

白蜡木和水曲柳木材构造特征及提取液化学成分的GC-MS分析

周 妮^{1,2},胡 瑶^{1,2},钟 豪^{1,2},刘 洁^{1,2},余 宏^{1,2},齐锦秋^{3*}

(1. 成都产品质量检验研究院有限责任公司,四川成都 610100; 2. 国家家具产品质量监督检验中心(成都),四川成都 611230;
3. 四川农业大学林学院,四川成都 611130)

摘要:对白蜡木和水曲柳的木材构造特征和提取液化学成分进行辨析,为白蜡木和水曲柳的辨识提供理论依据。木材宏观与微观构造试验结果表明,2种木材均具有白蜡木属木材的基础构造特征,但在材色、薄壁组织、木射线宽度与含树胶方面稍有不同;白蜡木心材呈现浅黄褐色,而水曲柳心材为栗褐色;水曲柳轴向薄壁组织含有树胶;白蜡木多列射线较宽,而水曲柳多列射线较窄且常含树胶。木材的石油醚提取液气相色谱-质谱(GC-MS)分析发现,白蜡木与水曲柳提取液中分别鉴定出5种和7种相对含量较高的化合物,且相对含量最高的成分均是邻苯二甲酸单(2-乙基己基)酯,分别达到58.647%、58.486%;水曲柳特有化合物为:氯代十八烷和Terephthalic acid,2-ethylhexyl octyl ester,相对含量分别为2.548%、10.770%。这2种化合物可作为辨别2种木材的特征化学物质。

关键词:白蜡木;水曲柳;木材构造;化学成分;气相色谱-质谱法(GC-MS)

中图分类号:S781.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-7461(2021)06-0237-05

Structure Characteristics and GC-MS Analysis of the Extractives from *Fraxinus chinensis* and *F. mandshurica* Woods

ZHOU Ni^{1,2}, HU Yao^{1,2}, ZHONG Yi^{1,2}, LIU Jie^{1,2}, YÜ Hong^{1,2}, QI Jin-qiu^{3*}

(1. Chengdu Institute of Product Quality Inspection and Research Co., Ltd., Chengdu 610100, Sichuan, China;
2. National Center for Furniture Quality Supervision and Inspection, Chengdu 611230, Sichuan, China;
3. College of Forestry, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130, Sichuan, China)

Abstract: The wood structure characteristics and chemical components of *Fraxinus chinensis* and *F. mandshurica* woods were comparatively investigated to provide a theoretical basis for their identification. The results of wood structure characteristics indicated that two *Fraxinus* woods presented similar structure characteristics. However, two woods were different in wood color, axial parenchyma, wood rays and gum. The heartwood color of *F. chinensis* was light yellow brown while that for *F. mandshurica* was chestnut-like brown. The axial parenchyma of *F. mandshurica* contained gum. The wood rays of *F. chinensis* was wider than those of *F. mandshurica*, while the latter had gum. The chromatography-mass spectrometry (GC-MS) results of petroleumether extractives showed that 5 and 7 kinds of chemical components were identified from *F. chinensis* and *F. mandshurica*, respectively. Furthermore, the contents of 2-ethylhexyl monophthalate were the highest in both woods (58.647% for *F. chinensis*, and 58.486% for *F. mandshurica*). 1-Chlorooctadecane (2.548%) and 2-ethylhexyl octyl p-phthalate, ester (10.770%) were only detected in the extractive of *F. mandshurica* wood, which could be considered as the characteristic component for the

收稿日期:2021-04-19 修回日期:2021-06-17

基金项目:四川省科技支撑计划项目(2016NZY003)。

作者简介:周 妮,硕士,工程师。研究方向:木材化学/家具检测。E-mail:641484587@qq.com

*通信作者:齐锦秋,博士,教授。研究方向:木/竹材材质特性。E-mail:qijinqiu2005@aliyun.com

identification of the two woods.

Key words: *Fraxinus chinensis*; *F. mandshurica*; structure characteristics; chemical component; GC-MS analysis

白蜡木(*Fraxinus chinensis*)和水曲柳(*Fraxinus mandshurica*)均是木犀科白蜡属木材,具有耐磨性好,油饰光亮性甚好,容易胶粘,握钉力大等优点,是制作家具、门、地板的优良材料^[1]。市场上流通的白蜡木主要产自美国,木材质地坚韧并且强度好,颜色呈浅黄至浅黄褐色^[2]。水曲柳主要产自中国东北与俄罗斯,木材坚硬致密,纹理美观,是工业和民用的高级用材^[3]。2种木材的外观、与结构相似性较大,容易混淆。白蜡木价格较水曲柳高,存在以次充优、鱼龙混杂等现象。目前,关于白蜡木和水曲柳化学成分分析的研究尚未见报道^[4-5]。

气相色谱-质谱法(GC-MS)因具有对待测物较好的进行分离和定性的特点,已被广泛应用于木材抽提物的分离与鉴定的研究。唐一菁等^[6]用GC-MS技术研究发现,刺猬紫檀心材和边材抽提物的成分存在差异,且不同批次的木材具有4种相同的物质;梅萍等^[7]用GC-MS技术实现了檀香紫檀和染料紫檀的快速微损鉴别;晏婷婷等^[8]用GC-MS研究发现,檀香木心材提取物会受到产地影响;李彤彤等^[9]用气相色谱-质谱法研究了海南省产的降香黄檀,研究发现不同部位的降香黄檀的化学成分不同,得出虽然提取物成分有差异,但普遍存在的化学成分是橙花叔醇;周妮等^[10]用GC-MS分析了桢楠现代木和阴沉木精油化学成分,分析了两种木材的差异以及形成原因;谢九龙等^[11]也用GC-MS分析了桢楠挥发性成分;徐斌等^[12]通过GC-MS方法比较不同檀香紫檀样本的成分。

气相色谱-质谱法(GC-MS)因具有对待测物较好的进行分离和定性的特点,被广泛应用于木材抽提物的分离与鉴定的研究。如,刺猬紫檀^[6]、檀香紫檀和染料紫檀^[7,12]、檀香木^[8]、降香黄檀^[9]、桢楠阴沉木与现代木^[10-11]等。木材抽提物的分离鉴定有助于木材识别。笔者尝试用石油醚、乙酸乙酯与乙醚提取木材抽提物。预试验表明,乙醚和乙酸乙脂的木材提取物色谱图的响应不高,而石油醚提取物的成分最多,色谱图响应高,且石油醚价格低廉,故研究采用石油醚提取木材抽提物,并结合GC-MS技术分析抽提物成分,为辨别白蜡木和水曲柳提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

白蜡木和水曲柳皆取自国家家具产品质量监督

检验中心(成都)树种室。白蜡木产地为美国,水曲柳产地为俄罗斯;验证材料购买于广东鱼珠木材市场,经四川农业大学林学院木材实验室鉴定,确定2种材料分别是白蜡树属的白蜡木和水曲柳。

化学药剂:分析纯石油醚、无水硫酸钠、光学树脂胶、番红、二甲苯、甘油、无水乙醇。

使用仪器:超声波清洗器、气质联用仪(型号为:Agilent 7890A-5975C)。

1.2 试验方法

1.2.1 木材切片的制作 木材解剖构造研究方法参考GB/T 29894-2013《木材鉴别方法通则》^[13]。分别取白蜡木和水曲柳10 mm×10 mm×10 mm的样块,水煮软化后,切片、染色、制片,再显微成像,观察微观特征^[14-18]。

1.2.2 GC-MS 测定样品的制作及测试条件 将白蜡木和水曲柳心材磨粉(60目),取0.5 g样品置于提取瓶中,再加入10 mL石油醚,静置0.5 h,40 Hz超声0.5 h,过滤,待用。

气相条件:色谱柱规格为30 m×320 μm×0.25 μm;进样口温度250°C,进样量1 μL,不分流模式,流速1.34 mL/min;升温程序为:初始温度70°C(保持0.5 min),以10°C/min升至220°C(保持5 min),然后以5°C/min升至240°C(保持5 min)。

质谱条件:扫描范围50~550 m/z,溶剂延迟4.5 min,离子源温度230°C,载气为氦气。

通过GC-MS自带的NIST标准图库对所得的质谱图进行检索,结合人工辅助,确认化合物成分,采用峰面积归一法,计算各化合物的相对含量。

2 结果与分析

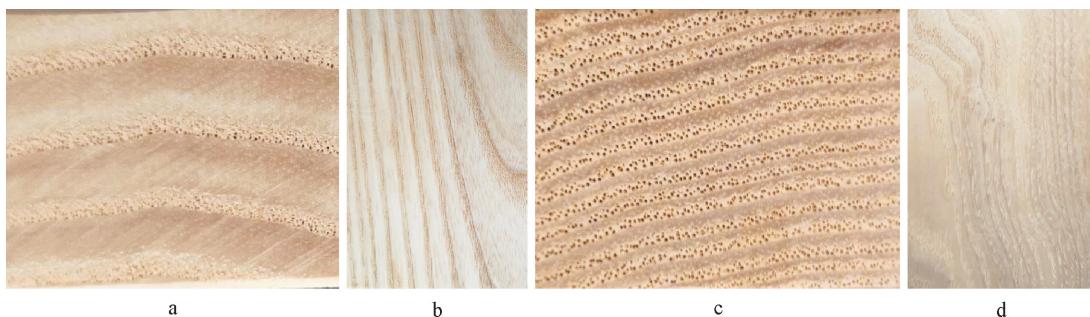
2.1 白蜡木和水曲柳的构造特征辨别

2.1.1 白蜡木构造特征 宏观特征:心材浅黄褐色,生长轮明显。环孔材,早材管孔中等大小,晚材管孔通常略小,散生(图1)。微观特征:单管孔及2个径列复管孔,弦向直径最大为280 μm,多数为180~200 μm。导管分子单穿孔,导管间纹孔式互列。轴向薄壁组织为轮界状(宽3~4细胞)、环孔束状、傍管状;木射线非叠生,单列木射线甚少,宽(19~25 μm),高(50~150 μm),多列射线宽2~4细胞(50~90 μm),高4~22细胞(130~400 μm)。射线组织同型单列及多列(图2)。

2.1.2 水曲柳构造特征 宏观特征:心材栗褐色,

环孔材,晚材管孔略小,散生(图 1)。微观特征:单管孔及 2 个径列复管孔,弦向直径最大为 290 μm ,多数为 180~220 μm 。导管分子单穿孔,导管间纹孔式互列。轴向薄壁组织为轮界状(宽 2~3 细胞)、环孔束状,傍管状,含树胶;木射线非叠生,单列木射

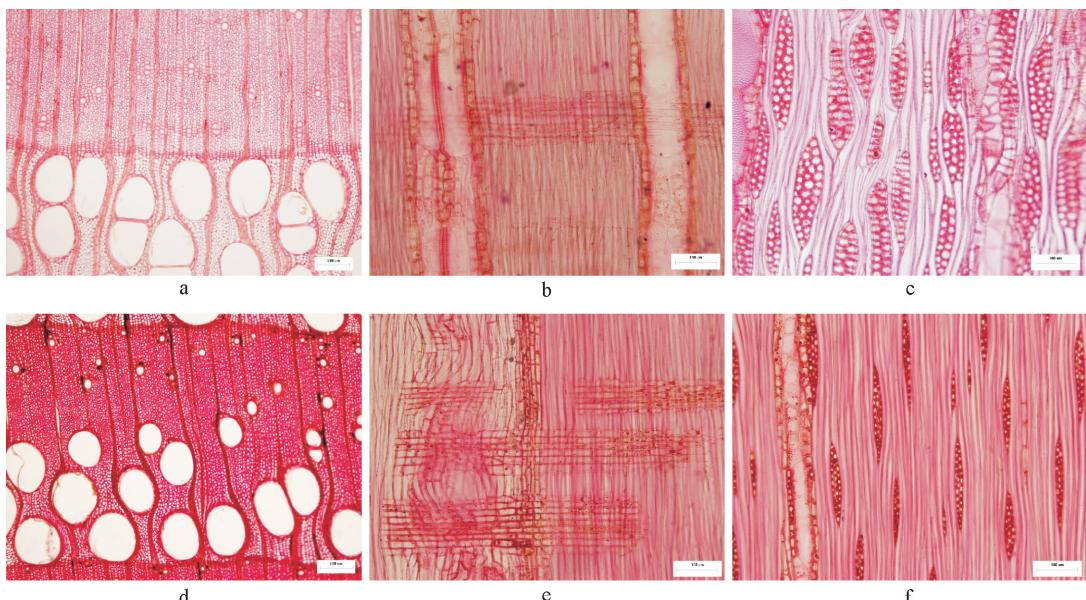
线甚少,宽(11~14 μm),高(50~130 μm),多列射线较窄,宽 2~3 细胞(15~30 μm),高 4~25 细胞(120~230 μm)。射线组织同型单列及多列,射线细胞内含树胶(图 2)。



注:a. 白蜡木横切面($\times 5$);b. 白蜡木纵切面;c. 水曲柳横切面($\times 5$);d. 水曲柳纵切面。

图 1 白蜡木和水曲柳宏观图

Fig. 1 The macrostructure of *Fraxinus chinensis* and *F. mandshurica*



注:a. 白蜡木横切面($\times 40$);b. 白蜡木径切面($\times 100$);c. 白蜡木弦切面($\times 100$);d. 水曲柳横切面($\times 40$);e. 水曲柳径切面($\times 100$);f. 水曲柳弦切面($\times 100$)。

图 2 白蜡木和水曲柳三切面微观构造

Fig. 2 The microscopic photographs of *Fraxinus chinensis* and *F. mandshurica* woods

2.1.3 白蜡木和水曲柳木材辨别要点 白蜡木心材浅黄褐色,水曲柳心材栗褐色;二者早材至晚材均是急变。其中水曲柳轮界状薄壁组织宽 3~4 细胞,含树胶,白蜡木轮界状薄壁组织宽 2~3 细胞,不含树胶。白蜡木多列射线较宽,宽 2~4 细胞(50~90 μm);水曲柳多列射线较窄,宽 2~3 细胞(15~30 μm),含丰富的数据(表 1)。

2.2 白蜡木和水曲柳提取物的 GC-MS 分析

将白蜡木和水曲柳石油醚提取液进行 GC-MS 测试,总离子流图如下(图 3 和图 4)。

由图 3 和图 4 可以看出,白蜡木和水曲柳的出

峰时间是 5~28 min,最显著的峰均在 23.229 min 出现。15.985 min 和 27.273 min 时,只有水曲柳出现显著峰,而白蜡木在此处无响应。因此,通过比较白蜡木和水曲柳的总离子流图的差别,有助于区分二者抽提物化学成分差异。

从白蜡木提取液中鉴定出匹配度($>80\%$)和相对含量较高($>1\%$)的 5 种化合物,占化合物总量的 80.053%;从水曲柳中鉴定出 7 种化合物,占化合物总量的 84.546%。从表 2 可以看出,白蜡木和水曲柳的石油醚提取液的成分主要是烷烃类、酚类、酯类物质。白蜡木和水曲柳提取液中有 5 种成分相同,

分别是 7.609 min 时出现的十二甲基环六硅氧烷, 相对含量分别是 3.884%、2.243%; 9.786 min 时出现的十四甲基环七硅氧烷, 相对含量分别是 1.929%、1.663%; 9.942 min 时出现的 2,4-二叔丁基苯酚, 相对含量分别是 3.403%、3.136%; 12.086 min 出现的 Tributyl(3-phenylpropoxy)silane, 相对含量分别是 12.190%、5.700%; 23.229 min 出现的邻苯二甲酸单(2-乙基己基)酯, 相对含量分别是

58.647%、58.486%。其中 15.985 min 时出现氯代十八烷(2.548%)与 27.273 min 时出现的 Terephthalic acid, 2-ethyhexyloctyl ester(10.770%), 只在水曲柳提取液中存在, 这 2 种化合物是区分水曲柳和白蜡木木材的特征化学组分。结合图 3、图 4 以及表 2 可以看出, 白蜡木和水曲柳的特征峰均是 23.229 min 出现的邻苯二甲酸单(2-乙基己基)酯, 相对含量均超过 50%。

表 1 白蜡木和水曲柳的构造特征

Table 1 The structure characteristics differences between *Fraxinus chinensis* and *F. mandshurica* woods

木材名称	材色(心材)	早材-晚材	轴向薄壁组织	木射线
白蜡木	浅黄褐色	急变	轮界状薄壁组织宽 2~3 细胞	多列射线较宽, 宽 2~4 细胞, 高 4~22 细胞
水曲柳	栗褐色	急变	轮界状薄壁组织宽 3~4 细胞; 常含树胶	多列射线较窄, 宽 2~3 细胞, 高 4~25 细胞; 常含树胶

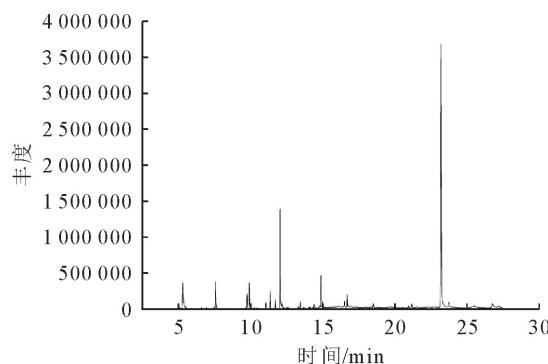


图 3 白蜡木提取液 GC-MS 分析总离子流

Fig. 3 Total GC-MS ion current chromatogram of the petroleum extractive of *F. chinensis*

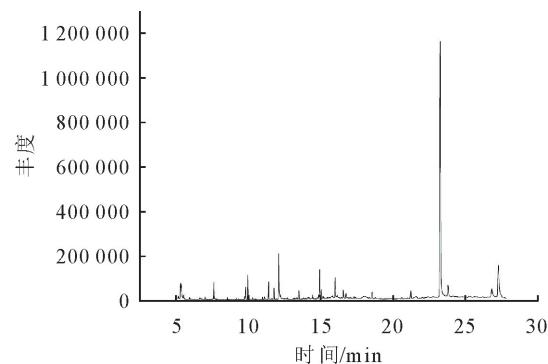


图 4 水曲柳提取液 GC-MS 分析总离子流

Fig. 4 Total GC-MS ion current chromatogram of the petroleum extractive of *F. mandshurica*

2.3 稳定性测试

取广东鱼珠市场购买的白蜡木和水曲柳验证材料按相同的试验方法做验证试验。从表 3 可以看出, 验证材料的主要化学成分和本次试验材料一致。

3 结论与讨论

从木材颜色、轴向薄壁组织和木射线角度, 阐明了白蜡木和水曲柳的构造特征。白蜡木心材浅黄褐

色, 水曲柳心材栗褐色; 二者早材至晚材均是急变。水曲柳轮界状薄壁组织宽 3~4 细胞, 白蜡木轮界状薄壁组织宽 2~3 细胞, 水曲柳轴向薄壁组织常含树胶。白蜡木多列射线较宽, 宽 2~4 细胞, 高 4~22 细胞; 水曲柳多列射线较窄并且常含树胶, 宽 2~3 细胞, 高 4~25 细胞。

白蜡木和水曲柳提取液的主要化学成分相似度极高, 特征峰均是 23.229 min 处的邻苯二甲酸单(2-乙基己基)酯, 但仍具有明显的特征化学组分。出现在 15.985 min 处的氯代十八烷和 27.273 min 的 Terephthalic acid, 2-ethyhexyloctyl ester 可以作为区分 2 种木材的特征化学组分。

表 2 白蜡木和水曲柳石油醚提取液的主要化学成分比较

Table 2 The main chemical components of the petroleum extractives of *Fraxinus chinensis* and *F. mandshurica*

编号	化合物	保留时间 /min	相对含量 /%	匹配度 /%
1	十二甲基环六硅氧烷	7.609	3.884	95
2	十二甲基环六硅氧烷	7.609	2.243	94
1	十四甲基环七硅氧烷	9.786	1.929	95
2	十四甲基环七硅氧烷	9.786	1.663	95
1	2,4-二叔丁基苯酚	9.942	3.403	94
2	2,4-二叔丁基苯酚	9.942	3.136	95
1	Tributyl (3-phenyl-propoxy)silane	12.086	12.190	81
1	Tributyl (3-phenyl-propoxy)silane	12.086	5.700	80
2	氯代十八烷	15.985	2.548	98
1	邻苯二甲酸单(2-乙基己基)酯	23.229	58.647	91
2	邻苯二甲酸单(2-乙基己基)酯	23.229	58.486	91
2	Terephthalic acid, 2-ethyhexyloctyl ester	27.273	10.770	80

注: 1 代表白蜡木, 2 代表水曲柳。

表3 验证材料与本次试验材料的主要化学成分

Table 3 The main chemical components of verified material and the experimental material

序号	成分名称	白蜡木	水曲柳	验证材料(白蜡木)	验证材料(水曲柳)
1	十二甲基环六硅氧烷	√	√	√	√
2	十四甲基环七硅氧烷	√	√	√	√
3	2,4-二叔丁基苯酚	√	√	√	√
4	Tributyl(3-phenylpropoxy)silane	√	√	√	√
5	氯代十八烷		√		√
6	邻苯二甲酸单(2-乙基己基)酯	√	√	√	√
7	Terephthalic acid,2-ethylhexyloctyl ester		√		√

注:若试验材料和验证材料含有相应成分,则在相应的成分之后打√。

通过对白蜡木和水曲柳进行宏观、微观构造特征和提取液化学成分的分析比较,为白蜡木属木材识别及鉴定提供理论依据,为白蜡木属的2种市售木材的识别提供了参考依据,同时为白蜡木属木材市场监管提供技术支撑。由于木材属于各向异性的天然高分子材料,本次研究样本数量有限,此研究结果仍具有一定的局限性,今后应进一步研究不同产地来源、不同树龄等各种因素对木材的影响。

参考文献:

- [1] 郑万钧.中国树木志[M].北京:中国林业出版社,1983:476-479.
- [2] 佚名.美国白蜡木、欧洲白蜡木和日本白蜡木[J].家具,2004,4:32-33.
- [3] 马惠英,文英,韩云花,等.水曲柳阔叶混交林冠层光分布与天然更新相关性研究[J].西北林学院学报,2021,36(2):97-101.
MA H Y,WEN Y,HAN Y H,*et al.* Correlations between light distribution of the crown layer and natural regeneration of *Fraxinus mandshurica*[J]. Journal of Northwest Forestry University,2021,36(2):97-101. (in Chinese)
- [4] 刘君良,刘同军.白蜡木的解剖特征与材性分析[J].吉林林学院学报,1996,12(1):43-45.
- [5] 何峰.《进口税则》“水曲柳”“白蜡木”问题初探[J].闽西职业技术学院学报,2010,12(4):58-60.
- [6] 唐一菁,张高文,薛晓明,等.珍贵树种刺猬紫檀木材抽提物的成分分析[J].西南林业大学学报,2020,40(6):139-145.
TANG Y J,ZHANG G W,XUE X M,*et al.* Composition analysis of extractives from precious tree species *Pterocarpus erinaceus*[J]. Journal of Southwest Forestry University(Natural Science),2020,40(6):139-145. (in Chinese)
- [7] 梅萍,夏兆鹏,张耀丽,等.檀香紫檀和染料紫檀快速微损鉴别方法[J].福建农林大学学报:自然版,2017,46(2):154-158.
MEI P,XIA Z P,ZHANG Y L,*et al.* Micro-loss method of identifying *Pterocarpus santalinus* and *Pterocarpus tinctocrinus*[J]. Journal of Fujian Agriculture and Forestry University:Natural Science Edition,2017,2017,46(2):154-158. (in Chinese)
- [8] 晏婷婷,陈媛,尚丽丽,等.不同产地檀香木心材挥发性化学成分比较及识别[J].木材工业,2019,33(4):18-26.
- [9] 李彤彤,李冠君,李家宁.GC-MS分析比较琼产降香黄檀不同部位材化学成分[J].西北林学院学报,2018,33(5):172-178.
LI T T,LI G J,LI J N.Comparision of the components in different parts of *Dalbergia odorifera* wood planted in Hainan by GC-MS[J]. Journal of Northwest Forestry University,2018,33(5):172-178. (in Chinese)
- [10] 周妮,齐锦秋,王燕高,等.桢楠现代木和阴沉木精油化学成分的GC-MS分析[J].西北农林科技大学学报:自然科学版,2015,43(6):136-140.
ZHOU N,QI J Q,WANG Y G,*et al.* GC-MS analysis of chemicalcomposition of essential oils obtained from recent and ancient buried *Phoebe zhennan*wood [J]. Journal of Northwest A&F University:Nat. Sci. Ed.,2015,43(6):136-140. (in Chinese)
- [11] XIE J L,QI J Q,HUANG X Y,*et al.* Comparative analysis of modern and ancient buried *Phoebe zhennan* wood : surface color, chemicalcomponents, infraredspectroscopy, and essential oil composition [J]. Journal of Forestry Research,2015,26(2):501-507.
- [12] XU B,ZHU T,LIU S J,*et al.* Comparison between different sampling methods on gas chromatography-mass spectrometry analysis of *Pterocarpus santalinus*[J]. Forest Products Journal,2015,65(5):226-231.
- [13] 全国木材标准化技术委员会.GB/T 29894-2013 木材鉴别方法通则[S].北京:中国标准出版社,2013.
- [14] 姜笑梅,殷亚方,刘波.木材树种识别技术现状,发展与展望[J].木材工业,2010,24(4):36-39.
- [15] 高昂,李鑫,赵兵,等.木材鉴定技术研究概况[J].安徽农业科学,2012,40(7):4097-4098.
- [16] 汪杭军,张广群,祁亨年,等.木材识别方法研究综述[J].浙江林学院学报,2009,26(6):896-902.
WANG H J,ZHANG G Q,QI H N,*et al.* A review of research on wood recognition technology[J]. Journal of Zhejiang Forestry College,2009,26(6):896-902. (in Chinese)
- [17] 杨家驹,程放,杨建华,等.木材识别——主要乔木树种[M].北京:中国建材工业出版社,2009.
- [18] 黄广华,金浩,陈瑞英,等.交趾黄檀和奥氏黄檀木材解剖构造比较[J].西北林学院学报,2020,35(6):228-233.
HUANG G H,JIN H,CHEN R Y,*et al.* Comparision of wood antomical structure between *Dalbergia cochinchinensis* and *Dalbergia oliveri*[J]. Journal of Northwest Forestry University,2020,35(6):228-233. (in Chinese)