

木质素单体结构分析方法及在木材研究中的应用

于海霞¹, 庄晓伟², 潘 炘², 王 进², 张 建², 张文福²

(1. 浙江省林产品质量检测站, 浙江 杭州 310023; 2. 浙江省林业科学研究院 浙江省森林资源生物与化学利用重点实验室, 浙江 杭州 310023)

摘 要:对木质素组成单元的分析方法、分布特征及木质素单体分析的应用发展现状进行回顾, 提出存在的问题并展望了该领域的发展方向。木质素构造单体可采用色谱法或光谱法进行分析。色谱法研究一般需要对木质素进行降解, 如硝基苯氧化、硫代酸解、衍生后还原裂解(DFRC)等前处理, 再经气相色谱(GC)、气质联用(GC/MS)等进行分析, 由于降解的选择性和不完全性导致分析具有一定的片面性。裂解气质联用法(Py-GC/MS)可直接裂解粉状样品, 省却复杂的木质素溶解及衍生处理过程, 是研究木质素单体构成的有力工具。液相色谱/质谱(HPLC/MS)技术是本领域的研究极有发展前景的研究手段。光谱法主要有红外光谱(IR)、核磁共振(NMR)和固体二维核磁等, 光谱分析适用于固体样品, 是分析原本木质素的有力工具。以色谱法、光谱法为主的分析方法已极大地推动了探明木质素构造单体的研究进程。基于木质素大分子结构的复杂性, 对木质素单体分析的重点仍在可控降解、单体产率的提高及多种手段的联合表达等方面。木质素3种结构单体的组成比例随树种、产地、木材部位及在组织细胞中的分布等因素而异, 与木材的材性、耐久性、加工利用性等有着密切关系, 尤其对速生材材性的研究与定向培育起着重要的指导作用。

关键词:木质素; 构造单元; S/G; 降解法; 色谱法; 光谱法

中图分类号:S781 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-7461(2017)02-0265-06

Lignin Monomer Composition Analysis Method and Its Application in Wood

YU Hai-xia¹, ZHUANG Xiao-wei², PAN Xin², WANG JIN², ZHANG Jian², ZHANG Wen-fu²

(1. Zhejiang Forestry Product Testing Station, Hangzhou, Zhejiang 310023, China; 2. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Biological and Chemical Utilization of Forest Resources, Zhejiang Forestry Academy, Hangzhou, Zhejiang 310023, China)

Abstract: In this paper, the current researches on lignin monomers analysis method, distributions and their applications were reviewed. Problems existed were put forward, development directions were pointed out. The current analysis techniques included chromatography and spectroscopy. The first technique has to be conducted after the degradation of lignin polymers in to lignin monomers by alkaline oxidation with nitrobenzene method, thioacidolysis method or derivatization followed by reductive cleavage (DFRC), and then the samples are analyzed by gas chromatography (GC) or gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS), the method is limited by selectivity and incompleteness of the degradation. Pyrolysis-GC/MS (Py-GC/MS) is recognized as a quick and highly sensitive method to characterize the lignin fragments directly by powdered sample under high temperature without tedious pretreatments, and it has been widely used in lignin structure study. High performance liquid chromatography/mass spectrometry (HPLC/MS) is also proved to be a very effective tool and exhibits promising prospect. FITR and NMR technique can be directly used to test solid state sample and reveal lignin in nature state, especially the two-dimensional nuclear magnetic resonance (2D NMR). Chromatography and spectrum techniques make great contribution on this field

收稿日期: 2015-01-23 修回日期: 2016-11-29

基金项目: 国家部局级重点科研项目“木地板坯料基材质量控制关键技术研究与示范”(201304501); 浙江省院所专项“天然红豆杉木材材性及其防腐防腐处理技术研究”(2017F30015); 浙江省林化创新团队“毛竹林光老化评价及防护技术研究”(2013TD17)。

作者简介: 于海霞, 女, 博士, 高级工程师, 研究方向: 木材加工。E-mail: ivyyhx@126.com

of study, but there are still many aspects that need further to be upgraded. Because lignin macromolecule structures are very complex, further studies should still focus on controllable degradation, high monomer production rate and multi analysis methods. The composition proportions of three lignin monomers are different among different wooden materials, wood species, origin, parts and tissues, they are closely related to the wooden physical and mechanical properties, such as durability, suitably, and thus play an important role in directive breeding of fast grow wood.

Key words: lignin; monomer; S/G; degradation; chromatography; spectrum

木质素是世界上仅次于纤维素的第二大生物材料,是具有三维立体结构的不定型芳香族化合物,所富含的双键是木材颜色的主要来源。木质素在植物细胞壁内起到粘结和填充纤维素与半纤维素之间网络空隙的作用,为细胞壁提供强度和刚度,也为植物向上生长提供强大支撑。木质素还起到保护多糖类纤维素、半纤维素的作用,为病菌的侵入提供物理屏障^[1]。木质素具有疏水性,可减少维管组织水分疏导的疏水环境,减少毛细管张力,使得水分和养料能从根部输送到高达几十米的树冠^[1]。

木质素结构的研究已有 200 多 a,由于木质素是分子量从几千到几十万的高分子混合物,缺少重复结构,且与纤维素半纤维素之间存在共价键连接,导致了其结构的复杂性和化学不稳定性,其研究进展较为缓慢。同时,木质素分离过程化学反应复杂,副反应多,且反应过程很难控制和预料,这也给木质素结构研究造成一定困难。因此,迄今为止,还没有一种方法能得到天然木质素^[2]。然而无论木质素结构多么复杂,均由 3 种苯基丙烷单元组成,即紫丁香基苯丙烷(S)、愈创木基苯丙烷(G)和对羟基苯丙烷(H),可以通过测定各单元比例得到木质素单体组成比例(H/G/S)。木质素单体是木质材料的最有效生物标志,提供了维管植物独一无二的指纹信息。木质素单元组成比例对速生材及应力木的材性识别、衡量木材的腐朽及老化、制浆造纸中的适用性等方面具有重要的影响。

木质素单体研究是近 50 a 发展起来的,按前处理方式可分为降解法和原本木质素分析法,按照定量技术可分为色谱法和光谱法。综述了木质素单体的主要测定方法、各单体在木材及组织中的分布及主要应用领域,并基于目前的研究现状,提出该研究领域存在的问题及发展前景。

1 木质素单体测定方法

在木质素大分子形成过程中,单体之间通过化学连接方式,即各连接单元间的组成比例主要取决于合成单体^[3]。所以经过化学键断裂可确定木质素单体各苯基丙烷单体比例。在同一木质素大分子

中,木质素单元间连接方式有所不同^[4],分为醚键和碳碳键 2 种方式。醚键包括酚醚键、烷醚键和二芳醚键。在酚醚键中 β -O-4 连接最多,占酚醚键的 1/2 到 2/3^[2], β -O-4 连接键能较弱,是脱木质素降解研究的主要目标。

1.1 色谱法

该方法是比较传统的研究方法,先将木质素降解为单体、二聚体或三聚体,再通过 GC、GC-MS、HPLC 进行定量分析。木质素在酸性和碱性环境中容易发生降解^[5]。找到一个温和的、可选择的有效率断裂方法是木质素结构研究长期以来最重要的目标之一。

1.1.1 碱性硝基苯氧化法(Nitrobenzene Oxidation, NBO) 硝基苯氧化方法是由 K. Frendenberg^[6]等(1939)首次用于木质素研究,反应机理为: β -O-4 连接在碱的作用下脱去甲醛产生醚键断裂,再发生侧链氧化,形成香草醛(vanillin, V)、紫丁香醛(syringaldehyde, S)和羟基苯甲醛(p-hydroxybenzaldehyde, H)^[7],分别对应木质素结构中的 H、G 和 S 单元。M. Yamamura 等^[8]对硝基苯方法进行改善,用氘标记的香草醛和丁香醛为内标可以识别 S/G 大于 0.01 的样品,这种方法十分准确,可以用来识别 S/G 有微量区别的样品。碱性硝基苯法的缺点是所需试样量较大,前处理时间较长^[8]。

1.1.2 硫代酸解(Thioacidolysis, TA) 硫代酸解法是木质素降解研究的一个巨大进步^[9],在三氟化硼乙醚及二氧六环-乙硫醇催化作用下,木质素在硫代乙酸环境种发生酸解,再经碱性水解,使木质素分子链上的 β -O-4 醚键断裂,发生深度降解,生成木质素单体^[10]。主要优点是断裂反应的选择性相对较强,并能形成高得率易识别产物^[11]。但也存在侧链降解和潜在的不完全裂解缺点。由于使用具有恶臭气味的乙基硫醇,对实验室要求较高,已逐渐被含碘(如三甲硅烷基碘、乙酰碘、三甲基乙酰碘)等或溴的强亲核试剂取代^[12-13]。采用替代试剂存在的不足之处是易产生不稳定,且不容易分离识别和定量的各种降解物。

1.1.3 衍生后还原裂解(Derivatization followed by Reductive Cleavage, DFRC) 1997年Lu^[14]等发现一种新的降解方法,称之为衍生后还原裂解法(Derivatization followed by reductive cleavage DFRC)。该法反应共分3步:第1步,木质素溴化溶解和自由羟基的乙酰化;第2步,锌粉的还原;第3步,完全乙酰化。降解单体通过GC/MS进行识别和定量。DFRC降解的主要产物为乙酰化的香豆基醇(P)、松柏醇(G)、芥子醇(S)^[15-16]。李宁^[17]等采用DFRC法降解竹子木质素,发现其含有大量的愈创木基型(G)和紫丁香基型(S)结构单元,也存在少量的对羟基苯基型(P)结构单元,其质量比为P:G:S=1:9.51:8.08。采用木质素模型物研究发现DFRC产生95%以上的目标物^[14],而对比的硫酸法得率只有75%^[9]。

1.1.4 裂解气质联用(Py-GC/MS) 热裂解是生物质在无氧和高温状态下快速加热裂解为挥发性的有机小分子,经冷却后得到生物油的过程^[18]。木质素降解机理主要包括脱水、解聚、水解、氧化和脱羧基过程,产生具有不饱和侧链酚羟基低分子物质,保留了原本木质素大部分酚环取代位置^[19],可用来识别其单体来源。Py-GC/MS被广泛用于S/G/H的分析^[20]。

裂解关键技术在于裂解温度的控制,温度不同裂解产物及木质素单体得率有很大差异,不同材料裂解特征不同。纤维素裂解温度在很小范围内(315~400℃),而木质素的范围很大(100~900℃)。张斌^[21]等发现260℃主要是木质素结构中支链上的脂肪族羟基断裂生成水和其他小分子挥发性物质,在410℃时木质素结构中处于主导地位的醚键连接发生断裂,产物主要为各类酚类物质。随着温度升高,木质素形成小碎片的程度增大,二次分解程度增加,生成稳定性更高的小分子。J. Y. Kim^[22]等发现在400℃时S/G为5.28,而700℃时则降低到2.28,因为木质素中S单元在低温下很容易降解^[16,23]。武书彬^[24]等采用Py-GC/MS研究显示,工业碱木质素在不同升温速率下的热解过程主要分为4个阶段,其中在450℃下的热解产物中,以木质素大分子的热解产物为主。采用衍生化热裂解方式(如四甲基氢氧化铵法)可以提高GC/MS对热裂解产物的分析能力,为推测木质素的结构提供更详细信息^[25]。Akiko^[26]等直接采用Py-MS在500℃下裂解并低压(20 eV)电离后的质核比(m/z)研究不同脱氢木质素S/G比,此种方法测定的S/G与硝基苯氧化法测定的丁香醛/香草醛S/V有较好的线性相关性。Py-MS不需要离子火焰检测器的响应时间,

但是也存在很多产物无法识别及会产生二聚体。

T. Ohra-aho^[27]等采用Py-GC/MS与硝基苯氧化2种方法测定木质素单体,所得S/G比较相近。Py-GC/MS的优点是直接采用木粉在高温无氧状态下瞬间裂解为木质基本单元,无需复杂的降解衍生处理,仅需要微量样品(100 μg,常规降解法100 mg),具有快速、便捷的特点,近年来被广泛用于木质素单元组成研究,但是对不同材料,裂解条件需要摸索。

此外,高效液相色谱/质谱(HPLC/MS)技术能胜任木质素及其降解产物的大量分析^[28],结果与NMR分析所得低聚物组成信息基本一致^[29-30],是极有发展前景的研究手段。Lu^[29]等采用LC-MS研究发现木质素中存其他单元,如sinapyl p-hydroxybenzoate,被识别并验证为新的木质素单体,但这些单元含量极少,在S/G比例研究中可以忽略不计。

相比处理过程复杂的碱性硝基苯氧化法,硫酸法解法是选择性相对较强的断裂反应,并能形成高得率可辨别的产物。虽然反应过程需要使用具有恶臭气味的乙烷硫醇,但仍是目前木素研究最通用的方法。与硫酸法解法相比,DFRC法操作相对简单、反应条件温和、产物得率高且可长时间保持稳定,同时能显著减少反应过程中的恶臭^[15]。但由于DFRC法研究刚刚起步,许多结构单元的反应仍是未知的,这些未知反应是目前研究的重点。裂解气质联用法(Py-GC/MS)可直接裂解粉状样品,省却复杂的木质素溶解及衍生处理过程,已成为研究木质素单元构成的有力工具。高效液相色谱/质谱(HPLC/MS)技术也成为该领域极有发展前景的研究手段。

1.2 光谱法

现代的光谱技术具有样品适应性强,可用于固体、液体和气体的定性和定量分析,因此可在不改变木质素的化学结构的前提下进行测定,是分析木质素结构较好的手段。

1.2.1 红外光谱法(Infrared Spectrometry, IR)

红外光谱有化合物指纹之称,是表征分子结构的一种有效手段。愈创木基和紫丁香基光带分别确定为1 270 cm⁻¹和1 330 cm⁻¹,通过计算2吸收峰相对面积比可计算愈创木基与紫丁香基单元相对含量^[31]。陈方^[32]等对傅立叶变换红外光谱中紫丁香基有关的吸收峰(1 596、1 461、1 330、1 124 cm⁻¹和835 cm⁻¹)参照Faix提出的木质素结构单元三角坐标系理论,估计桉木木质素中紫丁香基占40%~50%,愈创木基占55%~60%。不同来源木质素S/G光谱吸收特征有所不同^[33]。由于灵敏度低、干扰

因素多,红外光谱技术用于木质素单体的测定误差较大。

1.2.2 核磁共振光谱(Nuclear Magnetic Resonance NMR) 核磁共振用于木材分析较多的有碳谱(¹³C-NMR)和氢谱(¹H-NMR)^[34],NMR 共振谱图各氢或碳的峰面积与氢的数目成正比,可计算各类质子的相对含量^[35]。A. T. Martinez^[36]等采用交叉极化魔角旋转(¹³C CPMAS NMR)核磁共振测定分离木质素的 S/G,通过¹³C NMR 153 ppm 和 148 ppm 处信号峰面积进行计算。二维(2D)¹³C-¹H 相连异核单量子光谱(HSQC),异核多量子光谱 HMQC),结合了高灵敏度的¹H NMR 和高分辨率的¹³C NMR,可以很好的揭示木质素的单元组成和连接方式^[37],被认为是目前揭示木质素单体类型及其连接结构等最有效的分析手段^[38]。

核磁共振具有样品需求量小、分析时间短、分辨能力高等优点,若配合适当的木质素分离手段,可建立准确的木质素及其连接结构的指纹图谱^[35]。但核磁共振具有设备昂贵、技术要求较高等特点,尤其是固体核磁技术,尚有待进一步发展。

与色谱法相比,光谱法不仅适用于液体,也适用于固体样品,在不改变木质素的化学结构的前提下进行测定,不但节省复杂的前期处理,且能更准确表征木质素实际状态。

2 木质素单体的分布特点

木质素组成随树种、产地、部位、细胞类型和细胞壁层不同而有变化^[39]。

2.1 不同树种木质素单元分布

由表 1 可知,针叶材木质素为 G-木质素,即以愈创木基丙烷为主(80%~90%),含少量 H-木质素,阔叶材木质素为 G-S-木质素,以愈创木基-紫丁香基丙烷为主,含少量 H-木质素,禾草木质素为 G-S-H-木质素^[2]。

表 1 不同树种木质素各单元相对含量					
Table 1 Relative contents of the lignin in different tree species					
树种	木质素含量	S	G	H	S/G
火炬松 ^[40]	29	2	86	12	0.01
挪威云杉 ^[41]	28	1	94	5	0.01
MWL ^[42]		2	98	0	0.01
桉木 ^[43]	22	84	14	2	6
桦木 ^[44]	22	69	29	2	2.38
桦木 ^[44]	26	40	56	4	0.71
刺槐 ^[43]	28	49	48	3	1.02

2.2 木材细胞壁及幼龄材中木质素单体分布

木质素各单元在细胞壁中分布不均匀,正常材与应力木中也有所不同。从表 2 可知,S 单体主要

存在与纤维细胞次生壁 S2 层,而胞间层中主要以 G 单体为主。

表 2 白桦细胞壁及辐射松幼龄材木质素单体分布情况
Table 2 Distributions of lignin in cell wall of birch and armature timber of Betula platyphylla

白桦 ^[45]				辐射松幼龄材 ^[46]			
部位	S	G	S/G	部位	S	G	S/G
纤维次生壁 S2 层	88	12	7.33	正常材	5	95	0.05
导管次生壁 S2 层	12	88	0.14	风相反面	4	96	0.04
射线薄壁细胞次生壁 S 层	51	49	1.04	风压缩	11	89	0.12
胞间层(纤维细胞间)	9	91	0.10	弯曲反面	4	96	0.04
胞间层(纤维与导管间)	20	80	0.25	弯曲压缩	12	88	0.14
胞间层(纤维与射线间)	0	100	0				
胞间层(射线细胞间)	12	88	0.14				

此外,在树木的不同部位也有所不同,一般树干 S/G 较多,而根部 G 单元比例较大。杨木树干 S/G 为 1.6~2.5,而根部为 1.1~2^[47]。王瑞^[48]等采用染色法测定黄藤材在藤茎梢部、离藤茎基部 2 m 处和基部处,导管壁中 S 基和 G 木总量由外向内呈不断增大的变化趋势。方桂珍^[49]等对水青树通过甲氧基含量分析得出其木质素结构中愈疮木基丙烷的含量高于一般阔叶材。

2.3 正常材与幼龄材

受压缩一面具有较高的 S 单元,而非压缩面与正常材接近。此外,应力诱发的木质素与健全木质素不同的是含有更多的 H 单元^[50]。

3 木质素单体研究的应用

3.1 腐朽材、光降解材性能研究

以醚键连接的 S 单元很容易降解,而 G 单元聚合度更高更稳定,所以 S/G 可用来衡量木材的腐朽程度。J. C. del Rio^[38]等通过 S/G 值来评价不同细菌对按木的腐朽性。V. Vinciguerra^[51]等采用 Py-GC/MS 研究伦敦悬铃木腐朽材,腐朽材 S/G 比健全材料低 27.1%。李康^[52]等 GC/MS 分析巨尾桉 SCMP 浆木质素光降解产物中丁香基型占 58.10%,愈创木基占 18.75%。X. Colom^[53]等研究认为愈创木基核比紫丁香基对光降解更为敏感。

3.2 纸浆造纸材的研究

S/G 比值比木质素含量对得浆率、脱木质素率以及低碱消耗的影响更大^[54],一般来说,G 单元具有 C-5 位可用 C-C 键连接,这使它们在制浆过程中很容易抵制木质素的降解^[55]。如果有 H 单元的存

在,那脱木质素的过程将会因为缩合而更加困难。制浆得率与木质素 S/G 结构有很大的相关性。目前,S/G 已被越来越多的用做评价造纸性衡量标准^[56]。桉树木质素含量较少,且具有较高的 S/G 比,不同属为 2.7 到 4.1,其中 *E. globulus* S/G 最高,这使得桉木称为较为理想的制浆材料^[57]。竹材也是制浆造纸的上好材料,印度竹材制浆占 60%。我国学者通过研究 S/G 对竹材造纸适用性进行研究,慈竹磨木木质素经碱性硝基苯氧化得出 G:S:H 为 1:1.29:0.44,与桦木相近,是较优良的造纸原料。胡尚连^[58]等研究了慈竹和硬头黄竹木质素含量及愈创木基(G)与紫丁香基(S)单体相对含量比值,硬头黄木质素中的 S 所占比例较大,更利于造纸过程中废液的处理。是优质纸浆用竹的选育和栽培提供理论依据。S/G 是衡量制浆造纸木材的一个重要特性,对速生材的定向培育有重要的指导作用^[59-60]。

3.3 材性研究

木质素单体组成在材性研究,尤其是速生材的研究中起到很关键的作用。高慧^[34]等对欧美杨 107 杨正常木与应拉木木质素单元进行分析,都是紫丁香基含量最高,愈创木基次之,对羟基苯基较少。竹材对羟基苯丙烷、愈创木基苯丙烷和紫丁香基苯丙烷按 10:68:22 分子比组成^[61]。

3.4 木聚糖提取

木质素结构单元比例对提取制药用木聚糖有较大影响,S/G 的微量减少就会引起稀酸解的显著提高^[47],G 单体多木聚糖产率明显降低,S/G 对木聚糖的提取率的影响远大于木质素含量的影响。这主要是由于 G 单体可以通过共价键与其他 3 个木质素单元进行连接,而 S 单体只可与 2 个木质素单元连接。

木质素 3 种结构单体的组成比例与木材的材性、耐久性、加工利用性等密切相关,对速生材材性的研究与定向培育有重要的指导作用。以色谱法、光谱法为主的分析方法已极大地推动了木质素构造单元的研究进程。基于木质素大分子结构的复杂性,对木质素单体分析的重点仍在可控降解、单体产率的提高及多种手段的联合表达等方面。

参考文献:

[1] DOUGLAS C J. Phenylpropanoid metabolism and lignin biosynthesis;from weeds to trees[J]. Trends Plant Sci,1996(1): 171-178.

[2] 蒋挺大. 木质素[M]. 2 版. 北京:化学工业出版社,2008.

[3] RALPH J,LUNDQUIST K,BRUNOW G,*et al.* Lignins;natural polymers from oxidative coupling of 4-hydroxyphenylpro-

panoids[J]. Phytochem. Reviwe,2004,3:29-60.

[4] HATFIELD R,VERMERRIS W. Lignin formation in plants: the dilemma of linkage specificity[J]. Plant Physiol,2001,126: 1351-1357.

[5] SANTOS R B,HART P W,JAMEEL H,*et al.* Wood based lignin reactions importance to the biorefinery and pulp and paper industries[J]. BioResources,2013,8(1):1456-1477.

[6] FREUDENBERG K,LAUTSCH W. Zur konstitution des fichtenlignins[J]. Naturwissenschaften,1939,27:227-228.

[7] 马文秀,吴伟志. 木质素碱性硝基苯氧化产物的高效液相色谱分析[J]. 色谱,1996,14(1):62-63.

MA W X,WU W Z. Determination of the nitrobenzene oxidation products of lignin by high performance liquid chromatography[J]. Chinese Journal of Chromatography,1996,14(1): 62-63. (in Chinese)

[8] YAMAMURA M,HATTORI T,SUZUKI S,*et al.* Microscale alkaline nitrobenzene oxidation method for highthroughput determination of lignin aromatic components[J]. Plant Biotechnology,2010,27:305-310.

[9] 王少光,武书彬,朱小林. DFRC 法在木质素结构研究中的应用[J]. 中国造纸学报,2005,20(2):178-183.

WANG S G,WU S N,ZHU X L, Application of DFRC in the study of lignin structure[J]. Transactions of China Pulp and Paper,2005,20(2):178-183. (in Chinese)

[10] 张应龙,张锐昌,张咏梅,等. 木质素结构降解分析及进展[J]. 化工新型材料,2012,24(2):15-17.

ZHANG Y L,ZHANG R C,ZHANG Y M,*et al.* Analysis and research progress of lignin structure degradation[J]. Journal of Anhui Agri. Sci. ,2011,39(36):22514-22517. (in Chinese)

[11] 曹双瑜,胡文冉,范玲. 木质素结构及分析方法的研究进展[J]. 高分子通报,2012(3):8-13.

CAO S Y,HU W R,FAN L. Progress in the structure of lignin and its analyzing methods[J]. Polymer Bulletin,2012, (3):8-13. (in Chinese)

[12] MAKINO S,MESHITSUKA G,ISHIZU A. Selective cleavage of ether bonds in lignin by trimethylsilyl iodide [J]. Mokuzai Gakkaishi,1990,36 (2):460.

[13] SHEVCHENKO S M,AKIM L G. Comparative study on mild depolymerization of lignin model dehydrogenation polymers and milled wood lignin [J]. J. Wood Chem. Techno. ,1995,15 (2):163.

[14] LU F,RALPH J. Derivatization followed by reductive cleavage (DFRC Method),a new method for lignin analysis:protocol for analysis of DFRC monomers [J]. J. Agric. Food Chem. ,1997,45:2590-2592.

[15] KIM S,CHMELY S C,NIMLOS M R,*et al.* Computational study of bond dissociation enthalpies for a large range of native and modified lignins [J]. J. Phys. Chem. Lett. ,2011(2): 2846-2852.

[16] TSUJINO J,KAWAMOTO H,SAKA S. Reactivity of lignin in supercritical methanol studied with various lignin model compounds [J]. Wood Sci. Technol. ,2003,37:299-307.

[17] 李宁,付时雨,李凤,等. 衍生-还原裂解法研究竹子原料、纸浆及黑液的木[J]. 造纸科学与技术,2011,30(3):35-38,55.

- [18] SCURLOCK J M O, DAYTON D C, HAMES B, *et al.* Bamboo: an overlooked biomass resource [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2000, 19(4): 229-244.
- [19] MEIER D, FAIX O. State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials—a review [J]. *Bioresource Technology*, 1999, 68: 71-77.
- [20] MARQUESA A V, PEREIRAB H. Lignin monomeric composition of corks from the barks of *Betula pendula*, *Quercus suber* and *Quercus cerris* determined by Py-GC-MS/FID [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 100: 88-94.
- [21] 张斌, 武书彬, 阴秀丽, 等. 酸解木质素的结构及热解产物分析 [J]. *太阳能学报*, 2011, 32(1): 19-24.
ZHANG W, WU S B, YIN X L, *et al.* Structure and pyrolysis products analysis of acid hydrolysis lignin [J]. *Acta Energiæ Solaris Sinica*, 2011, 32(1): 19-24. (in Chinese)
- [22] KIM J Y, OH S, WANG H, *et al.* Structural features and thermal degradation properties of various lignin macromolecules obtained from poplar wood (*Populus albaglandulosa*) [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98: 1671-1678.
- [23] WANG K, BAUER S, SUN R C. Structural transformation of *Miscanthus*×*Giganteus* lignin fractionated under mild formosolv, basic organosolv, and cellulolytic enzyme conditions [J]. *J. Agric. Food Chem.*, 2011, 60: 144-152.
- [24] 武书彬, 向冰莲, 刘江燕, 等. 工业碱木质素热裂解特性研究 [J]. *北京林业大学学报*, 2008, 30(5): 143-147.
WU S B, XIANG B L, LIU J Y, *et al.* Pyrolysis characteristics of technical alkali lignin [J]. *Journal of Beijing Forestry University*, 2008, 30(5): 143-147. (in Chinese)
- [25] KE J, LASKAR D D, SINGH D, *et al.* In situ lignocellulosic unlocking mechanism for carbohydrate hydrolysis in termites: crucial lignin modification [J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2011(4): 17-28.
- [26] IZUMI A, KURODA K I. Pyrolysis-mass spectrometry analysis of dehydrogenation lignin polymers with various syringyl/guaiacyl ratios [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 1997, 11: 1709-1715.
- [27] OHRA-AHO T, GOMES F J B, COLODETTE J L, *et al.* S/G ratio and lignin structure among *Eucalyptus* hybrids determined by Py-GC/MS and nitrobenzene oxidation [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 101: 166-171.
- [28] VANHOLME R, DEMEDTS B, MORREEL K, *et al.* Lignin biosynthesis and structure [J]. *Plant Physiology*, 2010, 153: 895-905.
- [29] LU F, RALPH J, MORREEL K, *et al.* Preparation and relevance of a cross-coupling product between sinapyl alcohol and sinapyl p-hydroxy benzoate [J]. *Org. Biomol. Chem.*, 2004(2): 2888-2890.
- [30] MORREEL K, DIMA O, KIM H, *et al.* Lignin biosynthesis and structure [J]. *Plant Physiology*, 2010, 153: 895-905.
- [31] LI L G. Combinatorial modification of multiple lignin traits in trees through multigeneco transformation [J]. *PNAS*, 2003, 100(8): 4939-4944.
- [32] 陈方, 陈嘉翔. 桉木化机浆的傅立叶变换红外光谱分析 [J]. *纤维素科学与技术*, 1994, 2(2): 14-20.
- [33] 姜美玲, 孙向阳, 栾亚宁, 等. 通过热重红外联用确定白皮松的热解过程和产物生成特性 [J]. *西北林学院学报*, 2015, 30(3): 211-216.
- JIANG M L, SUN X Y, LUAN Y N, *et al.* Pyrolysis process and infrared analysis of pinus bungeanain different particle sizes by TG-FTIR [J]. *Journal of Northwest Forestry University*, 2015, 30(3): 211-216. (in Chinese)
- [34] CAPANEMA E A, BALAKSHIN M Y, KADLA J F. A comprehensive approach for quantitative lignin characterization by NMR spectroscopy [J]. *J. Agric. Food Chem.*, 2004, 52(7): 1850-1860.
- [35] 高慧, 詹怀宇, 付时雨, 等. 欧美杨 107 杨正常木与应拉木木质素结构的比较研究 [J]. *中国造纸学报*, 2009, 24(2): 9-13.
- [36] MARTÍNEZ A T, ALMENDROS G, GONZÁLEZ-VILA F J, *et al.* Solid-state spectroscopic analysis of lignins from several Austral hardwoods [J]. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 1999, 15(1): 41-48.
- [37] RALPH J, LANDUCCI L L. NMR of lignins [M]//HEITNER C, DIMMEL D R, eds, *Lignins*. Marcel Dekker, New York, 2010: 137-234.
- [38] DEL RIO J C, GUTIERREZ A, MARTINEZ M J, *et al.* Py-GC/MS study of *Eucalyptus globulus* wood treated with different fungi [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001, 58-59: 441-452.
- [39] DONALDSON D A. Lignification and lignin topochemistry—an ultrastructural view [J]. *Phytochemistry*, 2001, 57: 859-873.
- [40] GONZA LEZ-VILA, F J, ALMENDROS, G, DEL RIO, J C, *et al.* Ease of delignification assessment of wood from different *Eucalyptus* species by pyrolysis (TMAH)-GC/MS and CP/MAS 13C-NMR spectrometry [J]. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 1999, 49: 295-305.
- [41] ERICKSON, MAGNUS, LARSSON, *et al.* Gas-chromatographic analysis of lignin oxidation products, structure of the spruce lignins [J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1973, 27(3): 903-14.
- [42] CAPANEMA, EWELLYN A, BALAKSHIN, *et al.* A comprehensive approach for quantitative lignin characterization by NMR spectroscopy [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, 52(7): 1850-1860.
- [43] PINTO, PAULA C, EVTUGUIN, *et al.* Effect of structural features of wood biopoly mers on hardwood pulping and bleaching performance [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44(26): 9777-9784.
- [44] CHOI J W, FAIX O, MEIER D. Characterization of residual lignins from chemical pulps of spruce (*Picea abies* L.) and beech (*Fagus sylvatica* L.) by analytical pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry [J]. *Holzforschung*, 2001, 55(2): 185-192.
- [45] SAKA S, GORING D A. The distribution of lignin in white birch wood as determined by bromination with TEM-EDXA [J]. *Holzforschung*, 1988, 42(3): 149-53.
- [46] YEH T F, BARRY G, CHANG H M, *et al.* Comparison of morphological and chemical properties between juvenile wood and compression wood of loblolly pine [J]. *Holzforschung*, 2005, 59(6): 669-674.

in Chinese)

[11] 臧良震,支玲,郭小年. 中国西部地区林业生产技术效率的测算和动态演进分析[J]. 统计与信息论坛,2014,29(1):13-20.

[12] 徐巧玲. 科技投入产出的相对效率评价研究——基于 DEA 的 BCC 模型与 SE-CCR 模型的分析[J]. 科技管理研究, 2014,34(1):66-70.

XU Q L. Efficiency evaluation on science and technology input and output—based on DEA — the BCC model and SE-CCR model [J]. Science and Technology Management Research, 2014,34(1):66-70. (in Chinese)

[13] 白雪,张明斗. 基于 BCC 模型的区域经济发展绩效评价研究 [J]. 商业研究,2012(2):50-54.

[14] BANKER R D,CHARNES A,COOPER W W,*et al.* A comparison of DEA and translog estimates of production frontiers using simulated observations from a known technology[M]// Applications of Modern Production Theory: Efficiency and Productivity. Springer Netherlands,1988:33-55.

[15] 孙伟,马志波,曹姗姗,等. 林业资源数据特征分析[J]. 西北林学院学报,2014,29(6):200-206.

SUN W,MA Z B,CAO S S. Analysis on the characteristics of forest resource data[J]. Journal of Northwest Forestry University,2014,29(6):200-206. (in Chinese)

[16] 张梦雅,李桦. 应用三阶段 DEA 模型分析退耕还林农户商品林的技术效率[J]. 西北林学院学报,2014,29(6):276-281.

ZHANG M Y,LI H. Technical efficiency analysis of commercial forests by SLCP household based on a three-stage DEA model [J]. Journal of Northwest Forestry University 2014,29 (6):276-281. (in Chinese)

[17] 徐道伟,刘金福,洪伟. 近 20 年中国林业系统自然保护区投入产出效率评价[J]. 福建农林大学学报:自然科学版,2015,44 (3):276-281.

XU D W,LIU J F,HONG W. Evaluation on the input-output efficiency of forestry system nature reserves in China in the past 20 years [J]. Journal of Fujian Agriculture and Forestry University:Natural Science Edition, 2015, 44 (3): 276-281. (in Chinese)

[18] 夏天凤,张硕新,崔君君. 甘肃省森林资源可持续发展评价 [J]. 西北林学院学报,2011,26(6):159-163.

XIA T F,ZHANG S X,CUI J J. An evaluation on sustainable development of forest resources in Gansu Province[J]. Journal of Northwest Forestry University,2011,26(6):159-163.

[19] 田淑英. 林业生态保护与发展的政策效应及选择[M]. 北京: 中国社会科学出版社,2011.

[20] 全炯振. 中国农业全要素生产率增长的实证分析:1978—2007 年——基于随机前沿分析(SFA)方法[J]. 中国农村经济, 2009(9):36-47.

(上接第 270 页)

[47] DAVISON B H,SADIE R,DRESCHER S R,*et al.* Variation of S/G ratio and lignin content in a *Populus* family influences the release of xylose by dilute acid hydrolysis [J]. Applied Biochemistry and Biotechnology,2006,129-132:427-435.

[48] 王瑞,汪佑宏,刘杏娥 等,黄藤材导管壁木质素分布可见光谱分析[J]. 东北林业大学学报,2011,39(8):50-51,67.

WANG R,WANG Y H,LIU X E *et al.* Visible spectrum of lignin distribution in vessel wall of *Daemonorops margaritae* [J]. Journal of Northeast Forestry University,2011,39(8): 50-51,67. (in Chinese)

[49] 方桂珍,吴保国,柳顺熙. 中国水青树木材化学组成的研究 [J]. 东北林业大学学报,1992,20(1):37-42.

FANG G Z,WU B G,LIU S X. Study on the chemical composition of tetracentron sinense wood in China[J]. Journal of Northeast Forestry University, 1992, 20 (1): 37-42. (in Chinese)

[50] LANGE B M,LAPIERRE C,SANDERMAN H. Elicitor-induced spruce stress lignin. structural similarity to early developmental lignin [J]. Plant Physiol. ,1995,108:1277-1287.

[51] VINCIGUERRA V,NAPOLI A,BISTONI A,*et al.* Wood decay characterization of a naturally infected London plane-tree in urban environment using Py-GC/MS [J]. J. Anal. Appl. Pyrolysis,2007,78:228-231.

[52] 李康,梁文芷,伍红,等. 桉木光诱导氧化降解研究[J]. 纤维素科学与技术,1996,4(3):22-29.

LI K,LIANG W Z,WU H,*et al.* Photoinduced oxidative degradation of *Eucalyptus* wood and SCMP[J]. Journal of Cellulose Science and Technology,1996,4(3):22-29. (in Chinese)

[53] COLOM X,CARRILLO F,NOGUES F,*et al.* Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy [J]. Polymer Degradation and Stability,2003,80:543-549.

[54] DEL RIO J C,GUTIE RREZ A,HERNANDO M,*et al.* Determining the influence of eucalypt lignin composition in paper pulp yield using Py-GC/MS [J]. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2005,74:110-115.

[55] PENG P,PENG F,BIAN J,*et al.* A comparative study of bamboo (*Phyllostachys incarnata* Wen) milled wood lignin and the successively alkali-fractionated lignins [J]. Wood Sci. Tech. ,2012,46:871-885.

[56] YANG X W,MA F Y,ZENG Y L,*et al.* Structure alteration of lignin in corn stover degraded by white-rot fungus *Irpea lacteus* CD2 [J],2010,64(2):119-123.

[57] RENCORET J,GUTIÉRREZ A,DEL RÍO J C. Lipid and lignin composition of woods from different eucalypt species [J]. Holzforschung,2007,61(2):165-174.

[58] 胡尚连,郭晓艺,曹颖,等. 四川慈竹和硬头黄木质素含量及 G 与 S 比值的研究[J]. 林业科技,2008,33(4):17-19.

[59] 杨淑敏,江泽慧,任海青,等. 竹材木质素研究现状及其发展趋势[J]. 木材加工机械,2008(3):29-33.

[60] 刘一星,赵广杰. 木质资源材料学[M]. 北京:中国林业出版社,2002.

[61] 成聘睿,史正军,刘瑞华,等. 龙竹秆材化学成分分析[J]. 西北林学院学报,2015,30(4):236-239.

CHENG D R,SHI Z J,LIU R H,*et al.* Chemical composition of *Dendrocalamus giganteu*[J]. Journal of Northwest Forestry University,2015,30(4):236-239. (in Chinese)