

木质素定向转化制备植物生长调节剂的研究进展

韩 煜¹, 赵玉泽¹, 卫佳颖¹, 刘存凯¹, 隋文杰², 司传领¹, 王冠华¹

(1.天津科技大学轻工科学与工程学院, 天津 300457; 2.天津科技大学食品科学与工程学院, 天津 300457)

摘要:木质素结构的高度复杂性和异质性严重制约了其在农业领域的高值化应用。近年来,采用物理、化学及生物等多种手段对木质素进行定向转化以突破其结构限制并增强植物生长调节功能,引起了学者们的广泛关注。本文梳理了面向植物生长调控的木质素定向转化研究进展,阐明了不同转化策略对木质素物理形态、化学结构及分子特性的精准调控机制,探讨了转化后木质素基植物生长调节剂在植物体内的信号传导路径与作用分子机制。研究表明,在绿色、低能耗条件下对木质素进行改性,提高其活性官能团含量,并增强其水溶性与生物可利用性,是实现木质素基植物生长调节剂实际应用的关键前提。通过定向转化可显著提升木质素的生物活性,这一技术在减少化学农药使用、改善土壤生态、推动农业绿色发展方面具有广泛应用前景。

关键词:木质素;生物活性;定向转化;植物生长

Research Progress on the Targeted Conversion of Lignin for the Production of Plant Growth Regulators

HAN Yu¹, ZHAO Yuze¹, WEI Jiaying¹, LIU Cunkai¹, SUI Wenjie², SI Chuanling¹, WANG Guanhua¹

(1.College of Light Industry Science and Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 2.College of Food Science and Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: High - value applications of lignin in the agricultural sector are severely limited by the complexity and heterogeneity of its structure. In recent years, considerable research attention has been directed toward various physical, chemical, and biological methods for the directional modification of lignin, whereby its structural limitations are overcome and its plant growth - regulating functions are enhanced. In this paper, the research progress in the directed conversion of lignin for plant growth regulation is reviewed; the precise regulatory mechanisms by which different conversion strategies modulate the physical morphology, chemical structure, and molecular properties of lignin are elucidated; and the signal transduction pathways and molecular mechanisms of action of the converted lignin-based plant growth regulators within plants are explored. It has been demonstrated that the modification of lignin under green, low-energy-consumption conditions, in which active functional groups are preserved and its water solubility and bioavailability are enhanced, constitutes a key prerequisite for the practical application of lignin-based plant growth regulators to be advanced. Targeted transformation significantly enhances the biological activity of lignin, which has broad application prospects in reducing chemical

pesticide usage, improving soil ecology and advancing green agricultural development.

Key words: lignin; bioactivity; directional transformation; plant growth

木质素作为植物细胞壁的主要组分之一,是自然界中最为丰富的可再生芳香族聚合物^[1]。作为制浆造纸工业及新兴生物精炼过程的主要副产物,其全球年产量已达7000万至8000万吨,且随着相关产业的持续发展,产量仍在不断攀升^[2]。然而,目前约98%的工业木质素仅作为低热值燃料以焚烧方式回收热能,不仅未能实现其高值化利用,造成资源浪费,同时也带来显著的环境负担^[3]。与此同时,农用化学品需求的持续增长亟需开发生态友好型替代品,以缓解其对生态环境与人类健康构成的潜在风险。木质素因其良好的生物降解性及芳香结构特性,在控释肥料、可降解地膜、土壤改良剂等农业领域展现出广阔的应用前景^[4]。然而,现有应用多依赖于木质素的物理化学属性,其作为天然芳香聚合物所具有的植物生长调节功能尚未得到充分挖掘。主要原因在于木质素结构复杂、分子量分布广泛,导致其构效关系不明确,进而限制了对该聚合物调控植物生理活性功能的深入探索。

近年来,诸多研究采用物理、化学及生物等手段对木质素进行定向转化,旨在突破其在农业应用中的局限,赋予木质素多功能的植物调节活性,从而实现其高值化利用。本文系统梳理面向植物生长调节功能的木质素定向转化策略及其作用机制,重点评述选择性分级与解聚、改性及可控组装等多种定向转化策略,解析其对木质素化学结构与物理形态的调控机制,以及由此赋予其生长调节功能的作用机理,并进一步探讨了经定向转化的木质素材料在调控植物生长发育过程中的分子机制。通过对现有研究成果的系统梳理与展望,以期为推动木质素由低值副产物向高值植物调节剂的跨越提供理论依据与创新思路。

1 木质素的结构特性与生物活性

木质素是由愈创木基丙烷(G)、紫丁香基丙烷(S)和对羟基苯基丙烷(H)三种基本结构单元组成的无定形高分子聚合物,主要通过 β -O-4等芳基醚键以及 β -5、 β - β 、5-5等C-C键交联(图1)。这种交联形成的三维空间结构赋予植物细胞壁强度和刚性,维持水分和盐分在维管系统中的输送,同时

阻碍植物病原体的侵入以保护植物体^[5]。木质素具有明显的多分散性,相对分子质量分布范围较宽,数值通常在数百至数万之间;不同相对分子质量级分的活性基团含量和溶解性存在显著差异。低相对分子质量木质素组分因含有更高比例的酚羟基和醌基,往往表现出更强的自由基清除能力和抗菌活性。此外,木质素中甲氧基的数量及取代位置能够调控分子的亲疏水性和氧化还原特性,进而影响其与植物细胞膜及内源激素受体的相互作用。除此之外,木质素中还存在大量活性基团,例如芳香环、酚羟基、甲氧基、醌基、羧基等。这种分子结构的多样性决定了其生理功能的多样性,为后续改性提高其生物活性奠定了基础。例如,酚羟基不仅具有良好的抗氧化、抗菌和抗紫外线功能,而且在木质素中作为可修饰的活性位点,可以通过后续修饰来提高生物活性^[6]。木质素衍生的酚类低聚物或小分子化合物能够模拟植物内源激素,从而调节种子萌发、根系发育及抗逆响应机制。这种内在的生物活性为木质素在农业领域的资源化利用提供了新思路,即通过定向转化策略,调控其物理、化学结构与活性组分,进而开发出高效、环境友好的植物生长调节剂。

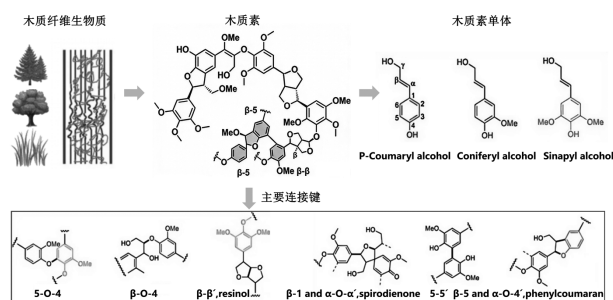


图1 木质素基本结构单元及主要连接方式

2 木质素调节植物生长的作用与机制

2.1 类激素效应与信号调控

木质素作为植物次生细胞壁的重要组分,不仅能提高细胞的机械强度和抗逆性,还能通过复杂的分子调控机制调节植物内源激素的动态平衡,促进植物生长发育^[7]。研究发现,木质素的一些模型物,如对羟基苯甲酸、紫丁香酸、香草酸对欧洲冷杉幼

苗具有类似赤霉素(GA)的生理活性,与终止种子休眠、促进胚芽鞘生长相关^[8]。木质素衍生物可减少乙烯前体1-氨基环丙烷羧酸的积累,抑制乙烯合成或信号传导,从而延长叶片保绿时间并降低果实脱落率。SAVY等^[9]研究证明,从芦苇中提取的腐殖质样木质素可以像赤霉素一样直接作用于种子和植物的萌发及发育,也可以调节与GA相关的激素平衡,从而影响GA介导的生理机制,促进种子和幼苗发育。木质素降解产物具备抗诱变性能,氧化可生成邻醌类活性组分,该组分拥有类植物生长激素活性,能够促进平邑甜茶植株幼苗根系发育,提高移栽成活率,因此改性木质素可作为优良的植物生长调节剂。

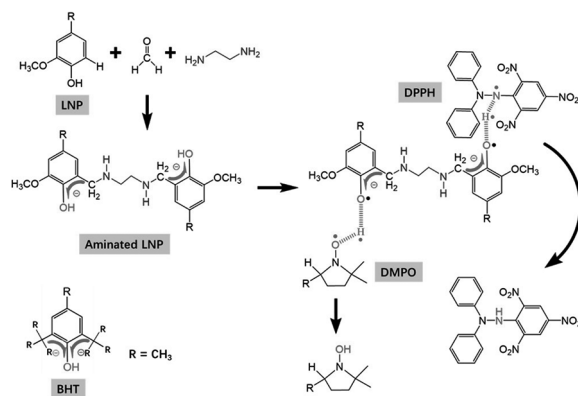
此外,木质素还参与调控与激素相关的基因表达。木质素的分子结构,如酚羟基、甲氧基和羧基等官能团的含量与分布,显著影响其对植物激素代谢的调控能力^[10]。例如,木质素作为一种复杂的酚类聚合物,经改性后不仅能够调节生长素(如吲哚-3-乙酸, indole-3-acetic acid, IAA)水平,还可以促进细胞分裂和伸长。同时,木质素的沉积通过改变细胞壁的机械强度和孔隙度,影响IAA的极性运输,从而调节根系发育和侧根形成^[11-12]。王佩卿等^[13]的研究证明,木质素磺酸盐能够通过调节活性氧(reactive oxygen species, ROS)代谢、稳定细胞膜系统,有效延缓植物衰老,这一过程与脱落酸(abscisic acid, ABA)介导的抗逆信号通路密切相关。在缺铁等逆境下,木质素能够通过减少ROS的积累来抑制ABA等胁迫激素信号,从而维持IAA和细胞分裂素(cytokinin, CTK)的活性,持续优化植物生长状态。

2.2 氧化还原平衡的调节

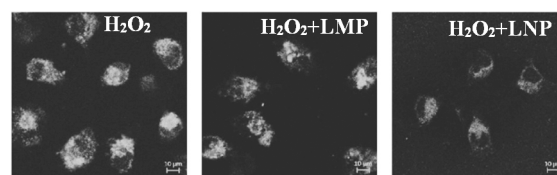
植物在抵抗生物与非生物胁迫时,细胞内ROS的过量积累会导致氧化损伤,其中细胞膜会因脂质过氧化而失去完整性^[14]。木质素中含有的脂肪族羟基、酚羟基及甲氧基等活性官能团赋予了其优异的天然抗氧化活性,使其在调节植物细胞内外氧化还原稳态方面发挥着关键作用。这些官能团具有协同抗菌、清除自由基的作用,同时可诱导超氧化物歧化酶、过氧化氢酶等抗氧化相关基因的表达,从而增强植物抗氧化能力。研究表明^[15],通过特定的化学改性手段,如脱甲基化作用,得到的木质素基酚类化合物酚羟基含量增加,抗氧化能力明显提升。木质素中的酚羟基可作为氢原子供体与自由

基如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{OOH}$ 等ROS结合形成相对稳定的苯氧自由基,从而终止氧化链式反应,减轻活性氧对细胞膜的氧化攻击。该过程有助于缓解膜脂过氧化损伤,进而延缓氧化胁迫所诱导的叶片衰老。

YANG等^[2]的研究证实,木质素酚羟基的抗氧化活性与其化学结构密切相关。酚羟基的供电子能力由其键解离焓(bond dissociation enthalpy, BDE)决定,而该焓值受酚羟基邻位取代基的供电子效应显著影响(图2(a))。邻位甲氧基等供电子基团的存在能够降低酚羟基的键解离焓,增强其作为氢供体的能力,从而提高对自由基的清除效率(图2(b))。综上,木质素中的酚羟基作为高效的电子供体在植物体内参与调节氧化还原平衡,有效降低了逆境下ROS对细胞膜的氧化胁迫,维持了膜的完整性和功能稳定性,为植物适应复杂多变的环境条件提供了重要的生理生化基础。



(a) LNP在DPPH和DMPO自由基存在下的自由基清除机制示意图



(b) H_2O_2 刺激产生的ROS及其在HeLa细胞中被LMP、LNP清除的荧光图像

图2 木质素纳米粒子的自由基与细胞活性氧清除能力^[2]

2.3 营养吸收与螯合转运机制

木质素中含有多个主效活性官能团,包括脂肪族羟基、羰基和酚羟基,以及氧原子上不共享的电子对,这些活性官能团具备的金属配位能力可发挥螯合作用,显著提升植物对根际微环境中铁、锌等矿质营养元素的吸收与利用效率。研究表明^[16],具

有高酚羟基与低甲氧基比例特性的木质素,具有更强的对 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 等金属离子的螯合能力。这种螯合作用不仅防止了金属离子在土壤或细胞壁中沉淀,从而提高植物对微量元素的吸收效率;更关键的是,有效吸收的 Fe^{3+} 可能激活铁依赖的氧化酶,如黄素单加氧酶家族(YUC),从而促进IAA前体色氨酸的合成,并通过减少植物体内的ROS积累,抑制胁迫激素(如脱落酸)信号,维持IAA和细胞分裂素的活性,从而维持植物的氧化还原稳态与新陈代谢活力。木质素可通过酚羟基与 Fe^{3+} 形成稳定的金属螯合物,减少土壤中铁的沉淀,并通过 FRO2/IRT1 依赖的铁吸收途径或释放螯合 Fe^{3+} 供植物利用,提高微量元素利用效率,进而协同调控叶绿素合成与激素水平。外源木质素能够改变植物细胞的微环境(如pH值、离子浓度),提高细胞膜离子通道蛋白的活性。以木质素/铜(Lignin@Cu)复合材料为例^[17],其在酸性条件下可缓释 Cu^{2+} ,并通过介导转录因子与 Cu^{2+} 吸收相关基因启动子的结合,改变基因转录速率,精准调控 Cu^{2+} 转运蛋白表达量并维持细胞内 Cu^{2+} 稳态,从而影响植物代谢。

3 面向植物生长调节功能的木质素定向转化策略

上述机制表明,改性木质素具有通过其活性单元调控植物生长的可行性。木质素自身独特的芳香族网络结构及其富含的多元酚、醛类等生物活性单元,为其定向转化为植物生长调节剂提供了内在基础^[7]。鉴于不同调控机制对木质素衍生物的分子质量、官能团类型及水溶性等理化性质存在差异化需求,本文以实际应用为导向,系统比较了现有转化路径的适用性。当前研究主要围绕木质素分级分离、化学改性、降解解聚及纳米化等技术路径展开(图3)。这些策略通过物理或化学方式,从不同层面调控木质素的分子结构与聚集态,以保留并暴露目标活性骨架,最终将所得产物修饰为具有生长调节功能的分子,实现木质素在农业和绿色肥料领域的高值化利用。

3.1 木质素分级

由于不同植物来源及制备方法所获得的木质素在结构上存在显著差异,对其进行分级预处理具有重要意义。依据分子质量大小与官能团富集程

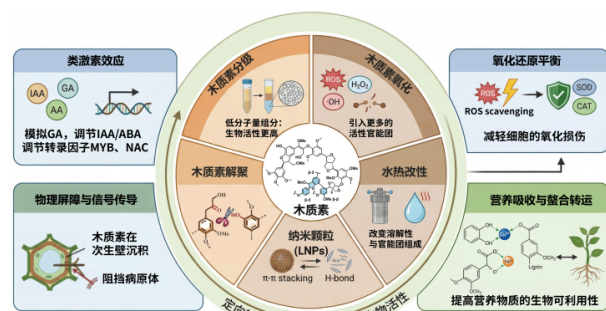
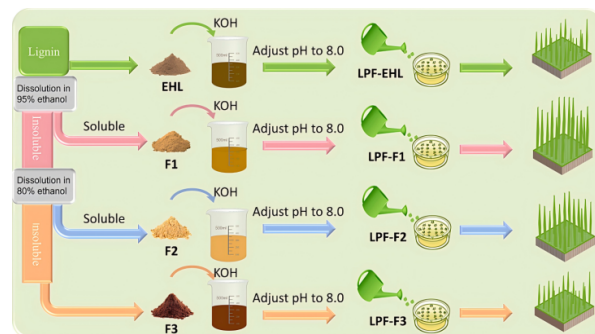
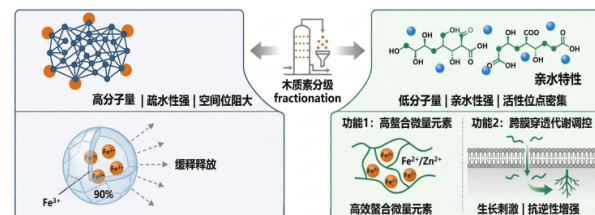


图3 木质素转化植物生长调节剂的策略总结与作用机制

度对木质素进行分级,可获得具有特定结构及分子质量分布范围的木质素级分(图4(a))^[18],从而有助于提升其纯度、溶解性及反应活性,使其更适用于特定应用领域(图4(b))^[19-21]。当前常用的木质素分级方法主要包括膜分级、酸沉淀分级、有机溶剂分级及离子液体分级等。其中,膜分级、有机溶剂分级与离子液体分级主要依赖于木质素在不同溶剂中溶解性的差异;而酸沉淀分级则利用木质素分子中羧基与酚羟基官能团的酸解离常数(pK_a)差异,通过逐步降低溶液pH,使具有不同化学组成与分子质量分布的木质素组分依据其质子化/电荷中和的先后顺序,在特定pH阈值下发生选择性聚集与沉淀,从而实现分级纯化。总体而言,木质素的分级处理实现了对组分的有效筛分,优化了分子质量分布,成为后续转化路径的关键前提。



(a) 采用乙醇/水溶剂法得到不同分子量木质素^[18]



(b) 高分子量、低分子量木质素功能示意图^[19-21]

图4 采用乙醇/水溶剂法制备不同分子量木质素及其功能

研究表明,经分级后获得的低分子量木质素级分,通常含有更丰富的酚羟基、羧基等活性官能团,具有突出的水溶性、低空间位阻及高密度的反应活性位点,能够更加高效稳定地螯合钾、铁等营养元素。ZHANG等^[18]采用逐步溶解法处理酶解木质素,利用乙醇-水溶液对其进行分馏,获得低、中、高三种分子量组分。其中,低分子量级分具有更高的活性基团含量;利用其制备的钾肥LPF-F1中钾含量达2.13%,在100 mg/L的最佳浓度下,其促生效果显著优于未分级组分及高分子量组分,使小麦幼苗根鲜重较对照组提升138.97%。此外,LPF-F1可诱导 α -淀粉酶活性增强,促进种子萌发,其 α -淀粉酶活性仅较商业黄腐酸钾(FA-K)低1.18%,叶绿素a含量则高于FA-K。上述结果表明,木质素分级策略可有效提升其养分承载力与生物活性,具备替代商业类腐殖酸肥料的潜力。

由于不同分子量的木质素结构特征和物理化学性质存在差异,其在农业应用中也发挥着不同作用。高分子量木质素级分通常具有更复杂的空间结构和较高的疏水性,其农业应用价值主要体现在物理框架作用和缓释载体功能上。ISLAS-VALDEZ等^[22]的研究指出,高相对分子质量(>100 000)木质素磺酸盐在与铁(Ⅲ)络合时,倾向于形成更稳定的高分子量复合物。这种结构可能起到类似“保护壳”的作用,以减缓金属离子在土壤中的释放速度,减少养分流失。WU等^[23]比较分析了低相对分子质量(1860)和高相对分子质量(6840)木质素对玉米幼苗生长和代谢的影响。结果表明:质量浓度为150 mg/L的低相对分子质量木质素能显著促进玉米幼苗早期生长,在其最佳施用浓度25 mg/L下,玉米幼苗生长量较对照组高出约83%。此外,低相对分子质量木质素还对光合作用色素、碳水化合物和蛋白质合成的上调有积极影响。相比之下,高相对分子质量木质素对上述指标整体呈现抑制趋势。同时,结构表征分析表明,木质素分子中的甲氧基和羧基含量是影响幼苗生长的关键因素。

3.2 木质素纳米化

长期以来,木质素受结构高度异质性、溶解性差的制约,其高值化利用受限;木质素纳米颗粒(lignin nanoparticles, LNPs)作为一种新兴的木质素衍生材料,不仅保留了木质素固有的生物相容性、可生物降解性和可再生性,纳米级尺寸还使其具备增

强的化学反应活性、改善的分散性以及更强的界面相互作用^[24]。目前, LNPs主要通过反溶剂沉淀法、自组装法、溶剂交换法及酸沉淀法等方法制备,利用 π - π 堆积、氢键和疏水相互作用驱使木质素分子自组装成球形纳米结构,这一过程显著提高了其比表面积和表面活性位点的可及性。

SINGH等^[14]研究表明, LNPs在2500 μ g/mL浓度下能显著促进绿豆种子的根系生长,原因可能与木质素纳米颗粒具备高抗氧化活性,可清除植物体内ROS,从而触发植物的防御机制及提高水肥利用率有关。TOLISANO等^[25]从橄榄渣中提取制备的LNPs展现出良好的生物刺激活性。在低施用剂量(25 mg/L)下,经LNPs处理即可显著提高玉米幼苗的光合速率和气孔导度,同时降低胞间CO₂浓度。进一步分析表明, LNPs处理还促进了叶绿素a和总叶绿素含量的积累,这与木质素结构中紫丁香基和愈创木基单元所具有的类赤霉素活性密切相关。这些结构单元能够模拟植物激素作用,激发细胞分裂与伸长,进而促进地上部和根系的生物量积累,并通过降低植物体内丙二醛(MDA)和H₂O₂含量来缓解细胞氧化胁迫,展现了木质素纳米颗粒在可持续农业中的双重应用价值。

木质素的纳米化可通过低能耗物理自组装过程实现,在该过程中,木质素分子有序排列形成纳米结构。这一策略在保持高分子骨架完整性的前提下,显著提升材料的比表面积,并提高表面官能团的暴露程度。所获得的纳米结构不仅改善了木质素在水相中的分散稳定性,还增强了其与植物细胞壁及根系分泌物之间的界面相互作用,从而进一步提高活性酚羟基等官能团的可及性。由此可见,纳米化为木质素提供了一种结构与功能协同优化的有效途径:无需解聚或化学改性,即可在温和条件下显著增强其在植物生长调节中的生物活性与递送效率,展现出低能耗、高效能的良好应用前景。此外,纳米化可与化学改性、解聚等策略联用,精准调控纳米颗粒的表面官能团组成与微观结构特征,进一步强化其生物活性。

3.3 木质素改性

3.3.1 木质素水热改性

水热转化作为一种具有应用前景的环境友好型热处理技术,近年来受到广泛关注^[26]。木质素的水热改性利用水在高温高压条件下介电常数急剧

降低、相态特征发生显著变化的特性,使亚临界水对木质素疏水性芳香骨架及其降解生成的低聚物与单体片段表现出极强的溶解能力。与此同时,水的离子积常数在该温度条件下可提升三个数量级,原位解离出大量高活性的水合氢离子与氢氧根离子,从而使水在不添加任何外源性酸碱催化剂的情况下,自发地充当木质素大分子水解与断键反应的自催化剂及反应介质,推动木质素大分子发生解聚及官能团重构等化学转化。

LIU 等^[16]提出了一种利用碱性水热反应体系(280 °C, 2 h),将生物炼制工业中的难溶性硫酸木质素(sulfate alkali lignin, SAL)转化为水溶性木质素片段(hydrophilic sulfate alkali lignin, HSAL)的改性策略(图 5(a))。该过程通过剪切 C—O—C 键和 C—C 键实现了木质素的有效解聚,使其平均分子量由 57 kg/mol 降至 7.5 kg/mol,且显著改变了其官能团组成,甲氧基含量从 5.91 mmol/g 降至 1.91 mmol/g,而酚羟基含量从 2.20 mmol/g 增至 5.42 mmol/g(图 5(b))。这种经水热改性后具有高酚羟基/甲氧基比的水溶性木质素,展现出了优异的植物生长调节能力。从图像对比分析,HSAL 能够显著维持植物根尖分生组织的细胞增殖活性,从而在营养匮乏的情况下持续推动根系生长。即使在缺铁的培养环境下,HSAL 仍能有效提高培养介质中营养元素的生物利用率,进而大幅促进水稻、玉米及拟南芥等单子叶与双子叶植物的根系伸长和地上、地下生物量的积累。



图 5 水溶性木质素的制备机理及单体结构单元模型^[16]

水热改性以水为主要介质,无需添加任何外源性酸碱催化剂,具有绿色环保优势。此外,与单纯的解聚策略相比,水热改性在促进木质素降解的同

时,能够通过水的参与引入或保留较多的酚羟基结构,降低甲氧基含量,产物通常兼具低分子量和高官能团活性;然而,水热改性的产物组成较为复杂,难以实现对目标结构的可控转化。

3.3.2 木质素氧化改性

氧化改性凭借其兼具分子链断裂与官能团引入的双重作用,已成为提升木质素农业可利用性的重要手段。在氧化条件下,木质素的大分子网络结构因醚键(β -O-4)与碳-碳键的断裂而发生解聚。在此过程中, β -O-4 结构单元侧链的 C_α -羟基被氧化为羰基($C_\alpha=O$),进而削弱相邻化学键的稳定性,促使 β -O-4 醚键及 C_α - C_β 键发生选择性断裂,生成芳香醛类中间体;这些中间体在自由基介导下进一步氧化,转化为芳香族羧酸。与此同时,ROS 可攻击酚羟基生成酚氧自由基,并在邻位甲氧基位点诱导去甲氧基化反应,形成邻位醌类中间体。随后,过氧羟基阴离子(HO_2^-)对这些具有亲电性的邻位醌结构发生亲核攻击,引发芳环开环,最终生成粘康酸衍生物。这一系列反应在木质素骨架上引入了大量的羧基等含氧官能团,生成了木质素氧化低聚物^[27]。该转化不仅显著增强了木质素的水溶性与生物可利用性,而且由于这些氧化产物在分子结构上与能刺激植物生长的腐殖酸高度相似,从而使木质素获得了植物生长调节功能。

JEONG 等^[28]基于芬顿反应开发了一种“一锅法”氧化技术,利用芬顿试剂(Fe^{2+}/H_2O_2)所产生的强氧化性自由基,对木质素进行非特异性氧化改性。该过程在木质素芳香骨架中引入大量酚羟基、羧基等含氧官能团的同时,亦引起聚合物链断裂、芳香环开环及脂肪族结构比例增加。改性后的木质素不仅在水中的分散性与稳定性得到提升,还表现出类似腐殖酸的生物活性。经芬顿改性后的木质素(Kraft-0.5、Kraft-1.0)在 860 mg/L 浓度条件下,可显著提升拟南芥种子萌发速率,效果优于未改性木质素与商用腐殖酸;在 250 mmol/L NaCl 胁迫条件下,处理组的叶绿素含量显著高于对照组,展现出更强的耐盐性。KHABAROV 等^[29]提出了一种基于短路电偶对阳极溶解铁的电化学氧化改性方法,用于合成铁木质素磺酸盐($FeLS$)。研究表明:阳极溶解所产生的铁离子(Fe^{2+}/Fe^{3+})与电氧化后木质素磺酸盐中的酚羟基、醇羟基、羧基及磺酸基等官能团构成配位键,从而赋予其金属载体功能,可有效缓解碳

酸盐土壤条件下植物因缺铁引发的黄化现象。结果显示,以铁元素计,将质量分数为0.02%~0.03%的FeLS经叶面喷施后,黄化羽扇豆植株的叶绿素含量在3天内升至对照组的1.65倍,30天后恢复至接近健康植株水平;同时,植株的地上部分鲜重较对照组提高55%,展现出显著的抗黄化生物活性。

此外,SHI等^[30]通过氧碱改性制备的低分子量竹材硫酸盐木质素(L-OBKL),在150 mg/L浓度下表现出良好的刺激植物生长能力。在该浓度下的L-OBKL处理不仅使玉米幼苗的根长增幅提升50%,光合效率提升65%,蒸腾速率提高106%,还促使叶片中的可溶性糖含量增加了51%,显著优于未改性木质素。这种高效调节作用源于氧碱处理有效地降低了木质素分子量并显著增加了酚羟基与羧基等亲水活性基团,进而诱导了关键转录因子的上调表达。转录组与代谢组分析表明,改性木质素系统性地激活了植物激素信号转导、苯丙烷生物合成及MAPK信号通路,从而协同提升了作物的光合碳同化能力、水分养分转运效率及环境适应性,进而获得具有高生物活性的木质素基植物刺激剂。

ZHAO等^[31]研发了一种氮掺杂碳负载氧化铜催化剂,在温和条件下通过CuO/N-C催化氧化酶解木质素,使其转化为水溶性低聚物(图6)。该过程通过断裂 β -O-4键并引入羧基与羟基,显著降低了木质素的分子量与多分散性,从而大幅增强其亲水性与生物可及性。实验表明:这种低聚物在较低浓度(1~5 mg/L)下即可实现高效的植物生长调节功能。采用5 mg/L低聚物处理玉米幼苗时,可使玉米根系生物量提高1.5~1.6倍,根系活力增强2.3倍;在100 mmol/L盐胁迫环境下,该低聚物可抑制ROS积累,处理组的根系生物量为对照组的2.2倍。可见,该低聚物通过优化根系结构、激活苯丙氨酸代谢、促进三羧酸循环和碳水化合物合成等途径,增强了植物的能量代谢与营养转运能力,从而显著促进了植物生长和提高了抗逆性能。



图6 氧化木质素制备工艺示意图^[31]

上述研究表明,氧化改性在调控木质素分子结

构与提升植物生物活性方面展现出较强的适应性与应用前景。与以释放小分子酚类的解聚策略不同,氧化改性通常保留部分大分子骨架,通过定向富集酚羟基及羧基等含氧官能团,使木质素衍生物具有更强的抗氧化能力和促进根系发育能力。需要指出的是,氧化改性的效果依赖于所选择的反应体系与条件控制,过度氧化可能导致芳香环开环,削弱木质素固有的活性骨架,且氧化条件可能引发环境安全问题。因此,进一步研究应致力于绿色环保氧化技术的开发。

3.4 木质素解聚

木质素解聚单体能够展现出显著的植物生长调节活性。研究表明,木质素解聚单体的生物活性与其分子结构密切相关,其中的酚类结构可以作为植物生长素氧化酶的底物,通过竞争性抑制作用保护内源IAA不被氧化降解,同时改善植物的水分关系和光合作用效率。LUO等^[32]利用催化氧化解聚得到的木质素基芳香族醛类单体,通过缩合反应转化为酚类芳基丙烯酸酯后,该产物表现出类似传统植物激素的浓度依赖性生长调节功能。在低浓度条件下(如10 mg/L),这些单体衍生物能促进薄荷幼苗的根系伸长和植株增高;特别是甲氧基含量较高的丁香醛衍生丙烯酸酯(S-AAE),在150 mg/L浓度下可使根和茎的鲜重分别增加70%和32%,表现出最佳的生物量积累促进效果。此外,这种促生活性与单体结构中甲氧基含量密切相关,甲氧基越多的S型衍生物活性越强,而甲氧基缺失的对羟基苯甲醚衍生物(H-AAE)活性最弱。

通过解聚获取的木质素单体混合物展现出了植物生长抑制功能,有开发天然除草剂或生长抑制剂的应用潜力。URUMA等^[33]通过有机电解反应降解木质素,所得粗产物中含有愈创木酚、联苯衍生物等小分子芳香族化合物。将该粗产物施用于萝卜苗的实验结果显示,在0.5 mg/mL的浓度处理下,植株主根生长显著受抑,根-胚轴比值下降,水分吸收能力降低,整体植株生长受到抑制。这种抑制作用可能与降解产物中酚类化合物作为化感物质,干扰植株对水分及营养物质的吸收、引起细胞膜微扰有关。综上,木质素分子量及解聚程度是决定其生物活性的关键因素,其解聚单体经改性后可促进植物生长,还可直接利用特定降解产物抑制植物生长,从而实现调节植物生长的功能。

4 总结与展望

利用木质素调控植物生长,是实现农林生物质资源高值化利用的重要研究方向。当前,相关研究主要围绕木质素的选择性分级、解聚及化学改性等策略展开,旨在提升其对植物生长的调控效能。尽管木质素改性处理在促进植物生长方面的可行性已得到初步验证,但在实际应用中,如何实现高效、高选择性的木质素改性,突破其复杂结构所带来的应用制约,进而显著增强其植物生长调节功能,仍面临诸多挑战。未来研究需立足多学科交叉融合,重点关注以下关键问题:

(1)木质素复杂的化学结构导致不同来源及提取方法所得产物在官能团组成与空间构型上差异显著,这正是决定其促生效能的核心因素。未来研究应致力于系统建立木质素分子结构与其植物响应之间的定量构效关系,明确分子量分布、单体组成比例、活性官能团种类与含量的最优组合机制,进而精准调控植物生理代谢过程。

(2)尽管木质素在植物生长调节方面的定向转化已有一定研究基础,但如何在条件温和、绿色低碳的反应条件下实现其功能单元的精准修饰,在保留活性官能团的同时提高其水溶性与生物可利用性,是推动木质素基植物生长调节剂实际应用的前提基础。未来研究应聚焦于开发高效、环境友好的木质素改性技术,以拓展其在植物生长调节剂领域的应用潜力,进一步挖掘其在可持续农业中的应用潜力。

(3)目前,关于木质素在植物中的感知方式、信号传导途径及其对激素网络与基因表达调控的分子机制研究仍较为薄弱。因此,应引入转录组学、代谢组学等多组学手段,系统解析木质素诱导植物响应的分子网络,揭示其生理调控机制,为木质素定向转化应用提供理论支撑。

参考文献:

[1] 辛钰,刘哲秀,霍丹,等.光催化解聚木质素及其高值化应用研究进展[J].天津科技大学学报,2025,40(5):13-20.

[2] YANG W J, DING H, QI G C, et al. Enhancing the radical scavenging activity and UV resistance of lignin nanoparticles via surface mannich amination toward a biobased an-

tioxidant[J]. Biomacromolecules, 2021, 22(6): 2693-2701.

[3] AHMAD U M, JI N, LI H Y, et al. Can lignin be transformed into agrochemicals? recent advances in the agricultural applications of lignin[J]. Industrial crops and products, 2021, 170: 113646.

[4] AHMAD M, FATRIASARI W, ATTA K, et al. Biological activities and emerging roles of lignin and lignin-based products: a review[J]. Biomolecules, 2022, 12(10): 1422.

[5] TAKEDA Y, KOSHIBA T, TOBIMATSU Y, et al. Regulation of *CONIFERALDEHYDE 5-HYDROXYLASE* expression to modulate cell wall lignin structure in rice[J]. Planta, 2017, 246: 337-349.

[6] THAKUR V K, THAKUR M K. Recent advances in green hydrogels from lignin: a review[J]. International journal of biological macromolecules, 2015, 72: 834-847.

[7] 陈楚楚,黄曦,吴文娟,等.木质素调节植物生长发育的研究进展[J].中国造纸,2025,44(11):22-28.

[8] SAVY D, COZZOLINO V, NEBBIOSO A, et al. Humic-like bioactivity on emergence and early growth of maize (*Zea mays* L.) of water-soluble lignins isolated from biomass for energy[J]. Plant and soil, 2016, 402(1): 221-233.

[9] SAVY D, CANELLAS L, VINCI G, et al. Humic-like water-soluble lignins from giant reed (*Arundo donax* L.) display hormone-like activity on plant growth[J]. Journal of plant growth regulation, 2017, 36(4): 995-1001.

[10] 罗自生.采后竹笋木质化与内源激素的关系[J].中国农业科学,2006,39(4):792-797.

[11] NGUYEN T N, SON S H, JORDAN M C, et al. Lignin biosynthesis in wheat (*Triticum aestivum* L.): its response to waterlogging and association with hormonal levels[J]. BMC plant biology, 2016, 16(1): 28.

[12] AHMED A, TARIQ A, HABIB S. Interactive biology of auxins and phenolics in plant environment[M]. Singapore: Springer, 2020: 8-29.

[13] 王佩卿,王丽倩,全金英.新型植物生长调节剂(ASL)在农林业上的应用[J].南京林业大学学报,1999,23(4):1-6.

[14] SINGH G, DAS K, MANDAL D D. Valorization of kraft lignin via its conversion into lignin nanoparticles to act both as DDS and biostimulator for plant[J]. Waste and biomass valorization, 2024, 15(8): 4823-4838.

[15] 叶大威,吴玉超,杨宗美,等.醇解-脱甲基制备木质素基多酚及其抗氧化性能研究[J].林产化学与工业,2023,43(3):34-40.

[16] LIU Q, KAWAI T, INUKAI Y, et al. A lignin-derived material improves plant nutrient bioavailability and growth through its metal chelating capacity[J]. Nature communica-

- tions, 2023, 14: 4866.
- [17] SINISI V, PELAGATTI P, CARCELLI M, et al. A green approach to copper - containing pesticides: antimicrobial and antifungal activity of brochantite supported on lignin for the development of biobased plant protection products [J]. ACS sustainable chemistry & engineering, 2018, 7(3): 3213–3221.
- [18] ZHANG W H, WANG G H, ZHANG B, et al. Green potassium fertilizer from enzymatic hydrolysis lignin: effects of lignin fractionation on wheat seed germination and seedling growth[J]. International journal of biological macromolecules, 2024, 262: 130017.
- [19] KATAHIRA R, ELDER T J, BECKHAM G T. A brief introduction to lignin structure[M]//Beckham G T. Lignin valorization. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2018: 1–20.
- [20] GIGLI M, CRESTINI C. Fractionation of industrial lignins: opportunities and challenges[J]. Green chemistry, 2020, 25(15): 4722–4746.
- [21] PANG T R, WANG G H, SUN H, et al. Lignin fractionation for reduced heterogeneity in self-assembly nanosizing: toward targeted preparation of uniform lignin nanoparticles with small size[J]. ACS sustainable chemistry & engineering, 2020, 8(24): 9174–9183.
- [22] ISLAS-VALDEZ S, LÓPEZ-RAYO S, HRISTOV H, et al. Assessing metal-lignosulfonates as fertilizers using gel filtration chromatography and high-performance size exclusion chromatography[J]. International journal of biological macromolecules, 2019, 142: 163–171.
- [23] WU D D, WANG Y L, QI S, et al. Effects of the structure and molecular weight of alkali-oxygen lignin isolated from rice straw on the growth of maize seedlings[J]. Biomacromolecules, 2023, 24(3): 1377–1387.
- [24] XU T R, RIAZANOVA A V, LINDEN P A, et al. engineering of industrial kraft lignin: the role of esterification methods in lignin nanoparticle self-assembly[J]. Biomacromolecules, 2025, 26(9): 5727–5739.
- [25] TOLISANO C, LUZI F, REGNI L, et al. A way to valorize pomace from olive oil production: lignin nanoparticles to biostimulate maize plants[J]. Environmental technology & innovation, 2023, 31: 103216.
- [26] SUN D, LV Z W, RAO J, et al. Effects of hydrothermal pretreatment on the dissolution and structural evolution of hemicelluloses and lignin: a review[J]. Carbohydrate polymers, 2022, 281: 119050.
- [27] LI L X, KONG J H, LONG J X, et al. Hierarchical hollow silicalite encapsulated Cu-Fe oxides for selectively oxidative depolymerization of lignin to diethyl meleate[J]. Journal of catalysis, 2025, 448: 116157.
- [28] JEONG H J, CHA J Y, CHOI J H, et al. One-pot transformation of technical lignins into humic-like plant stimulants through fenton-based advanced oxidation: accelerating natural fungus-driven humification[J]. ACS omega, 2018, 3(7): 7441–7453.
- [29] KHABAROV Y G, VESHNYAKOV V A, SHERGIN A E. Electrochemical synthesis and biological activity of iron lignosulfonate[J]. Russian chemical bulletin, 2019, 68(5): 1081–1087.
- [30] SHI R N, WU D D, MANAN S, et al. Exploring structure-function relationship of lignin derivatives to enhance its biostimulant potential[J]. Journal of agricultural and food chemistry, 2026, 74(12): 4589–4602.
- [31] ZHAO Y Z, WANG G H, LUO Y M, et al. Catalytic oxidative depolymerization of lignin into oligomers with multifunctional plant growth regulation in low dose[J]. Biore-source technology, 2026, 442: 133678.
- [32] LUO B B, ZHANG C F, ZHANG H J, et al. Lignin tandem catalytic transformation to phenolic aryl acrylic esters as plant growth regulators[J]. ChemSusChem, 2025, 18(9): e202402540.
- [33] URUMA Y, KOJIMA T, MAEKAWA H. Development of lignin degradation method utilizing organic electrolytic reaction and its use as a plant growth inhibitor[J]. Environmental technology & innovation, 2025, 37: 104019.

(责任编辑:常涛)