

基于红外光谱的木材自身耐久性分析

孙泉雄,多化琼*,王振柱

(内蒙古农业大学 材料科学与艺术设计学院,内蒙古 呼和浩特 010018)

摘要:木材与人类的生活息息相关,在建筑、装饰与装修等方面得到广泛使用。为延长木材的耐久性,选取枣木,榆木,樟子松和云杉,比较其木粉和木质素的红外光谱图,测量碳(C)、氮(N)含量、计算 C/N 比值,提取木质素含量、木质素密度及萃取物含量和总萃取物密度等,并进行分析比较。结果表明,最耐久的枣木,C/N 值最大,木质素密度最大,总萃取物密度最大,从其红外光谱图可以看出,枣木的耐久性最好,木质素的愈创木基(G)/紫丁香基(S)比值最低。

关键词:木材耐久性;木质素;化学成分;红外光谱

中图分类号:S781.21 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-7461(2016)02-0255-04

Wood Durability Analysis Based on FTIR Spectra

SUN Xiao-xiong, DUO Hua-qiong*, WANG Zhen-zhu

(College of Material Science and Art Design, Inner Mongolia Agriculture University, Huhhot, Inner Mongolia 010018, China)

Abstract: Wood is closely related to human life, it has been widely used in construction and decoration in order to extend wood durability, timbers of jujube, elm, *Pinus sylvestris* and spruce were selected as research objects. The infrared spectra of wood powder and lignin were compared. The contents of carbon, nitrogen were measured. The ratio of carbon to nitrogen was calculated. The contents of lignin, lignin density, contents of extractive and density were measured and compared. The results showed that jujube timber was the most durable, which had the highest C/N ratio, lignin concentration and extractive density. Jujube lignin also presented the lowest ratio of guaiacyl/ syringyl from the infrared spectrum.

Key words: wood durability; lignin; chemical component; FTIR spectrum

傅里叶红外光谱法(FTIR)是分析有机高分子化合物结构和化学组成的重要手段,每一种化合物有其特有的红外吸收光谱。用其分析木材时不会造成其化学结构和化学成分的破坏,检出灵敏度也较高^[1]。木材的耐久性系指木材对物理、化学和生物因子所造成的破坏的抵抗能力,影响木材耐久性的因素通常与木材密度、组织结构、材性以及木材内含物的化学成分有关。我国学者骆土寿^[2]等通过人工林木材的室内耐腐、抗蛀性和野外耐久性等试验得出心材多属稍耐腐级;骆嘉言^[3]等对香椿人工林和天然林木材物理力学性质和抽出物含量进行了测定,其二者密度均属中等,香椿人工林抽提物含量低

于天然林;赵荣军^[4]等以粗皮桉人工林木材为试验材料,分别采用中国国家标准(GB/T 1933-2009)的直接测量法、X线密度仪和 SilviScan 木材材性快速测定仪对粗皮桉木材的气干密度进行了测定;闫安莉^[5]等利用红外光谱结合二阶导数光谱和二维相关光谱,对杨木和毛竹磨木木质素的分子结构进行比对分析。张英杰^[6]等采用正交试验设计,对马尾松速生材防腐处理工艺的影响因素进行了分析和研究。

国外学者利用近红外光谱对木质素单体组分进行了探究。B. Christian^[7]等研究了木质素密度以及萃取物含量和总萃取物密度等对木材耐久性的影

收稿日期:2015-06-15 修回日期:2015-08-03

基金项目:国家自然科学基金(31460168);内蒙古科技计划项目(20120416);内蒙古自然科学基金(2013MS0529)。

作者简介:孙泉雄,男,硕士研究生,研究方向:图像处理技术在木材学科中的应用。E-mail:419524947@qq.com

*通信作者:多化琼,男,博士,教授,硕士生导师,研究方向:木材科学与技术。E-mail:duohuaqiong@163.com

响。含水率和温度作为真菌腐朽的关键因素预测了木材的使用寿命,I. Shigehiro^[8]等利用红外反射光谱对腐朽的针叶材中的木质素和纤维素含量进行了量化。本文在国内首次探究影响木材自身耐久性的因素,选取枣木、榆木、樟子松和云杉,分析其木粉与木质素的红外光谱图,比较其碳(C)、氮(N)含量、C/N比值,研究木质素和萃取物对木材耐久性的影响^[9]。

1 材料与方法

1.1 材料

4种木材样本(树龄均为3a,树干心材部位):枣木(*Ziziphus jujuba*)取自河北行唐、榆木(*Ulmus rubra*)取自北京、樟子松(*Mongolica litv*)取自黑龙江大兴安岭和云杉(*Picea abies*)取自陕西凤县。

1.2 方法

1.2.1 密度测定 将枣木、榆木、樟子松、云杉切削成20 mm×20 mm×20 mm的试样,再测出质量^[10],计算气干密度。

1.2.2 测定红外光谱图 以4种木材为原料,用球磨仪磨出木粉,并提取木质素^[11]。将木粉和木质素样品粉碎气干并过100目筛,取1~2 mg样品与100 mg 溴化钾(KBr)进行混合磨碎压片,用傅里叶红外光谱仪测定其红外吸收光谱,计算木质素的G/S值^[9]。

1.2.3 木粉和木质素中的C、N及抽提物含量 将木粉和木质素样本称重并装入锌制胶囊中,然后转

移到CNS分析器中测定C、N含量。测定溶于水的萃取物含量(执行国标GB/T2677.4-1993)和有机溶剂(苯醇溶液)的萃取物含量(执行国标GB/T2677.6-1994)。总萃取物等于溶于水的萃取物与溶于有机溶剂的萃取物之和。

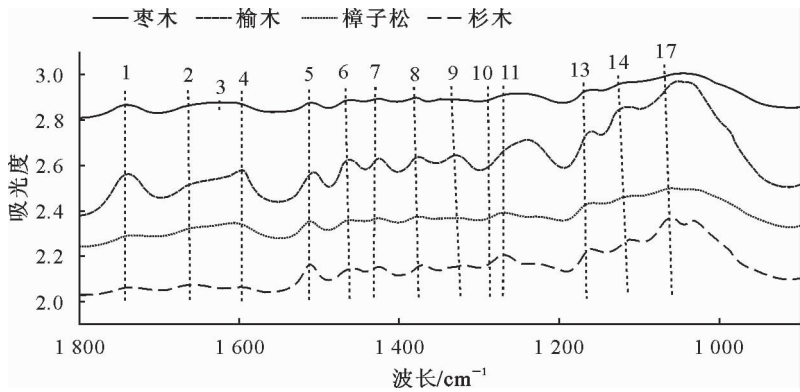
2 结果与分析

2.1 气干密度分析

枣木、榆木、樟子松和云杉的气干密度分别为0.93、0.75、0.48 g/cm³和0.29 g/cm³,密度由大到小的排序为枣木、榆木、樟子松和云杉,其耐久性为枣木>榆木>樟子松>云杉。

2.2 红外光谱分析

图1为4种木粉在波长1 800~900 cm⁻¹之间的光谱图。在图1中,大多数波峰代表了组成细胞壁的主要成分,用数字标出波峰。从图1可以看出,波峰13,波长为1 160 cm⁻¹表示纤维素;波峰1,波长为1 740 cm⁻¹和波峰17,波长为1 032 cm⁻¹为半纤维素;波峰4,波长为1 596 cm⁻¹、波峰5,波长为1 506 cm⁻¹和波峰10,波长为1 269 cm⁻¹表示木质素。尽管这4种木粉的红外光谱非常相似,但仔细比较发现,在羰基(C=O)的伸缩振动下,只有枣木存在波峰3,波长为1 633 cm⁻¹,与其他3种木粉有所不同。愈创木基(G)为波峰10,较其他3个树种不突出,在C=O伸缩和紫丁香基(S)环呼吸振动下,波峰9,其波长为1 320~1 330 cm⁻¹。



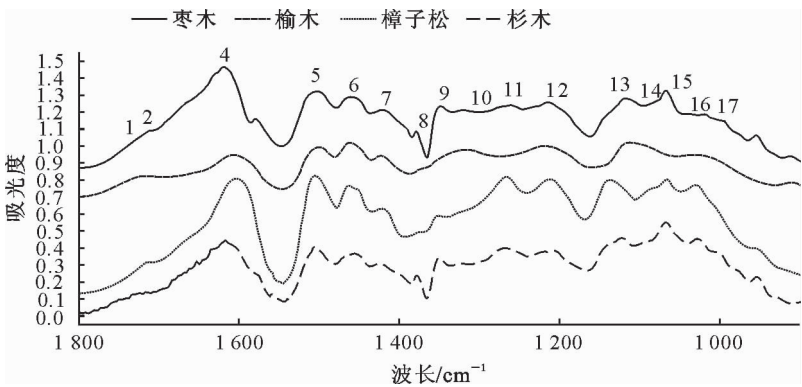
注:不同数字表示文中所指的波峰。

图1 4种不同木材在波长1 800~900 cm⁻¹的红外光谱

Fig.1 FTIR spectra of the timber of four different species from the same site in the wave number range from 1 800 to 900 cm⁻¹.

图2为4种木材的木质素在波长1 800~900 cm⁻¹之间的光谱图。在波长1 200~900 cm⁻¹范围表示多糖,对比图1和图2不难看出,木质素吸光度的强度弱于木粉吸光度的强度。同时最耐久的枣木在图1中出现的波峰3在图2中完全消失。在CO伸缩和紫丁香基环呼吸的作用下,图1中波峰9,波

长为1 320~1 330 cm⁻¹转移到图2中波长为1 355 cm⁻¹的位置上,由于木材中含有少量的酚羟基,所以波峰1也发生了转移,因为芳香环状系统取代基(例如H3CO)的作用,波峰10(G)从波长为1 269 cm⁻¹转移到波长为1 265 cm⁻¹的位置上。从图2中计算木质素的G/S值(表2)。



注:不同数字表示文中所指的波峰。

图 2 4 种不同木材的木质素在波长 1 800~900 cm⁻¹ 的红外光谱

Fig. 2 FTIR spectra of the lignin of four different species from the same site in the wave number range from 1 800 to 900 cm⁻¹

2.3 成分分析

2.3.1 C 和 N 含量分析 微生物生长过程中重要的营养之一是 N,木材中 N 含量较少,并且大部分 N 是以蛋白质的形式绑定在木质素中。而 C 含量直接影响到木材的稳定性。从表 1 可以看出,耐久最差的云杉和其木质素的 C 含量没有规律,但最耐久的枣木的 N 含量为 0.274%,其木质素的 N 含为 0.444%,都最低,其 C/N 比值最大。

表 1 4 种不同木材与木质素的 C 和 N 含量的百分比

Table 1 Carbon and nitrogen contents in wood and lignin of four tree species

树种	木材			木质素		
	C 含量/%	N 含量/%	C/N	C 含量/%	N 含量/%	C/N
枣木	49.5	0.274	180	60.1	0.444	135
榆木	48.1	0.324	148	60.7	0.546	111
樟子松	50.1	0.345	145	60.7	0.573	105
云杉	47.9	0.470	102	58.8	0.586	100

2.3.2 木质素含量、密度,溶于水、有机溶剂的萃取物含量分析 从表 2 可以看出,耐久最好的枣木,其 G/S 值最小。4 种木材的木质素含量没有规律,樟子松比云杉耐久,其木质素含量却比云杉的大,故需要进一步分析木质素密度、溶于水和溶于苯醇溶液

的萃取物含量(w/w 质量百分比)。从表 2 可以看出,耐久最好的枣木木质素密度最大,总萃取物密度最大,但耐久性比枣木差的樟子松,溶于苯醇溶液的萃取物含量同样很高,表明溶于苯醇的萃取物含量不足以解释木材的耐久性。

表 2 4 种不同木材木质素含量、G/S 值和萃取物含量

Table 2 Lignin contents and G/S ratios and extractive concentrations of four tree species

树种	木质素含量 /(% (w/w))	木质素密度 /(mg · cm ⁻³)	木质素 G/S 值	溶于水的 萃取物含量/%	溶于苯醇溶液的 萃取物含量/%	总萃取物密度 /(mg · cm ⁻³)
枣木	21.42±0.51	184.3±9.7	0.975	4.18±0.62	5.77±0.06	88.1±3.5
榆木	23.03±0.54	162.5±8.6	1.022	7.03±0.83	5.02±0.25	81.1±1.7
樟子松	24.21±0.32	108.2±8.4	1.025	7.18±0.97	5.38±0.19	47.9±2.6
云杉	25.14±0.74	86.1±7.6	1.033	6.44±0.58	4.83±0.48	34.2±3.3

注:数据(平均值±SD,n=5)。

3 结论

为了改善木材的耐久性,分析其自身因素。木材的密度最大,其耐久性最好^[12],枣木的密度为 0.93 g/cm³,和榆木、樟子松和云杉比较,其耐久性最好;红外光谱图中的波峰表示特定的化合物^[13-16],分析枣木、榆木、樟子松和云杉的红外光谱,耐久性最好的枣木其 G/S 比值最小;测量了 C、N 含量,比

较其 C/N 比值,发现最耐久的枣木,C/N 比值最大;提取 4 种木材的木质素含量、木质素密度和溶于水的萃取物含量、溶于苯醇溶液的萃取物含量和总萃取物密度,耐久性最好的枣木的木质素密度最大,总萃取物密度也最大。

参考文献:

[1] 巩其亮,胡爱华,邢世岩,等. 基于木材化学组分的银杏系统进化问题研究[J]. 光谱学与光谱分析,2009,29(6):1512-1516.

GONG Q L, HU A H, XING S Y, *et al.* Research on systematic evolution of Ginkgo biloba based on chemical composition of wood[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009 29(6): 1512-1516. (in Chinese)

[2] 骆土寿, 施振华, 温秋莲. 短周期桉树人工林木材天然耐久性研究[J]. 木材工业, 1997, 11(1): 15-17.

LUO S S, SHI Z H, WEN Q L. A study on the wood durability of short rotation *Eucalyptus* plantation[J]. Wood Industry, 1997, 11(1): 15-17. (in Chinese)

[3] 骆嘉言, 林金国, 李大岔, 等. 香椿人工林和天然林木材性的比较研究[J]. 西北林学院学报, 2003, 18(2): 77-79.

LUO J Y, LIN J G, LI D C, *et al.* Comparative study on properties of toona sinensis wood from plantation and natural forest [J]. Journal of Northwest Forestry University, 2003, 18(2): 77-79. (in Chinese)

[4] 赵荣军, 霍小梅, 邢新婷, 等. 粗皮桉木材气干密度测定方法比较研究[J]. 西北林学院学报, 2012, 27(2): 242-244, 260.

ZHAO R J, HUO X M, XING X T, *et al.* Comparison of measurement methods of *Eucalyptus pellita* air-dry density[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2012, 27(2): 242-244, 260

[5] 闫安莉, 李明玉, 张方达, 等. 杨木和毛竹磨木木质素的红外光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(10): 191-192.

YAN A L, LI M Y, ZHANG F D, *et al.* Analysis of the milled wood lignin of poplar wood and moso bamboo by FTIR[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(10): 191-192. (in Chinese)

[6] 张英杰, 常建民, 冯德君, 等. 马尾松速生材防腐工艺的优化[J]. 西北林学院学报, 2010, 25(1): 142-145.

ZHANG Y J, CHANG J M, FENG D J, *et al.* Optimization of wood preservation process of fast-growing *Pinus massoniana* [J]. Journal of Northwest Forestry University, 2010, 25(1): 142-145. (in Chinese)

[7] CHRISTIAN B, LINDA M, THOMAS B, *et al.* Service life of timber components; prognosis based on 3 years high-frequency monitoring[N]. Eur. J. Wood Prod., 2013, 71: 79-90.

[8] SHIGEHIO I, YOSHIMI S, AYUMI T. Quantifying lignin and holocellulose content in coniferous decayed wood using near-infrared reflectance spectroscopy[J]. J. For. Res., 2014, 19: 233-237.

[9] RUMANA R, ROSEMARIE L H, REINER F, *et al.* FTIR spectroscopy, chemical and histochemical characterisation of wood and lignin of five tropical timber wood species of the family of Dipterocarpaceae[J]. Wood Sci. Technol., 2010, 44: 225-242.

[10] GB/T 1933-2009 木材密度测定方法[S]. 2009.

[11] GB/T 2677. 8-1994 造纸原料酸不溶木素含量的测定[S]. 1994.

[12] 成俊卿. 木材学[M]. 北京: 中国林业出版社, 1985: 890-891.

[13] FAIX O. Classification of lignins from different botanical origins by FTIR spectroscopy[J]. Holzforsch., 1991, 45: 21-27.

[14] PARKER P S. Application of Infrared, Raman and Resonance Raman spectroscopy in biochemistry[M]. New York: Plenum press, 1983: 21-25.

[15] NAUMANN D, LABISCHINSKI H, GIESBRECHT P. The characterization of microorganisms by Fourier transform infrared spectroscopy[C]//NELSON W H. Modern techniques for rapid microbiological analysis. New York: VCH, 1991: 43-96.

[16] FAIX O, STEVANOVIC-JANEZIC T, LUNDQUIST K. The lignin of the diffuse porous angiosperm tree Triplochyton scleroxylon K[J]. J. Wood Chem. Technol., 1994, 14: 263-273.

(上接第 148 页)

[15] 陈射斗. 秦巴山区降水规律与飞播造林成效关系的研究[J]. 西北林学院学报, 1996, 11(3): 50-53.

CHEN S D. Relationship between characteristics of rainfall and aerial seeding afforestation results in the Qinba Mountains [J]. Journal of Northwest Forestry University, 1996, 11(3): 50-53. (in Chinese)

[16] 章国华, 张怀玉, 程继先. 飞播造林成效播期的影响因素分析[J]. 黑龙江农业科学, 2010(11): 92-93.

[17] 刘建军, 杨澄, 吴成儒. 油松飞播林空间格局分析[J]. 西北林学院学报, 1991, 6(2): 51-54.

LIU J J, YANG C, WU C R. The spatial pattern of air-seeded forest of *Pinus tabulae formis* Carr. [J]. Journal of Northwest Forestry University, 1991, 6(2): 51-54. (in Chinese)

[18] 胡江波, 鲁学忠, 苏俊辉. 近 51 年宁县气候特征分析[J]. 陕西气象, 2010(10): 18-21.

[19] 陕西省林业勘察设计院. 汉中市 1996 年飞播造林作业设计 (1997 年施工)[R]. 1996.

[20] 李建春, 张斌善, 党齐域, 等. 多效抗旱驱鼠剂(RPA)对飞播油松高的影响[J]. 西北林学院学报, 2015, 30(1): 137-143.

LI J C, ZHANG B S, DANG Q Y, *et al.* The effect of RPA on the height of *Pinus tabulae formis* in the aerial seeding [J]. Journal of Northwest Forestry University, 2015, 30(1): 137-143. (in Chinese)

[21] PAT O. CURRIE, GERALDINE PETERSON. Using growing-season precipitation to predict crested wheatgrass yields [J]. Journal of Range Management, 1966, 19(5): 284-288.

[22] DESTA F, RAY R H, COLBERT J J. Influence of topographic aspect, precipitation and drought on radial growth of four major tree species in an appalachian watershed [J]. Forest Ecology and Management, 2003, 117(7): 409-425.

[23] PAUL J H, DONALD E TODD J, JEFFREY S A. A six-year study of sapling and large-tree growth and mortality responses to natural and induced variability in precipitation and throughfall [J]. Tree Physiol, 2001, 21(6): 345-358.