

杉木幼龄材与成熟材木质素的化学官能团 和化学键特征研究

秦特夫 黄洛华 周 勤

(中国林业科学研究院木材工业研究所 北京 100091)

摘 要: 采用有机元素分析、红外光谱、质子核磁共振波谱对从杉木幼龄材和成熟材中提取的磨木木质素的化学官能团和化学键特征进行了研究。结果表明:杉木幼龄材和成熟材木质素的经验式分别为 $C_9H_{8.73}O_{2.57}(OCH_3)_{0.84}$ 和 $C_9H_{9.01}O_{2.24}(OCH_3)_{0.90}$;杉木幼龄材木质素的芳香环结构主要由愈疮木基组成,而在成熟材中除愈疮木基外还有紫丁香基基团存在;杉木成熟材的木质素中具有较多的芳香族化合物;杉木木质素结构中的主要键型为 $\beta-O-4$ 键、 $\beta-5$ 键、 $\beta-\beta$ 键和 $\beta-1$ 键,且成熟材木质素中各种键型的数量均高于幼龄材。

关键词: 杉木, 幼龄材, 成熟材, 木质素, 红外光谱, 质子核磁共振波谱

中图分类号: S781.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-7488(2004)02-0137-05

The Chemical Groups and Bonds Characterization of Juvenile Wood and Mature Wood Lignins of Chinese Fir

Qin Tefu Huang Luohua Zhou Qin

(Research Institute of Wood Industry, CAF Beijing 100091)

Abstract: The chemical groups and bonds characterization of lignins obtained from juvenile and mature of Chinese Fir were studied by elemental analysis, FTIR and 1H NMR spectroscopy. The results showed that the average per- C_9 -unit formulae of the juvenile and mature of Chinese Fir lignins obtained by acetosolv delignification were $C_9H_{8.73}O_{2.57}(OCH_3)_{0.84}$ and $C_9H_{9.01}O_{2.24}(OCH_3)_{0.90}$ respectively. The FTIR and 1H NMR spectra showed the aromatic skeletal of juvenile of Chinese Fir lignin mainly consisted by G rings and the aromatic skeletal of mature of Chinese Fir lignin had some type S ring structures except G rings and had more aromatic skeletal than that in juvenile wood. There were four types bonds in Chinese Fir lignin. They were $\beta-O-4$, $\beta-5$, $\beta-\beta$ and $\beta-1$. In the mature wood, the bonds had a higher content than those in the juvenile wood.

Key words: Chinese Fir, Juvenile wood, Mature wood, Lignin, FTIR, 1H NMR

在树木的生长过程中,木质素的生物合成途径在不同的生长期由于受到树木产生的生长激素的影响,使木质素在细胞壁中的分布和含量上都会发生变化(胡新生等,1999),同时所生成的木质素在化学结构上也会有所不同。这样树木在幼龄期和成熟期所生成的木质素在化学结构上就会有所差异,这种差异可以从木质素的化学官能团和化学键特征的变化上得到体现(秦特夫,2001)。木质素是一种具有芳香族特征的、非结晶性的并具有三维空间结构的高聚合物,其基本结构单元是苯基丙烷,彼此以醚键和碳碳键联结,而在木质素骨架中侧链上有各种化学官能团,这些结构单元间的键型组成变化和化学官能团的差异都会影响木材的力学性质(Abreu *et al.*, 1999)和化学反应性。研究木质素在不同生长期的化学官能团和化学键特征,对进一步了解木质素的生物合成途径,探索木质素合成代谢的基因控制方法,从而实现树木的基因改良,评价木材品质和在木材制浆、漂白、染色和木质素的化学利用等方面都有重要的意义。

杉木(*Cunninghamia lanceolata*)是我国南方主要造林树种,具有生长快、适应性强和用途广泛的特点,是我国进行树木基因工程改良的首选树木之一;然而对杉木生长过程的木质素化学官能团和化学键结构的特征变化的研究目前国内尚未见报道。探明杉木木质素在其幼龄期和成熟期的木质素化学官能团和化学键的特征及其差异,对选择适当的杉木木质素基因改良途径和进行杉木的化学改性利用都具有重要的意义。

本文对从杉木幼龄材和成熟材中分离出的磨木木质素通过有机元素分析、FTIR、 1H NMR 和化学分析方

收稿日期: 2002-09-19。

基金项目: 国家重点基础研究课题“树木育种的分子基础研究”和中日技术合作项目(JICA)中的部分工作。

法进行了系统研究,探明了杉木不同生长期木质素在分子式、主要化学官能团和化学键特征方面的差异。这为了解杉木木质素在不同生长期的形成过程和结构特征,进行杉木木质素的生物合成途径的基因改良和对木质素形成过程进行调节的深入研究,实现杉木品质改良以及对木材性质影响的研究提供了重要依据。

1 材料与方法

1.1 材料

所用杉木采自江西分宜中国林业科学研究院亚热带林业试验中心。

1.2 方法

1.2.1 样品制备 根据杉木试材胸高部位的管胞长度和基本密度径向变化曲线确定其幼龄期为 14 a。将试材圆盘气干后,按杉木幼龄材和成熟材分别取样制成木粉,木粉经苯-乙醇提取后,用球磨机在温和条件下研磨成 200 目以下的粉末。

1.2.2 磨木木质素(MWL)的提取 称取 100 g 研磨后的木材粉末,在常温下用二氧六环/水(8:2)的混合溶剂在不断的搅拌条件下分 3 次反复提取,将木材中的可溶性物质和 MWL 全部提出。提取液用旋转蒸发器在真空条件下于 40℃将溶剂蒸干,即可得到粗制磨木木质素。

1.2.3 磨木木质素的提纯 由于在粗制磨木木质素中含有许多诸如糖类的低分子杂质,因此要获得高纯度的磨木木质素就必须进行提纯。提取技术路线参照秦特夫(1999)进行。

1.2.4 磨木木质素的有机元素、FTIR 和 ^1H NMR 波谱特征测定 有机元素及甲氧基含量的测定:木质素中的碳(C)和氢(H)的含量用 Carlo Zrba1106 型元素分析仪测定,氧(O)含量用 ST-02.G.C 型分析仪测定;木质素中甲氧基含量按照 ASTM D1166-84 标准方法测定,该方法根据甲氧基与氢碘酸共沸能定量生成碘甲烷的原理进行,反应生成的碘甲烷经溴置换后生成碘酸,然后在酸性条件下用碘化钾处理碘酸,产生的碘用硫代硫酸钠测定。红外光谱(FTIR)的测定:将木质素样品加入适量的 KBr 中,在干燥条件下混合均匀后研磨,压片。在 Nicolet 公司的 Inpact-410 型 FTIR 光谱仪上进行测定。 ^1H NMR 波谱的测定:将 100 mg 木质素样品溶于 2 mL 吡啶/乙酸酐(1:1)混合溶剂中,在反应瓶中充入氮气保护,在黑暗处室温下放置 72 h。待反应完成后,将反应物滴入乙醚中沉淀出来,然后用离心机分离。用乙醚反复洗涤沉淀 6 至 8 次,直至沉淀中没有吡啶气味。最后得到完全乙酰化的木质素。将经乙酰化处理后的木质素样品溶在 0.5 mL CDCl_3 中,用四甲基硅烷(TMS)做内标,用 Bruker DMX300NB 型超导核磁共振波谱仪,在 300 MHz 条件下进行测定。总羟基和酚羟基含量通过 ^1H NMR 的积分换算和图谱中芳香族乙酰基及脂肪族乙酰基的质子数推算得到。

2 结果与讨论

2.1 有机元素分析和甲氧基含量

表 1 列出了杉木幼龄材和成熟材两种磨木木质素的有机元素组成、甲氧基含量及 C_9 结构经验式。分析结果可见:杉木幼龄材木质素中碳元素和氢元素含量分别比成熟材低 0.24% 和 0.20%,而氧元素的含量则高 2.42%。两种木质素结构中甲氧基的含量相差 0.81%;而在阔叶材杨树(*Populus × canadensis* cv. 'I-214')的心、边材木质素中两者甲氧基含量相差可达 8.73%(秦特夫,2001)。根据有机元素分析和甲氧基含量的测定结果,按报道的方法换算和计算(Lenz,1968;Vazquez *et al.*,1997),分别推导出杉木幼龄材与成熟材磨木木质素苯基丙烷结构单元的经验式。从结果可见:组成杉木幼龄材与成熟材的磨木木质素具有不同的化学构成。

表 1 杉木幼龄材与成熟材两种磨木木质素的有机元素组成和甲氧基含量及 C_9 经验式
Tab.1 Elements composition, methoxyl contents and per- C_9 -unit formulae of juvenile and mature of Chinese Fir lignins

木质素 Lignin	有机元素组成 Elements composition/%			OCH ₃ Methoxyl contents/%	每 C_9 单元经验式 Per- C_9 -unit empirical formulae
	C	H	O		
幼龄材 Juvenile wood	61.28	5.86	28.41	13.63	$\text{C}_9\text{H}_{8.73}\text{O}_{2.57}(\text{OCH}_3)_{0.84}$
成熟材 Mature wood	61.52	6.06	25.99	14.44	$\text{C}_9\text{H}_{9.01}\text{O}_{2.24}(\text{OCH}_3)_{0.90}$

2.2 红外光谱 (FTIR) 特征

表2列出了杉木幼龄材与成熟材木质素的红外光谱吸收峰特征,从表中可见这两种木质素化学官能团的组成波数基本相同,但在成熟材中有 $1\ 329\text{ cm}^{-1}$ 处所表征的紫丁香基的特征峰存在。这表明在杉木的木质素结构中:幼龄材部分的芳香环结构主要由愈疮木基组成,而在成熟材部分除愈疮木基外还有少量的紫丁香基存在。这一试验结果证实了在针叶材中组成木质素的芳香基主要为愈疮木基这一事实,也发现了紫丁香基的存在。在木质素的紫丁香基官能团上有两个甲氧基,这也可解释在杉木成熟材中具有较高的甲氧基含量的原因。由于木质素在植物内形成愈疮木基和紫丁香基具有不同生物合成过程,且促进这两种木质素合成的酶的作用各不相同,因此可以推断杉木幼龄材与成熟材的木质素在树木的不同年龄段受到不同的生物合成酶的作用。深入研究这一过程和因素,对促进树木的基因改良具有重要的意义。

表2 杉木幼龄材与成熟材磨木木质素红外光谱的特征峰及归属

Tab.2 FTIR absorption peak location and assignment of juvenile wood and mature wood of Chinese Fir lignins

吸收峰范围 Peak location range/ cm^{-1}		归属 Assignment
幼龄材 Juvenile wood	成熟材 Mature wood	
3 429	3 437	羟基 O—H 伸缩振动 O—H stretching in hydroxyl group
2 938 ~ 2 844	2 937 ~ 2 845	在甲基、亚甲基基团中的 C—H 伸缩振动 C—H stretching in methyl and methylene groups
1 736 ~ 1 709	1 719	非共轭的酮、羰基和酯中的 C=O 伸缩振动 C=O stretching in unconjugated ketone
1 662	1 663	共轭羰基 C=O 伸缩振动 C=O stretching in conjugated ketone
1 598	1 590	芳香核伸缩振动加上 C=O 伸缩振动 Aromatic skeletal vibrations plus C=O stretching
1 511	1 511	芳香核振动 Aromatic skeletal vibrations
1 460	1 460	甲基或亚甲基的 O—H 变形振动 C—H deformation in methyl
1 424	1 424	芳香环上的 C—H 平面变形振动 Aromatic skeletal vibrations combined with C—H in plane deformations
1 370	1 368	在 CH_3 (不是 Ome) 中脂肪族 C—H 和酚羟基 O—H 伸缩振动 Aliphatic C—H stretching in CH_3 (not in Ome) and phen. O—H
—	1 329	紫丁香基 S rings
1 270	1 270	愈疮木基环加 C=O 伸缩振动 G ring plus C=O stretching
1 221	1 219	C—C 加 C—O 加 C=O 伸缩振动 ($G_{\text{缩合}} > G_{\text{醚化}}$) C—C plus C—O plus C=O stretching ($G_{\text{condensed}} < G_{\text{etherified}}$)
1 140	1 139	愈疮木酚芳香核 C—H 在平面上的变形振动 Aromatic C—H in plane deformations (typical G units: $G_{\text{condensed}} > G_{\text{etherified}}$)
1 088	1 088	在仲醇中的 C—O 变形和脂肪醚 C—O deformation in secondary alcohols and aliphatic ethers
1 033	1 032	芳香族 C—H 在平面上的变形振动加上在伯醇中的 C—O 变形加 C=O 振动 Aromatic C—H in-plane deformation plus C—O deform. In primary alcohols plus C=O stretching
858	859	愈疮木酚型芳香核在 2,5 和 6 位上平面之外的 C—H 振动 C—H out of plane in position 2,5 and 6 (G units)

杉木幼龄材、成熟材木质素在结构上除在成熟材中具有紫丁香基官能团这一差异外,其它官能团在组成上基本相同;但其化学结构中构成各种官能团的相对含量却存在差异,这从红外光谱图中各特征峰强度之间的差异即可判断。从图1可见:在 $1\ 720\text{ cm}^{-1}$ 处表征非共轭的酮、羰基和酯中的 C=O 伸缩振动的信号和在 $1\ 663\text{ cm}^{-1}$ 处表征木质素共轭羰基 C=O 伸缩振动的信号之间的强度成熟材和幼龄材具有较大的差别。成熟材木质素在 $1\ 663\text{ cm}^{-1}$ 处与 $1\ 720\text{ cm}^{-1}$ 处之间的信号强度差异比幼龄材中两峰强度之间的差异要大,这意味着在成熟材木质素中共轭羰基 C=O 官能团数量相对于非共轭的酮、羰基和酯中的 C=O 官能团的数量比幼龄材中要高。红外光谱分析结果表明:杉木幼龄材与成熟材两种木质素化学官能团之间不但在组成上存在差异,而且在某些相同化学官能团的相对含量上也存在差异。

2.3 ^1H NMR 特征

2.3.1 木质素中的羟基官能团 从杉木幼龄材木质素的经验式 $\text{C}_9\text{H}_{8.73}\text{O}_{2.57}(\text{OCH})_{0.84}$ 和表3中所列的其每 C_9 单元的脂肪基和芳香基质子数可知,杉木幼龄材木质素中醋酸酯 (OAc)/甲氧基 (OCH_3) 的克分子比例为 $(0.87 + 2.04)/0.84 = 3.00$,从而可知杉木幼龄材木质素中醋酸酯 (OAc)/ C_9 的总比例为 $(0.84\text{ OCH}_3/\text{C}_9) \times$

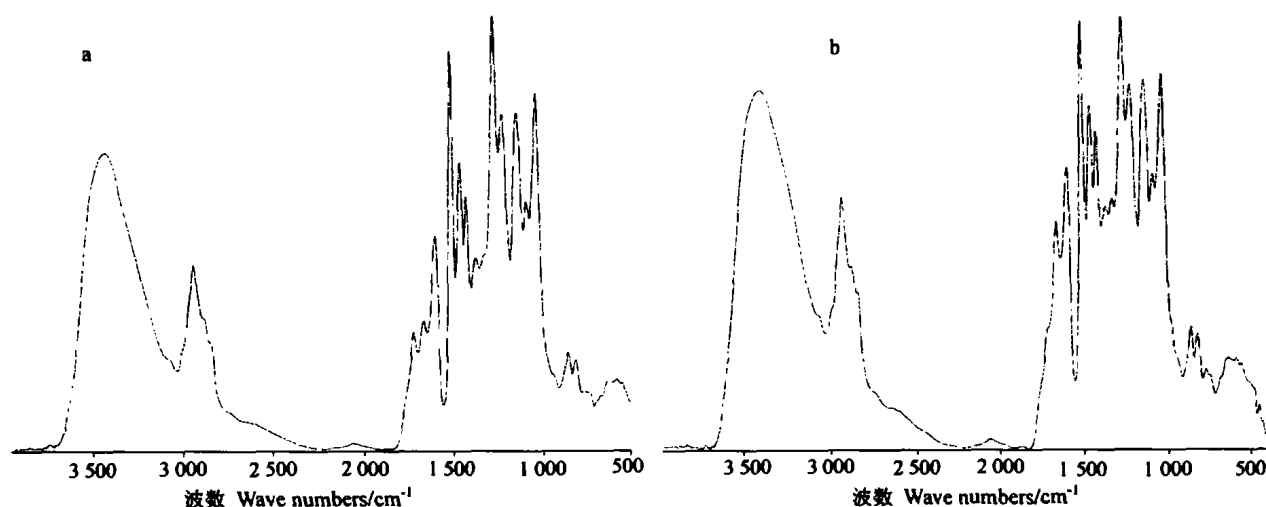


图 1 杉木木质素红外光谱图

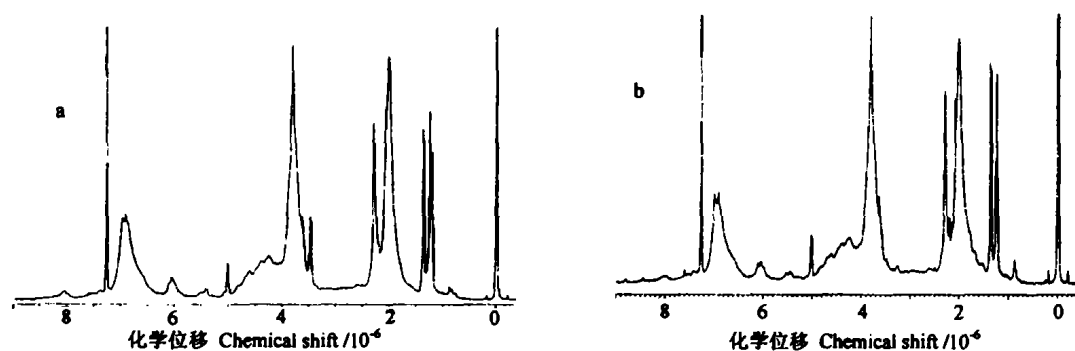
Fig. 1 FTIR spectra of Chinese Fir lignin

a 幼龄材 Juvenile wood; b 成熟材 Mature wood. 下同。The same below.

$(3.00 \text{ OAc}/\text{每个 OCH}_3) = 2.52$, 其中脂肪族醋酸酯(OAc)/ C_9 的比例为 $(0.84 \text{ OCH}_3/\text{C}_9) \times (2.04 \text{ OAc}/2.52 \text{ OCH}_3) = 0.68$, 芳香族的醋酸酯(OAc)/ C_9 比例为 $(0.84 \text{ OCH}_3/\text{C}_9) \times (0.87 \text{ OAc}/2.52 \text{ OCH}_3) = 0.29$ 。从而可以计算出, 杉木幼龄材木质素中的脂肪族羟基(OH_{aliph})和游离酚羟基(OH_{ph})的数量为: 在每 C_9 单元中分别是 0.68 和 0.29。由此可知, 在杉木幼龄材木质素中脂肪族羟基(OH_{aliph})占总羟基数的 70.1%, 游离酚羟基(OH_{ph})占总羟基数的 29.9%。

杉木成熟材木质素的经验式为 $\text{C}_9\text{H}_{9.01}\text{O}_{2.24}(\text{OCH}_3)_{0.90}$, 根据相同的计算方法, 杉木成熟材木质素中的脂肪族羟基(OH_{aliph})和游离酚羟基(OH_{ph})的数量在每 C_9 单元中分别为 0.68 和 0.22。杉木成熟材木质素中的脂肪族羟基(OH_{aliph})占总羟基数的 75.6%, 游离酚羟基(OH_{ph})占总羟基数的 24.4%。

2.3.2 木质素的芳香族官能团 与阔叶材的木质素不同, 针叶材芳香族在 ^1H NMR 的波谱范围内仅出现一个愈疮木基强特征峰(图 2), 这一现象与红外光谱的测定结果有所不同, 在成熟材的波谱图中并未出现明显的紫丁香基特征峰。其原因可能为: 在成熟材木质素中的紫丁香基数量较少, 在 ^1H NMR 的波谱中表示紫丁香基的特征峰被表示愈疮木基的强特征峰所覆盖。表 3 所列数据表明: 杉木幼龄材木质素中每 C_9 单元的愈疮木基质子信号数为 1.35, 杉木成熟材木质素中每 C_9 单元的愈疮木基质子信号数为 1.49, 这意味着杉木成熟材的木质素中具有较多的芳香族化合物。

图 2 杉木磨木木质素的 ^1H NMR 波谱图Fig. 2 ^1H NMR spectra of Chinese Fir lignin

2.3.3 木质素的主要化学键 从表 3 可见: 杉木幼龄材和成熟材木质素结构单元中的主要化学键型有 4 种, 分别为 $\beta\text{-O-4}$ 键、 $\beta\text{-5}$ 键、 $\beta\text{-}\beta$ 键和 $\beta\text{-1}$ 键, 其数量可根据木质素每 C_9 单元的质子数的分布得到。从测定结果可见: 在成熟材木质素中各种键型的数量均比在幼龄材中的多。

上述研究结果表明: 杉木幼龄材和成熟材木质素的单元结构具有不同的化学官能团和化学键组成, 这种

差异对了解木质素的生物合成方式和化学反应性都具有重要意义。因此,对杉木幼龄材和成熟材的化学特性应作为两个不同的对象进行研究。

表 3 杉木幼龄材与成熟材乙酰化磨木木质素的¹H NMR 波谱及每 C₉ 结构单元的质子数

Tab.3 Assignments of signals and protons per C₉ structural unit in ¹H NMR spectra of acetylated MWL of Chinese Fir juvenile wood and mature wood lignin

范围 Range/10 ⁻⁶	最大峰值 Maximum value/10 ⁻⁶		表征 Main assignments	每 C ₉ 单元结构的质子数 Protons per-C ₉ -unit	
	幼龄材 Juvenile wood	成熟材 Mature wood		幼龄材 Juvenile wood	成熟材 Mature wood
7.30	7.27	7.27	CDCl ₃		
7.25 ~ 6.80	6.97	6.97	在愈疮木基单元上的芳香环质子 Aromatic protons in guaiacyl units	1.35	1.49
6.25 ~ 5.75	6.08	6.05	β-O-4 和 β-1 结构的 H _a H _a of β-4 and β-1 structures	0.22	0.27
5.75 ~ 5.24	5.42	5.42	β-5 结构的 H _a H _a of β-5 structures	0.10	0.17
5.20 ~ 4.90	5.03	5.01	残余木聚糖的 H H of xylan residue	0.11	0.14
4.90 ~ 4.30	4.67	4.39	β-O-4 结构的 H _a 和 H _b H _a and H _b of β-O-4 structures	0.29	0.36
4.30 ~ 4.00	4.25	4.25	β-β 结构的 H _a 或残余木聚糖的 H H _a of β-β structures and H of xylan residue	0.69	0.82
4.00 ~ 3.48	3.87	3.67	甲氧基团的 H 和几种结构的 H _a H of methoxyl groups and H _a in several structures	2.52	2.70
2.50 ~ 2.22	2.31	2.31	芳环酯的 H H of aromatic acetates	0.87	0.81
2.22 ~ 1.60	2.02	1.87	脂肪族酯的 H H of aliphatic acetates	2.04	2.45
1.60 ~ 1.30	1.36	1.37	碳氢化合物质子 Hydrocarbon protons	0.31	0.42

3 结论

杉木幼龄材与成熟材的磨木木质素具有不同的化学构成。幼龄材木质素的 C₉ 经验式为 C₉H_{8.73}O_{2.57}(OCH₃)_{0.84}, 成熟材木质素的 C₉ 经验式为 C₉H_{9.01}O_{2.24}(OCH₃)_{0.90}。

红外光谱研究表明:杉木幼龄材木质素的芳香环结构主要由愈疮木基组成,成熟材除愈疮木基外还有紫丁香基基团存在。成熟材木质素中共轭羰基 C=O 官能团数量相对于非共轭的酮、羰基和酯中的 C=O 官能团的数量比幼龄材中要高。

杉木木质素的¹H NMR 研究表明:杉木幼龄材木质素中脂肪族羟基(OH_{aliph})占总羟基数的 70.1%,游离酚羟基(OH_{ph})占总羟基数的 29.9%。成熟材木质素中的脂肪族羟基(OH_{aliph})占总羟基数的 75.6%,游离酚羟基(OH_{ph})占总羟基数的 24.4%。杉木成熟材的木质素中具有较多的芳香族化合物。

杉木幼龄材和成熟材木质素结构单元中的主要化学键型为 β-O-4 键、β-5 键、β-β 键和 β-1 键,且成熟材木质素中各种键型的数量均比幼龄材中的多。

参 考 文 献

- 胡新生,韩一凡,邱有德.树木木质素含量的遗传变异研究进展.林业科学研究,1999,12(6):563-571
- 秦特夫.杉木和“三北一号”杨磨木木质素化学官能团特征的研究.林业科学,1999,35(3):69-75
- 秦特夫.“I-214 杨”心材、边材木质素的红外光谱、质子和碳-13 核磁共振波谱特征研究.林业科学研究,2001,14(4):375-382
- Abreu H S, Nascimento A M, Maria M A. Lignin structure and wood properties. Wood and Fiber Science, 1999, 31(4): 426-433
- Lenz B L. Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy to characterization of lignin. Tappi, 1968, 51(11): 511-519
- Vazquez G, Antorrena G, Gonzalez J et al. FTIR, ¹H and ¹³C NMR characterization of acetosolv-solubilized Pine and Eucalyptus lignins. Holzforschung, 1997, 51: 158-166