

● [日] 中野準三 编 ● 高洁 鲍禾 李中正 译 ●

木质素的化学

——基础与应用

• 轻工业出版社 •

木质素的化学

——基础与应用

〔日〕中野準三 编

高洁、鲍禾、李忠正 译

轻工业出版社

内 容 提 要

本书综合了当代木质素化学领域的研究成果,系统地介绍了木质素的生物合成过程、在植物组织中的分布、化学结构、化学反应性能、特别是在制浆过程中的反应机理和木质素利用的现状和未来。书中不仅在理论上对上述内容作了详细的阐述,还就木质素化学的研究方法(如红外、紫外光谱、核磁、顺磁共振谱,木质素模型物的合成及木质素结构的研究方法等)具体地作了介绍。本书可作为大专院校制浆造纸、林产化工、天然有机物化学等专业师生的教学参考书,从事上述学科的研究人员和制浆造纸工厂技术人员的参考用书。

リグニンの化学—基礎と応用—

中野準三 編

〔本书根据日本尤尼广告(ユニ広報)公司出版部1979年版译出〕

木质素的化学

——基础与应用——

〔日〕中野準三 編

高洁、鲍禾、李忠正 译

轻工业出版社出版

(北京广安门南滨河路28号)

轻工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

787×1092毫米1/32 印张: 17⁸/₃₂ 插页: 1 字数: 381千字

1988年3月 第一版第一次印刷

印数: 1—3,200 定价: 4.60元

ISBN 7-5019-0286-0/TS·0184

译者的话

本书是由著名木材化学与制浆化学家，日本东京大学教授中野準三博士及十二位当代日本最有声望的专家共同编写的。目前该书已为日本许多大学作为木材化学课程及有关研究人员和技术人员的重要参考书。也是目前国际上水平较高，内容较新的一部木质素化学专著。

木质素化学在最近20年来，得到了很大发展，积累了大量研究资料。对木质素的化学结构和性能，在制浆造纸过程中的反应机理都有了日益深入的了解，从而指导了生产实践及对木质素的应用，也启发了进一步研究的方向。本书对我国的木质素化学、制浆化学等方面的研究都有一定的参考价值。另外，书中所列文献较为齐全。全书引用文献，文中注明的有1400多处，这些注明的文献为读者进一步钻研和探讨指明了途径。

在翻译过程中，我们力求文字通顺，忠实原著，术语均按中国科学院的《英汉化学化工词汇》（包括外编）等结合目前国内外的新规定译出。人名一律列出原文。

参加翻译的有高洁、鲍禾、李忠正。高洁翻译了第六、七、十二章，鲍禾翻译了第二至第五章及第十一章，其余各章均由李忠正翻译。全书由李忠正统一校订。

限于译者水平，译文中难免有错误和不妥之处，诚恳希望广大读者批评指正。

译者

1984年

原 序

二十多年前，曾与当时在国策纸浆工业有限公司中央研究所进行木质素研究的三川 礼博士（现为大阪大学工学院教授）计划出版《木质素化学》一书。其目的是对八滨義和和上代口昌二人的名著《木质素化学》（日本评论社，1946年）作文献资料的补充，并将飞速发展的木质素化学知识进行整理。但由于我去美国留学以及三川博士转入大阪大学，使该计划不得不停止。因此出版《木质素化学》就成为我长期以来的愿望，但至今还没能得到机会。

1976年春与樋口隆昌教授（京都大学木材研究所）和岡部次郎博士（山阳国策纸浆有限公司）商量出版此书时，很荣幸地得到了他们热情的支持，所以才重新计划出版。但现在与二十年前情况不同，不但研究范围很广泛，而且积累了很多知识，因此这本《木质素化学》由少数人执笔则非常困难，所以本书邀请了现在正在第一线进行研究工作的各位分担执笔。另外，本书并非为单纯的文献集，而且由于篇幅所限，除了特别重要的资料外，主要收集采用了1960年以来的资料。

本书有十二名著者，因此，可以说书中内容集中了最高水平的现代木质素化学知识。但由于编辑工作的不完善，如关于木质素颜色问题，分别在第二、八、十章中都述及到了，虽然编者再三考虑将这些内容综合起来，但为了表现各位著者的渊博知识，最后还是没有作取舍整理。希望读者能充分掌握三位著者对木质素颜色问题的认识。另外，由于本

质素化学产品的时代必定来临，所以本书详述了木质素利用的现状与展望。还增设了第十三章“木质素的实验方法”，以供读者研究工作方便。如果读者对本书所述及的内容有难懂的问题时，我想各位著者一定会给予满意的回答，请不客气地提出。

本书著者之一的岡部次郎博士突然逝世，使我国在木质素利用领域中失去了一位无人能代替的研究工作者，使人非常沉痛，衷心悼念岡部博士。

向出本书时给予帮助的尤尼广告有限公司经理荒井 進先生以及担任索引工作的东京大学农学部飯塚堯介博士致以谢意。

中野準三

目 录

第一章	序论	(1)
1.1	研究木质素的意义.....	(1)
1.2	发展史.....	(2)
1.3	研究的特点.....	(10)
1.4	定义.....	(16)
第二章	植物中的木质素	(22)
2.1	木质素的分类.....	(22)
2.2	木质素的分布.....	(23)
2.3	木质素的显色反应.....	(28)
第三章	木质素的分离方法	(45)
3.1	磨木木质素 (MWL 或 Björkman 木质素)	(46)
3.2	Brauns天然木质素.....	(51)
3.3	高碘酸木质素.....	(53)
3.4	硫酸木质素和盐酸木质素.....	(54)
• 3.5	铜铵木质素.....	(57)
3.6	二氧六圆木质素.....	(57)
3.7	巯基乙酸木质素.....	(58)
第四章	木质素的定量方法	(61)
4.1	木材中木质素的定量.....	(61)
4.2	纸浆中木质素的定量.....	(67)
4.3	其他固体试料中的木质素定量.....	(72)
4.4	溶液中的木质素定量.....	(73)

第五章	木质素的生物合成	(80)
5.1	木质素的沉积和细胞壁的变化	(80)
5.2	莽草酸途径	(85)
5.3	苯丙氨酸及酪氨酸的生物合成	(88)
5.4	肉桂酸途径	(89)
5.5	对-羟肉桂酸的酶甲基化	(94)
5.6	对-羟肉桂酸的酶还原	(98)
5.7	单木质醇的脱氢聚合	(102)
5.8	DHP生成时过氧化物酶的作用	(108)
5.9	影响聚合反应的因素及聚合物的性质	(111)
5.10	紫丁香基木质素的生物合成	(112)
5.11	木质素形成的调节	(114)
5.12	裸子和被子植物间木质素生物合成的差别	(116)
第六章	降解反应	(123)
6.1	氧化降解	(123)
6.2	还原降解	(137)
6.3	水解及酸解	(143)
6.4	其他降解反应	(153)
第七章	化学结构	(162)
7.1	侧链结构	(163)
7.2	结构单元间的键型	(172)
7.3	木质素结构单元要素的数量关系与模型物结构	(181)
7.4	原本木质素的存在形态	(186)
7.5	木质素-聚糖复合体	(191)

第八章	物理性质	(210)
8.1	紫外光及可见光吸收光谱.....	(210)
8.2	红外光吸收光谱.....	(220)
8.3	质子核磁共振谱.....	(227)
8.4	碳-13核磁共振谱.....	(237)
8.5	电子自旋共振吸收光谱.....	(246)
8.6	木质素的高分子性质及其他物理性质.....	(248)
第九章	反应性能及衍生物	(264)
9.1	木质素芳香核上发生的各种反应.....	(264)
9.2	侧链上发生的各种反应.....	(283)
第十章	蒸煮和漂白中的木质素反应	(296)
10.1	蒸煮中的木质素反应.....	(296)
10.2	漂白中的木质素反应.....	(326)
第十一章	木质素的微生物降解	(378)
11.1	微生物降解的测定方法.....	(379)
11.2	降解木质素的微生物.....	(384)
11.3	微生物降解的化学变化.....	(386)
11.4	制浆废液中木质素的微生物降解.....	(413)
11.5	生物法制浆.....	(415)
第十二章	木质素的利用	(434)
12.1	木质素磺酸的利用.....	(434)
12.2	碱木质素和硫酸盐木质素的利用.....	(475)
12.3	水解木质素的利用.....	(494)
第十三章	实验方法	(512)

13.1	显色反应.....	(512)
13.2	定量方法.....	(513)
13.3	DHP和双木质酚的 制备方法.....	(515)
13.4	模型物的合成.....	(518)
13.5	木质素的分解反应.....	(528)
13.6	光谱分析.....	(537)

第一章 序 论

近藤民雄

1.1 研究木质素的意义

虽与天然化学的其他领域相同，但与其他天然高分子物相比，木质素化学结构的研究较为落后，木质素的利用方面也没有一项能引人注目的产品。关于这种情况下的木质素化学，要谈它的真正的研究意义，应特别注意以下几点，即基础研究非常优先，相反，应用研究很落后。其观点是，基础研究主要是木质素结构的研究，人们在不知满足的探求心的支配下，即使进行开发利用研究，而基础研究则是必需的前提条件。应用研究是企图有效地利用这种仅次于纤维素的丰富的天然有机资源，从人们需要 (Human Needs) 的立场出发。由于产生木质素的主要植物可有效地利用太阳能，而且能再生产。

与缓慢前进的纤维素化学和蛋白质化学不同，正因为木质素化学落后，如今更强烈地感觉到其基础研究优先，应用研究的停滞不前。

使没有明确的现象明确，将未知的知识整理出来，使杂乱无章的内容系统化或探索系统化所必要的原理等，是人们所进行的重要的智慧行为，也是推进文化的动力。因此，优先进行木质素化学基础的研究是不应该受到责难而应该给予肯定的。

可是在过去，制浆化学极大地促进了木质素的研究，现

在也是如此。经济的要求和社会的需要对木质素化学的发展仍将是很大的推动力。在现阶段我们可以看到，木质素的结构问题已经解决了很多，反应机理的解释也有很大成绩，也可以说迫切希望木质素化学从人们需要的观点，加紧开展应用开发的研究。

基础研究和应用研究的关系不是象“原因”和“结果”的关系那样被一条粗线连结起来的。充实基础研究不一定必定能得到应用研究发展的结果。制浆的蒸煮理论和漂白机理已愈来愈清楚，但不一定立刻就能提出新的蒸煮方法和漂白方法的具体方案；对木质素高分子的物理性质的研究已很深入了，但也不一定就能产生新的木质素利用方案。新提出的以应用开发研究为前提的基础研究是很重要的。例如可以提出以制浆高得率高质量的纸浆，改善环境污染及木材化学产品的开发作为明确目标进行系统的基础研究。由于追加补充了这种面向应用型的基础研究，深切地希望作为生物资源的木质素的综合科学能有所发展。

有关木质素的著作，早期的有八溪和上代^[1]，Brands^[2]等著作，以后有Pearl^[3]及Sarkanen等^[4]的著作。此外，作为木质素研究某一特定领域的著作还有Schubert^[5]，Marton^[6]，Harkin^[7]和Freudenberg^[8]等的书。

1.2 发 展 史

木质素的研究历史很长，可以追溯到十九世纪三十年代。至今已有一百四十年的历史了，但正规的化学研究始于1930年以后，充其量大约不足五十年。现将其概要按年代追

述如下。

十九世纪初Gay-Lussac^[9]开始研究木材的元素组成。以后进行了各种树木的元素组成的研究,发现虽然树种不同,但元素组成却非常相似。于是提出了木材不是由不同物质的混合物组成的,而是一种均一的物质,即由应该叫做“木材质”的物质所构成的观点,并得到了暂时的支持。法国化学家和植物学家Payen^[10]首先用实验证明了木材不是由纯纤维素构成的观点。他将木材用硝酸和碱交替处理,然后用酒精和乙醚洗净,得到了一种残余物质,他认为这种物质是纤维素。然而他注意到在这种分离过程中如果不除去比纤维素含碳量更高的其他物质就不能很好地分离出纤维素。他把这种必须除去的物质称为真正的木材物质(The true woody material),以后他又将此物质命名为被复物质(The incrusting material)。因此他认为纤维素可能被此物质所包围,或者沉积在这些物质之中。于是他想从木材中将这被复物原形取出,但没有成功。但在方法上作了各种改进,得到了一系列物质,他认为这些物质是纤维素和被复物以不同比例构成的。总之,他的实验证明了木材是由纤维素和另一种物质构成的,也可以说他提示了木质素的存在的可能。

1857年Schulze^[11]将上述被复物开始称为木质素。Lignin是由拉丁语Lignum而来的,Lignum的意思是木材。这个名字至今仍被继续使用。从文献上最早看到Lignin一词是1833年由De Condolle^[12]提出的,但其意义与这里所指的内容不同,所以还是取Schulze的命名比较妥当。至今仍将硝酸和氯酸钾混合液称为Schulze溶液,作为从木材中分离纤维素的简单方法,他认为在这种情况下从木

材中很容易除去的物质是木质素。但是目前已知，被Schulze溶液溶解的物质不仅有木质素，还有部分碳水化合物。

最初由木质素分解物得到芳香族化合物的是Erdman^[13]。他将木材在碱中熔融，发现生成大量琥珀酸以及少量的邻苯二酚和原儿茶酸。以后Bente^[14]又进行了几乎相同的实验，上述结论就更加明确了，接着Benedikt^[15]等发现木材中有甲氧基。由于甲氧基很难被认为是纤维素的官能团，因而认为可能是木质素的官能团，并指出了甲氧基作为木质素的指标官能团的重要性。

在这之前，Tiemann^[16]等发现针叶树内皮中的配糖体松甙用苦杏仁酶(emulsin)水解时，可得到松伯醇(Coniferyl alcohol)和葡萄糖，因而推测这是否与木材中的芳香族化合物有什么结构关系。

总之，十九世纪木质素的研究可以说，由Payen确认有木质素存在开始，接着Benedikt发现甲氧基，零零散散地发现了木质素的芳香族的性质，同时进入了亚硫酸盐制浆法得到发展的下一个研究阶段。

这时，出现了新的亚硫酸盐制浆法。1866年美国的Tilghman兄弟发明了钙盐基的间接蒸煮法，但由于要用复杂的连续式设备而失败。不久，十九世纪七十年代初，欧洲有几个地方进行了亚硫酸盐法制浆实验。1874年瑞典的Ekman首先使亚硫酸盐法制浆工业化^[17]。这件事不仅是制浆工业的起点，而且也揭开了木质素研究的新的一幕。新兴的制浆工业特别在瑞典得到了飞速的发展，其结果引起了瑞典化学家对制浆反应化学的兴趣和关心，自然地展开了木质素在蒸煮中的行为——木质素磺化反应的研究。

瑞典皇家技术研究院的Klason于1893年发表了他的第

一篇关于亚硫酸盐制浆废液和硫酸盐制浆黑液的研究报告^[18]。从此以后，大约四十年间Klason献身于木质素化学与木材利用等实际问题的研究，创造了伟大的业绩，被称为当代的木质素化学之父^[19]。现列举Klason的功绩如下。第一发明了木材中木质素的定量方法，即现在常用的硫酸法。第二将松柏醇在亚硫酸盐蒸煮条件下处理，得到了磺酸化衍生物，证明此衍生物与木质素磺酸盐非常相似。在上述关于亚硫酸盐蒸煮废液的第一篇报告中他指出，与木质素结合的部分磺酸基在和氢氧化钡共热时可被脱掉，而另一部分则比较稳定，这种松弛结合的亚硫酸是与木质素羰基相结合的，而稳定结合的亚硫酸则是在木质素的双键结构上加成的。文章认为前述的松（Coniferin）配糖体中的松柏醇含有甲氧基，并有双键结构，由于它可产生相应的磺酸，所以推测松柏醇与木质素有密切关系。Klason的最大功绩在于，发表了木质素是由松柏醇构成的想法^[20]，而且他还提出，不能认为所有的木质素都是由松柏醇构成的，还有由松柏醛和含羟基较多的羟基松柏醇构成的木质素。这样，Klason第一个提出了松柏醇学说（The Coniferyl alcohol idea）。这个学说成为以后继续研究木质素的基础。可惜的是Klason没有拿出积极支持这种观点的充分的实验证据。在这里介绍一下有关Klason的有趣的故事^[21]。那是在二十世纪三十年代初，当时Erdtman在Holmberg研究室工作，偶尔得到了与名誉教授Klason谈话的机会，Klason问他：“我的年轻的朋友，你现在在作什么工作啊？”年轻的Erdtman回答说：“我在与木质素打交道。”名誉教授说：“是啊，木质素还有问题应该得到解决”。这件事可能多少被加以渲染，但说明了Klason毫无自负和自夸之处。继

Klason之后，瑞典成长了一批象Holmberg, Hägglund和Kullgren等木材化学家，直至今日的所谓瑞典学派的木质素研究，就是从那时开始的。

从木质素结构和反应的研究来看，特别值得注意的是Holmberg的工作。他最初发现了用乙醇-盐酸煮沸木材以分离木质素的方法，接着又找出了用巯基乙酸分离木质素衍生物的新方法^[22]。这一方法被推荐为木质素的定量方法比Klason木质素定量法更优越，而且此时的木质素的反应与亚硫酸盐法蒸煮反应一样，假定木质素苯甲基碳上有醇羟基或醚氧基时，木质素模型物实验可给予明确的解释^[28]。可以说这个实验具体证明了由于有这些活性基团而使木质素有反应性能的最早的实验，是由新的方法研究木质素得到的值得注意的成果。

按上述说法，好象木质素在很早以前就被认为是由芳香族化合物构成的了，但事实并不是这样。正如Freudenberg所回忆的，木质素化学的发展从木质素是不是芳香族化合物的疑问开始，到许多研究工作者接受木质素是由芳香族化合物构成的概念为止，花了很长的时间。如1936年Hilpert^[25]等提出木质素不存在的学说，认为本来就不存在构成木质素的物质，木质素是木材中的易反应糖类在抽提处理条件下所产生的次生物质。这件事至少说明，当时证明木材中木质素化学结构的根据不足。到二十世纪三十年代后期至四十年代初期，用硝基苯氧化，醇解以及氢解才从木材中得到了得率很高的侧链上有一个至三个碳原子的愈疮木酚和紫丁香酚的衍生物。

Freudenberg发现了木质素在碱介质中用硝基苯氧化可以得到大量香草醛^[26]，针叶材可得近25%（对Klason

木质素)的香草醛,这个事实有力地证明了木质素具有芳香族的性质。

木材与乙醇盐酸一齐回流,最多可以得到约10%的苯丙烷单体,而且发现在丙烷侧链上都有羰基^[27],这些分解物用发现者的名字命名的Hibbert酮(Hibbert's Ketones)。

另外,木质素氢解的研究从1940年以来非常活跃,如阔叶材木质素在二氧六圀中用氧化铜铬作催化剂进行氢解,可以分离出n-丙基环己醇(n-propylcyclohexanol)衍生物^[28]。这些实验结果逐渐确立了木质素是由苯丙烷单元构成的依据,并受到了绝大多数研究工作者的支持。但即使在提出这种证据后不久,1943年Jayme及其同事^[29]还提出了天然木质素是具有两个愈疮木基置换的无水葡萄糖结构的意见。另外,Schüts等^[30]于1944年也认为木质素是反应的次生物。这样,关于木质素的芳香族性质的问题拖了相当长的时间,甚至到1954年还可以看到有报告说^[31]云杉木质素只有三分之一,山毛榉木质素有七分之一是芳香族化合物。但前述的各木质素分解实验结果以及lange^[32]用紫外分光光度计确证了细胞壁中存在木质素之后,这个问题就逐渐结束了。总之,可以认为1945年前后为界,关于木质素的芳香性的争论,事实上已经结束。

在木质素的芳香族性质被确定,并且木质素是由苯丙烷结构单元构成的Klason松柏醇学说,在某种程度上得到证明的阶段,苯丙烷单元如何构成木质素高分子的问题就成为下一步须要解决的问题。Freudenberg的酵素脱氢聚合学说使这个问题得到了圆满解决,并清楚地显示出了木质素总体结构。Freudenberg^[33]的脱氢学说,最早发表于1952年,从他在卡鲁斯鲁耶工业学院进行木质素研究算起,