

文章编号: 1001-1498(2001)04-0375-08

# “ 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

秦 特 夫

(中国林业科学研究院 木材工业研究所, 北京 100091)

**摘要:** 对从杨树心、边材提取的磨木木质素进行了元素分析和红外光谱(FT IR)、质子和碳-13 核磁共振波谱( $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  NMR)等化学特征研究。研究结果表明: 杨树心、边材木质素的经验式分别为  $\text{C}_9\text{H}_{7.16}\text{O}_{2.38}(\text{OCH}_3)_{1.99}$  和  $\text{C}_9\text{H}_{8.61}\text{O}_{2.73}(\text{OCH}_3)_{1.33}$ 。心材木质素甲氧基含量 28.16%, 比边材高 8.73%。两种木质素均具有典型阔叶材的特征, 化学结构类型基本一致, 碳骨架结构基本相同, 但化学官能团和键型的组成上存在差异。

**关键词:** 杨树; 木质素; 红外光谱; 质子和碳-13 核磁共振波谱

**中图分类号:** S781.4      **文献标识码:** A

在树木细胞形成过程中, 木质素是沉淀在细胞壁中的最后一种高聚物, 它们相互贯穿着纤维, 起着强化细胞壁的作用, 因此木质素与木材的物理力学性能有着密切的关系。研究表明阔叶材导管的胞间层及次生壁中的木质素是由愈疮木基构成, 木纤维的胞间层则由愈疮木基-紫丁香基木质素构成, 而木纤维和射线薄壁细胞的次生壁主要由紫丁香基木质素构成<sup>[1,2]</sup>。目前对树木的木质素在细胞壁中的分布和含量变化进行了较为详细的研究<sup>[3]</sup>, 对树木中木质素的化学结构特征也早有研究<sup>[4]</sup>。但对树木在生长过程中的木质素结构变化的研究还未见报道。因此开展这方面的研究, 揭示木质素在不同树木生长时期的化学结构特征, 可以为树木的遗传改良和基因遗传控制的研究提供重要的理论基础, 对实现人工林的定向培育和高效利用具有重要的意义。

杨树(*Populus* spp.)是我国重要的造林树种之一, 具有生长快、适应性强和用途广泛的特点。同时对杨树在基因工程、细胞工程和分子标记方面的研究均处于树木之首, 是公认的树木生物学的模式树种<sup>[5]</sup>。因此对杨树生长过程的木质素化学结构进行研究, 对了解杨树的有关特性和进行相应的遗传改良具有重要的现实意义。

本文对“ I-214 ”杨 (*P. ×euram ericana* (Dode) Guineir cv. ‘ I-214 ’)的心、边材中的木质素通过红外光谱(FT IR)、质子( $^1\text{H}$ )和碳-13 核磁共振波谱( $^{13}\text{C}$  NMR)以及高效液相色谱进行了研究。这为探明杨树在生长过程中木质素化学特征的差异, 为改变杨树木质素的生物合成途径, 对木质素形成过程进行调节, 从而实现对树木品质改良的深入研究以及对木材性质影响的研究都可以提供重要依据。

收稿日期: 2000-04-10

基金项目: 国家“九五”攀登计划项目部分内容

作者简介: 秦特夫(1954-), 男, 湖南沅江人, 副研究员

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

本研究所用试验材料为“F214 杨”,采自北京顺义共青林场。

### 1.2 实验方法

1.2.1 样品制备 将试材气干后,根据杨树心材的黑心部位按心、边材分别取样制成木粉,木粉经苯/醇提取后,在球磨机中研磨至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与水(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℃下将溶剂蒸干,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,以除掉混在磨木木质素中的糖类等杂质。提取方法参照参考文献[6]报道的方法进行。

1.2.4 磨木木质素的有机元素、红外光谱(FTIR)、<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C NMR波谱特征测定

(1) 有机元素及甲氧基含量的测定 木质素中的C和H的含量用Carlo Zrba1106型元素分析仪测定,O含量用ST-02 G C型分析仪测定。

木质素的甲氧基按照Babgh等<sup>[7]</sup>方法处理后,使木质素中的甲氧基在强酸条件下裂解成甲醇,用高效液相色谱测定甲醇的含量,从而确定甲氧基的含量。

(2) 木质素的乙酰化处理 将100 mg木质素样品溶于2 mL吡啶与乙酸酐(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。

(3) 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。

(4) <sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C NMR波谱的测定 将经乙酰处理后的木质素样品溶于0.5 mL CDCl<sub>3</sub>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<sup>1</sup>H 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列出了杨树心、边材两种磨木木质素的有机元素组成、甲氧基含量及计算出的C<sub>9</sub>结构经验式。从有机元素分析结果可见:杨树心材木质素中C元素和O元素的含量较边材高0.59%和0.29%,而H元素含量低0.04%。这一结果与杨树心材木质素中甲氧基含量较高有关。一般认为在阔叶材木质素中含有17%~22.2%的甲氧基<sup>[8]</sup>,这一结论是对整株木材进行研究的结果。从本研究对甲氧基的测试结果可见:杨树的心材与边材木质素结构中甲氧基的含量有着很大的差异,心材木质素结构上甲氧基含量高达28.16%,比边材含量高8.73%。根据

有机元素分析结果和甲氧基含量的测定结果,按Lenz<sup>[9]</sup>和Vazquez等<sup>[10]</sup>的换算和计算方法,分别推导出杨树心、边材磨木木质素苯基丙烷结构单元的经验式。从表1所列结果可见:杨树心、边材磨木木质素具有不同的分子构成。

表 1 杨树心、边材两种磨木木质素的有机元素组成和甲氧基含量及 C<sub>9</sub> 经验式

项 目	有机元素组成/%			OCH <sub>3</sub> /%	C <sub>9</sub> 经验式
	C	H	O		
心材木质素	60.04	5.98	31.29	28.16	C <sub>9</sub> H <sub>7.16</sub> O <sub>2.38</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>1.99</sub>
边材木质素	59.45	6.02	31.00	19.43	C <sub>9</sub> H <sub>8.61</sub> O <sub>2.73</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>1.33</sub>

## 2.2 红外光谱(FTIR)特征

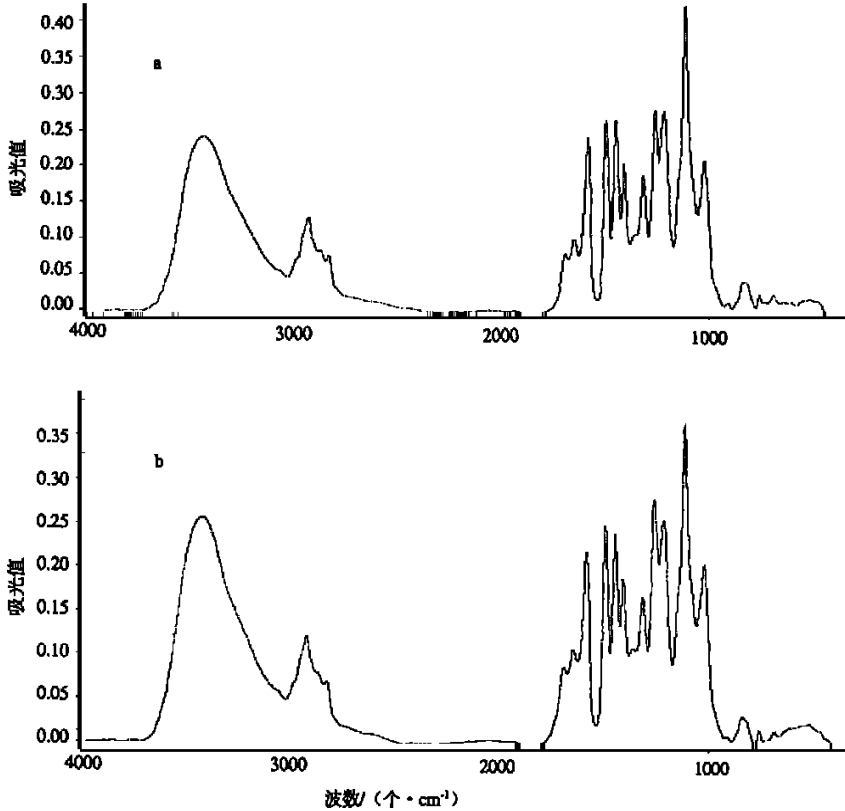
表 2 列出了杨树心、边材木质素的红外光谱吸收峰特征,从所列吸收峰表可见这两种木质素化学官能团的组成基本相同。但分析图 1 杨树心、边材木质素的红外光谱图结果可见:杨树心、边材磨木木质素中各官能团组成的相对含量却并不相同。图 1-a 是杨树心材磨木木质素的红外光谱吸收峰特征图,图中有两组特征峰吸收强度基本相同,一组是在 1271 处表示愈疮木基环加 C=O 的伸缩振动与在 1288 处的表示 C-C 加 C-O 加 C=O 的伸缩振动(G<sub>缩合</sub>>G<sub>醚化</sub>)特征峰,另一组是在 1508 处表示芳香核与在 1461 处表示甲基或亚甲基的特征峰。而杨树边材磨木木质素的红外光谱吸收峰特征图 1-b 中,这两组的特征峰吸收强度却不相同。这表明虽然杨树心、边材两种木质素化学官能团的种类基本相同,但在化学官能团的相对含量上存在差异。

表 2 杨树心、边材磨木木质素红外光谱的特征峰及归属(KBr)

心材波数/ (个·cm <sup>-1</sup> )	边材波数/ (个·cm <sup>-1</sup> )	归 属
3 447	3 437	羟基 O-H 伸缩振动
2 842~ 2 940	2 843~ 2 940	在甲基、亚甲基基团中的 C-H 伸缩振动
1 704	1 705	非共轭的酮 C=O 伸缩振动
1 662	1 661	共轭羰基 C=O 伸缩振动
1 595	1 597	芳香核伸缩振动加上 C=O 伸缩振动
1 507	1 508	芳香核振动
1 461	1 460	甲基或亚甲基的 C-H 变形振动
1 422	1 422	芳香环上的 C-H 平面变形振动
1 375	1 375	在 CH <sub>3</sub> (不是 OMe)中脂肪族 C-H 和酚羟基 OH 伸缩振动
1 329	1 329	紫丁香核
1 271	1 271	愈疮木基环加 C=O 伸缩振动
1 228	1 227	C-C 加 C-O 加 C=O 伸缩振动(G <sub>缩合</sub> G <sub>醚化</sub> )
1 125	1 125	芳香核 CH(典型的紫丁香醛)
1 032	1 033	芳香核在平面之外的 C-H 振动
1 848	1 850	芳香核在 2, 5 和 6 位上平面之外的 C-H 振动(愈疮木酚型)

## 2.3 <sup>1</sup>H 和 <sup>13</sup>C NMR 波谱特征

2.3.1 <sup>1</sup>H NMR 波谱特征和质子数分布 用 <sup>1</sup>H NMR 定量木质素官能团和结构单元,可以根据预先制订的化学位移范围将谱图分成几段,然后求出各区段信号积分强度与总积分强度



a. 心材木质素的红外光谱图; b. 边材木质素的红外光谱图

图1 杨树心、边材木质素的红外光谱图

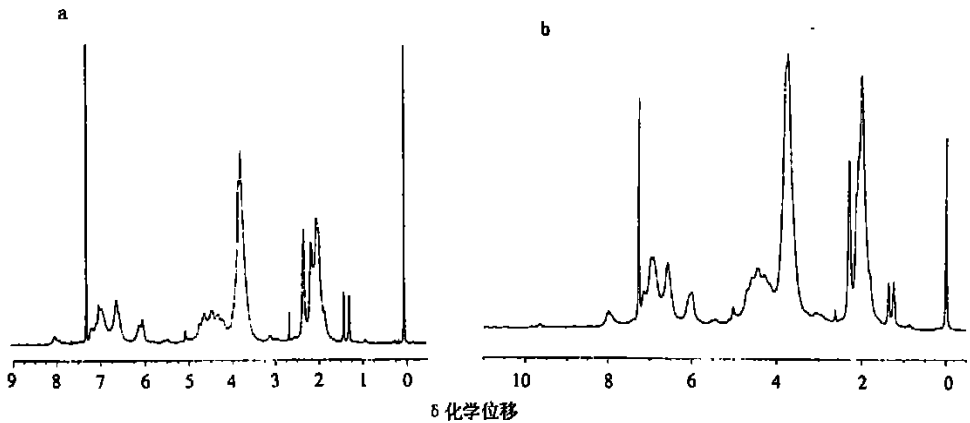
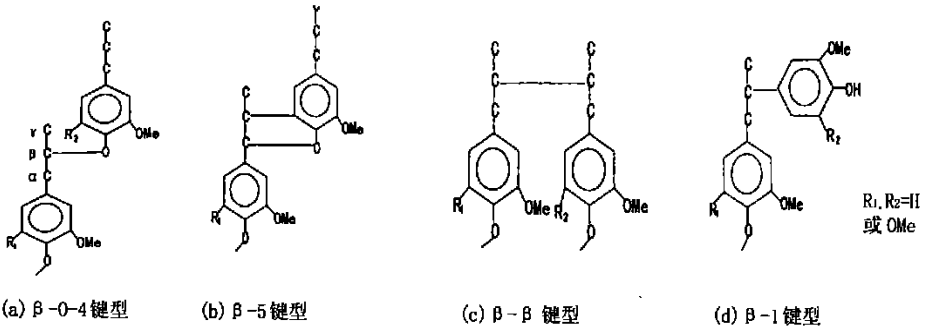
的比例,再根据元素分析结果计算出每个 $C_9$ 单元的总质子数及各特定区域的质子分配比率,从而求出各特定区域的质子数,用以测定木质素的化学官能团相对含量<sup>[9,10]</sup>。本文通过对杨树心、边材磨木木质素的 $^1H$  NMR测定的各官能团质子数量的研究,结合杨树心、边材磨木木质素的经验公式,分析了杨树心、边材磨木木质素羟基、酚羟基和芳香族基团在数量上的差异,进一步揭示了杨树心、边材磨木木质素在结构上的差异。经乙酰化处理的杨树心、边材磨木木质素的 $^1H$  NMR谱图和结果见下页表3和图2。

从表3中所列出的测定结果可见:杨树的心、边材木质素结构单元间的键型主要为 $\beta$ -O-4、 $\beta$ -5、 $\beta$ - $\beta$ 和 $\beta$ -1等4种键型(见图2键型示意图),从每 $C_9$ 单元的质子数量分布可见,它们的主要键型均为 $\beta$ -O-4键型。而在心材木质素结构单元中测出的表示 $\beta$ -5键型结构的质子数很少,表明在杨树心材中 $\beta$ -5键型结构数量较杨树边材少。

表 3 杨树心 边材乙酰化磨木木质素的<sup>1</sup>H NMR 波谱及每 C<sub>9</sub> 结构单元的质子数

序号	范围( $\delta$ )	最大峰值( $\delta$ )		表 征	每 C <sub>9</sub> 单元结构的质子数	
		心材	边材		心材	边材
	7.30	7.25	7.37	CDCl <sub>3</sub>		
1	7.25~ 6.80	7.00	7.14	在愈疮木基单元上的芳香环质子	1.51	1.11
2	6.80~ 6.25	6.68	6.57	在紫丁香基单元上的芳香环质子	1.21	0.70
3	6.25~ 5.75	6.08	6.05	$\beta$ -O-4 和 $\beta$ -1 结构的 H $\alpha$	0.69	0.49
4	5.75~ 5.24	5.50	5.50	$\beta$ -5 结构的 H $\alpha$	微量	0.15
5	5.20~ 4.90	5.00	5.00	残余木聚糖的 H	0.02	0.18
6	4.90~ 4.30	4.50	4.40	$\beta$ -O-4 结构的 H $\alpha$ 和 H $\beta$	2.13	1.36
7	4.30~ 4.00	4.25	4.25	$\beta$ - $\beta$ 结构的 H $\alpha$ 或残余木聚糖的 H	0.54	0.35
8	4.00~ 3.48	3.76	3.70	甲氧基团的 H 和几种结构的 H $\alpha$	5.97	3.99
9	2.50~ 2.22	2.29	2.29	芳环醋酸酯的 H	1.26	0.77
10	2.22~ 1.60	1.97	2.07	脂肪族醋酸酯的 H	4.53	2.97
11	1.60~ 1.30	1.36	1.37	碳水化合物质子	0.41	0.34

注: 表中  $\delta$  为质子的化学位移, 单位为  $10^{-6}$ , 下同。



a 心材磨木木质素; b 边材磨木木质素

图 2 乙酰化处理后杨树磨木木质素的<sup>1</sup>H NMR 波谱图

2.3.2 木质素中的羟基官能团 从杨树心材木质素的经验式  $C_9H_{7.16}O_{2.38}(OCH)_1.99$  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, 杨树心材木质素中醋酸酯(OAc)/甲氧基( $OCH_3$ )的克分子比例为  $(1.26 + 4.53)/5.97 = 0.97$ , 从而可知杨树心材木质素中醋酸酯(OAc)/ $C_9$  的总比例为:  $(1.99OCH_3/C_9) \times (0.97OAc/\text{每个}OCH_3) = 1.93$ 。其中脂肪族醋酸酯(OAc)/ $C_9$  的比例为:  $(1.99OCH_3/C_9) \times 4.53OAc/5.97OCH_3 = 1.51$ , 芳香族的醋酸酯(OAc)/ $C_9$  比例为:  $(1.99OCH_3/C_9) \times (1.26OAc/5.97OCH_3) = 0.42$ 。从而可以计算出, 杨树心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1.51和0.42。由此可知, 在杨树木质素中脂肪族羟基( $OH_{aliph}$ )占总羟基数的78.2%, 游离酚羟基( $OH_{ph}$ )占总羟基数的21.8%。

杨树边材木质素的经验式为  $C_9H_{8.61}O_{2.73}(OCH)_1.33$ , 根据相同的计算方法可知, 杨树边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0.99和0.26。杨树边材木质素中的脂肪族羟基( $OH_{aliph}$ )占总羟基数的79.2%, 游离酚羟基( $OH_{ph}$ )占羟基数的20.8%。

2.3.3 木质素的芳香族官能团 阔叶材芳香族在 $^1H$  NMR 的波谱范围内有由愈疮木基和紫丁香基组成的两个强特征峰, 从表3所列数据可见: 杨树心材木质素中每  $C_9$  单元的愈疮木基质子信号数为1.51, 紫丁香基质子信号数为1.21, 总芳香基质子数为  $1.51 + 1.21 = 2.72$ 。由此可计算出在杨树心材的木质素结构中愈疮木基占总芳香基量的55.5%, 紫丁香基占总芳香基量的44.5%。用同样的方法可以计算出在杨树边材的木质素结构中愈疮木基占总芳香基量的61.3%, 紫丁香基占总芳香基量的38.75%。上述研究结果证明: 杨树的心、边材的木质素都具有典型的阔叶材特征, 但化学官能团的组成并不完全相同。心材木质素中的愈疮木基含量比边材木质素低, 紫丁香基含量比边材木质素高。因此在研究杨树木材的木质素结构时应将心、边材分别考虑。

2.3.4  $^{13}C$  NMR 波谱特征  $^{13}C$  NMR 的特点是可以直接观察木质素的碳原子骨架结构, 可以直接测定不含H质子的羰基等含氧官能团和取代芳香环的各C原子。

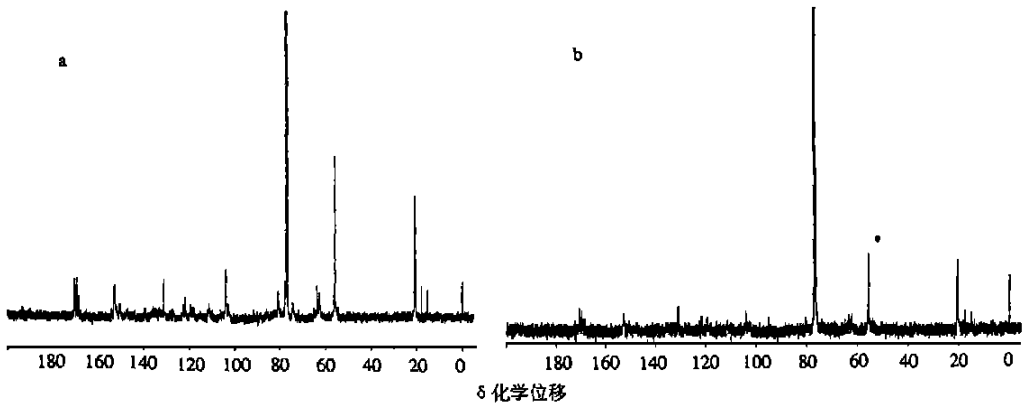
表4 杨树心、边材乙酰化磨木木质素的主要 $^{13}C$  NMR 信号及归属

化学位移( $\delta$ )		归 属
杨树心材	杨树边材	
170.4	170.7	在伯醇乙酰基上的CO
169.8	169.6	在仲醇乙酰基上的CO
168.9	168.7	在酚的乙酰基上的CO
153.2	153.0	Ga3( $\alpha$ -OR), Sa3/5( $\alpha$ -OR), Sa3/5( $\alpha$ -OAc)
131.2	131.0	G6( $\alpha$ -OAc与 $\alpha$ -OR)
121.9	121.7	
	119.6	G6( $\alpha$ -OR与 $\alpha$ -OAc)
104.1	104.1	S2/6( $\alpha$ -OR与 $\alpha$ -OAc)
	95.1	在 $\beta$ -O-4中的C- $\beta$
80.7	80.7	在 $\beta$ -O-4中的C- $\alpha$
74.4	74.4	在 $\beta$ -O-4中的C- $\gamma$
63.8	63.7	在 $\beta$ -O-4中的C- $\gamma$
62.7	62.5	$OCH_3$
55.8	55.8	
	54.0	在乙酰基上的 $CH_3$
20.7	20.3	

注: 表中Sa= 乙酰化紫丁香基, Ga= 乙酰化愈疮木基

杨树心、边材乙酰化磨木木质素的主要<sup>13</sup>C NMR 波谱特征见表 4 和图 3。图 3 中在 168 处代表酚羟基化学位移的 C 原子特征峰强度比在 169 和 170 处代表脂肪族羟基化学位移的碳原子特征峰强度低。由此可见, 在两种木质素中游离酚羟基的数量均比脂肪族羟基少, 这与表 3 中这两种官能团的 H 质子的测定结果一致。

从表 4 所列测定结果可见: 杨树心、边材乙酰化磨木木质素的<sup>13</sup>C NMR 波谱特征基本相似, 表明杨树心、边材磨木木质素的 C 骨架结构基本相同。但在图 3 杨树边材木质素中, 在 74 处表示 β-O-4 中 C-α 的化学位移的碳原子特征峰强度比心材木质素低, 说明这两种木质素的特征官能团的数量上存在着差异。



a 心材磨木木质素; b 边材磨木木质素  
图 3 杨树乙酰化磨木木质素的主要<sup>13</sup>C NMR 波谱图

### 3 结 论

(1) 从杨树心、边材木质素的 C、H、O 和甲氧基含量测定结果, 计算出两种磨木木质素的苯基丙烷结构单元的经验式分别为 C<sub>9</sub>H<sub>7.16</sub>O<sub>2.38</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>1.99</sub>和 C<sub>9</sub>H<sub>8.61</sub>O<sub>2.73</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>1.33</sub>。心材木质素甲氧基含量高达 28.16%, 比边材高 8.73%。

(2) 杨树心、边材磨木木质素的红外光谱均具有典型阔叶材的特征, 结构类型基本一致, 但在化学官能团的相对含量上存在差异。

(3) 杨树心材木质素中的脂肪族羟基(OH<sub>aliph</sub>)和游离酚羟基(OH<sub>ph</sub>)数在每 C<sub>9</sub> 单元中分别是 1.51 和 0.42。脂肪族羟基(OH<sub>aliph</sub>) 占总羟基数的 78.2%, 游离酚羟基(OH<sub>ph</sub>) 占总羟基数的 21.8%。杨树边材木质素中脂肪族羟基(OH<sub>aliph</sub>)和游离酚羟基(OH<sub>ph</sub>)数在每 C<sub>9</sub> 单元中分别是 0.99 和 0.26。脂肪族羟基(OH<sub>aliph</sub>) 占总羟基数的 79.2%, 游离酚羟基(OH<sub>ph</sub>) 占总羟基数的 20.8%。

(4) 杨树心材的木质素结构中愈疮木基占总芳香基量的 55.5%, 紫丁香基占总芳香基量的 44.5%。杨树边材的木质素结构中愈疮木基占总芳香基量的 61.3%, 紫丁香基占总芳香基量的 38.75%。

(5) 杨树心、边材磨木木质素的 C 骨架结构基本相同。

## 参考文献:

- [1] 李坚等. 木材科学[M]. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 1994
- [2] 中野三. 木质素的化学- 基础与应用[M]. 高洁, 鲍禾, 李中正译. 北京: 轻工业出版社, 1884
- [3] 胡新生, 韩一凡, 邱德有. 树木木质素含量的遗传变异研究进展[J]. 林业科学研究, 1999, 12(6): 563~ 571.
- [4] Salud E C, Faix O. The isolation and characterization of lignins of *S borea* species[J]. *Holzforschung*, 1980, 34: 113~ 121.
- [5] 张绮文, 苏晓华. 杨树定向遗传改良及高新技术育种[M]. 北京: 中国林业出版社, 1999
- [6] 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[J]. 林业科学, 1999, 35(3): 69~ 75
- [7] Balogh D T, Curvelo A A S, Groote de R A M C. Solvent effects on organosolv lignin from *Pinus caribaea hondurensis* [J]. *Holzforschung*, 1992, 46: 343~ 348
- [8] 陈国符. 植物纤维化学[M]. 北京: 轻工业出版社, 1979
- [9] Lenz B L. Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy to characterization of lignin[J]. *Tappi*, 1968, 51(11): 511~ 519
- [10] Vazquez G, Antorrena G, Gonzalez J et al. FTIR,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR Characterization of acetosolv-solubilized pine and eucalyptus lignins [J]. *Holzforschung*, 1997, 51: 158~ 166

## Study on FTIR, $^1\text{H}$ and $^{13}\text{C}$ NMR Characterization of Poplar I-214 Heartwood and Sapwood Lignins

QIN Te-fu

(Research Institute of Wood Industry, CAF, Beijing 100091, China)

**Abstract:** Milled wood lignins (MWLs) extracted from poplar I-214 [*Populus × euramericana* (Dode) Guineir cv. 'I-214'] heartwood and sapwood were characterized by elemental analysis, FTIR,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. The results showed that the methoxyl content in heartwood lignin was 8.73% higher than that in sapwood lignin, and the  $\text{C}_9$  empirical formula for heartwood lignin and sapwood lignin were  $\text{C}_9\text{H}_{7.16}\text{O}_{2.38}(\text{OCH}_3)_{1.99}$  and  $\text{C}_9\text{H}_{8.61}\text{O}_{2.73}(\text{OCH}_3)_{1.33}$ , based on methoxyl and elemental analysis. The free aliphatic hydroxyl groups per  $\text{C}_9$  unit ( $\text{OH}_{\text{aliph}}$ ) were 78.2% in total numbers of hydroxyl groups of heartwood lignin, and the free phenolic hydroxyl groups ( $\text{OH}_{\text{ph}}$ ) were 21.8%. The  $\text{OH}_{\text{aliph}}$  were 79.2% and the  $\text{OH}_{\text{ph}}$  were 20.8% in sapwood lignin. The heartwood lignin showed 55.5% guaiacyl units and 44.5% syringyl units in the aromatic region. The sapwood lignin showed 61.3% guaiacyl units and 38.7% syringyl units. The FTIR,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra showed both lignins belong to typical hardwood lignin.

**Key words:** poplar; lignin; FTIR;  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR