

FTIR 法研究出土木材化学结构及化学成分的变化

邓启平^{1,2}, 李大纲¹, 张金萍³

(1. 南京林业大学, 江苏 南京 210037 2. 西南林学院, 云南 昆明 650224 3. 南京博物院, 江苏 南京 210016)

摘 要: 为了使出土木材化学结构和化学成分不受破坏降解, 该研究选用傅立叶变换红外光谱法 (FTIR) 对出土木材的化学结构和化学成分进行了分析。结果表明, 出土木材在长期的地下水浸环境下降解严重, 部分纤维素大分子链因降解而断裂形成了低分子链, 同时纤维素结晶结构也遭到了破坏, 使出土木材抗拉、抗弯及冲击韧性等强度大大降低, 半纤维素几乎全部被降解而流失掉, 木质素降解很少, 但部分醚键连接的空间网状结构遭到了破坏, 苯环结构单元中部分侧链中含有 C=O 共轭羰基的结构也发生了改变。

关键词: 傅立叶变换红外光谱; 出土木材; 化学结构; 化学成分

中图分类号: S781.41 文献标识码: A 文章编号: 1001-7461(2008)02-0149-05

FTIR Analysis on Changes of Chemical Structure and Compositions of Waterlogged Archaeological Wood

DENG Qi-ping^{1,2}, LI Da-gang¹, ZHANG Jin-ping³

(1. Nanjing Forestry University, Nanjing, Jiangsu 210037, China 2. Southwest Forestry College, Kunming, Yunnan 650224, China 3. Nanjing Museum, Nanjing, Jiangsu 210016, China)

Abstract: A nondestructive analysis was carried out on the chemical structure and components of waterlogged archaeological wood (*paulownia* spp.) by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The results showed that waterlogged archaeological wood degraded heavily in water and underground for a long period of time. Some cellulose degraded to form short cellulose molecular rings, and the crystal structure of the cellulose was also destroyed, so the tensile strength, string strength and fragile ability of waterlogged archaeological wood decreased drastically. Almost all hemicellulose molecules underwent degradation. Lignin degraded a little, but some spatial network structures of lignin formed by ether bonds destroyed and conjugated carbonyl groups in side rings of aromatic units also changed.

Key words: FTIR; waterlogged archaeological wood; chemical structure; chemical components

我国有悠久的文明历史和众多历史文物, 这些历史文物中出土木材占了相当大的比重。出土木材可以反映当时的科技水平、社会生活、风俗习惯等历史信息。出土木材在出土之前一直埋在地下, 且长期浸泡在水中, 在微生物和酸碱等的作用下遭受了比较严重的降解, 在出土后因干燥时很容易发生皱缩变形等变化而失去原来的形状^[1]。为了能将出土木材用于展览, 必须对出土木材进行加固和填充等保护处理。为了选择合适的加固处理方法, 确定合理的工艺参数, 必须对出土木材的化学结构和化

学成分的变化进行分析。国内外对出土木材的化学成分和饱水木材含水率等进行比较多的研究, 但所采用的化学分析方法将改变木材化学成分, 对木材化学结构造成破坏, 也不能知道木材官能团的变化。

红外光谱法是一种物理的分析方法, 用它来分析时能真实反映出土木材化学结构和化学成分, 不会造成出土木材化学结构和化学成分破坏, 灵敏度也较高。红外光谱法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, 可根据谱带的数目、位置、形状和强

收稿日期: 2007-05-23 修回日期: 2007-06-19
基金项目: 东北林业大学材料科学学院重点实验 2004 年度开放课题“木质文物劣化机理及新型防腐脱水加固剂的研究”(04-01)。
作者简介: 邓启平(1970-), 男, 四川武胜人, 在读博士, 从事木材科学与技术的教学与研究工作。

度随化合物和聚集态的不同而变化的特点,以确定该化合物或官能团是否存在,从而揭示化合物结构及其变化规律。

木材是由纤维素、半纤维素、木素组成的一种复杂的高分子有机化合物。纤维素的红外敏感基团是羟基,半纤维素含有乙酰基、羟基等红外敏感基团,木素分子含有甲氧基 CH_3O 、羟基、羰基 $\text{C}=\text{O}$ 、双键 $\text{C}=\text{C}$ 和苯环等多种红外敏感基团,通过 FTIR 分析这些基团的有无、位置和形状、强度的变化就可分析对应的纤维素、半纤维素、木素的官能团和结构的变化^[2]。

1 材料与设备

出土木材选用存放于南京博物院的 2003 年在江苏省泗阳县汉墓中出土的木俑,树种为泡桐 (*Paulownia* spp.)。新鲜泡桐取自南京林业大学木工房库房中的气干的无腐朽变色等缺陷的泡桐木材,做成 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}\times 5\text{ cm}$ 小木条。

试验设备有美国尼高力公司生产的 IR360 傅立叶变化红外光谱仪,分辨率为 4 cm^{-1} ,分析软件为配套美国尼高力公司的 OMNIC 软件,版本号 1.2 a。

2 试验方法

本试验采用 KBr 作为空白试剂,将出土泡桐木

材和新鲜泡桐木材气干,用锉刀将出土木材木条和新鲜木材木条锉成细木粉,用标准筛筛出 $80\sim 100$ 目的木粉,与 KBr 混合压片,放入光谱仪样品池中,进行红外光谱扫描,得到红外光谱谱图曲线,用 OMNIC 软件进行数据处理,然后将出土木材和新鲜木材的红外光谱谱图曲线进行对比分析。

以前国内外用化学方法分析出土木材化学成分的变化显示木质素的苯环结构很稳定,降解很小,所以以苯环在 $1\,505\text{ cm}^{-1}$ 附近的碳骨架振动纯吸收峰强度作为参比基准^[3-5]。根据比尔-朗伯定律,参照 PAMDEY 的定量分析方法,以留存率 $C\%$ 来表示出土木材官能团或化学成分 i 相对于新鲜木材的百分含量,其计算公式为 $C\%=(A_{ui}/A_{u1505})/(A_{ni}/A_{n1505})\times 100\%$, A_{ui} :出土木材官能团 i 的吸光度, A_{u1505} :出土木材苯环碳骨架振动在 $1\,505\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸光度, A_{ni} :新鲜木材官能团 i 的吸光度, A_{n1505} :新鲜木材苯环碳骨架振动在 $1\,505\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸光度^[7]。

3 结果与分析

用傅立叶变化红外光谱仪观察新鲜泡桐木材的化学组成和官能团,分解其光谱特征频率(图 1、表 1)。

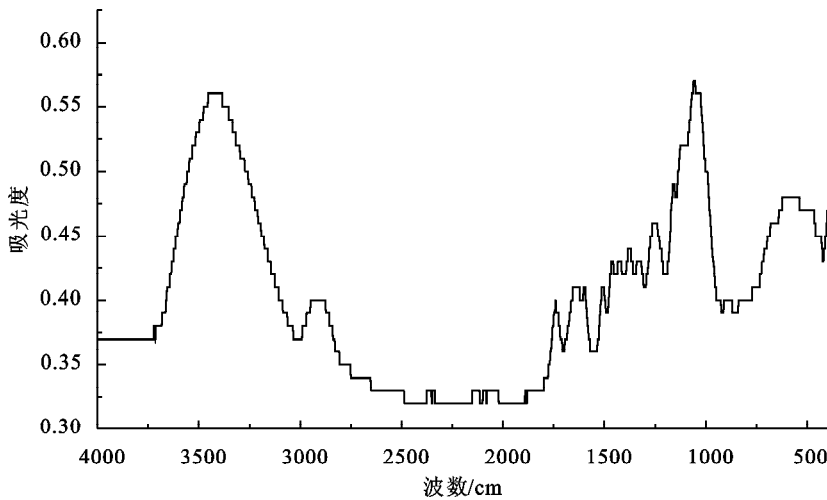


图 1 新鲜泡桐木材红外谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of normal paulownia wood

在 $3\,500\sim 1\,700\text{ cm}^{-1}$ 区域有 3 个强的吸收峰,分别是羟基($-\text{OH}$),甲基和亚甲基($-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$)与羰基($\text{C}=\text{O}$)的伸缩振动吸收峰,这说明泡桐木材含有大量的纤维素和半纤维素,而 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰也较强,这是 3 大组分均有的官能团。羰基伸缩振动吸收峰($1\,738\text{ cm}^{-1}$)也很强,表明泡

桐木材中的聚木糖等糖、醛、酸、脂的含量较高。在 $1\,640\sim 1\,500\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰也较明显,它主要反映了木质素芳香核结构的特点^[6]。

比较新鲜木材和出土木材的红外光谱图(图 2,表 2)。

表 1 新鲜泡桐木材化学组成的 FTIR 光谱特征频率及归属
Table 1 Chemical groups and their FTIR spectrum features of paulownia wood

波数/cm ⁻¹	官能团	吸光度	官能团归属说明
3 431.99	O - H	0.561	O - H 伸缩振动
2 919.28	C - H	0.404	C - H 伸缩振动
1 740.43	C = O	0.395	C = O 伸缩振动(木聚糖乙酰基 CH ₃ C = O)
1 638.29	C = O	0.408	C = O 伸缩振动(木质素中的共轭羰基)
1 598.95	C = C	0.406	苯环的碳骨架振动(木质素)
1 507.17	C = C	0.411	苯环的碳骨架振动(木质素)
1 460.20	C - H , C = C	0.429	C - H 弯曲振动(木质素、聚糖中的 CH ₂) 苯环的碳骨架振动(木质素)
1 424.11	C - C	0.433	苯环骨架结合 C - H 在平面变形伸缩振动
1 376.63	C - H	0.439	CH 弯曲振动(纤维素和半纤维素)
1 330.44	C - C , C - O , C - H	0.431	愈疮木基和紫丁香基的缩合 ,紫丁香基 C - O、CH ₂ 弯曲振动
1 250.15	C - O - C	0.461	木质素酚醚键 C - O - C 伸缩振动
1 158.69	C - O - C	0.489	C—O—C 伸缩振动(纤维素和半纤维素)
1 113.07	O - H	0.522	OH 缔合吸收带
1 055.76	C - O	0.567	在仲醇和脂肪醚中的 C - O 伸缩振动
895.81	C - H	0.404	C - H 弯曲振动(纤维素)
803.00	C - H	0.401	C—H 面外弯曲振动 ,G 环的 2 ,6 位(阔叶材的紫丁香基结构木质素)

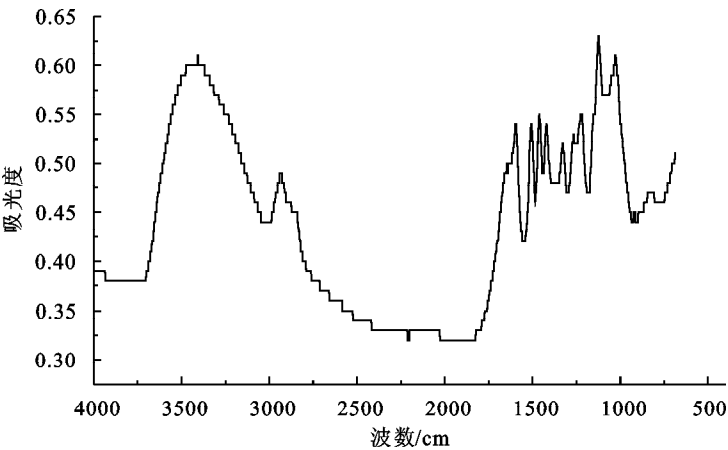


图 2 出土木材红外谱图
Fig.2 FTIR spectrum of waterlogged archaeological wood

表 2 出土木材化学组成的 FTIR 光谱特征频率及归属
Table 2 Chemical groups and their FTIR spectrum features of waterlogged archaeological wood

波数/cm ⁻¹	官能团	吸光度	官能团归属说明
3 406.64	O - H	0.605	O - H 伸缩振动
2 935.4	CH ₃ ,CH ₂	0.488	C - H 伸缩振动
1594.97	C = C	0.538	苯环的碳骨架振动(木质素)
1507.05	C = C	0.541	苯环的碳骨架振动(木质素)
1461.31	C - H , C = C	0.546	C - H 弯曲振动(木质素、聚糖中的 CH ₂) 苯环的碳骨架振动(木质素)
1421.5	C - C	0.539	苯环骨架结合 C - H 在平面变形伸缩振动
1327.92	C - C , C - O , C - H	0.518	愈创木基和紫丁香基的缩合 ,紫丁香基 C - O、CH ₂ 弯曲振动
1266.85	C - O - C	0.526	木质素酚醚键 C - O - C 伸缩振动
1223.87	C - C , C - O	0.55	C - C 与 C - O 伸缩振动
1123.89	C - H	0.627	C - H 芳香族面内弯曲 ,S 环的特征 ;与仲醇 C - O 伸缩振动重合
1027.97	C - O	0.606	C—O 伸缩振动(纤维素、半纤维素和木质素)
918.52	C - H	0.446	C - H 弯曲振动(纤维素)
831.59	C - H	0.473	C—H 面外弯曲振动 ,G 环的 2 ,6 位(阔叶材的紫丁香基结构木质素)

出土木材和新鲜木材的红外谱图形状发生了较大的变化,出现了一些新的吸收峰,一些吸收峰的强度和位置也发生了变化,说明出土木材在长期的地下水浸环境中受酸及微生物的作用,木材的官能团、化学成分和化学结构发生了较大变化^[8]。

1 730 cm^{-1} 附近的乙酰基和羧基上的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰是半纤维素区别于其他组分的特征,新鲜木材该峰出现在 1 740.43 cm^{-1} ,其吸光度为 0.395,接近于木质素芳香核的吸光度,说明新鲜木材中半纤维含量很高^[9]。出土木材在 1 730 cm^{-1} 附近无峰,说明出土木材中半纤维含量很低,在红外光谱的分辨率下显示不出它的存在^[10]。在木材 3 种主要成分中,半纤维素性质最不稳定,在地下长期处于弱酸性水环境中微生物作用下,被水解和降解成低分子糖类而溶解于水中。半纤维素在木材中起填充和支撑作用,出土木材由于半纤维素的流失而极容易收缩和皱缩而失去原有的形状,这与我们将出土木材气干时的观察结果极其吻合,这是出土木材需要加固和填充及其选择加固剂的主要依据之一。

在 1 600 cm^{-1} 和 1 500 cm^{-1} 附近的吸收峰是苯环碳骨架(芳香核)伸缩振动吸收峰,1 500 cm^{-1} 附近芳香族骨架振动吸收峰是纯吸收带,新鲜木材和出土木材苯环碳骨架伸缩振动吸收峰出现的位置基本没有变化,但出土木材在该 2 峰处的吸收强度(吸光度)大大地增加了,说明在出土木材中,木质素所占的比重远远超过了新鲜木材中木质素所占的比重,这是因为出土木材中由于半纤维素的降解,木质素没有降解或降解很少,所以出土木材中主要成分为木质素和纤维素,而使木质素的相对含量增加,吸收峰强度增加。1 420 cm^{-1} 附近的 $\text{C}-\text{C}$ 官能团为苯环与苯环之间通过 $\text{C}-\text{C}$ 结合的官能团,新鲜木材出现在 1 424.11 cm^{-1} ,出土木材出现在 1 421.5 cm^{-1} ,在出土木材中在 1 421.5 cm^{-1} 的 $\text{C}-\text{C}$ 官能团的吸收峰强度也很高,其留存率为 94.568 3%,说明木质素很少降解,且由木质素芳香核之间通过碳-碳键($-\text{C}-\text{C}-$)连接的空间网状结构并未遭到破坏。1260 cm^{-1} 附近的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动吸收峰是木质素酚醚键 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动,出土木材和新鲜泡桐木材在这里都形成了强峰,出土木材 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 留存率为 86.682 1%,说明在出土木材中,木质素结构单元中以酚醚键连接的形式也大量存在,相对于新鲜木材的酚醚键结合的木质素结构单元有一些减少,木质素酚醚键这种结合形式遭到一定的破坏。在 1 320 cm^{-1} 附近的吸收峰是官能团 $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{H}$ 的吸收峰,反映的是愈创木基和紫丁香基的缩合及紫丁香基上 $\text{C}=\text{O}$, CH_2 弯曲振动。出土

木材和新鲜木材中在该处附近都有较强的吸收峰,说明泡桐木材和出土木材木质素里含有比较多的紫丁香基和愈创木基,出土木材该官能团的留存率为 91.305 5%,说明出土木材和新鲜木材中愈创木基和紫丁香基含量变化较少,且它们之间的 $\text{C}-\text{C}$ 结合形式也未有改变。新鲜木材在 1 638.29 cm^{-1} 处有一吸收峰,该峰为 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰,为木质素结构单元侧链上的共轭羰基 $\text{C}=\text{O}$ 所贡献,在出土木材红外谱图该位置附近未形成强吸收峰,说明侧链上的共轭羰基发生了电子转移,形成了其他基团,而使木质素共轭羰基的侧链结构发生了变化。在 2 930 cm^{-1} 附近出土木材和新鲜木材在该处均有强的吸收峰,该峰为纤维素分子上 CH_2 基团和木质素苯环上的甲氧基 $-\text{CH}_3\text{O}$ 所贡献,从出土木材该 2 种基团留存率看,木质素苯环上的甲氧基结构变化很小或未遭到破坏。

895 cm^{-1} 附近的吸收峰为纤维素的特征吸收峰,附近没有其他强的吸收峰,受木质素影响较小。新鲜木材该峰出现位置为 895.81 cm^{-1} ,出土木材该峰出现位置为 918.52 cm^{-1} ,留存率为 83.868 3%,表明出土木材中仍然含有大量的纤维素,出土木材的纤维素在地下埋藏环境下部分发生了降解,形成可溶于水的低分子糖类而流失掉了,在 3 400 cm^{-1} 附近新鲜木材和出土木材都形成了强的吸收峰,通过峰强度计算出官能团在该处的留存率为 81.828 9%,官能团含量的降低是出土木材中半纤维素的流失造成的^[11]。由于出土木材中半纤维素流失较为严重,但 $\text{O}-\text{H}$ 官能团的降低并不严重,这说明纤维素分子链发生了降解,形成了很多短纤维素分子链,产生的短纤维素分子链两端增加的一些羟基弥补了因半纤维素的流失而产生的 $-\text{OH}$ 官能团的损失。由于纤维素分子链的降解而使出土木材抗拉、抗弯及冲击韧性等强度大大降低,因而使出土木材必须进行加固及增强处理。新鲜木材在 1 113.07 cm^{-1} 形成了 $-\text{OH}$ 缔合羟基吸收带,出土木材在该位置附近受木质素 $\text{C}-\text{H}$ 芳香族面内弯曲影响而未形成明显的吸收峰,说明出土木材中缔合羟基的含量很低,表明出土木材纤维素分子链结晶结构受到了破坏而使出土木材强度变低了。2 900 cm^{-1} 附近的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰是纤维素的另一个特征吸收峰,出土木材在该峰的位置要比新鲜木材高,说明出土木材纤维素 $\text{C}-\text{H}$ 基团受附近其他基团作用较少,分子链排列没有新鲜木材致密,纤维素分子链结晶结构遭到破坏。新鲜木材在 1 376.63 cm^{-1} 附近有纤维素和半纤维素的 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动吸收峰,在出土木材中,由于纤维素和半纤维素的降解而使

C-H基团的减少,因而在该位置附近未形成强吸收峰。1158.69 cm⁻¹附近的C-O-C伸缩振动吸收峰为纤维素和半纤维素的呋喃糖环上的C-O-C伸缩振动吸收峰,由于半纤维素的大量降解和纤维素的部分降解而使该基团含量相对降低,受其他峰的覆盖而未在该位置形成强吸收峰。

4 结论与讨论

出土木材和新鲜木材红外谱图的基本形态发生了变化,吸收峰的强度和位置也发生了变化,表明出土木材的化学成分和化学结构发生了较大变化,官能团从数量上有大幅度变化,从质上有新官能团的出现和消失。

出土木材在1730 cm⁻¹附近的C=O伸缩振动吸收峰的消失,1370 cm⁻¹附近C-H弯曲振动吸收峰,1160 cm⁻¹附近C-O-C伸缩振动吸收峰的消失表明,半纤维素受到了严重的降解而流失掉了,出土木材中半纤维素的含量很低或全部流失掉了。

木质素降解很少,木质素的结构单元由-C-C-结合成的空间网状结构保存较好,由C-O-C结合的空间网状结构遭到少量破坏。结构单元侧链中具有C=O共轭羰基的结构发生了降解形成其他基团。

纤维素分子链有少部分因降解而流失,有少部分

降解变成低分子链,同时纤维素的结晶结构遭到了破坏。

参考文献：

[1] 马菁毓. 饱水古木材结构和降解过程[J]. 东南文化, 2004 (1) 91-96.

[2] 李坚. 木材波谱学[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 104-110.

[3] 池玉杰. 6种白腐菌腐朽后的山杨木材和木质素官能团变化的红外光谱分析[J]. 林业科学, 2005, 41(2): 136-140.

[4] 蔡力平, 邓卫平, 刘志群, 等. 用红外光谱分析刨花蒸汽处理后成分的变化[J]. 木材工业, 1993, 7(1): 11-14.

[5] 刘玉鑫. 波谱分析[M]. 成都: 四川大学出版社, 2004: 99-102.

[6] 王洁瑛, 赵广杰, 中野隆人, 等. 热处理过程中杉木压缩木材的材色及红外光谱[J]. 北京林业大学学报, 2001, 23(1): 59-64.

[7] PAMDEY K K, PITMAN A J. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2003, 52: 151-160.

[8] MUSTAF A K, PHILIP H. Fourier transform infrared micro-spectroscopy and chemometrics as a tool for the discrimination of cyanobacterial strains[J]. Photochemistry, 1999, 52: 407-417.

[9] ROUT R K, JENA S N, DAS S C. Spectral and thermal studies of biomass cured phenolic resin polymers[J]. Biomass and Bioenergy, 2003, 25: 329-334.

[10] MARI N, TAPANI V. The effects of a heat treatment on the behavior of extractives in softwood studied by FTIR spectroscopic methods[J]. Wood Science and Technology, 2003, 37: 109-115.

[11] CHAUHAN S S, AGGARWAL P. Moisture behavior absorption of esterified rubber wood[J]. Holz als Roh- und Werkstoff, 2001, 59: 250-253.

(上接第76页)

[6] 郭良科. 山杏根部舌接大扁杏技术及苗期管理[J]. 林业科技通讯, 2001(3): 42-44.

[7] 王乃江, 赵忠, 赖亚飞. 施肥对大扁杏抗旱生理特性和生长的影响[J]. 西北林学院学报, 2002, 17(4): 12-14.

[8] 王乃江, 赵忠. 三种杏抗旱生理特性比较研究[J]. 西北林学院学报, 2001, (1): 1-4.

[9] 蒲光兰, 袁大刚, 胡学华, 等. 土壤干旱胁迫对3个杏树品种生理生化特性的影响[J]. 浙江林学院学报, 2005, 22(4): 375-379.

[10] 范璐, 霍权恭, 周展明, 等. 高粱中单宁含量测定方法的研究[J]. 中国粮油学报, 2001, 16(4): 13-18.

[11] 陈毓荃. 生物化学实验方法和技术[M]. 北京: 科学出版社, 2002.

[12] 波钦诺克 X. H. 植物生物化学分析法[M]. 北京: 科学出版社, 1981.

[13] 华东师范大学生物系植物生理教研室. 植物生理学实验指导[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1980.

[14] 朱玉球, 廖望仪, 黄坚钦, 等. 山核桃愈伤组织诱导的初步研究[J]. 浙江林学院学报, 2001, 18(2): 115-118.

[15] HONG C Y, WANG C P, HUANG S S, et al. The inhibitory

effect of tannins on lipid peroxidation of rat heart mitochondria[J]. J Pharm Pharm Anal, 1995, 47: 138-142.

[16] 王白坡, 程晓建, 喻卫武. 山核桃嫁接育苗成活率探讨[J]. 浙江林学院学报, 2002, 19(3): 231-234.

[17] GARAHAM D, PATTERSON B D. Responses of plants to low non freezing temperatures: proteins, metabolism, and acclimation[J]. Annu. Rev. Plant Physiol, 1982, 33: 347-372.

[18] 杨世杰, 刘美琴, 王幼群. 植物激素对蚕豆离体茎段自体嫁接的影响[J]. 园艺学报, 1996, 23(3): 264-268.

[19] 黄坚钦, 方伟, 丁雨龙. 植物生长调节物质对山核桃嫁接的效用[J]. 南京林业大学学报, 2002, 26(4): 78-81.

[20] YEOMAN M M, ROWEN B. R. Implication of the formation of the graft union for organization in the intact plant[J]. Ann Bot, 1996, 40: 65-76.

[21] SCHEMIDT P P, FEURHT W. Differentiation of sieve tubes in compatible and incompatible graftings[J]. Sci Hort, 1996, 15: 349-354.

[22] ALONI R. Role of auxin and sucrose in the differentiation of sieve and tracheary elements in plant tissue cultures[J]. Planta, 1980, 150: 255-263.