

对木材自身耐久性因素的红外光谱学分析

多化琼, 孙泉雄, 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: 为延长木材的耐久性, 分析其自身因素和表达。选枣木、水曲柳和杨木, 测量木材和木质素的碳含量、氮含量, 分析碳与氮的含量之比值, 测量木质素含量、木质素密度、溶于水的木质素密度、溶于苯醇溶液的萃取物含量和总萃取物密度, 比较木材及木质素的红外光谱图, 研究愈创木基与紫丁香基的比值。结果表明: 耐久性最好的枣木的气干密度为 0.93 g/cm^3 ; 其红外光谱图在波长为 1633 cm^{-1} , 在羰基(C=O)的伸缩振动下, 存在波峰; 愈创木基与紫丁香基的比值为 0.975; 氮含量为 0.274%, 其木质素的氮含量为 0.444%, 在三种木材中为最小; 枣木和其木质素的碳与氮含量之比分别为 180 和 135, 木质素密度为 $184.3 \pm 9.7 \text{ mg/cm}^3$, 总萃取物密度为 $88.1 \pm 3.5 \text{ mg/cm}^3$, 和水曲柳、杨木的比较, 均为最大。

关键词: 木材耐久性; 红外光谱; 碳氮含量; 萃取物含量

中图分类号: S781.42 文献标志码: A DOI: 10.3788/IRLA201645.0423002

FTIR analysis on the durability factors of timber

Duo Huaqiong, Sun Xiaoxiong, Wang Zhenzhu

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

Abstract: To extend the durability of timber, some research have been done on the timber factors' analysis and expression. Jujube timber, Northeast China ash timber, poplar timber are chosen as the samples, to measure the carbon-nitrogen content of the timbers and the lignin, analyze the ratio of carbon-nitrogen content as well; and to measure the lignin content, lignin density, water soluble lignin density, the extract content of soluble in benzene, alcohol solution and total extract density, compare the FTIR of timber and lignin, research the ratio of guaiacyl and syringyl. Results indicated that the air dry density of Jujube, the best durability timber, is 0.93 g/cm^3 , and as the FTIR of Jujube timber is 1633 cm^{-1} , during the stretching vibration of the carbonyl (C=O), there is wave crest existence. The value of G/S is 0.975, the nitrogen content of Jujube timber is 0.274% and nitrogen content of Jujube lignin is 0.444%, these values are the minimum compared with those of the other two timber samples. The carbon-nitrogen content ratio of Jujube timber and of Jujube lignin is respectively 180 and 135, the density of Jujube lignin is $184.3 \pm 9.7 \text{ mg/cm}^3$, the total extract density is $88.1 \pm 3.5 \text{ mg/cm}^3$, compared with Northeast China ash timber, poplar timber, these numerical values are the maximum.

Key words: timber durability; FTIR; carbon-nitrogen content; extractive content

收稿日期: 2015-07-05; 修订日期: 2015-08-10

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

作者简介: 多化琼(1970-), 女, 教授, 博士, 主要从事木材科学与技术方面的研究。Email: duohuaqiong@163.com

0 引言

木材的耐久性与木材的密度和利用率息息相关,和其化学成分更密不可分,张华林等^[1]对桉树幼林的密度随不同林分密度的变化进行了研究,谭健晖等^[2]对马尾松种子园 6 个家系的木材性质进行了研究,发现单株木材密度间差异显著,孙耀星等^[3]测定了赛黑桦的密度,并从构造特征上进行了分析,夏炎^[4]等测定了树龄、胸径及生长轮宽度并分析其与木材密度之间的相关性。霍小梅等^[5]利用近红外光谱法预测粗皮桉木材的化学成分质量分数,王学顺^[6]对近红外光谱信息的特征提取,利用偏最小二乘法建立了杉木密度和桉树木质素含量预测模型。国外学者利用红外光谱图,从木材化学成分,研究了木材的耐久性^[7-9]。

文中分析了木材和木质素的碳(C)含量、氮(N)含量及碳与氮含量之比值(C/N),对其红外光谱图和愈创木基与紫丁香基的比值(G/S)进行了比较,对木质素含量、木质素密度、溶于水的木质素密度、溶于苯醇溶液的萃取物含量和总萃取物密度进行了研究,揭示木材自身耐久性与其成分之间的关系^[9]。

1 实验

1.1 材料与设备

选枣木、水曲柳和杨木,傅里叶红外光谱仪(Perkin Elmer Spectrum One),CNS 分析器等。

1.2 方法

1.2.1 气体密度的测定

将枣木、水曲柳和杨木,削成 20 mm×20 mm×20 mm 的木块,再测出质量,计算气干密度,执行国标 GB/T1933-2009。

1.2.2 测定红外光谱图

以枣木、水曲柳和杨木为原料,用球磨仪磨出木粉,并提取木质素,执行国标 GB/T2677.8-1994。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光谱图。

1.2.3 木粉和木质素中的 C、N 含量及萃取物

将木粉和木质素样本称重并装入铝制胶囊中,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,溶于有机溶剂(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

经过对枣木、水曲柳和杨木的气干密度的测定,枣木的气干密度为 0.93 g/cm³,水曲柳的为 0.73 g/cm³,杨木的为 0.48 g/cm³,其耐久性的排序为枣木>水曲柳>杨木,枣木的气干密度最大,其耐久性最好。

2.2 木粉的红外光谱

图 1 为三种木粉波长在 1 800~1 000 m⁻¹ 之间的红外光谱图。在图中,用数字标出波峰,大多数波峰代表了组成细胞壁的主要成分。波峰 13 对应的波长 1 160 cm⁻¹ 为纤维素;波峰 1 对应的波长 1 740 cm⁻¹ 和波峰 17 对应的波长 1 032 cm⁻¹ 为半纤维素;波峰 4 对应的波长 1 596 cm⁻¹、波峰 5 对应的波长 1 506 cm⁻¹ 和波峰 10 对应的波长 1 269 cm⁻¹,均为木质素^[7]。由此可以看出,在羰基(C=O)的伸缩振动下,只有耐久性最好的枣木存在波峰 3,其波长为 1 633 cm⁻¹,其他两种木材没有^[9]。波峰 10 为愈创木基(G)。波峰 9,其波长为 1 320~1 330 cm⁻¹,在 CO 伸缩和紫丁香基(S)环呼吸作用下,其在枣木中更为显著^[10]。

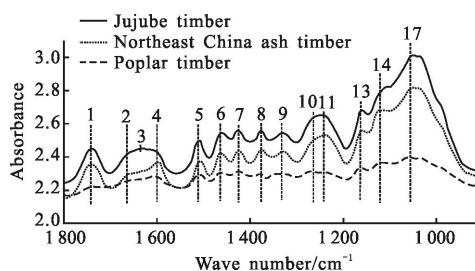


图 1 三种木材波长在 1 800~900 cm⁻¹ 之间的 FTIR

Fig.1 FTIR spectra of wood of three different species from the same site in the wavelength from 1 800 to 1 000 cm⁻¹

2.3 木质素的红外光谱分析

图 2 为三种木材的木质素在波长 1 800~1 000 cm⁻¹ 之间的光谱图。在波长 1 200~1 000 cm⁻¹ 范围表示多糖^[9],对比图 1 和图 2,不难看出,木质素吸光度弱于木材,耐久性最好的枣木在图 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} 在图 2 中发生了转移^[9],由于木材中含有少量的酚羟基,所以波峰 1 也发生了转移,由于木质素中的芳香环系统取代基(例如 H3CO)的作用,波峰 10(G)的位置发生了转移^[9]。从图 2 中计算出三种木质素的 G/S 值^[9],文中分析了耐久性最好的枣木,其 G/S 值最小,木材的耐久越好,其 G/S 越小。

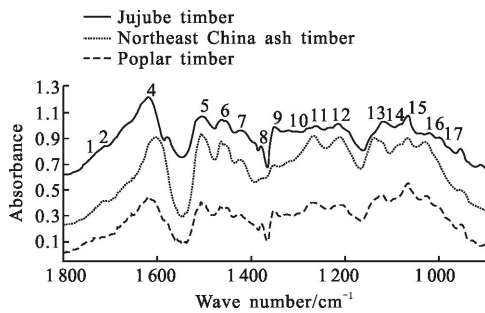


图 2 三种木质素波长在 1 000~1 800 cm^{-1} 之间的 FTIR

Fig.2 FTIR spectra of lignin of three different species from the same site in the wavelength from 1 800 to 1 000 cm^{-1}

2.4 碳和氮含量分析

枣木、水曲柳和杨木及其木质素的 C、N 含量及 C/N 比值如表 1 所示。从表 1 可以看出,三种木材及其木质素的 N 含量,耐久性最好的枣木的 N 含量为 0.274%,其木质素的 N 含量为 0.444%,均为最小,其 C/N 比值分别为 180 和 135,为最大,木材的耐久性

越好,其 N 含量最小,C/N 比值越大^[9]。

表 1 三种木材和木质素的碳氮含量(单位: % W/W)
Tab.1 Carbon and nitrogen content in wood and lignin of three tree species (Unit:% W/W)

Species	Wood			Lignin		
	Carbon	Nitrogen	C/N	Carbon	Nitrogen	C/N
Jujube timber	49.5%	0.274%	180	60.1%	0.444%	135
Northeast China ash timber	48.4%	0.328%	147	60.9%	0.546%	111
Poplar timber	51.9%	0.488%	106	58.8%	0.599%	98

2.5 木质素含量、密度、G/S 比值,溶于水、有机溶剂的萃取物含量分析

枣木、水曲柳和杨木的木质素含量、木质素密度、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和总萃取物密度如表 2 所示,从表 2 可以看出,耐久性最好的枣木的木质素密度为 184.3±9.7 mg/cm^3 ,总萃取物密度为 88.1±3.5 mg/cm^3 ,和水曲柳、杨木的相比较,都为最大,耐久性最好的枣木的 G/S 比值为 0.975,三种中为最小。木材的耐久性越好,其木质素密度和总萃取物密度越大,但 G/S 值越小^[9]。

表 2 木质素含量、G/S 值和萃取物含量
Tab.2 Lignin content, G/S and extractive content

Species	Lignin (%W/W)	Lignin (mg/cm^3)	G/S	Water soluble extractives (%W/W)	Organic extractives (%W/W)	Total extractives (mg/cm^3)
Jujube timber	21.42±0.51	184.3±9.7	0.975	4.18±0.62	5.77±0.06	88.1±3.5
Northeast China ash timber	24.06±0.37	152.5±7.3	1.021	7.15±0.72	5.16±0.25	72.5±2.2
Poplar timber	24.14±0.66	97.7±8.9	1.027	6.84±0.28	5.03±0.33	63.2±3.7

注:图中数据(平均值±SD, n=5)

3 结论

木材的经济价值与其耐久性密切相关,分析影响木材自身耐久性的因素和表达,揭示其规律性,为延长木材的耐久性打下理论基础。通过对枣木、水曲柳和杨木的自身耐久性的光谱分析和表达研究,结

论如下:

耐久性最好的枣木的红外光谱在波长为 1 633 cm^{-1} ,在羰基(C=O)的伸缩振动下,存在波峰,愈创木基与紫丁香基的比值(G/S)为 0.975,最小。耐久性最好的枣木及其木质素的 N 含量分别为 0.274% 和 0.444%,最小,碳与氮含量之比值(C/N)分别为 180 和 135,

最大。耐久性最好的枣木的木质素密度为 $184.3 \pm 9.7 \text{ mg/cm}^3$, 总萃取物密度为 $88.1 \pm 3.5 \text{ mg/cm}^3$, 最大。

参考文献:

- [1] Zhang Hualin, Li Tianhui, Wu Zhihua, et al. Effects on wood properties of young Eucalypt plantation in different stands density [J]. *Journal of Central South University of Forestry & Technology*, 2010, 30(6): 85-91. (in Chinese)
张华林, 李天会, 吴志华, 等. 不同林分密度对桉树幼林木材材性的影响[J]. 中南林业科技大学学报, 2010, 30(6): 85-91.
- [2] Tan Jianhui, Feng Yuanheng, Wu Dongshan. Comparative study on growth and wood property of six pinus massoniana families in seed orchard[J]. *Journal of West China Forestry Science*, 2012, 41(1): 94-98. (in Chinese)
谭健晖, 冯源恒, 吴东山. 马尾松种子园6个家系生长和木材性质的比较研究[J]. 西部林业科学, 2012, 41(1): 94-98.
- [3] Sun Yaoxing, Qi Jizhong, Yang Geng, et al. Structural features and properties of betula schmidtii entitled as rigidity and heavy wood [J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 2012, 48(2): 180-186. (in Chinese)
孙耀星, 戚继忠, 杨庚, 等. 赛黑桦的构造特征和物理力学性质[J]. 林业科学, 2012, 48(2): 180-186.
- [4] Xia Yan, Zhang Wei, Yue Kong, et al. Variation patterns and relationship between density and growth properties of fast-growing poplar [J]. *Journal of Northeast Forestry University*, 2010, 38(8): 14-17. (in Chinese)
夏炎, 张伟, 岳孔, 等. 速生杨木材基本密度变异规律及其与生长性状的关系 [J]. 东北林业大学学报, 2010, 38(8): 14-17.
- [5] Huo Xiaomei, Zhao Rongjun, Yao Chunli, et al. Prediction of chemical compositions of eucalyptus pellita by near infrared spectroscopy [J]. *Journal of Northeast Forestry University*, 2010, 38(8): 78-79. (in Chinese)
霍小梅, 赵荣军, 姚春丽, 等. 近红外光谱法预测粗皮桉木材的化学成分质量分数 [J]. 东北林业大学学报, 2010, 38(8): 78-79.
- [6] Wang Xueshun. A Study of NIR information extraction and its application in wood property analysis [D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2010. (in Chinese)
王学顺. 近红外光谱信息提取及其在木材材性分析中的应用研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2010.
- [7] Santana MAE. Okino EYA chemical composition of 36 Brazilian Amazon forest wood species [J]. *Holzforsch*, 2007, 61:469-477.
- [8] Jahan M S, Mun S P. Characteristics of dioxane lignins isolated at different ages of natalia wood (Trema orientalis) [J]. *J Wood Chem Technol*, 2007, 27: 83-98
- [9] Rumana Rana, Rosemarie Langenfeld-Heyser, Reiner Finkeldey, et al. FTIR spectroscopy, chemical and histo chemical characterisation of wood and lignin of five tropical timber wood species of the family of Dipterocarpaceae[J]. *Wood Sci Technol*, 2010, 44(2): 225-242.
- [10] Fengel D, Wegener G. Wood Chemistry and Ultrastructure and Reactions[M]. Germany: Kassel Verlag, Ramagen, 2003.