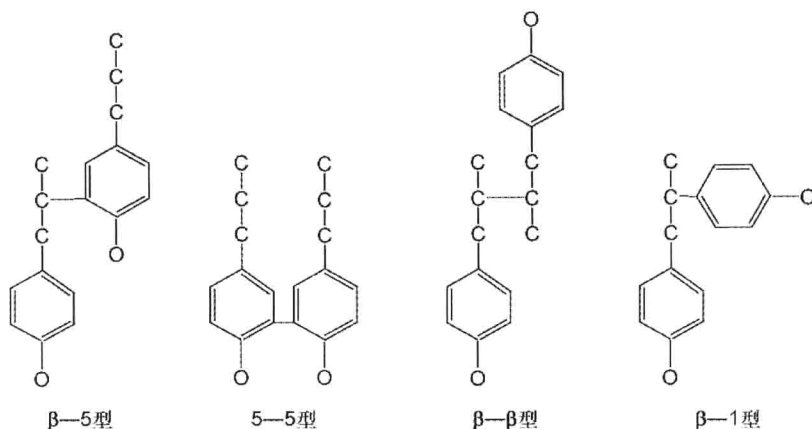


图 1-3 木质素结构单元各种连接方式 (续)

Fig. 1-3 The common inter-unit linkages in lignins (Continued)

由于多种因素的影响,木质素结构会发生改变。其中,木质素提取的工艺方法对其化学结构组成的影响甚大,如在制浆造纸生产过程中,不同的生产工艺(酸法、碱法等)会造成木质素化学键的不同程度的裂解反应,或者重新发生缩合,从而得到不同化学结构组成的木质素产物。此外,植物种类不同、组织结构、细胞壁的分布情况、植物生态因子(生长年龄、气候光照等环境条件)也会影响其结构组成。

1.2.2.3 木质素的官能团

木质素的官能团主要包括羟基、羰基、羧基、甲氧基等,羟基主要有两种存在形式分别为酚羟基和醇羟基,其中前者按照反应类型和基团结构进行分类,包括缩合型、非缩合型、羰基(在侧链位)的共轭型以及肉桂醛型的共轭型等共四种。木质素主要的物理性质和化学性质主要取决于酚羟基的含量,当酚羟基的含量高时,其溶解性能增大,化学反应程度(如醚化、酯化、缩合反应)也进一步增强。

木质素主要化学反应有:磺化反应,木质素发生脱甲基反应,从而转化为水溶性产物;甲基化反应,木质素发生初步亲核反应,从而引起醚键的断裂;活化木质素酚羟基的邻位和对位,发生亲电反应;木质素羟基紫外吸收性能,从而发生光化学变色。

1.2.3 木质素物理性质

木质素的物理性质与提取物的种类、分离方法、物质的构造和其在植物中的不同部位都有很大的关系。

1.2.3.1 颜色

天然木质素是一种白色或接近无色的物质。木质素结构中具有羰基、乙烯基等不饱和双键与苯环形成共轭体系，基于共轭体系的 π -电子活性大，所需要的激发能很小，易吸收较长的光波，使吸收光谱从紫外区移至可见光区显示颜色，这种共轭体系即为发色基团，加上一些如—OH、—NR、—OR、—COOH、—X的助色基团。此外，木质素结构单元中的酚羟基，极易被空气中的氧气氧化，变成醌类有色物质，因而其会呈现深浅不同的颜色。

1.2.3.2 分子量

木质素是结构中含有芳香环结构的天然高分子物质，由于其芳香环的特性，其碳的含量比半纤维素和纤维素的水解产物高聚糖要高。天然木质素分子量能达到几十万，而分离得到的木质素分子量一般是几千到几万的，相对分子量要低得多，相对分子量的高低与分离方法有关。木质素分子分布具有明显的多分散性，其多分散系数（ M_w/M_n ）均大于2，表明内部存在三维网状结构。

1.2.3.3 相对密度

木质素相对密度为1.35~1.50，测定结果因其所用的不同比重液体，使所测定的木质素的相对密度略有不同。而且木质素的相对密度也会因制备方法的不同而不同。

1.2.3.4 溶解性

木质素是一种天然高分子的聚合物，其分子中有很多的有机基团，因其存在较多的羟基，无论是分子间还是分子内都有很强的氢键作用。正是由于氢键的相互作用导致了天然木质素不溶于任何溶剂。

木质素在分离过程中经历缩聚和降解，逐步发生了改变，在电子显微镜中呈块状或球形，导致了木质素分为可溶和不可溶的两部分，由于木质素分子中存在酚羟基和羰基，使其能充分溶解在碱溶液中；分离出的木质素在某些溶剂中（吡啶、二氧六环、甲醇、乙醇、丙酮及稀碱等）具有一定的溶解性能。

1.2.3.5 熔点

天然木质素和分离得到木质素一般没有固定的熔点，均为热塑性高分子，其玻璃态转化温度（ T_g ）与木质素分子质量、分离方法、植物种类有关。相对分子质量越大，软化点和玻璃态转化温度越高；玻璃态转化温度与各木质素级分的相对分子质量之间存在几乎线性的关系。

1.2.3.6 燃烧热

木质素是无定形高分子物质，具有玻璃态转化性质。在测定温度低于木质素的玻璃化转变温度时，木质素呈固态形式，在测定温度高于其玻璃化转变温度以

上时,木质素分子间的分子链发生运动,使体系变黏。木质素的玻璃化温度因其木质素的种类、分离方法等略有不同。干木质素的玻璃态转化温度在 125~127℃,木质素分子量越高,玻璃态转变温度也越高。

1.2.3.7 电学性质

木质素是一种高分子阴离子电解质,在电场中向阳极移动。利用这一特点,可以用玻璃纤维滤纸的电泳来研究木质素与糖类之间的连接或断开,可用电泳法来分离木质素和糖类,此外,也可用电泳法和电渗析法分离造纸黑液中的木质素及木质素磺酸。

1.2.3.8 热稳定性

由于木质素具有芳香环结构,分子内和分子间又有许多氢键,使得大多数分离木质素对热是稳定的。

1.2.3.9 光学性质

木质素结构中没有不对称的碳,所以没有光学性质。

1.2.4 木质素化学性质

木质素的化学结构比较复杂,具有不同的活性基团,如甲氧基($-\text{OCH}_3$)、羧基($-\text{COOH}$)、醚键($-\text{O}-$)、碳碳双键、醇羟基($\text{Ph}-\text{CH}_2\text{OH}$)、酚羟基($\text{Ph}-\text{OH}$)、羰基($\text{C}=\text{O}$)和苯环等等,其中酚羟基($\text{Ph}-\text{OH}$)官能团是具有高反应活性的官能团,同时也与木质素抗氧化能力密切相关。木质素可发生不同的化学反应^[19,20],其利用与开发的重要反应途径:磺化反应、酰化反应、氧化反应、缩合反应等。

木质素是无毒的酚型结构大分子,特别是有机溶剂法木质素还具备抗氧化能力、抗肿瘤和抗癌变作用。Vinardell 等^[12]对木质素进行了皮肤和眼睛刺激性和抗氧化能力实验,研究结果表明在所研究的范围内,各种木质素具有不同的抗氧化能力,但木质素没有对皮肤和眼睛产生刺激性不良反应。

1.2.4.1 木质素的磺化反应

磺化木质素在制浆过程中是至关重要的一步,在亚硫酸盐法纸浆过程中,亚硫酸盐溶液与木质素发生磺化反应,木质素的结构中引入了磺酸基团,从而增加了磺化后木质素的亲水性,这种方法有利于秸秆中木质素与半纤维素和纤维素的分离。

1.2.4.2 木质素的氧化反应

过乙酸,高碘酸盐等很多氧化剂都能氧化木质素,主要是因为复杂的木质素的结构中有很多官能团都能和氧化剂发生反应,氧化反应在木质素的结构和表面