

## 木质素模型化合物的研究进展



NIE Ming-cai

聂明才, 霍淑平, 孔振武\*

(中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 生物质化学利用国家工程实验室, 国家林业局林产化学工程重点开放性实验室, 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 江苏 南京 210042)

**摘 要:** 综述了常见的简单酚型与非酚型、 $\alpha$ -O-4 型、 $\beta$ -O-4 型、 $\beta$ -1 型、 $\beta$ -5 型、5-5 型、1,2-二苯乙烯型和脱氢聚合物(DHP)等木质素模型化合物及其在木质素的降解、改性和结构研究中的应用进展。为木质素的化学结构分析及化学行为研究提供了理论基础。

**关键词:** 木质素; 模型化合物; 脱氢聚合物

中图分类号: TQ351.0; O636.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2010)05-0115-07

## Research Progress of Lignin Model Compounds

NIE Ming-cai, HUO Shu-ping, KONG Zhen-wu

(Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization; Key and Open Lab. on Forest Chemical Engineering, SFA; Key Lab. of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province, Nanjing 210042, China)

**Abstract:** The common lignin model compounds such as simple phenolic, non-phenolic,  $\alpha$ -O-4,  $\beta$ -O-4,  $\beta$ -1,  $\beta$ -5 and 5-5 types, stilbenes and dehydrogenation polymer(DHP) were reviewed in terms of their applications in lignin degradation, modification and chemical structure characterization. Lignin model compounds have determinate structure and properties, which resulted in a wide range of application in the study of lignin, and provide theoretical basis for the analysis of the chemical structure and behavior of lignin.

**Key words:** lignin; lignin model compound; dehydrogenation polymer

木质素是一种复杂的含氧苯丙烷单体(愈创木基、紫丁香基和对羟基苯基结构)的天然聚合物,在自然界储量仅次于纤维素<sup>[1]</sup>,并具有多种生物功能<sup>[2]</sup>。按植物种类不同,木质素可分为针叶材、阔叶材和草本植物木质素 3 大类。针叶材主要含愈创木基型木质素,阔叶材主要含愈创木基型、紫丁香基型木质素,草本植物主要含愈创木基型、紫丁香基型及对羟基苯基型木质素<sup>[3]</sup>。木质素由于化学结构、组成复杂,并与纤维素和半纤维素密切结合在一起,在分离过程中易发生降解及缩合反应,直接利用研究具有一定难度,要受多种因素的干扰和分析手段的制约。模型化合物是为探索和模拟某些复杂大分子的结构与功能而由人工合成的结构及性能与目标大分子相似或相近的化合物,最早由瑞典木材化学家 Holmberg 提出并应用于结构复杂的木质素研究<sup>[4]</sup>。木质素模型化合物因其结构及性能确定,为木质素的化学结构分析及化学行为研究提供了理论基础,在木质素的研究中获得了广泛的应用。作者综述了常见木质素模型化合物及其在木质素研究中的应用进展。

### 1 木质素及其模型化合物的种类

木质素按组成单体的不同可分为 3 种类型:由紫丁香基丙烷结构单体聚合而成的紫丁香基木质素(syringyl lignin, S-木质素)、由愈创木基丙烷结构单体聚合而成的愈创木基木质素(guajacyl lignin, G-木

收稿日期:2010-05-18

基金项目:国家林业局 948 创新重点项目(2006-4-C03);国家林业局 948 技术引进项目(2008-4-77)

作者简介:聂明才(1984-),男,山东临沂人,硕士生,主要从事天然资源化学利用研究

\* 通讯作者:孔振武,研究员,博士,博士生导师,主要从事天然资源化学利用及聚合物高分子材料研究。

质素)和由对-羟基苯基丙烷结构单体聚合而成的对-羟基苯基木质素(hydroxy-phenyl lignin, H-木质素)。裸子植物主要为愈创木基木质素(G),双子叶植物主要含愈创木基-紫丁香基木质素(G-S),单子叶植物则为愈创木基-紫丁香基-对-羟基苯基木质素(G-S-H)。植物体内的木质素与分离后的木质素在结构上存在差异,且因分离方法不同,其结构也会有差别。

在木质素化学中,根据由简单到复杂的原则,选择一系列已知结构的化合物作为木质素模型化合物。木质素模型化合物主要分为以下9大类:简单酚型与非酚型、 $\alpha$ -O-4型、 $\beta$ -O-4型、 $\beta$ -5型、 $\beta$ - $\beta$ 型、 $\beta$ -1型和5-5型、醌型、1,2-二苯乙烯型等<sup>[5]</sup>。常见的木质素模型化合物见图1~图3,目前应用较多的是单体、二聚体等低聚体模型物<sup>[6]</sup>。

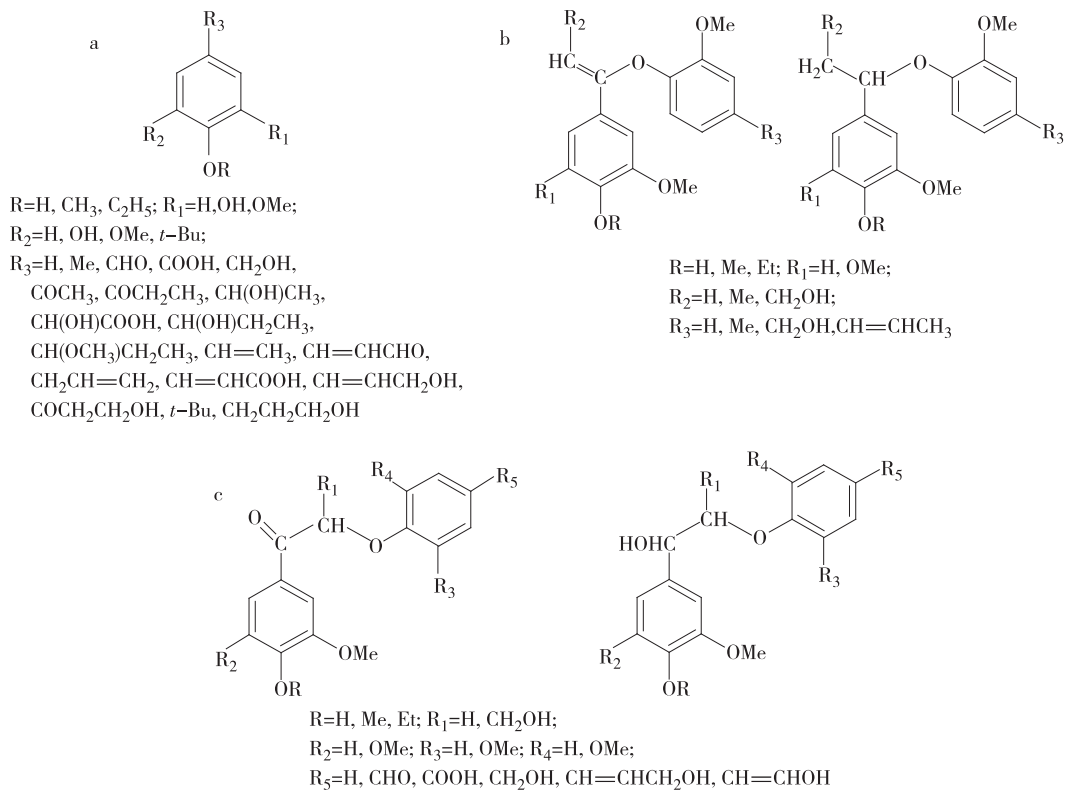


图1 简单酚型与非酚型(a)、 $\alpha$ -O-4型(b)和 $\beta$ -O-4型(c)木质素模型化合物

Fig.1 The simple phenolic and non-phenolic (a),  $\alpha$ -O-4 (b) and  $\beta$ -O-4 (c) types lignin model compounds

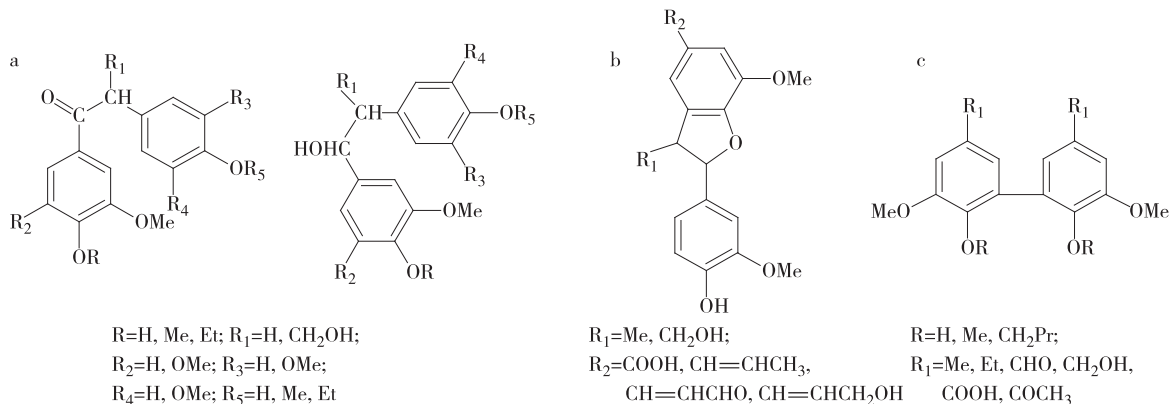


图2 常见的 $\beta$ -1型(a)、 $\beta$ -5型(b)<sup>[7]</sup>和5-5型(c)木质素模型化合物

Fig.2 The common  $\beta$ -1 (a),  $\beta$ -5 (b) and 5-5 (c) types lignin model compounds

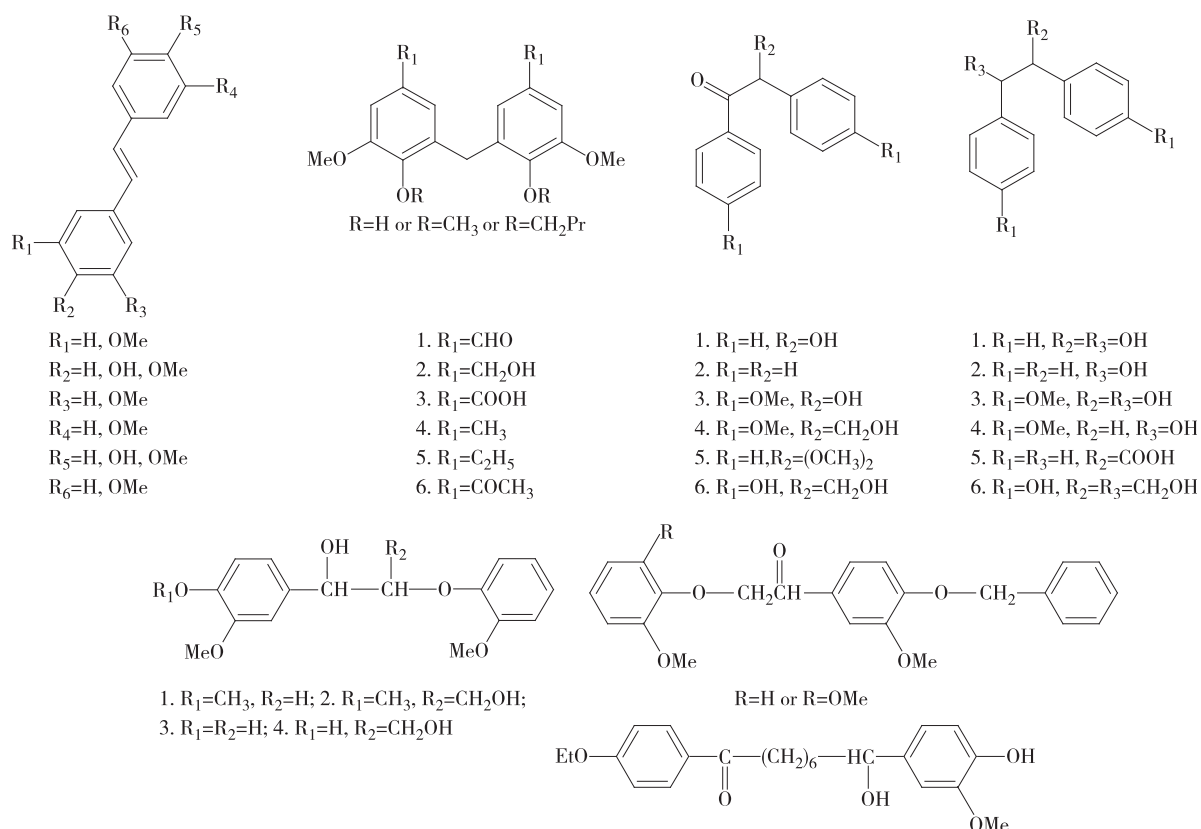
图3 1,2-二苯乙烯型<sup>[8-11]</sup>和其它类型的木质素模型化合物

Fig. 3 Lignin model compounds of stilbenes and other types

低聚体木质素模型化合物虽能代表木质素结构的某些特征,但化学反应性能与天然木质素还是存在很大的差异。利用木质素的3种单体合成的脱氢聚合物(DHP)是与天然木质素结构最为相似的一种模型物<sup>[12]</sup>。目前,DHP主要采用混合法(ZL)和滴加法(ZT)两种方法,通过以下几种途径合成:1)松柏醇过氧化物酶/ $H_2O_2$ 体系合成DHP;2)仿酶体系合成DHP;3)松柏醇葡萄糖苷生物合成DHP;4)碳水化合物存在下生物合成DHP<sup>[13]</sup>。混合法是将酶与基质同时反应,制备的DHP含有较多的脱氢二松柏醇和树脂酚结构;滴加法则是将基质缓慢滴入酶中,形成的DHP含有较多的 $\beta-O-4$ 结构<sup>[14]</sup>。

## 2 模型化合物在木质素研究中的应用

### 2.1 在木质素降解研究中的应用

**2.1.1 酶降解** 在木质素的自然降解中,降解能力最强的是白腐菌,此外还有褐腐菌、软腐菌以及细菌。白腐菌对木质素的降解主要通过木质素过氧化物酶、锰过氧化物酶及漆酶3种酶来完成<sup>[15]</sup>。Pellinen等<sup>[16]</sup>采用混合细菌研究了二聚酚型木质素模型化合物的降解。对 $\beta-O-4$ 、 $\beta-\beta$ 、 $\beta-5$ 和 $\beta-1$ 等几种模型物的研究表明,通过富集的细菌能够降解这些木质素模型化合物,而这些二聚的化合物是细菌生长所需碳的单一来源;Elegir等<sup>[17]</sup>采用 $\beta-\beta$ 及 $\beta-5$ 型模型化合物研究了漆酶对木质素的降解,漆酶介体系统可降解酚型木质素,而不能降解非酚型木质素;Hatakka等<sup>[18]</sup>研究了白腐霉菌对非酚型的 $\beta-O-4$ 型木质素模型化合物的新陈代谢行为,在射脉菌(*Phlebia radiate*)中起主要作用的是木质素过氧化物酶和藜芦醛还原酶;Umezawa等<sup>[19]</sup>对来源于白腐担子菌类和黄孢原毛平革菌的过氧化物酶催化松柏醇DHP和含( $\beta-O-4$ )-( $\beta-\beta$ )连接的木质素三聚体模型物裂解机理进行研究,证实过氧化物酶是通过单电子氧化裂解DHP的芳环结构;Eggert等<sup>[20]</sup>研究了朱红密孔白腐菌产生的漆酶对 $^{14}C$ 标记的松柏醇DHP的降解,表明漆酶能够将 $^{14}C$ 标记的DHP转化为 $^{14}CO_2$ 。

**2.1.2 仿酶体系降解** 天然菌种由于产酶量和酶活性的限制,很难应用于工业生产。目前也有用人工合成的仿酶体系降解木质素的报道,这些仿酶复合物作为酶的模拟物参与降解反应。高洪贵等<sup>[21]</sup>采用由 Co-salen、吡啶、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 组成的 Co-salen 型仿酶体系对  $\beta$ -O-4 型木质素模型化合物——愈创木基丙三醇- $\beta$ -愈创木基醚进行仿酶降解,并用 GC-MS 等方法分析  $\beta$ -O-4 型木质素模型化合物在降解过程中的结构变化,在此基础上初步探讨了 Co-salen 型仿酶体系降解木质素的机理;欧国隆等<sup>[22]</sup>合成了一种  $\beta$ -O-4 型木质素模型化合物,用由 Cu<sup>2+</sup>/吡啶/过氧化氢组成的 GIF 型仿酶系统对其进行仿酶降解,分析探讨了仿酶降解过程中的结构变化及机理;付时雨等<sup>[23]</sup>研究了漆酶-助剂体系催化氧化藜芦醇、乙酰化阿魏酸、苯甲醇、阿魏酸和对香豆酸等具有  $\alpha$ -苄基氢的木质素模型物的反应。

**2.1.3 其它方法降解** 光催化降解、非酶催化剂催化降解和高温降解也是在木质素模型化合物降解中常用的方法。Weir 等<sup>[11]</sup>研究了 1, 2-二苯乙烯型木质素模型化合物在高真空环境 UV ( $\lambda \geq 300$  nm) 辐射下的光降解行为,发现在紫外光辐射下,CH<sub>3</sub>-O 键断裂生成苯氧基;Ben'ko 等<sup>[24]</sup>研究了愈创木酚、2,6-二甲氧基苯酚、苯酚、香草醛等木质素模型化合物在酸性介质中 Fe<sup>3+</sup> 存在下的催化臭氧化反应,发现 Fe<sup>3+</sup> 对于初始反应速率没有影响,但能够加速中间产物的臭氧化;Okuda 等<sup>[25]</sup>研究了甘油、愈创木酚、甘油和愈创木酚混合物、愈创木基丙三醇- $\beta$ -愈创木基醚于 400 °C 在超临界水和对甲氧基苯酚混合溶液中的降解行为,并用 GC-MS 和 GC-FID 方法对降解产物进行定性和定量分析;邵震宇等<sup>[26]</sup>合成了一种  $\beta$ -O-4 型木质素模型化合物,研究了不同温度(315~500 °C)条件下的热裂解行为。实验结果表明:木质素模型物在低温(<400 °C)下裂解成愈创木酚、4-酰基愈创木酚等小分子碎片,裂解产物种类随温度的升高增多,而在更高温度(>400 °C)下,裂解产物发生聚合;Cathala 等<sup>[27]</sup>以松柏醇为前驱物在果胶存在下制备果胶-DHP 复合体,研究了在硫代酸、硝基苯、盐酸、氢氧化钠存在下的降解特性;Kuroda<sup>[28]</sup>采用热解/三甲硅烷基化方法分别对松柏醇脱氢聚合物(G-DHP)和柳杉木质素进行热化学降解,通过 GC-MS 分析发现,降解产物中含大量的松柏醇三甲硅烷基化衍生物(CA-(TMS)<sub>2</sub>),其在 G-DHP 热解衍生物中的质量分数大约为 68%,在柳杉木质素热解衍生物中的质量分数为 24%。

## 2.2 在木质素改性研究中的应用

木质素分子结构中含有芳香基、醇羟基、羰基、酚羟基、甲氧基、羧基、醚键和共轭双键等活性基团,可进行氧化、还原、水解、醇解、酰化、烷基化、缩聚或接枝共聚等化学反应<sup>[29]</sup>。利用木质素模型化合物进行木质素改性的理论研究是一条可行的途径。

**2.2.1 Mannich 反应** Mannich 反应是木质素改性的一个重要反应。通过 Mannich 反应合成的木质素胺已得到较为广泛的应用,为木质素的改性利用提供了新的途径<sup>[30]</sup>。Mikawa 等<sup>[31]</sup>系统研究了几种简单的酚型木质素模型化合物及硫酸盐木质素与甲醛、二甲胺或哌啶的 Mannich 反应;Jiang 等<sup>[32]</sup>详细研究了几种简单和二聚型木质素模型化合物与哌啶、甲醛的 Mannich 反应,并在此基础上定量研究了松木硫酸盐木质素、哌啶和甲醛的 Mannich 反应;Matsushita 等<sup>[33]</sup>研究了 1-愈创木基-1-对羟基苯基乙烷模型化合物与甲醛、二甲胺的 Mannich 反应,并在此基础上研究了硫酸水解木质素和苯酚化硫酸水解木质素与二甲胺、甲醛的 Mannich 反应;Matsushita 等<sup>[34]</sup>用 4-甲氧基愈创木酚与甲醛、二甲胺进行 Mannich 反应,然后将产物与甲醛反应生成羟甲基化产物,并在此基础上对木质素的化学改性进行了研究。

**2.2.2 硝化反应** 木质素可与硝酸反应,生成硝化木质素。通过硝化反应,可在木质素模型物的芳环和支链上选择性地引入硝基。Mikhailov 等<sup>[35]</sup>研究了两种  $\beta$ -O-4 型木质素模型化合物在相同条件下的硝化反应;Sergeeva 等<sup>[36]</sup>对含有苄醇基团的木质素模型物与硝酸在乙醚或者四氯化碳中的硝化反应进行了研究;Sergeeva 等<sup>[37]</sup>还研究了 3-(3,4-二甲氧基苯酚)-1-丙醇和 3-(4-羟基-3-甲氧基苯酚)-1-丙醇两种木质素模型物在乙醚溶液中的硝化反应;Orushnikov 等<sup>[38]</sup>研究了 4 种简单的酚型和非酚型木质素模型物在乙醇中的硝化反应。

**2.2.3 其它** 木质素模型化合物在其他类型的木质素化学改性研究中也有着广泛的应用。Lopretti 等<sup>[39]</sup>采用密黏褶菌中提取的酶研究了木质素模型化合物藜芦醇、藜芦醛、香草醛、丁香酸和茴香醇酮等的脱甲基化反应活性,并用薄层色谱和反向高效液相色谱分析了脱甲基化产物;Korich 等<sup>[40]</sup>研究了含

有丙三醇结构的 $\beta$ -O-4型木质素模型化合物与芳基硼酸的反应,在温和反应条件下生成了芳基硼酸酯,并通过NMR、FT-IR、GPC和DSC对产物进行了表征和分析;Pandey等<sup>[41]</sup>将木质素模型化合物苯酚和愈创木酚与环氧丙烷在水中反应,研究了30~60℃范围内、不同pH值条件下的醚化反应动力学。

### 2.3 在木质素结构研究中的应用

木质素结构中含有复杂的官能团,其分布与种类有关,也与提取分离方法有关。模型化合物为木质素的结构研究提供了一条有效的途径。早在1948年,Adler研究了多种模型物与间苯三酚-盐酸的反应,发现云杉Bjökman木质素中每35个甲氧基有一个松柏醛结构<sup>[4]</sup>;Ahvazi等<sup>[42]</sup>研究了含羰基的木质素模型化合物在氟化四甲基铵存在下与(三氟甲基)三甲基硅烷的定量三氟甲基化反应,为测定木质素中羰基的含量提供了一种新的方法。

对木质素单体在酶作用下的脱氢聚合制备DHP的研究,为探究木质素大分子生物合成途径、了解木质素大分子中基本结构单元间的各种主要键型提供了可能。杨海涛等<sup>[43-44]</sup>分别以带<sup>13</sup>C标记和未标记的松柏醇葡萄糖苷为木质素前驱物,在 $\beta$ -葡萄糖苷酶、葡萄糖氧化酶、过氧化物酶体系中,采用混合法(ZL)和滴加法(ZT)分别制备了DHP与木聚糖的复合体,证实DHP中主要含 $\beta$ -O-4、 $\beta$ - $\beta$ 、 $\beta$ -5和 $\beta$ -1结构单元;顾瑞军、苏琪等<sup>[45-46]</sup>对木质素-碳水化合物复合体的形成机理和化学结构研究表明,木质素结构单元主要通过醚键和酯键与碳水化合物连接;Hatcher等<sup>[47]</sup>采用氢氧化四甲胺热化学法降解愈创木基脱氢聚合物(DHP)和裸子植物的木质素,发现了二者降解产物的相似性与差异性,无序和随机聚合的DHP与天然木质素不完全相同;Holmgren等<sup>[48]</sup>分别以阿魏酸、松柏醛和松柏醇为前驱物在酶催化氧化作用下合成DHP,通过尺寸排阻色谱和<sup>13</sup>C NMR对比研究发现,各聚合物的分子尺寸相似,但阿魏酸和松柏醛基DHP比松柏醇基DHP具有更多的脂肪族双键,但缺少苜型结构;Takayama等<sup>[49]</sup>用近红外傅里叶变换拉曼光谱(NIR-FTR)对一系列木质素模型化合物的研究表明,愈创木基和紫丁香基的C=C伸缩振动是各自独立存在的,紫丁香基的C=C伸缩振动的位移要比愈创木基的低。在化学合成的DHP中也发现这种差异,在所有的芳香核全是由紫丁香基组成的DHP中,C=C伸缩振动的吸收峰在1594 cm<sup>-1</sup>;而在完全由愈创木基组成的DHP中,C=C伸缩振动吸收峰在1599 cm<sup>-1</sup>,这两个波带可以分别作为愈创木基和紫丁香基的特征吸收带。因此,NIR-FTR可以用来表征木质素中的愈创木基和紫丁香基,还可以通过特征峰面积来定量紫丁香基/愈创木基的比例。

## 3 展望

木质素的研究涉及有机化学、物理化学、分析化学和化学工程等多门学科,模型化合物在木质素的基础研究中起着非常重要的作用。开展木质素模型化合物的研究,将为在分子水平上揭示木质素的结构与性质之间的关系创造良好的理论基础,从而加快木质素化学利用新技术的开发,可望生产出市场前景广阔、环境友好和高附加值的替代能源产品、生物质新材料和生物质绿色化学品,实现木质素的高值化综合利用。

### 参考文献:

- [1] 蒋挺大. 木质素[M]. 北京:化学工业出版社,2001:16-26.
- [2] JAIRO H L, WOLFGANG G G. Recent industrial applications of lignin: A sustainable alternative to nonrenewable materials[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2002, 10: 39-48.
- [3] 谭东. 木质素的提取及应用[J]. *广西化工*, 1994, 3(4): 6-12.
- [4] 周燕, 杨志勇.  $\alpha$ -<sup>13</sup>C标记的 $\beta$ -O-4型木质素模型化合物的合成[C]//山东造纸学会. 山东造纸学会第十一届学术年会论文集, 2006: 140-146.
- [5] 刘海棠, 裴继诚. 借助木质素模型物从分子水平研究木质素在制浆中的反应[J]. *纸和造纸*, 2009, 28(8): 36-40.
- [6] 邓日灵, 周学飞, 朱正良. Co-salen 仿酶系统降解木质素模型物的研究机理[J]. *造纸科学与技术*, 2008, 27(3): 13-17.
- [7] KURODA K, AKIKO N, ASHITANI T, et al. Tetramethylammonium hydroxide (TMAH) thermochemolysis of 2-arylcoumaran lignin model compounds[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, 86: 185-191.
- [8] LANZALUNGA O, BIETTI M. Photo- and radiation chemical induced degradation of lignin model compounds[J]. *Journal of Photochemistry and*

- Photobiology B;Biology,2000,56:85-108.
- [9] SAARIAHO A M, ARGYROPOULOS D S, VUORINEN T, et al. Development of the partial least squares models for the interpretation of the UV resonance Raman spectra of lignin model compounds[J]. Vibrational Spectroscopy,2005,37:111-121.
- [10] BOURBONNAIS R, LEECH D, PAICE M P. Electrochemical analysis of the interactions of laccase mediators with lignin model compounds [J]. Biochimica et Biophysica Acta,1998,1379:381-390.
- [11] WEIR N A, ARCT J, CECCARELLI A. Photodegradation of lignin model compounds(part 2). Substituted stilbenes[J]. Polymer Degradation and Stability,1995,47:289-297.
- [12] 王佩卿. 木材化学[M]. 中国林业出版社,1987:38-44,47.
- [13] 于淑慧,王洪振. 木质素及其前驱物的应用现状[J]. 江苏造纸,2010(1):23-30.
- [14] 中野隼三. 木质素的化学:基础与应用[M]. 高洁,鲍禾,李忠正译. 北京:轻工业出版社,1988:515-517.
- [15] 姜春艳,黄峰. 木质素的研究进展[J]. 山东林业科技,2006(4):78-80.
- [16] PELLINEN J, VÄISÄNEN E, MIRJA S S, et al. Utilization of dimeric lignin model compounds by mixed bacterial cultures[J]. Applied Microbiology and Biotechnology,1984,20:77-82.
- [17] ELEGIR G, DAINA S, ZOIA L, et al. Laccase mediator system; Oxidation of recalcitrant lignin model structures present in residual kraft lignin [J]. Enzyme and Microbial Technology,2005,37:340-346.
- [18] HATAKKA A I, LUNDEL T K, BRUNOW G, et al. Metabolism of non-phenolic  $\beta$ -O-4 lignin model compounds by the white-rot fungus *Phlebia radiata*[J]. Applied Microbiology and Biotechnology,1991,36:270-277.
- [19] UMEZAWA T, HIGUCHI T. Cleavages of aromatic ring and  $\beta$ -O-4 bond of synthetic lignin(DHP) by lignin peroxidase[J]. Febs Letters, 1989,242(2):325-329.
- [20] EGGERT C, TEMP U, ERIKSSON K L. Laccase is essential for lignin degradation by white-rot fungus *Pycnoporus cinnabarinus*[J]. Febs Letters,1997,407:89-92.
- [21] 高洪贵,谢益民,孙媛芳. 木质素模型化合物在 Co-salen 型仿酶降解体系中的结构变化[J]. 中国造纸学报,2009,24(2):27-31.
- [22] 欧国隆,谢益民,赵华平,等.  $\beta$ -O-4 型木质素模型化合物的合成及其在 GIF 型仿酶降解体系中的变化( I ) [J]. 中国造纸学报,2001, 16:29-35.
- [23] 付时雨,余惠生,王佳玲. 漆酶-助剂体系催化氧化具有  $\alpha$ -苄基氢的木质素模型物[J]. 纤维素科学与技术,1999,7(1):45-50.
- [24] BEN'KO E M, MUKOVNYA A V, LUNIN V V. The catalytic ozonization of model lignin compounds in the presence of Fe(III) ions[J]. Russian Journal of Physical Chemistry A,2007,81(5):701-705.
- [25] OKUDA K, OHARA S, UMETSU M, et al. Disassembly of lignin and chemical recovery in supercritical water and *p*-cresol mixture studies on lignin model compounds[J]. Bioresource Technology,2008,99:1846-1852.
- [26] 邵震宇,谢益民,王松,等. 不同温度条件下木质素模型物的热裂解产物的 GC/MS 研究[J]. 黑龙江造纸,2008(3):27-29,32.
- [27] CATHALA B, CHABBERT B, JOHY C, et al. Synthesis, characterisation and water sorption properties of pectin-dehydrogenation polymer (lignin model compound) complex[J]. Phytochemistry,2001,56:195-202.
- [28] KURODA K I. Pyrolysis-trimethylsilylation analysis of lignin; Preferential formation of cinnamyl alcohol derivatives[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2000,56:79-87.
- [29] 周建,曾荣,罗学刚. 木质素化学改性的研究现状[J]. 纤维素科学与技术,2006,14(3):60-66.
- [30] 刘祖广,陈朝晖,王迪珍. 木质素的 Mannich 反应研究进展[J]. 中国造纸学报,2007,22(1):104-108.
- [31] MIKAWA H, SATO K, TAKASAKI C, et al. Studies on the cooking mechanism of wood(XV). Mannich reaction simple guaiacyl nucleus in thiolignin[J]. Bulletin of Chemical Society of Japan,1956,29(2):259-265.
- [32] JIANG Z H, ARGYROPOULOS D S. Coupling P-31 NMR with the Mannich reaction for the quantitative analysis of lignin[J]. Canadian Journal Chemistry,1998,76(5):612.
- [33] MATSUSHITA Y, YASUDA S. Reactivity of a condensed-type lignin model compound in the Mannich reaction and preparation of cationic surfactant from sulfuric acid lignin[J]. Journal of Wood Science,2003,49:166.
- [34] MATSUSHITA Y, YASUDA S. Preparation of anion-exchange resins from pine sulfuric acid lignin, one of the acid hydrolysis lignins[J]. Journal of Wood Science,2003,49:423-429.
- [35] MIKHAILOV N P, SHORYGINA N N, LOPATIN B V. Nitration of 1-(3',4'-dimethoxyphenyl)-2-(2"-methoxyphenoxy)-3-hydroxypropanone and 1-(3',4'-dimethoxyphenyl)-2-(2"-methoxyphenoxy)-1,3-propanediol as model compounds in lignin[J]. Seriya Khimicheskaya,1971,4: 732-738.
- [36] SERGEEVA L L, SHORYGINA N N, LOPATIN B V. Nitration of lignin and of model compounds containing an arylcarbinol grouping[J]. Otdelenie Khimicheskikh Nauk,1962,7:1216-1222.
- [37] SERGEEVA L L, SHORYGINA N N, LOPATIN B V. Nitration of the lignin model compounds 3-(3,4-dimethoxyphenyl)-1-propanol and 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1-propanol[J]. Seriya Khimicheskaya,1964(7):1163-1166.

- [38] ORUSHNIKOV O P, SHORYGINA N N. Itration of certain model lignin compounds nitric acid solution in ethanol[J]. *Seriya Khimicheskaya*, 1970, 3:645-649.
- [39] LOPRETTI M, CABELLA D, MORAIS J, et al. Demethoxylation of lignin-model compounds with enzyme extracts from *Gloeophilum trabeum* [J]. *Process Biochemistry*, 1998, 33(6):657-661.
- [40] KORICH A L, CLARKE K M, DAVID W, et al. Chemical modification of a lignin model polymer via arylboronate ester formation under mild reaction conditions[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(16):5906-5908.
- [41] PANDEY K K, TAPANI V. Study of kinetics of reaction of lignin model compounds with propylene oxide[J]. *Holzforschung*, 2008, 62(2):169-175.
- [42] AHVAZI B C, ARGYROPOULOS D S. Quantitative trifluoromethylation of carbonyl-containing lignin model compounds[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 1996, 78:195-198.
- [43] 杨海涛, 谢益民, 范建云, 等.  $^{13}\text{C}$  同位素标记法研究木质素与木聚糖的连接[J]. *林产化学与工业*, 2007, 27(1):11-14.
- [44] 杨海涛, 谢益民. 木质素脱氢聚合物生物合成的探讨[J]. *林产化学与工业*, 2008, 28(1):1-5.
- [45] 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(1). 综纤维素存在下 DHP 的合成[J]. *造纸科学与技术*, 2001, 20(5):1-6.
- [46] 苏琪, 谢益民, 顾瑞军, 等. 木质素-碳水化合物复合体的形成机理及化学结构的研究(II). 微晶纤维素和松柏醇- $\beta$ -D-葡萄糖苷存在下 DHP 的合成[J]. *造纸科学与技术*, 2002, 21(5):9-11.
- [47] HATCHER P G, MINARD R D. Comparison of dehydrogenase polymer (DHP) lignin with native lignin from gymnosperm wood by thermochemicalysis using tetramethylammonium hydroxide(TMAH) [J]. *Organic Geochemistry*, 1996, 24(6/7):593-600.
- [48] HOLMGREN A, NORNGREN M, ZHANG L M, et al. On the role of the monolignol  $\gamma$ -carbon functionality in lignin biopolymerization[J]. *Phytochemistry*, 2009, 70:147-155.
- [49] TAKAYAMA M, JOHJIMA T, YAMANAKA T, et al. Fourier transform Raman assignment of guaiacyl and syringyl marker bands for lignin determination[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 1997, 53:1621-1628.



## 欢迎订阅 2011 年《生活用纸》

《生活用纸》由中国造纸协会生活用纸专业委员会承办,该刊自 1993 年以内部资料形式创刊,2001 年 1 月开始国内外公开发行,从 2003 年起改为半月刊,得到各会员单位、有关企业和广大读者的支持和欢迎,经过不断努力和改进,已成为生活用纸及相关行业从业人员的重要信息来源和参考资料。办刊宗旨:推进生活用纸及相关行业技术进步,促进科学管理,宣传产业政策,服务企业发展,提供国内外发展动态信息和市场产销信息。内容:卫生纸、餐巾纸、面巾纸、纸手帕、厨房用纸、擦手纸等生活用纸;妇女卫生巾/护垫、婴儿纸尿裤、成人失禁用品、医用/宠物用/清洁用卫生材料、湿巾等一次性卫生用品;相关原辅材料及设备等。主要栏目:协会工作、行业动态、发展论坛、市场与营销、质量与管理、技术与设备、他山之石、消费与流行趋势、资讯等。

该刊是国内唯一关于生活用纸行业的专业性科技类综合性刊物,内容丰富,专业性、时效性强,是生活用纸及相关行业的企业管理人员、市场营销人员、工程技术人员以及技术工人的良师益友。

大 16 开,半月刊,全年 24 期,2010 年 7 月开始改为全彩版印刷,国内统一刊号为 CN 11-4571/TS,2011 年仍由编辑部发行,欢迎新老读者踊跃订阅。生活用纸委员会会员单位且交纳会费的免费送 2 本/每期,需要更多杂志的会员单位和其他读者全年可随时订阅。国内企业 240 元/全年(含邮费,需挂号的另加 60 元/全年)(零售 10 元/本);国外及港台地区企业 900 元/全年(或 150 美元/全年)(含邮费,EMS 除外);联系人:罗霞,王林红;电话:010-65816501、65812003、65877086;传真:010-65814944;E-mail:2004ads@sina.com;http://www.cnhpia.org;交款方式:通过银行转帐或当地邮局汇款,款到后开具正式发票。请注明《生活用纸》订阅费。地址:100020 北京市东城区朝阳区光华路 12 号《生活用纸》编辑部;开户行:浦发银行北京分行建国路支行;帐号:7194292042840;收款单位:中国制浆造纸研究院。