

## 蓝花楹木质素-碳水化合物复合体在 硫酸盐法蒸煮过程中的变化



ZHOU Yan

周 燕<sup>1,2</sup>, 谢益民<sup>1\*</sup>, 甘定能<sup>3</sup>, 杨志勇<sup>1,2</sup>, 王 鹏<sup>4</sup>

(1. 山东轻工业学院 制浆造纸工程省级重点学科, 山东 长清 250353; 2. 潍坊科技职业学院  
化学工程学院, 山东 寿光 262700; 3. 湖南岳阳纸业股份有限公司, 湖南 岳阳 414002;  
4. 华南理工大学 制浆造纸工程国家重点实验室, 广东 广州 510640)

**摘 要:** 以蓝花楹为原料提取木质素-碳水化合物复合体(LCC),并对 LCC 的结构进行分析,同时模拟硫酸盐法蒸煮过程,采用蒸煮的方法对 LCC 进行处理,并对处理后的产物进行红外光谱和核磁共振分析,研究蓝花楹 LCC 的结构变化,探讨其在硫酸盐法蒸煮过程中 LCC 的形成和降解情况。研究发现:蓝花楹 LCC 中的碳水化合物在蒸煮过程中非常不稳定,大部分发生降解,而蒸煮产物中含有对碱稳定的 LCC 结构,也含有新形成的 LCC 结构,这种新形成的 LCC 是 5-5 缩合型木质素结构与木聚糖形成的以化学键连接的 LCC 结构,且其对碱也非常稳定。

**关键词:** 木质素-碳水化合物复合体;硫酸盐法蒸煮;碳水化合物;蓝花楹

中图分类号:TQ91;TS711;O636.2

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2007)02-0049-04

## Change of Lignin-carbohydrate Complexes in *Jacaranda copaia* Aubl. D. Don. during Kraft Cooking

ZHOU Yan<sup>1,2</sup>, XIE Yi-min<sup>1</sup>, GAN Ding-neng<sup>3</sup>, YANG Zhi-yong<sup>1,2</sup>, WANG Peng<sup>4</sup>

(1. Shandong Key Lab. of Pulp and Paper Engineering, Shandong Institute of Light Industry, Changqing 250353, China;  
2. Weifang Science and Technology Vocational College, Shouguang 262700, China; 3. Hunan Yueyang Paper Co. Ltd, Yueyang  
414002, China; 4. State Key Lab. of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Lignin-carbohydrate complexes(LCC) from *Jacaranda copaia* Aubl. D. Don. was prepared. In order to research the degradation of LCC during cooking, LCC was treated by kraft method. The combination of infrared spectra analysis and <sup>13</sup>C NMR was used to identify LCC formed during kraft cooking. The research indicated that carbohydrates in LCC were unstable and most of them were cleaved during kraft cooking. There were undegraded LCC and newly formed LCC structures after kraft cooking. The structure of newly formed LCC was from lignin structure and xylan, such as 5-5 lignin structure, which were connected with benzyl ether linkage. The newly formed LCC were stable in alkaline solution.

**Key words:** lignin-carbohydrate complexes; kraft cooking; carbohydrate; *Jacaranda copaia* Aubl. D. Don.

植物原料中木质素大分子间主要以  $\beta$ -O-4、 $\beta$ - $\beta$ 、 $\beta$ -5 和  $\beta$ -1 键的方式连接<sup>[1]</sup>,但还有相当一部分木质素大分子与植物原料中的碳水化合物以化学键的方式结合在一起,并以木质素-碳水化合物复合体(LCC)的形式存在于植物纤维的细胞壁中,形成具有立体网状结构的大分子。许多研究<sup>[2-4]</sup>已经证明,木质素和碳水化合物之间确实存在着化学键连接。Martin 对木质素-碳水化合物复合体的网状结构做了研究,他发现硫酸盐浆中至少 90% 的残余木质素与碳水化合物以化学键连接,而且这些连接中的大部分(约 92%)是木质素与木聚糖、葡甘聚糖间连接,小部分(8%)是木质素与纤维素间连接。纸浆中 LCC 的结构来源主要有两个:1)植物原料中本身具有的 LCC 结构,尤其是在碱法蒸煮过程中对碱稳

收稿日期:2005-10-17

基金项目:国家自然科学基金资助项目(30471365);山东省青年科学家奖励基金资助项目(04BS05005)

作者简介:周 燕(1978-),女,山东诸城人,硕士,主要从事植物资源化学研究工作

\* 通讯作者:谢益民,教授,博士生导师,主要从事植物资源化学研究工作。

定的 LCC 结构; 2) 蒸煮过程中新形成的 LCC 结构。人们已经对植物原料或者纸浆中存在的 LCC 的化学结构作了大量的研究工作<sup>[6-8]</sup>, 但是尚未有人对制浆过程中原料本身具有的 LCC 的结构变化作系统的研究。化学制浆实质是将木质素大分子从植物细胞壁中除去以获得纯度较高的纤维素纤维, 然而, 由于原料中 LCC 的存在, 使得制浆和漂白过程需消耗大量的化学药品和能源, 并造成严重的环境污染。为了解决这个问题, 就必须研究 LCC 的形成情况, 对其在制浆过程中的变化进行解析。因此, LCC 的形成机理、化学结构以及反应性能的解析对于开发环境友好的制浆造纸新技术是不可缺少的基础研究<sup>[9]</sup>。蓝花楹(*Jacaranda copaia* Aubl. D. Don.) 是阔叶木中非常有代表性的速生树种, 是一种十分优良的造纸用材, 在南美洲地区有大面积的种植。本研究以蓝花楹的 LCC 为原料, 采用硫酸盐法蒸煮的方法对其进行降解, 并对其降解产物作红外光谱和核磁共振分析, 解析蓝花楹 LCC 在降解反应过程中的结构变化。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

6 年生蓝花楹, 产自南美洲厄瓜多尔, 经林场现场剥皮, 削片机削片, 风干后经 Wiley 磨粉碎, 过筛并截取 0.423 ~ 0.635 mm 组分, 贮存备用。

### 1.2 木质素-碳水化合物复合体(LCC)的制备

将 15 g 经苯醇抽提和热水抽提的蓝花楹绝干木粉, 放入水冷式不锈钢振动球磨机中磨 24 h × 3 次, 用二氧六环溶液(体积分数 96%)抽提 24 h × 3 次后, 采用 BJÖRKMAN 的改进方法<sup>[10-12]</sup>进行提纯, 具体方法如下: 将用二氧六环溶液抽提后的木粉残渣用乙酸/水(1:1)(体积比, 下同)抽提 24 h × 3 次, 将抽提液离心直到完全澄清, 用旋转蒸发器蒸干澄清液, 再将所得沉淀用无水 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)抽提, 在搅拌的条件下, 将抽提液用滴管逐滴滴加到 1,2-二氯乙烷/乙醇(2:1)中进行沉淀, 洗涤所得沉淀, 离心后重新更换溶剂, 用 1,2-二氯乙烷/乙醇(2:1)洗 1 次, 用绝干乙醚洗 3 次, 将沉淀干燥, 再用乙酸/水(1:1)溶解, 将所得溶液逐滴滴加到丙酮溶液内进行沉淀, 离心分离, 将所得沉淀用丙酮/乙酸(99:1)洗 1 次, 绝干乙醚洗 3 次, 然后用低沸点石油醚洗 1 次, 并在真空干燥箱中用 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 真空干燥, 可得到蓝花楹的 LCC, 得率为 15%(对木粉)。

### 1.3 木质素-碳水化合物复合体(LCC)的模拟蒸煮实验

将蓝花楹 LCC 400 mg 放置到 12 mL 的不锈钢反应釜内, 按照硫化度 25%、用碱量 17%(以 Na<sub>2</sub>O 计)、液比 1:4 的比例, 加入硫化钠、氢氧化钠、蒸馏水混合后, 油浴加热。以每 5 min 10 °C 的速度加热到 160 °C, 然后在 160 °C 保温 1 h, 取出反应釜放置冷却后, 将蒸煮所得的混合液离心分离, 得到的沉淀为碱不溶物, 把分离后溶液用盐酸/水(2:1)酸析并调溶液的 pH 值为 3, 离心分离, 得到的沉淀物为酸不溶物。对碱不溶物和酸不溶物进行 FT-IR 以及 <sup>13</sup>C NMR 的分析。

### 1.4 检测方法

**1.4.1 红外分析** 将样品经溴化钾压片后在 Bruker Tensor 27 型 FT-IR 光谱仪上做 FT-IR 分析。

**1.4.2 核磁共振分析** 将样品溶于 DMSO-d<sub>6</sub>, 用 φ 5 mm 的试样管在 BRUKER advance-600 核磁共振仪上做 <sup>13</sup>C NMR 分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 蓝花楹 LCC 的结构分析与确认

图 1 是蓝花楹 LCC 的 <sup>13</sup>C NMR 图, 由文献[13~14]可知, No. 6(δ 111.6)处的信号来自于阿拉伯糖上的 C<sub>-1</sub>, No. 7(δ 103.46)处的信号来自于木糖上的 C<sub>-1</sub>, No. 11(δ 74.2, δ 73.6)、No. 10(δ 75.6, δ 75.0)、No. 9(δ 76.9)、No. 15(δ 63.4)处的信号分别来自于 β-木糖上的 C<sub>-2</sub>、C<sub>-3</sub>、C<sub>-3</sub>/C<sub>-4</sub>、C<sub>-5</sub>, No. 8(δ 101.7, δ 100.4)、No. 13(δ 72.0, δ 71.8)、No. 12(δ 72.9)、No. 14(δ 69.8)处的信号分别来自于 4-O-甲基-葡萄糖醛酸上的 C<sub>-1</sub>、C<sub>-2</sub>、C<sub>-3</sub>、C<sub>-5</sub>, 另外, No. 13(δ 72.0, δ 71.8)、No. 12(δ 72.9)处的信号也可能来自于 α-木糖上的 C<sub>-2</sub>、C<sub>-3</sub>, No. 14(δ 69.8)处的信号, 也可能来自于 α、β-木糖上的 C<sub>-4</sub>。总之, 蓝

花楹 LCC 中的碳水化合物主要由阿拉伯糖、 $\beta$ -木糖、 $\alpha$ -木糖、 $\alpha, \beta$ -木糖和 4-O-甲基-葡萄糖醛酸组成,其 $^{13}\text{C}$  NMR 图与黑杨 LCC 的 $^{13}\text{C}$  NMR 图非常相似<sup>[14]</sup>。

## 2.2 蓝花楹 LCC 以及蒸煮产物的红外光谱

经硫酸盐法蒸煮以后,几乎所有的 LCC 都溶解在碱液中,碱不溶物只有 8 mg,而酸不溶物有 146 mg。相对于酸不溶物来说碱不溶物的影响可忽略不计。图 2 为蓝花楹 LCC (a) 和 LCC 经硫酸盐法蒸煮以后所得酸不溶物(b)的红外光谱图。比较图 2 中两谱线可以看出<sup>[15]</sup>,木质素的芳香核振动特征峰(1600、1510 和 1422  $\text{cm}^{-1}$ )在硫酸盐法蒸煮以后明显增强,这是由于在进行蒸煮之前,蓝花楹 LCC (a)中所含的大量碳水化合物的特征峰覆盖了木质素结构的特征峰,而经过硫酸盐法蒸煮后,木质素和大部分的碳水化合物发生降解,再经过酸析后大部分的木质素成为酸不溶物。图 2(a)中 1737  $\text{cm}^{-1}$ 附近的振动峰是来自木聚糖乙酰基上的 C=O 伸缩振动,1377  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收是纤维素和半纤维素的 C—H 弯曲振动引起的,经过硫酸盐法蒸煮以后这两个峰的消失表示大部分碳水化合物发生了降解。这说明相当部分的碳水化合物在硫酸盐法蒸煮过程中是不稳定的,它们在蒸煮过程中很容易发生降解。

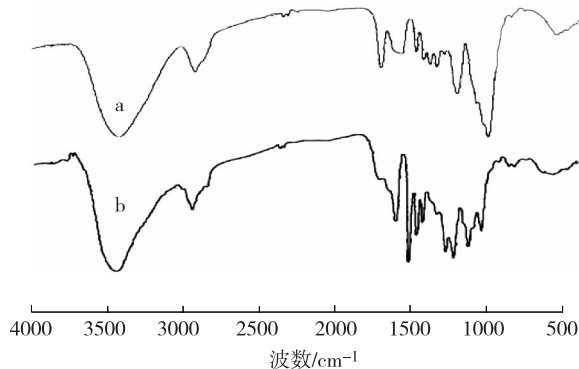


图 2 蓝花楹 LCC (a) 和 LCC 酸不溶物 (b) 红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of LCC (a) and its acid insoluble residue (b)

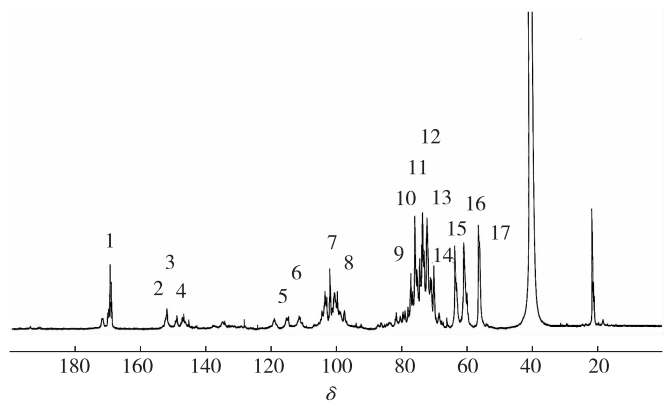


图 1 蓝花楹 LCC 的核磁共振谱图

Fig. 1  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of LCC from *J. copaia*

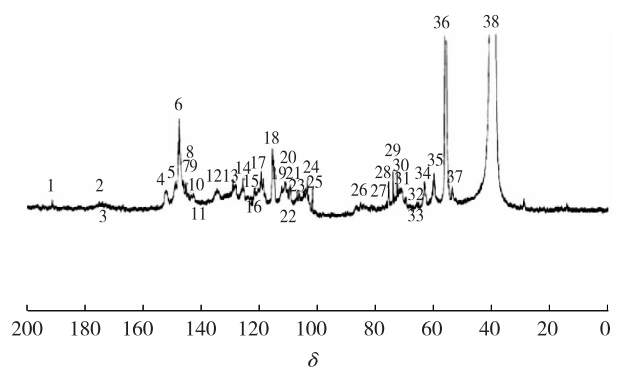


图 3 蓝花楹 LCC 酸不溶物的核磁共振谱图

Fig. 3  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of acid insoluble residue of LCC from kraft cooking

## 2.3 蓝花楹 LCC 蒸煮产物的核磁共振分析

图 3 是蓝花楹 LCC 经硫酸盐法蒸煮后酸不溶物的核磁共振谱图。由图 3 可知<sup>[13,16-18]</sup>,在芳香区, No. 4 峰( $\delta$  152.2,  $\delta$  150.6)、No. 6 峰( $\delta$  148.1)、No. 23 峰( $\delta$  107.0,  $\delta$  106.3)处有紫丁香基单元  $\text{C}_{-2}$ 、 $\text{C}_{-3}$ 、 $\text{C}_{-5}$ 、 $\text{C}_{-6}$  的吸收峰,在 No. 5 峰( $\delta$  149.1)、No. 9 峰( $\delta$  145.3)、No. 17 峰( $\delta$  119.5)处有愈创木基单元  $\text{C}_{-3}$ 、 $\text{C}_{-4}$ 、 $\text{C}_{-5}$ 、 $\text{C}_{-6}$  的吸收峰。以上说明蓝花楹 LCC 经过硫酸盐法蒸煮后,其酸不溶物内含有大量的木质素结构。而 No. 33 峰( $\delta$  65.2)、No. 31 峰( $\delta$  71.1)、No. 28 峰( $\delta$  75.4)、No. 27 峰( $\delta$  76.2)是来自于木糖的吸收, No. 30 峰( $\delta$  72.6)、No. 31 峰( $\delta$  71.7)、No. 32 峰( $\delta$  69.4)是来自于 4-O-甲基-葡萄糖醛酸或木糖,这表明了酸不溶物内含有未降解的碳水化合物结构。No. 25 ( $\delta$  103.2,  $\delta$  103.6) 处的吸收峰信号来自于与糖单元有缩醛键连接的 LCC 结构上的  $\text{C}_\alpha$ ,这说明蓝花楹 LCC 中含有对碱稳定的 LCC 结构。图 1 中的 No. 15 峰( $\delta$  63.4)是来自于木糖的信号,由于木糖本身相对分子质量小,水溶性好,所以很容易被碱溶液和酸溶液溶解,因此木糖不会存在于碱不溶物和酸不溶物中。蒸煮后的酸不溶物经过反复洗涤,所以这其中不可能含有木糖,因此图 3 中的信号 No. 34 ( $\delta$  63.2)不可能来自于木糖上的  $\text{C}_5$ ,而主要来自于 5-5 缩合型木质素结构在蒸煮过程中与木聚糖形成的新 LCC 结构上的  $\text{C}_\alpha$ <sup>[19]</sup>,这说明在蓝花

榲 LCC 的硫酸盐法蒸煮过程中有新的 LCC 形成,这和本实验室前面的研究结果<sup>[19]</sup>基本上一致,其可能形成的 LCC 结构如图 4 所示(其中 Xylan 为木聚糖)。

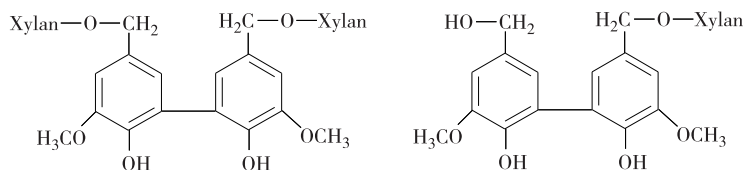


图 4 蒸煮过程中 5-5 结构和木聚糖可能形成的新 LCC 结构

Fig. 4 Proposed new formation of LCC from 5-5 lignin model compound and xylan during cooking

### 3 结论

**3.1** 在硫酸盐法蒸煮过程中,蓝花榲木质素-碳水化合物复合体(LCC)中的大部分碳水化合物发生了降解,但是有部分碳水化合物并不能通过硫酸盐法蒸煮的方式去除。这部分的碳水化合物和木质素之间具有对碱稳定的 LCC 连接,一部分多糖与木质素在蒸煮过程中形成了新的对碱稳定的 LCC 结构,这种新形成的 LCC 结构仅为 5-5 缩合型木质素结构与木聚糖形成的以化学键连接的 LCC 结构。

**3.2** 缩合型木质素结构单元(比如 5-5 类型的木质素结构单元)非常稳定,通常不能通过硫酸盐法蒸煮而发生降解,而且还能在蒸煮过程中与多糖形成新的 LCC 连接。

#### 参考文献:

- [1] 顾瑞军,谢益民,曾绍琼,等. 稻秆木质素侧链的  $^{13}\text{C}$  同位素示踪及固体 $^{13}\text{C}$  NMR 分析[J]. 高等学校化学学报,2002,23(6): 1076-1078.
- [2] BJÖRKMAN A. Studies on finely divided wood. Part 1—Extraction of lignin with neutral solvents [J]. Svensk Papperstidning,1956,59: 477-485.
- [3] KRINGSTAD K, ELLEFSEN O. Gelfiltrierung von hemicellulose[J]. Das Papier, 1964,18: 583-591.
- [4] KRINGSTAD K. Über die Existenz einer Polysaccharid-lignin-bindung in Chlorit-behandeltem Fichtenholz [J]. Acta Chem Scand, 1965, 19(6):1493-1494.
- [5] MARTIN L, GUNNAR H, GORAN G. New method for quantitative preparation of lignin-carbohydrate complex from unbleached softwood kraft pulp: Lignin-polysaccharide networks I [J]. Holzforschung, 2003, 57(1):69-74.
- [6] KOTELNIKOVA N E, SHASHILOV A A, HOU Yong-fa. Effect of presence of lignin on the structure and reactivity to hydrolysis of lignin-carbohydrate complexes of poplar wood obtained by sulfate pulping[J]. Wood Sci Technol, 1993, 27:263-269.
- [7] IVERSEN T, WANNSTROM S. Lignin-carbohydrate bonds in a residual lignin isolated from pine kraft pulp[J]. Holzforschung, 1986,40:19-22.
- [8] FROASS P M, RAGAUSKAS A J, JIANG J E. Chemical structure of residual lignin from kraft pulp[J]. J Wood Chem Technol, 1996, 16(4):347-365.
- [9] XIAO B,SUN X F,SUN R C. The chemical modification of lignins with succinia anhydride in arpuocus system[J]. Polymer Degradation and Stability,2001,21:223.
- [10] BJÖRKMAN A. Studies on finely divided wood. Part 3—Extraction of lignin-carbohydrate complexes with neutral solvent [J]. Svensk Papperstidning, 1957,60: 243-251.
- [11] 詹怀宇,李志强,蔡再生,等. 纤维化学与物理[M]. 北京:科学出版社,2005:233-234.
- [12] MIYATA S, UMEZAWA T. The degradation of  $\beta$ -O-4 type lignin model compounds by lignin peroxidase[C]//Proceedings of the 41st Lignin Symposium. Nagoya:[s. n],1996:175-176.
- [13] 李坚. 木材波谱学[M]. 北京:科学出版社,2003:143-151.
- [14] 陈家翔,余家鸾. 植物纤维化学结构的研究方法[M]. 广州:华南理工大学出版社,1989:208-211.
- [15] 欧国隆,谢益民,伍红,等. 马尾松磨木木质素以及 LCC 的仿酶降解[J]. 中国造纸学报,2000,15(增刊):68-71.
- [16] 顾瑞军,谢益民. 木质素-碳水化合物复合体的形成机理及化学结构的研究(I)——综纤维素存在下 DHP 的合成[J]. 造纸科学与技术,2001,20(5):1-6.
- [17] 中野准三. 木质素的化学[M]. 高洁,鲍禾,李忠正,译. 北京:轻工业出版社,1988:239-245.
- [18] 陈家翔,余家鸾. 植物纤维化学结构的研究方法[M]. 广州:华南理工大学出版社,1989:163-164.
- [19] 甘定能. 硫酸盐法制浆过程中 LCC 的形成[D]. 广州:华南理工大学工学硕士学位论文,2005:36-45.