

几种植物原料在氧化降解 过程中化学组分的变化

陆熙娴 秦特夫

(中国林科院木材工业研究所)

前 言

在制浆造纸和人造板生产过程中,首先应对原料基本化学组成进行研究。植物原料的主要组成是综纤维素和木素。Browning曾采用氯化法分离综纤维素^[5]。由于反应条件激烈,在氧化降解过程中纤维素与半纤维素均遭到破坏。Plonka曾对几种亚氯酸钠分离综纤维素的方法进行比较,结果表明Wise's方法最佳^[9]。目前亚氯酸钠分离综纤维素已成为TAPPI标准方法,我国也采用该方法作为国家标准方法^[1]。该方法分离综纤维素时残留酸不溶木素的含量为2~4%。Dutton, G. G. 在研究残留酸不溶木素的存在对半纤维素的影响时曾指出“亚氯酸盐综

纤维素中含残留酸不溶木素,它们绝大部分溶于碱提取液,如果不预先除去,则分离与提纯半纤维素将受到影响”^[7]。近年来研究半纤维素时通常采用更为缓和的常温氧化降解。Wegener曾对云杉进行两种不同温度条件下亚氯酸钠氧化降解的研究^[12]。至于阔叶树材与非木材原料在氧化降解时的变化尚未见到报道。为此我们选用了五种植物原料在两种反应温度条件下氧化降解。以进一步探索综纤维素与酸溶木素、酸不溶木素以及综纤维素中糖基比的相互关系。

试样制备与试验方法

一、试样制备

按中国林科院木材化学成分分析方法暂

表1 采 集 记 录 表

材 料	代表符号	树龄(年)	采伐日期	产 地
棉 秆	C	1	1985	山东省寿光县
红 桦 <i>Betula alba-sinensis</i>	B	53—58	1983.11	甘肃省天水市
青 杨 <i>Populus cathayana</i>	P	39	1983.11	甘肃省小陇山观音林场
马 尾 松 <i>Pinus massoniana</i>	M	28—32	1982.4	湖南省会同县
落 叶 松 <i>Larix gmelini</i>	L	37—42	1981	黑龙江省通北县

行标准(草案)^[3]采集试材和制备试样, 见表1。

二、试验方法

1. 综纤维素的测定

1-1 按照GB2677—10—81造纸原料综纤维素含量的测定方法进行^[1]。

1-2 缓和氧化降解方法按Thompson方法进行^[6]。亚氯酸钠浓度4.5%，液比1：10，用乙酸调至pH=4，保持在室温20±3℃，换药液3—4次，每次间隔7—10天（以测定残留有效氯含量为准）。

2. 酸不溶木素的测定

按GB2677—8—81造纸原料木素含量的测定方法进行^[2]。

3. 酸溶木素的测定

按TAPPI方法（1975）将酸不溶木素的滤液澄清后作为试液，用3% H₂SO₄作为参比液，用P—E554型紫外分光光度计测定203 nm附近的吸光值。若测定试液浓度过大（吸光值超过2.000）则适当稀释试液使吸光值不超过2.000。根据所测吸光值（A）用经验公式计算酸溶木素含量。

4. 综纤维素的糖基组成

将酸不溶木素的滤液中和、浓缩，衍生物制备用气相色谱法测定^[15]。

结果与讨论

一、试验结果

五种植物原料的化学组成（见表2）以及在两种反应温度条件下测得的综纤维素与其残留木素含量分别见表3、4、5、6、7。表8表示综纤维素、总残留木素、酸不溶木素和酸溶木素之间的关系。

图1表示两种温度条件下棉秆、红桦、青杨、马尾松和落叶松等五种植物原料综纤维素降解时总残留木素、酸不溶木素变化趋势。图1中曲线1表示综纤维素与总残留木素关系。曲线2表示综纤维素与残留酸不溶木素关系。图2表示酸溶木素与酸不溶木素之间关系。

表2 五种植物原料化学组成

材 料	苯醇抽出物 (%)	灰 分 (%)	酸不溶木素 (%)	酸 溶 木 素 (%)	酸溶木素/酸不溶木素(%)
棉 秆	1.75	4.92	24.97	1.91	7.7
红 桦	1.1	0.27	22.61	2.58	11.40
青 杨	3.15	0.52	22.90	2.42	10.56
马尾松	1.83	0.24	29.62	0.36	1.20
落叶松	2.63	0.23	26.63	0.32	1.20

表3 两种反应温度棉秆的综纤维素及其残留木素

编 号	反应条件		综纤维 素含 量 (%)	综纤维素中残留量(%)				校正综 纤维素 含量 (%)
	加药 剂次 数	反应 时间 (小 时)		酸不溶 木素含 量	酸溶 木素含 量	酸溶 木素含 量*	总木 素含 量	

75℃ (C₇₅)

Ca ₇	1	1	88.19	12.14	4.16	25.5	16.3	71.89
Ca ₉	2	1	79.40	7.50	4.32	36.5	11.82	67.58
Ca ₁₀	3	1	77.23	5.78	4.36	43.0	10.14	67.09
Ca ₁	4	1	74.47	4.23	4.06	49.0	8.29	66.18
Ca ₃	5	1	72.36	3.35	3.68	53.6	6.87	65.33
Ca ₅	6	1	71.66	2.99	3.58	54.5	6.57	65.09

加药
剂次
数

反应
时间
(天)

室温 (C_N)

Ca ₂₄	1	5	80.29	5.71	3.55	38.3	9.26	71.03
Ca ₂₂	1	10	80.34	5.68	4.60	44.7	10.28	70.06
Ca ₂₁	2	15	78.46	7.13	4.64	39.4	11.77	66.69
Ca ₂₃	2	20	76.64	4.68	4.30	47.9	8.98	67.66
Ca ₁₃	3	25	72.56	2.68	3.43	56.1	6.11	66.45
Ca ₁₅	3	30	71.85	2.48	3.62	59.3	6.1	65.75

* 一相对于总残留木素的量，其余均为相对于原料的量，表4、5、6、7同。

表4 两种反应温度红桦的综纤维素及其残留木素

编 号	反应条件		综纤维 素含 量 (%)	综纤维素中残留量(%)				校正综 纤维素 含量 (%)
	加药 剂次 数	反应 时间 (小 时)		酸不溶 木素含 量	酸溶 木素含 量	酸溶 木素含 量*	总木 素含 量	

75℃ (B₇₅)

Bb ₁₁	1	1	94.25	14.47	5.97	29.2	20.44	73.81
Bb ₁₃	2	1	90.41	8.42	6.49	43.5	14.91	75.50
Bb ₁₅	3	1	83.97	4.1	5.86	58.8	9.96	74.01
Bb ₁₇	4	1	81.91	2.66	5.41	67.0	8.07	73.84
Bb ₂₀	5	1	78.82	1.05	4.68	81.7	5.73	73.09
Bb ₂₁	6	1	76.40	1.07	5.05	82.5	6.12	70.28

续表 4

	加药反应		室温 (B _N)					
	剂次	时间						
B _{a11}	1	5	95.63	11.79	6.71	36.3	18.5	77.13
B _{a12}	1	10	92.52	7.58	6.92	47.7	14.5	78.02
B _{a13}	1	15	89.52	6.93	6.87	49.8	13.8	75.72
B _{a15}	2	15	88.62	5.89	6.74	53.4	12.63	75.99
B _{a17}	2	20	87.10	4.71	6.64	58.5	11.35	76.67
B _{a18}	2	25	85.58	4.17	6.26	60.0	10.43	75.15
B _{a1}	3	25	82.14	1.92	5.67	61.0	9.29	72.87
B _{a2}	3	30	80.11	1.06	4.90	64.6	7.59	72.25

*—见表2

表5 两种反应温度青杨的综纤维素及其残留木素

编号	反应条件		综纤维素含量 (%)	综纤维素中残留量 (%)					校正综纤维素含量 (%)
	加药次数	反应时间 (小时)		酸不溶木素量	溶不溶木素量	酸溶木素量*	总木素量		
75℃ (P ₇₅)									
P _{b11}	1	1	89.05	9.08	5.33	37.0	14.41	74.64	
P _{b13}	2	1	85.27	5.46	5.29	49.2	10.75	74.52	
P _{b15}	3	1	79.36	2.14	4.51	67.8	6.65	72.71	
P _{b17}	4	1	78.32	1.80	4.16	69.8	5.96	72.36	
P _{b20}	5	1	76.58	1.32	4.46	77.2	5.78	70.80	
P _{b21}	6	1	74.03	0.66	3.46	84.0	4.12	69.91	
室温 (P _N)									
	加药次数	反应时间 (天)							
P _{a15}	1	5	85.76	4.34	5.54	56.1	9.88	75.88	
P _{a17}	1	10	85.12	3.97	5.41	57.7	9.38	75.74	
P _{a18}	2	15	83.76	3.72	5.05	57.6	8.77	75.59	
P _{a4}	2	20	81.48	5.30	5.62	51.5	10.92	70.56	
P _{a5}	3	25	77.85	0.67	4.28	86.5	4.95	72.90	
P _{a0}	3	30	77.56	0.56	3.89	87.4	4.45	73.11	

*—见表2

表6 两种反应温度马尾松的综纤维素与残留木素

编号	反应条件		综纤维素含量 (%)	综纤维素中残留量 (%)				校正综纤维素含量 (%)
	加药次数	反应时间 (小时)		酸不溶木素含量	酸溶木素含量	酸溶木素含量 *	总木素含量	
75℃ (M ₇₅)								
M _{b11}	1	1	93.51	19.55	4.06	17.2	23.61	69.90
M _{b13}	2	1	90.36	14.33	4.79	25.1	19.12	71.26
M _{b15}	3	1	79.93	5.67	4.81	45.9	10.48	69.45
M _{b17}	4	1	76.83	3.94	4.56	53.6	8.50	68.33
M _{b10}	5	1	72.65	2.16	4.02	65.0	6.18	66.47
M _{b21}	6	1	68.80	1.03	2.93	74.0	3.96	64.84

续表 6

	加药反应		室温 (M _N)					
	剂次	时间 (天)						
M _{a15}	1	5	91.11	11.82	4.54	27.8	16.36	74.75
M _{a13}	1	10	90.94	12.07	4.56	29.3	15.54	75.40
M _{a18}	2	15	87.06	7.44	4.47	37.5	11.91	75.15
M _{a1}	3	25	79.96	4.12	4.71	53.3	8.83	71.13
M _{a2}	3	30	77.36	2.34	4.30	64.8	6.64	70.72

*—见表2

表7 两种反应温度落叶松的综纤维素及其残留木素

编号	反应条件		综纤维素含量 (%)	综纤维素中残留量 (%)				校正综纤维素含量 (%)
	加药次数	反应时间 (小时)		酸不溶木素量	酸溶木素量	酸溶木素量*	总木素量	
75℃ (L ₇₅)								
L _{b11}	1	1	85.76	17.25	3.54	17.0	20.79	64.97
L _{b13}	2	1	82.19	11.23	4.50	28.6	15.73	66.73
L _{b15}	3	1	74.64	5.59	4.58	45.0	10.17	64.74
L _{b17}	4	1	70.51	3.56	4.17	54.0	7.73	62.78
L _{b19}	5	1	69.25	2.79	3.58	56.2	6.37	62.88
L _{b21}	6	1	63.00	0.93	2.19	70.4	3.11	59.02
	加药次数	反应时间 (天)	室温 (L _N)					
L _{d2}	1	5	83.03	8.94	4.74	34.6	13.68	69.35
L _{d4}	1	10	81.59	6.89	3.23	31.9	10.12	71.47
L _{d6}	2	15	79.83	5.62	2.85	33.6	8.47	71.36
L _{d8}	2	20	77.85	3.79	3.62	48.9	7.41	70.44
L _{d12}	2	25	75.45	3.41	3.89	53.3	7.30	68.15
L _{d20}	3	25	72.89	2.40	3.94	62.1	6.34	66.55
L ₀₁	3	30	69.32	1.71	3.48	67.0	5.19	64.13
L ₀₄	4	35	66.05	0.48	3.25	87.1	3.73	62.32

*—见表2

二、综纤维素与残留木素的关系

五种植物原料的综纤维素与相应的总残留木素（酸不溶木素与酸溶木素之和）均呈线性关系，其相关系数均在0.85以上。但不同植物原料所得斜率不同，同一植物原料由于反应温度不同斜率也不相同。（见图1—曲线1），室温条件下所得斜率均少于75℃条件下所得斜率。这表明当综纤维素中总残留木素含量为同一数值时，在室温条件下综纤维素的得率大于75℃条件下综纤维素的得率。

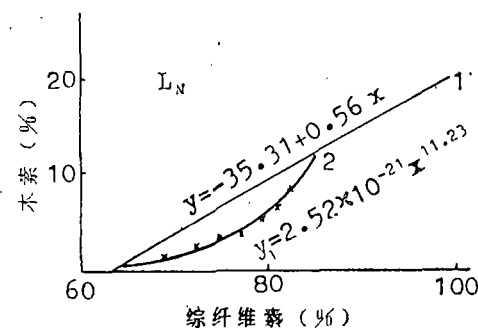
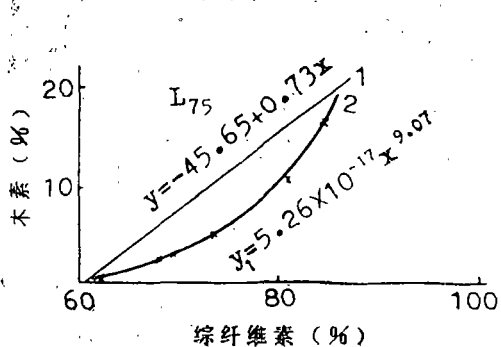
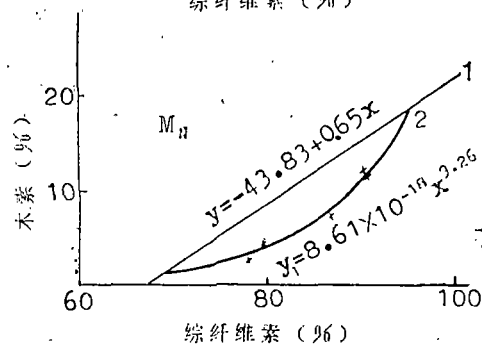
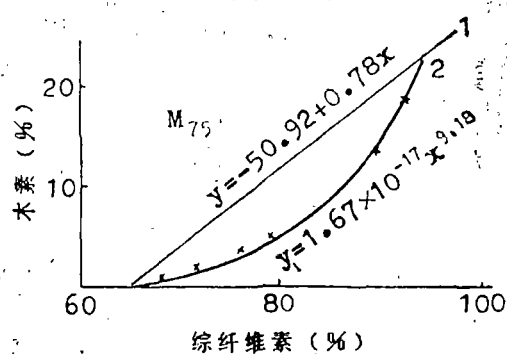
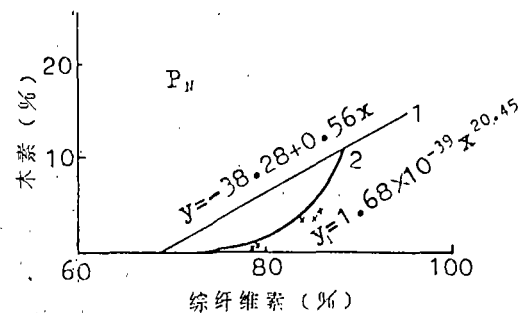
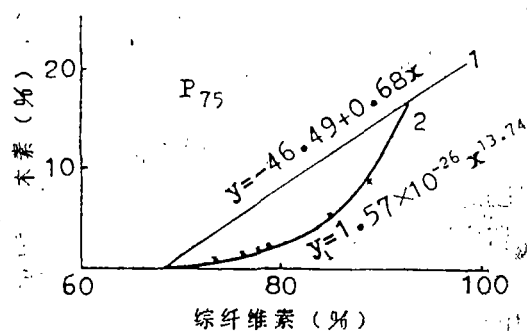
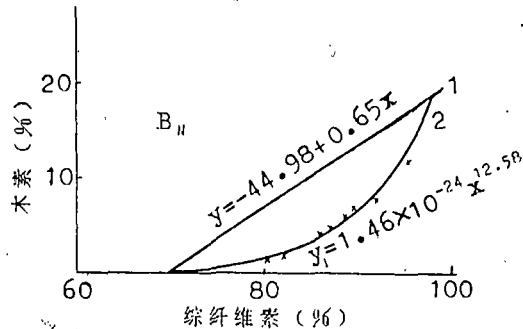
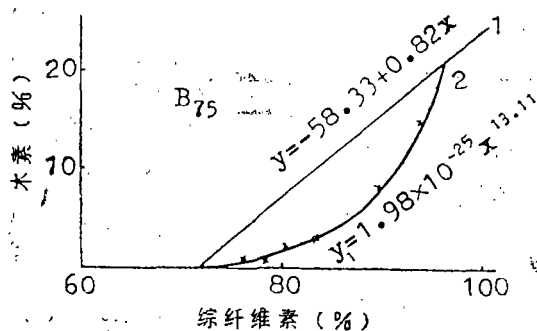
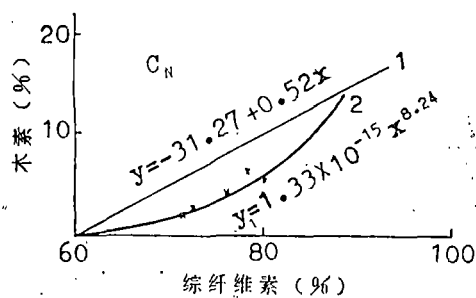
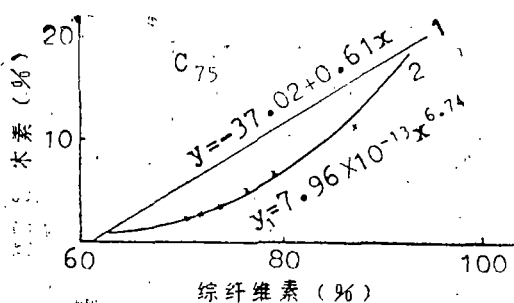


图1 综纤维素与木素的关系
曲线1—综纤维素与总残留木素的关系
曲线2—综纤维素与残留酸不溶木素的关系

表8 综纤维素、残留酸溶木素、酸不溶木素之间关系

材 料	因 子	相关方程式	75℃			室 温		
			A ₇₅	B ₇₅	γ ₇₅	A _N	B _N	γ _N
棉 秆	综纤维素(X) 与综纤维素中总 残留木素(Y)	$Y = A + BX$	-37.02	0.61	0.99	-31.27	+0.52	0.86
红 桦			-58.33	0.82	0.98	-44.98	0.65	0.98
青 杨			-46.49	0.68	0.99	-38.28	0.56	0.85
马尾松			-50.92	0.78	0.99	-43.83	0.65	0.99
落叶松			-45.65	0.73	0.99	-35.31	0.56	0.93
棉 秆	综纤维素(X)与 综纤维素中残留 酸不溶木素(Y)	$Y = AX^B$	7.96×10^{-13}	6.74	0.99	1.33×10^{-15}	8.24	0.93
红 桦			1.98×10^{-25}	13.11	0.99	1.46×10^{-24}	12.58	0.93
青 杨			1.57×10^{-26}	13.74	0.99	1.68×10^{-30}	20.45	0.88
马尾松			1.67×10^{-17}	9.18	0.99	8.61×10^{-18}	9.26	0.99
落叶松			5.26×10^{-17}	9.07	0.99	2.52×10^{-21}	11.23	0.97
棉 秆	综纤维素中残留 酸不溶木素(X) 与酸溶木素(Y)	$Y = A + B \ln X$	3.20	0.51	0.78	2.67	0.91	0.72
红 桦			4.91	0.55	0.89	5.07	0.86	0.94
青 杨			3.93	0.71	0.95	4.41	0.68	0.98
马尾松			3.54	0.41	0.65	4.36	0.08	0.40
落叶松			2.90	0.55	0.65	3.43	0.29	0.54

率。由此可见,室温条件脱木素反应缓和,综纤维素受到破坏少,脱木素效果好。

三、综纤维素与残留酸不溶木素的关系

由表8可以看出,综纤维素中残留酸不溶木素与综纤维素呈指数关系,其相关系数均高于0.88。图1中曲线2也得到证明,酸不溶木素的变化趋势是随综纤维素的减少而降低,其减少趋势与总残留木素减少趋势相一致。

四、综纤维素与残留酸溶木素的关系

Schoening^[11]曾对酸溶木素进行过研究,并指出以3% H₂SO₄为参比用紫外分光光度计测酸溶木素。波长在205nm处测定云杉和松木的酸溶木素含量为0.2%,桦木和桉树为3~4%,麦草为2%,竹材为1.5%。云杉和松木等针叶树材的酸溶木素为总木素的0.2—1%,相对含量偏低。而阔叶树材和麦草的酸溶木素占总木素的9—16%。由此可见,在测定阔叶树材木素含量时仅考虑酸不溶木素是不够全面的。

综纤维素中残留酸溶木素占总残留木素的比例一般较高,阔叶树材的比例又高于针叶树材。在反应过程中,百分比相应增大,

可达到80%以上。这是由于亚氯酸钠作用下木素氧化开环裂解和单体之间键连接开裂,分子量降低,甲氧基含量减少形成新的酚羟基的结果。所以酸溶木素在校正综纤维素残留木素中起着重要作用。

五、综纤维素残留木素中酸不溶木素与酸溶木素的关系。

表8指出,酸不溶木素与酸溶木素呈对数关系。其中阔叶树材的相关系数(γ)高,而针叶树材的相关系数(γ)很低,这与针叶树材的酸溶木素与阔叶树材酸溶木素采用相同测定方法,同一经验公式有关。该公式是以阔叶树材为基准,通过大量实验而确定的吸光系数,对针叶树材就会产生较大误差。从图2还可看出,当酸不溶木素降低到一定值时,酸溶木素含量达最大值。酸溶木素达到最大值后,其含量随酸不溶木素含量下降而下降,直至木素全部脱除。两种反应温度条件的试验结果是一致的,与Wegener^[12]研究结果也相一致。

为什么酸溶木素会出现最大值,而这一值又出现在酸不溶木素含量在一定范围内。首先从酸溶木素的组成和性质进行分析。酸

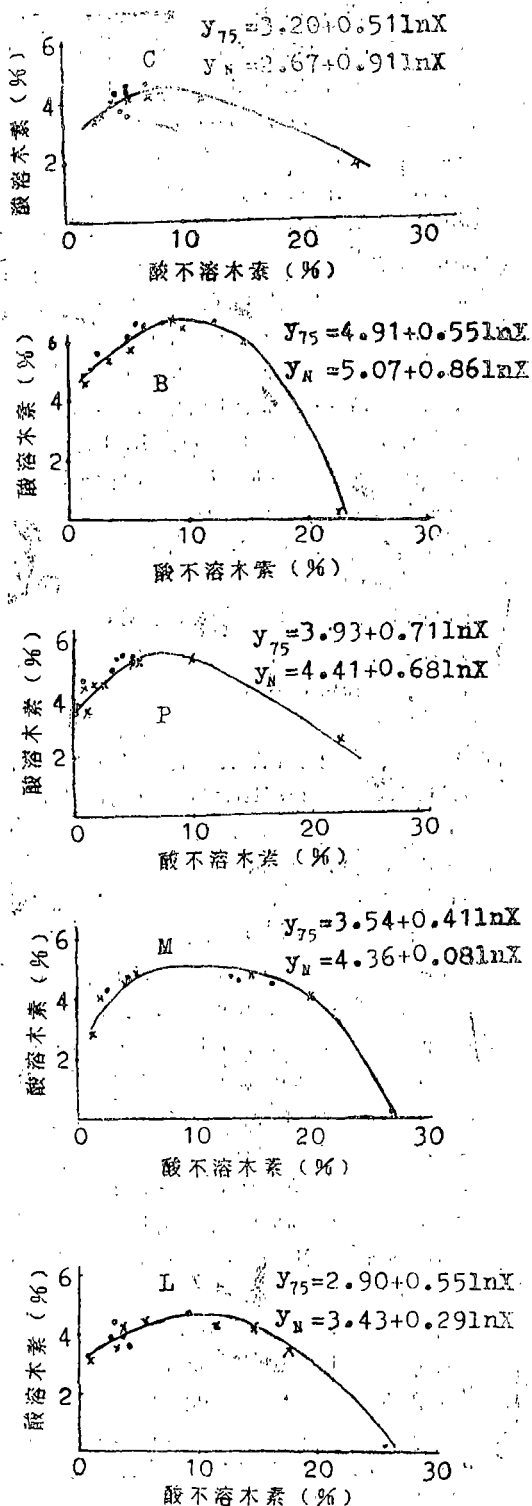


图2 酸溶木素与酸不溶木素的关系

×—75℃下反应结果
•—室温下反应结果

溶木素是指在强酸水解后,溶解在水解液中的低分子多酚类化合物。Pearl在研究白杨的酸溶木素中曾指出,这些化合物包括香草酸、香草醛、丁香酸、丁香醛和对羟基苯甲酸等^[8]。它们在紫外光区有特定的吸收波长(约205nm)。在脱木素的过程中随着氧化反应的进行^[10],木素的结构逐渐遭到破坏。但由于是缓和的氧化反应,木素不能一次全部脱除,残留在综纤维素中的木素包括强酸水解时不溶的酸不溶木素,也包括可溶于酸水解液的氧化了的木素碎片,这就是酸溶木素。在氧化降解脱木素的过程中不断补充氧化剂,使氧化剂的浓度保持不变,所以在反应进行到一个段落时木素含量降低到一定的范围,这时反应达到平衡,酸溶木素含量最高。接着氧化剂与未脱离的氧化木素反应,使其进入溶液直至木素全部除去。这就是产生酸溶木素最大值的原因。至于酸溶木素的组成和性质有必要进一步研究。

六、综纤维素中糖基比

Ahlgren研究指出用氯化法脱木素,当降解脱去木素60%时,葡萄糖、甘露糖、半乳糖、阿拉伯糖、木糖的含量均不变,但继续降解脱去木素达80%时这几种糖开始下降^[4],此时酸不溶木素含量为2—4%时即可终止反应。本试验分析了不同降解条件下各种糖的含量变化,当马尾松综纤维素中残留酸不溶木素达到3.99%时校正综纤维素为68.33%。所测出各种糖含量变化不大,当酸不溶木素达到2.16%时校正综纤维素为64.84%,各种糖含量均显著下降。红桦也是同样结果。(见表9、表10)

表9 红桦综纤维素中糖基比

校正综纤维素含量(%)	综纤维素中糖基比(对原料)(%)					
	阿拉伯糖	木糖	甘露糖	半乳糖	葡萄糖	总计
78.02	1.65	25.01	3.49	2.71	45.93	78.79
75.72	1.79	25.94	3.18	3.06	47.55	81.53
75.99	1.48	25.58	2.76	1.97	48.90	78.91
76.67	1.82	24.93	3.55	2.79	43.70	76.87
72.87	0.81	17.51	2.95	1.75	40.06	63.69

表10 马尾松综纤维素中糖基比

校正综纤维 素含量(%)	综纤维素糖基比(对原料)(%)					
	阿拉伯糖	木糖	甘露糖	半乳糖	葡萄糖	总计
69.90	1.74	6.55	13.26	2.53	49.03	68.37
71.26	1.53	7.59	12.33	2.44	49.05	73.02
69.45	1.48	5.77	11.40	1.96	49.18	69.45
68.33	1.28	6.08	11.60	2.76	49.20	68.33
64.84	0.81	4.89	10.34	2.29	47.00	63.90

结 论

1. 综纤维素与综纤维素中残留总木素呈线性关系, 相关系数为0.85以上; 与残留酸不溶木素呈指数关系, 相关系数在0.88以上。

2. 在综纤维素中残留酸不溶木素相同时, 室温条件下所得综纤维素比75℃反应条件下所得综纤维素含量高, 说明室温条件反应缓和。

3. 两种反应温度下所得综纤维素残留酸溶木素与残留总木素之比均在50%以上, 故测定综纤维素时残留酸溶木素与酸不溶木素必须同时测定。

4. 在校正综纤维含量基本不变的前提下, 阿拉伯糖、木糖、甘露糖、半乳糖和葡萄糖的含量也基本不变, 随着校正综纤维素含量下降, 各种糖含量也下降。

参考文献

- (1) 中华人民共和国国家标准GB2677-10-81《造纸原料综纤维素含量的测定》。
- (2) 中华人民共和国国家标准GB2677-8-81《造纸原料木素含量的测定》。
- (3) 木材化学成分分析方案暂行标准草案, 1960, 中国林业科学研究院。
- (4) Ahlgren, P.A. and Goring, D.A.I., 1971, Removal of wood components during

chlorite delignification of black spruce, Canadian journal of chemistry, 49, 1272.

- (5) Browning, B.L. and Bublitz, I.O., 1953, The isolation of holocellulose from wood, Tappi, Vol. 36, No. 10: 452-458.
- (6) Dietrichs, H.H. und Zschirnt, K.I., 1972, Untersuchungen ueber den enzymatischen Abbau von Holocellulosen in vitro, Holz als Roh-und Werkstoff, Bd.30, s.66-74.
- (7) Dutton, G.G.S., Joselean, B.I. and Reid, P. E., 1973, The Separation of Wood Hemicelluloses, Tappi, 56: (4): 168.
- (8) Pearl, I. A. and Busche, L. R., 1960, Studies on the chemistry aspenwood, Tappi, Vol.43, No.12: 961-970.
- (9) Planka, A.M. and Surewicz, W., 1979, The evaluation of chlorite methods for isolating holocellulose from wood in view of the balance of its chemical components, cellulose chem. Technol., 13, 511-522.
- (10) Sarkanen, K. V.....1962, Studies on oxidative delignification mechanisms, Tappi, Vol.45, No.1 24-29.
- (11) Schöning, A.C.; and Johansson, G., 1965, Absorptiometric determination of acid-soluble lignin in semichemical bisulfite pulps and in some woods and plants, Svensk Papperstidning, Nr.30: 607-613.
- (12) Wegener, G., 1974, Beitrag zur Charakterisierung der Natrium Chlorit-Delignifizierung von Fichtenholz, Papier, 28, 478-486.
- (13) Zhung Zhang lee, Gyosuke. Meshitsuka and Junzo Nakano, 1982, Pectic substances contribute to fiber-fiber bonding. Tappi, 65 (2): 61.
- (14) Tappi, 1975 Useful method 250, Acid-soluble lignin in wood and pulp.
- (15) Tappi T249pm-75 Carbohydrate Composition of Extractive-free Wood and Wood Pulp by Gas-liquid Chromatography.

The Change Chemical Components in Oxidation-degradation of Plant Material

Liu Xixian Qin Tefu

(Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry)

Abstract

This paper gives a description on the oxidation-degradation of lignin and the preparation of holocellulose from plant material by the sodium chloride method with different reaction time and temperature. It presents the data and figures to illustrate the relationship between holocellulose and acid-insoluble lignin, and explains the total residual lignin as the sum of acid-insoluble lignin (Klason lignin) and the acid-soluble lignin in holocellulose. The results are: 1. the holocellulose content is linear with the total residual lignin; 2. under the condition of same content of total acid-insoluble lignin in the plant material, holocellulose gained at room temperature condition has a higher yield than that at 75°C; 3. since the acid-soluble lignin content is 50% of the total residual lignin it is necessary to determine the contents both acid-soluble lignin and acid-insoluble lignin so as to correct the content value of the holocellulose.

《木材工业》及《通讯》继续征订

欢迎大家继续订阅《木材工业》及《通讯》。《木材工业》全年四期, 16开56页, 每期定价1元, 全年定价4元, 不另收邮费, 并按订阅份数赠送《通讯》。为鼓励集体订阅, 每超过10份, 赠送1份。

《通讯》全年四期, 16开4页, 每期定价0.10元, 全年共0.40元。为鼓励各地学会组织、各有关单位集体订阅, 每超过10份, 赠送1份。每个《通讯》订户全年加收邮费

0.30元。为促进学会活动, 加强与会员和科技工作者的联系, 希望学会组织与有关单位集体订阅。

《木材工业》及《通讯》均可破期订阅。凡需订阅的单位和个人, 将订款通过邮局汇至北京市颐和园后中国林科院木材工业研究所《木材工业》编辑部。

中国林学会木材工业学会

《木材工业》编辑部