

Progress in Research on Lignin

Yongbin Meng^{1*}, Lei Xu¹, Zidong Zhang¹, Ying Liu², Ying Zhang², Qinghuan Meng²,
Siming Nie², Qi Lu^{1,2}

¹National Engineering Laboratory for Ecological Use of Biological Resources, Harbin Heilongjiang

²Key Laboratory of Forest Plant Ecology, Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin Heilongjiang
Email: 347576614@qq.com, luqi42700473@126.com

Received: Dec. 10th, 2015; accepted: Dec. 24th, 2015; published: Dec. 30th, 2015

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Lignin is a renewable aromatic polymer in nature, and it can be used in the process of high added value. In addition, the oil and natural gas are facing the serious situation of increasingly exhausted. Lignin as a part of alternative fossil raw materials shows a good application prospect. In order to realize the use of lignin, firstly, we must understand the composition and structure of lignin. Starting from the chemical composition of lignin, this paper analyzed and compared some methods and techniques for separation as well as extraction, and application of lignin extraction, focused on the latest progress in the structure of lignin, and forecasted the development direction of lignin application.

Keywords

Lignin, Structure, Separation, Application

木质素的研究进展

孟永斌^{1*}, 徐 蕾¹, 张子东¹, 刘 英², 张 莹², 孟庆焕², 聂思铭², 路 祺^{1,2}

¹生物资源生态利用国家地方联合工程实验室, 黑龙江 哈尔滨

²东北林业大学森林植物生态学教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨

Email: 347576614@qq.com, luqi42700473@126.com

收稿日期: 2015年12月10日; 录用日期: 2015年12月24日; 发布日期: 2015年12月30日

*第一作者。

摘要

木质素是自然界中可再生芳香族聚合物，可替代苯酚用于高附加值化加工。此外，石油和天然气等化石资源面临着日渐枯竭的严重形势。木质素作为部分替代化石原料展现出良好的应用前景。要实现木质素的利用，必须首先充分了解木质素的组成与结构特征。本文以木质素的化学组成为出发点，分析比较了木质素的分离提取、应用等方法与技术，重点阐述了木质素结构研究最新进展，展望了木质素应用的发展方向。

关键词

木质素，结构，分离，应用

1. 引言

随着人们生活水平的提高，石油和天然气等化石资源大量开发，使得化石资源不仅严重地污染了环境，且面临着日渐枯竭的严重形势。在自然界中，木质素是仅次于纤维素的第二大类可再生生物质资源。据统计，全球每年产生约 6×10^{14} t 天然木质素[1]，且以 1600 亿吨/年的产量递增。由于木质素生物质储量丰富，是可再生资源，可作为获取洁净能源和高附加值化学品的原料而受到广泛关注。

木质素是植物细胞中三维高分子网状芳香聚合物。是自然界中唯一的可提供再生性芳香基化合物的非石油类资源[2]。由于木质素(lignin)，其性质不均一，化学结构复杂、分离与提取工艺繁琐，容易发生缩合反应，从而严重制约着木质素的开发与利用。在造纸制浆生产过程中，以植物纤维为原料每年分离出数亿吨的纤维素，然而却产生大量的木质素副产物(约 5000 万吨)，多以污染物“黑液”的形式直接排入自然水体中，部分产物被浓缩后燃烧，能得到有效利用的木质素低于 20%，其中，可以资源化利用的木质素更少[3]，因而，这不仅造成了有机资源的浪费，并且严重的污染了环境[4]。

目前，提高木质素应用的附加值是国内外研究者一直的关注和研究的主要焦点。随着人们对环境污染和不可再生资源等问题的日益重视。因而，高附加值的木质素资源化开发与利用是对现代科学技术提出的新目标，也是现代经济与社会发展的重要课题。

2. 木质素结构

2.1. 木质素分布

20 世纪中期，Lange 等首次采用紫外显微镜技术研究木质素在木材中的分布情况。此后，Goring 等将 Lang 的方法加以改进，以木材的超薄横切面为测定面，研究木质素在木材中的分布情况。而后，Saka 等采用三氯甲烷与木质素发生溴化反应，利用扫描电镜(SEM)和能量分析仪技术测定木材结构不同区域中溴含量，从而间接得到木质素的分布和组成情况。目前比较一致的看法是细胞角隅区木质素的密度最高，胞间层次之，次生壁密度最小[5]。

2.2. 木质素结构

有日本的学者对木质素是这样理解和定义的：木质素(lignin)是主要存在于木质化植物的细胞中，从而增强植物组织性能，其相对分子质量较高，在酸性物质作用下难以水解，其化学结构是含有多种活性官能团，以苯丙烷类结构单元构成的复杂芳香化合物[6]。

木质素广泛存在于高等植物中，并常与纤维素伴生，木质素在植物中的存在量仅次于纤维素。一般

情况下,在草本植物中,木质素含量约为 15%~25%,在木本植物中,其含量更高,约为 20%~35%。人类利用纤维素已有几千年的历史,而对木质素结构的研究起始于十九世纪三十年代,主要是探索性的研究工作,规范的化学研究是 1930 年以后,而且至今没有得到很好的利用[7]。

1) 木质素的元素组成

随着新的检测设备不断出现和研究手段的进步,提出了具有代表性的木质素结构模型物和木质素衍生物合成过程。1940 年,苯丙烷类结构单元被确认为木质素的基本化学单元[8]。木质素是由碳(C)、氢(H)、氧(O)这三种主要元素组成,通过 C-O-C 键(约占 2/3~3/4)和 C-C (约占 1/4~1/3)键连接而成,以苯丙烷类单元构成的网状高分子化合物,是非结晶类化合物,具有芳香族化合物特性。随植物品种和分离方法的不同,木质素的元素组成也不尽相同。在表示木质素元素分析结果时,常用苯丙烷单元作标准,再加上相当于每个 C₉ 的甲氧基数。表 1 是五种磨木木质素的基本元素组成[9]。

2) 木质素的化学结构

通过光谱法、生物合成以及模型物法等多种方法研究确定木质素结构中主要含有对羟基苯丙烷单元、愈创木基丙烷单元和紫丁香基丙烷单元。这些结构单元,最先经过酶解过程,从而脱氢,产生中间体——苯氧基团,然后,迅速发生偶联反应,并且是随机的,最后生成了无定型结构(非结晶)的三维的高分子聚合物。

按照木质素存在于植物的种类不同,木质素可分为:针叶材木质素、阔叶材木质素和草本类木质素三种。其中,阔叶材木质素主要由紫丁香基丙烷结构单元(S)和愈创木基丙烷结构单元(G)构成;针叶木质素主要由愈创木基丙烷结构单元(G)构成;草本植物木质素主要由紫丁香基丙烷结构单元(S)、愈创木基丙烷结构单元(G)和对羟基苯丙烷结构单元(H)所构成[10]。木质素结构单元的三种类型,图 1 所示。

然而,木质素的化学组成并非是唯一固定不变的。由于多种因素的影响,木质素结构会发生改变。其中,木质素提取的工艺方法对其化学结构组成的影响甚大,如在制浆造纸生产过程中,不同的生产工艺(酸法、碱法等)会造成木质素化学键的不同程度的裂解反应,或者重新发生缩合,从而得到不同化学结构组成的木质素产物。此外,植物种类不同、组织结构、细胞壁的分布情况、植物生态因子(生长年龄、气候光照等环境条件)也会影响其结构组成。

3) 木质素的官能团

木质素的官能团主要包括羟基、羰基、羧基、甲氧基等,羟基主要有两种存在形式分别为酚羟基和醇羟基,其中前者按照反应类型和基团结构进行分类,包括缩合型、非缩合型、羰基(在侧链位)的共轭型以及肉桂醛型的共轭型等共四种。木质素主要的物理性质和化学性质主要取决于酚羟基的含量,当酚羟基的含量高时,其溶解性能增大,化学反应程度(如醚化、酯化、缩合反应)也进一步增强。木质素主要化学反应有:磺化反应,木质素发生脱甲基反应,从而转化为水溶性产物;甲基化反应,木质素发生初步亲核反应,从而引起醚键的断裂;活化木质素酚羟基的邻位和对位,发生亲电反应;木质素羟基紫外吸收性能,从而发生光化学变色。

4) 木质素的光谱特征

紫外光谱(UV)、红外光谱(FTIR)和核磁共振谱(¹H-NMR、¹³C-NMR)是木质素化学结构研究的重要波谱手段。

紫外可见光光谱(UV)是木质素的定量分析常用的方法,有时也能作为定性分析。这是由于木质素的化学结构决定的,因为木质素是以苯丙烷类为结构单元的芳香化合物,具有共轭羰基(C=O)和烯键(c=c),因此木质素具有紫外光谱的特征吸收峰,分别为 280 nm 和 210 nm 附近,具有很强的紫外可见吸收。

20 世纪 50 年代初开始,红外光谱(FTIR)开始被用作木质素定性和定量研究的重要手段,尤其用于木质素结构研究,木质素结构中的特征基团具有相应的特征吸收峰,在红外光谱图上,芳香环骨架振动峰

Table 1. Analysis of elements of five different milled wood lignin (MWL)**表 1.** 五种磨木木质素(MWL)的元素组成

磨木木质素名称	元素组成
云杉	$C_9H_{8.83}O_{2.27}(OCH_3)_{0.95}$
桦木	$C_9H_{9.03}O_{2.77}(OCH_3)_{1.58}$
稻草	$C_9H_{7.44}O_{3.38}(OCH_3)_{1.02}$
蔗渣	$C_9H_{7.34}O_{3.5}(OCH_3)_{1.1}$
竹子	$C_9H_{7.33}O_{3.81}(OCH_3)_{1.24}$

**Figure 1.** Three different structural unites of lignin**图 1.** 木质素的基本结构单元

分别在 $1520\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 和 $1610\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 处；共轭羰基振动峰约为 $1665\sim 1670\text{ cm}^{-1}$ 处；甲基和亚甲基的 C-H 弯曲振动峰约为 $1470\sim 1460\text{ cm}^{-1}$ ，从而，用以进行木质素的定性分析，即待测样其是否存在。此外，红外光谱(FTIR)技术灵敏度高、重复性好，分辨率高、分析时间短，是现代化学实验室进行研究的有力手段。

核磁共振法($^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$)是研究木质素结构的重要手段。常用的核磁共振法是氢谱($^1\text{H-NMR}$)和碳谱($^{13}\text{C-NMR}$)，其中 $^{13}\text{C-NMR}$ 在天然有机化合物的分子结构测定、异构体判别、构象分析、反应机理研究以及生物合成等方面都显出巨大的威力，由于它可以很方便地直接解析碳原子骨架结构，因此已成为天然有机化学研究领域不可缺少的工具。

3. 木质素性质

木质素(lignin)是一种非晶形的聚集体，不溶于一般的溶剂，这主要是由木质素化学结构决定的。木质素结构中具有较多的羟基等极性基团，利于大量氢键形成，继而，呈不溶性的白色或接近白色的固体状态。由于木质素不同的分离与制备方法，因而其会呈现深浅不同的颜色。木质素相对密度大约为 $1.35\sim 1.50$ 之间，在电子显微镜中呈块状或球形，分离出的有机溶剂木质素和 Brauns 木质素在某些溶剂中(吡啶、二氧六环、甲醇、乙醇、丙酮及稀碱等)，具有一定的溶解性能。天然木质素和分离得到木质素一般没有固定的熔点，均为热塑性高分子，其玻璃态转化温度(T_g)与木质素分子质量、分离方法、植物种类有关。

木质素具有无毒、价廉、高聚合度、易被微生物降解的特性[11]，来自于自然界中再生资源的有机原料，天然木质素分子量能达到几十万，而分离得到的木质素分子量一般是几千到几万的，相对分子量要低得多，相对分子量的高低与分离方法有关。

木质素的化学结构比较复杂，具有不同的活性基团，如甲氧基(-OCH₃)、羧基(-COOH)、醚键(-O-)、碳碳双键、醇羟基(Ph-CH₂OH)、酚羟基(Ph-OH)、羰基(C=O)和苯环等等，可发生不同的化学反应[12]，其利用与开发的重要反应途径：磺化反应、酰化反应、氧化反应、缩合反应等。

4. 木质素(Lignin)的种类

1) 按木质素分离方法分类

按照分离木质素的不同方法与原理来分类，可以分成两大类：一是将木质素作为不溶性部分被过滤分离，植物体中非木质素部分溶解并除去，通过这种方法分离得到的木质素以酸木质素最为重要，主要为硫酸木质素和盐酸木质素，具体过程为：分别用 65%~72% H₂SO₄ 或 42% HCl 来处置植物原料，使原料组分中的多糖类高聚化学物溶解分离，然后通过加入低浓度的 H₂SO₄ 或 42% HCl 使其进一步发生水解反应，反应后的剩余残渣，即为酸木质素[13]；另一类是将木质素作为溶解物质分离，植物体中非木质素部分(纤维素)以不溶组分被过滤并除去。由于方法不同，可以得到不同的木质素类型，用无机试剂处理植物原料，即碱木质素、木质素磺酸盐、硫化木质素等；以中性有机试剂提取而分离木质素，如酶解木质素和磨木木质等[14]；以有机溶剂(无机酸为催化剂)提取而分离出木质素，如二氧六环有机木质素、乙酸有机木质素和乙醇有机木质素等。

2) 按制浆造纸的方法分类

①木质素磺酸盐

木质素磺酸盐主要来自亚硫酸盐法制浆。根据纸浆工艺中的蒸煮液的 pH 值，可大致分为以下几种：当 pH 10~13.5 时，为碱性亚硫酸盐；当 pH 1.5~2 时，为酸性亚硫酸盐；当 pH 4~5 时，为亚硫酸氢盐法等。通过该法得到的木质素磺酸盐中由于含有磺酸基团，因此具有很好的水溶性和广泛的应用，主要应用于加工助剂方面。

②酸水解木质素[15]

常用硫酸使木材中半纤维素、纤维素发生水解，得到剩余物酸不溶木质素。该种其酸水解木质素溶解度较小，且大部分已经发生缩合，反应性能较差，其利用受到限制，应用价值较低，主要应用于生产燃料、煤砖原料方面。

③碱木质素

碱木质素来自于碱液制浆。即用碱液蒸煮植物原料，得到废液“黑液”，黑液经过加酸中和，得到的产物为碱木质素。根据碱的类型，大致分为三种，即硫酸盐法、烧碱法和石灰法。植物原料不同，可采用不同的碱法，当原料为草类和木材原料，制浆生产方法可采用硫酸盐法；当原料为草类原料，制浆生产方法可采用烧碱法和石灰法。碱木质素平均相对分子质量较低、分子质量有明显多分散性、较高的化学反应活性[16]，这是由于木质素结构含有较多的紫丁香基和少量的愈创木基及对羟基苯基，从而具有较高含量的活性基团，如酚羟基醇羟基等。

目前，传统造纸制浆工艺都是采用无机化学法制浆，这种制浆生产过程中，大量的使用含有硫的催化剂，产生大量的具有高 COD 的工业废水，在废水含有大量的木质素等有机污染物，从而，造成对反应设备的腐蚀[17]，造成严重的环境污染，使生物质资源不能得到有效的利用。在废水中，木质素主要以木质素盐的形式存在，这种木质素的通过分离后，纯度较低，难以进行木质素的应用和深加工。

3) 新型制浆方法中的有机木质素

鉴于传统碱法和酸法制浆造纸技术对环境造成的严重污染，具有先进的制浆造纸技术的加拿大、美国等，已经开发各种新型的环保或低污染的有机溶剂制浆技术。该法是利用有机溶剂良好的易挥发性和溶解性，实现溶解植物中的木质素，使得木质素与纤维素分离，提取出的木质素有机溶液，可以采用蒸

馏法等回收有机溶剂；而得到的纤维素产物主要作为造纸原料进行后续加工利用，从而实现了封闭循环操作，整个生产过程，没有废水，或只有少量废水，所以这种制浆方法完全避免了传统的制浆造纸废水对环境的严重污染，是一种具有重大发展前景的“零污染”的绿色纸浆技术；酸催化裂解有机木质素大分子，使得 α -芳基醚键及芳基丙三基- β -芳基醚键断裂而溶解，而 β -芳基醚键断裂较少[18] [19]，醚键的断裂使木素中产生新的酚羟基，使得有机木质素溶解性能进一步增强，从而为木质素的深度开发与资源利用提供了具有良好前景的新途径，目前有机溶剂法制浆技术可分为以下几种：

①乙醇法：20 世界中后期，Katzes 等人首次提出采用有机溶剂进行制浆方法，而后，经过生产实践，不断改进有机溶液法技术，使得 ALCELL 工艺[20]-[22]的得到进一步的发展和工业化。先后有加拿大、荷兰、意大利等先进国家进行试验并建厂生产，其中，Repap 公司(加拿大)建立了规模较大的乙醇法制浆厂，其生产量为 14 万吨/年。

②丙酮法：Paszner 等人[23]研究得到了丙酮法，具体的操作过程为：用混合液(丙酮与水)处理原料，加入少量无机酸催化剂，提取得到的溶液进行多次的循环，从而得到有机木质素产物，而且其产量与理论量的一致。

③有机酸制浆：1984 年芬兰林业化学工业开始研究开发 Chempolis 制浆技术，其采用的溶剂为甲酸。此外，国内谢益民等[24]采用有机溶剂乙酸进行制浆，得到乙酸木素。该工艺主要以多枝桉木片为原料，采用硫酸等无机酸为催化剂，乙酸(95%)蒸煮木片制得纸浆。

④酯法：罗学刚[25]等采用乙酸乙酯溶解竹材中的木质素，全部过程实现了封闭的循环操作工艺，是零污染的环保型制浆工艺。而且通过该法得到的木质素纯度较高，可用于生产重要的化工原料方面。

⑤复合溶剂法：Vandernoek [26]研究了复合溶剂提取木质素的制浆方法，其溶剂为苯醌-对苯二酚体系。Black 等[27]得到 Klason 木质(纯度较高)和纤维素，其溶剂为丙酮与乙醇，催化剂为无机酸。Dehhaas 等[28]研究得到分离效果较好木质素和纤维素，其溶剂为丙酮和氨，通过该法得到的纤维素产量显著增加，为 10%~20%，纤维强度较高，与碱法制浆纤维相当。

⑥高沸醇法：该法主要是采用 1,4-丁二醇、乙二醇水体系等高沸点醇溶剂进行提取分离，整个工艺具有生态环保、节约能源等优势特点，尤为重要的是，该法提取得到的木质素具有大量的活性基团，从而具备良好的化学反应活性，可发生较多的化学反应，大大增强了其开发与利用价值，为目前木质素应用研究者最为关注的热点的课题[29] [30]。

⑦其他：通过生物降解、机械法、蒸汽法等制浆方法可以制备酶解木质素、磨木木质素、蒸汽爆破木质素等，但木质素的结构往往具有较大的差异。

5. 木质素应用

传统工业碱木质素主要有两种利用途径：第一，将制浆“黑液”中的木质素直接利用；第二，首先，加酸沉淀黑液中的木质素，然后采用萃取法或超滤法等将木质素分离回收，再经过化学改性生成各种木质素衍生物，应用于工业生产的各个方面。表 2 是木质素的应用领域[31]。

目前国内销量最大，应用最广的减水剂木质素磺酸镁，作为混凝土减水剂广泛的应用于建筑业[32]；作为生物稳定剂，木质素混料主要用于薄膜、电缆绝缘材料和帆布加工生产等；作为絮凝剂，木质素磺酸钙对矿粉的絮凝作用，提高成饼阶段的脱水过滤速度，从而使液相面张力大大降低，进一步增强了矿粉的疏水性能，使其脱水性能提高[33]；作为农药缓释剂，木质素具有较大的比表面积，通过化学结合或其它类型的键合与农药分子充分混合，从而农药可在木质素网状化学结构中达到缓慢释放的过程；作为肥料，木质素通过氧化氨解缓慢地释放出无机氮，从而被农作物吸收利用[34]；作为地膜，当碱存在时，木质素具有成膜性能，从而可作为液体地膜使用；此外，木质素还可应用于饲料添加剂和植物生长调节

Table 2. The application of lignin

表 2. 木质素应用领域

序号	应用领域	作用
1	高分子领域	热固树脂、橡胶补强剂
2	石油工业	降黏剂、采油用表面活性剂
3	能源	燃料
4	农业	肥料、土壤改良剂、农药缓释剂
5	基质	吸附、离子交换树脂
6	炭化	活性炭、石墨纤维
7	化学反应产物	香草醛、酚、苯衍生物

剂等方面[35]。

木质素可以用作橡胶补强剂，木质素需要采取一定的加工和改性工艺，添加到天然橡胶、溴化丁基橡胶和丁苯橡胶等橡胶中，实践证明，其增加了轮胎中橡胶与帘线粘合性，外胎耐磨性能比炭黑补强的轮胎提高约 15%~20% [36]。另外，木质素可以用作密封胶，如木质素和丙烯酸酯共混产物，可密封于陶瓷、玻璃等材料，实践证明具有很好的密封效果[37]。

木质素可用于生产树脂，如木质素采用酚醛树脂和聚乙烯改性后，可用于胶合板、玻璃纤维板、刨花板和无机绝热材料的生产与加工，其中，木质素酚醛树脂，木质素脲醛等树脂已完全实现工业化生产；此外，木质素可用于粘结剂，如木质素磺酸盐经过化学改性，增强了其粘结性，应用更为广泛。

木质素可用于生产塑料。将木质素填充于塑料中，在光照、氧气、微生物分解的条件下，这种塑料具备了降解性，解决了单一塑料无法降解造成环境污染的问题。此外，添加了木质素的塑料，尤其是乙烯共聚物塑料，增强了其力学性能[38]，从而引起了塑料生产工业的关注。

采用高沸醇有机溶剂制浆法提取得到的有机木质素，具有较高的化学反应活性，可应用于工业生产中，经过不断的探索和研究，已取得了一系列的发展，可实现工业化生产。许金仙等[39]将高沸醇有机木质素进行改性羟甲基化后与橡胶乳液共沉，实验结果表明：由于添加了木质素，硫化胶的扯断强度明显提高、力学性能和耐老化性能也显著提高，从而说明高沸醇有机木质素具有明显的补强作用。林水东等[40]于室温下，催化剂为氢氧化钙，环氧化反应：以高沸醇有机木质素与环氧氯丙烷为反应物，生成高沸醇木质素基环氧树脂，结果表明该产物能显著增强水泥砂浆的韧度。

6. 展望

当前木质素开发研究主要体现在以下几个方面：第一方面，对传统工业木质素进行各种改性处理，从而提高木质素的化学反应活性，改善木质素的物理和化学性质，以增强其在高分子材料领域等方面的应用，因而，木质素的改性应用研究是目前的多数研究者的研究焦点；第二方面，研究和开发环保型的制浆造纸方法与工艺。

在加拿大、美国以及北欧等制浆造纸工业发达的国家中，已开发出纤维素与木质素的高效分离的新技术，如有机溶剂法制浆(1,4-丁二醇法、乙醇法等)。有机溶剂法作为木质素提取的新方法，主要是利用有机溶剂所具有的良好溶解性能和容易挥发分离的特点，从而达到高效提取分离木质素，国内的研究者对有机溶剂法提取木质素进行了探索与研究，取得了一定的成果[41]；第三个方面是对木质素(特别是有机溶剂木质素)新功能的开发，近几年木质素的抗氧化能力研究已成为新的热点，国外已有关于木质素抗肿瘤、抗氧化研究的报道。所以通过采取有机溶剂法的分离得到有机木质素，再加以开发利用将是木质素开发应用的重要方向之一。

基金项目

林业公益性行业科研专项(201304601); 青年教师自主创新基金项目(2572014BA05)。

参考文献 (References)

- [1] 刘飞跃, 曹德榕. 制浆废液木质素的利用研究进展[J]. 纤维素科学与技术, 2008, 16(1): 65-70.
- [2] 苏同福, 高玉珍, 刘霞, 等. 木质素的测定方法研究进展[J]. 河南农业大学学报, 2007, 41(3): 356-362.
- [3] 衣守志, 石淑兰, 李翠珍. 制浆废液中木质素的分离与利用新进展[J]. 国际造纸, 2000, 20(6): 56-58.
- [4] 廖俊和, 罗学刚. 木质素、纤维素高效分离技术[J]. 纤维素科学与技术, 2003, 11(4): 60-64.
- [5] 中野准三. 木质素的化学[M]. 北京: 中国林业出版社, 1989: 1, 2, 20-23, 252-253.
- [6] 蒋挺大. 资源化技术丛书: 木质素[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 157-168.
- [7] 陶用珍, 管映亭. 木质素的化学结构及其应用[J]. 纤维素科学与技术, 2003, 11(1): 42-55.
- [8] 刘一星, 赵广杰. 木质资源材料学[M]. 北京: 中国林业出版社, 2004: 308-309.
- [9] 陶用珍, 管映亭. 木质素的化学结构及其应用[J]. 纤维素科学与技术, 2003, 11(1): 41-55.
- [10] 廖俊和, 罗学刚. 有机溶剂法提取木质素最新研究进展[J]. 林产化工通讯, 2004, 38(3): 20-24.
- [11] 郑大锋, 邱学青, 楼宏铭. 木质素的结构及其化学改性进展[J]. 精细化工, 2005, 22(4): 249-252.
- [12] 张珂, 周思毅. 造纸工业蒸煮废液的综合利用与污染防治技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1992: 431-435.
- [13] 杨益琴, 李忠正. 改性木材磺酸盐木质素制备染料分散剂的研究[J]. 林产化学与工业, 2003, 23(4): 31-36.
- [14] 吴钩, 编译. 可再生材料木质素的新用途[J]. 国外塑料, 2002, 20(2): 35-36.
- [15] 田震, 邱学青, 王晓东. 碱木素性能及应用研究进展[J]. 精细化工, 2001, 18(2): 63-66.
- [16] 凌敏, 廖有为, 李茂政. 有机溶剂法提取松木木屑中木质素的研究[J]. 应用化工, 2009, 38(7): 1030-1032.
- [17] Sarkanen, K.V. (1990) Chemistry of Solvent Pulping. *Tappi Journals*, **73**, 215-219.
- [18] Goyal, G.C., Lora, J.H. and Pye, K.E. (1992) Autocatalyzed Organosolv Pulping of Hardwoods: Effete of Pulping Conditions on Pulp Properties and Characteristics of Soluble and Residual Lignin. *Tappi Journals*, **75**, 110-116.
- [19] Cronlund, M. and Powers, J. (1992) Bleaching of ALCELL Organosolv Pulps Using Conventional and Nonchlorine Bleaching Sequences. *Tappi Journals*, **75**, 189-193.
- [20] Ni, Y., Van Heiningen, A.R.P., Magdzinski, L. and Pye, E.K. (1996) A Novel Ozone Bleaching Technology for the ALCELL Process. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, **16**, 367-380.
<http://dx.doi.org/10.1080/02773819608545821>
- [21] Jing, Z. and Richard, M.W. (2000) Controlled Release of a Herbicide from Matrix Granules Based on Solvent-Fractionated Organosolv Lignins. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, **48**, 3651-3661.
<http://dx.doi.org/10.1021/jf0004208>
- [22] Laszlo, P. and Pei-Chang, C. (1983) Organosolv Delignification and Saccharification Process for Lignocellulosic Plant Materials. US Patent No. 4409032.
- [23] 谢益民, 伍红, 刘群华, 等. 硫酸盐木素合成聚氨酯机理的研究[J]. 广东造纸, 1998(5): 5-10.
- [24] 廖俊和, 罗学刚. 乙酸乙酯法竹材木质素分离技术研究[J]. 林产化工通讯, 2004, 38(4): 19-21.
- [25] Vanderhoek, N.N. (1979) Method for the Delignification of Lignocellulosic Material in Anamine Delignifying Liquor Containing a Quinone or Hydroquinone Compound. US Patent No. 4178861.
- [26] Black, S.K., Hames, B.R. and Myers, M.D. (1998) Method of Separating Lignocellulosic Material into Lignin, Cellulose and Dissolved Sugars. US Patent No. 5730837.
- [27] Dehaas, G.G. (1976) Ammonia-Ketone Pulping Process. US Patent No. 3951734.
- [28] Li, M.-F., Sun, S.-N., Xu, F., *et al.* (2012) Formic Acid Based Organosolv Pulping of Bamboo (*Phyllostachys acuta*): Comparative Characterization of the Dissolved Lignins with Milled Wood Lignin. *Chemical Engineering Journal*, **179**, 80-89.
- [29] Cheng, X.S., Chen, Y.P., *et al.* (2004) Preparation and Properties of HBS Lignin from Masson Pine. *Chemical Research in Chinese University*, **20**, 225-228.
- [30] 秋增昌, 王海毅. 木质素的应用研究现状与进展[J]. 西南造纸, 2004, 33(3): 29-33.

- [31] 吕永松, 廖凯荣. 木质素磺酸镁的改性及其对水泥的减水性能研究[J]. 造纸科学与技术, 2002, 21(4): 27-29.
- [32] 郭振海, 杨旭东, 曹红红, 等. 木质素磺酸钙作磁铁矿浆助滤剂的初步试验[J]. 化工矿物与加工, 2002(2): 11-12.
- [33] 王德全, 朱兆华, 廖宗文, 等. 氢氧化木质素对玉米生物化木质素量和土壤脲酶活性的影响初报[J]. 广东造纸, 1999(3): 5-8.
- [34] 李健法, 宋湛谦. 木质素磺酸盐及其接枝产物作沙土稳定剂的研究[J]. 林产化学与工业, 2002, 22(1): 17-20.
- [35] 吕晓静, 杨军, 王迪珍, 等. 木质素的高附加值应用新进展[J]. 化工进展, 2001(5): 10-14.
- [36] 高新, 李国钟, 陈健. 造纸黑液中木质素的综合利用[J]. 陕西化工, 1998, 27(4): 1-3.
- [37] 许金仙, 程贤甦, 陈云平, 等. 高沸醇木质素改性丁腈橡胶[J]. 特种橡胶制品, 2004, 25(5): 1-4.
- [38] 林水东, 程贤甦, 许金仙, 等. 高沸醇木质素环氧树脂-水泥砂浆复合材料的研制[J]. 混凝土, 2005(4): 35-37.
- [39] Božena, K., Darina, S., Mária, M., Eva, H. and Juraj, L. (2002) Reduction of Carcinogenesis by Bio-Based Lignin Derivatives. *Biomass and Bioenergy*, **23**, 153-159. [http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534\(02\)00035-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534(02)00035-1)
- [40] Vinardell, M.P., Ugartondo, V. and Mitjans, M. (2008) Potential Applications of Antioxidant Lignins from Different Sources. *Industrial Crops and Products*, **27**, 220-223. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2007.07.011>
- [41] 贺新强, 崔克明, 李正理. 杜仲次生木质部分化过程中木质素与半纤维素组分在细胞壁中分布的动态变化[J]. 植物学报, 2001, 43(9): 899-904.