# 杉木无性系心材与边材微观结构特征快速检测

孙海燕<sup>1,2</sup>,贾 茹<sup>1,2</sup>,吴艳华<sup>2</sup>,周 亮<sup>3</sup>,刘盛全<sup>3</sup>,王玉荣<sup>1,2\*</sup>

1. 中国林业科学研究院林业新技术研究所,北京 100091

2. 中国林业科学研究院木材工业研究所,北京 100091

3. 安徽农业大学, 安徽 合肥 230031

摘 要 杉木(Cunninghamia lanceolata)是我国重要的速生针叶用材树种,其木材广泛应用于建筑、家具和 船只等。杉木心材形成较早,心边材区别明显。快速检测新无性系心材和边材化学组分、细胞壁超微和显微 构造等微观结构差异,可为了解该木材心材和边材品质性状提供重要的结构特征数据。以新培育的杉木无 性系为实验材料,采用傅里叶变换红外光谱技术,X射线衍射技术,光学显微图像结合 Image J 图像分析技 术,分别对杉木无性系洋 61 心材与边材的细胞壁化学组分、细胞壁纤维素结晶度及其显微构造进行了快速 检测。研究结果表明,心材和边材红外光谱谱图中化学官能团的波数基本相同,即主要结构相同,其差别主 要在峰强度上。心材的红外光谱谱图中酚类和醇类化合物特征峰(1034和1122 cm<sup>-1</sup>)及 Caryl-O 伸缩振动 特征峰(1264和1232 cm<sup>-1</sup>)的吸收强度较边材的高,说明可能杉木无性系心材抽提物含量和木质素的交联 程度高于边材。同时采用特征峰比值法分析了三大化学组分相对含量的变化,发现与边材相比,心材木质素 相对含量增加2%~4%左右,纤维素相对含量减少约2%,半纤维素含量基本不变。通过分析X射线衍射图 谱,发现杉木心材和边材的衍射图形状基本相同,不同的是边材的半高宽较心材的窄,且在  $2\theta = 22.5^{\circ}$ 处边 材的峰强度高于心材,说明两者细胞壁纤维素结晶部分晶胞构造相同,但边材细胞壁纤维素结晶程度大于 心材的。测算得知杉木心材相对结晶度为 35.1%, 边材相对结晶度为 43.1%, 两者在 0.01 水平具有显著差 异。通过光学显微镜获得杉木心边材显微图像后,利用 Image J 图像分析技术快速检测到心材管胞腔面积比 率和平均管胞面积均比边材的小,即心材细胞与边材相比具有壁厚腔小的特点。以上研究结果发现傅里叶 红外光谱技术,X射线衍射技术和光学显微图像结合 Image J图像分析技术可快速准确的检测杉木无性系心 材和边材的微观结构特征差异。研究结果可为后续该无性系心材和边材的物理力学品质性状评价、细胞壁 改性处理以及心材和边材的高效利用提供理论指导与科学依据。

关键词 杉木;心材;边材;傅里叶红外光谱;X射线衍射;微观结构 中图分类号:S781.1 文献标识码:A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)01-0184-05

## 引 言

杉木是我国南方特有的速生针叶材树种和商品材树种之 一。其木材在建筑、家具和船只等领域被广泛应用<sup>[1]</sup>。随着 我国杉木栽培面积和无性系种类数量的不断增长,快速测定 这些无性系木材的品质特性、实现木材的高效利用显得尤为 重要。

木材品质特性及用途由其微观结构决定。木材微观结构 中最重要的部分是细胞壁,组成细胞壁的化学成分及超微构 造对木材的品质起重要作用。目前研究表明,与实验操作复 杂、周期长且容易产生人为误差的传统化学组分测定方法相 比,傅里叶红外光谱技术制样简单、操作方便、精确性高且 不产生污染,已广泛应用于检测考古木材<sup>[2]</sup>、热处理材<sup>[3]</sup>及 实木地板材<sup>[4]</sup>等的化学成分,并通过特征峰吸收强度比值可 知样品化学成分含量,是一种可实现木材化学成分快速测定 的分析技术。木材超微构造的表征方面,X射线衍射技术利 用X射线在晶体、非晶体中的衍射效应,进行物相的定性、 定量及结构类型分析,具有快速、准确和自动进行数据处理 等优势,现已成木、竹等生物质材料超微结构研究工作的重

作者简介:孙海燕,女,1993年生,中国林业科学研究院硕士研究生

e-mail: sunhaiyan6038@163.com

收稿日期: 2018-11-13,修订日期: 2019-03-16

基金项目:国家"十三五"重点研发专项计划课题(2017YFD0600201)资助

要方法<sup>[5]</sup>。根据 X 射线衍射峰最强点的衍射强度和位置,能 直接获得较为准确的结晶度值。

杉木心材形成较早,心材率在 50%~80%,目前关于心 材的形成机理、边材的生理机能等方面研究较多<sup>[6]</sup>,但边材 转化为心材后微观结构及性能方面的研究并不多。近年来新 培育的杉木无性系洋 61 的木材品质性状目前未有详细数据, 特别是对其心边材化学组分、超微构造和构造特征未见相关 报道。

傅里叶红外光谱和 X 射线衍射技术可快速、准确的检测 木材细胞壁结构特征。本文重点应用这两种技术同时结合 Image J 图像分析方法快速测定杉木无性系洋 61 心材和边材 细胞壁主要化学组成成分种类及相对含量变化、晶区光谱特 征及结晶度和心边材细胞显微结构特征,揭示该杉木无性系 心边材的微观结构差异,以期为该树种木材的物理力学品质 性状评价及后期的木材加工利用提供理论依据和科学指导。

1 实验部分

#### 1.1 材料

本实验所用材料为杉木无性系洋 61,采集地位于福建南 平洋口林场。采伐 5 株,树龄 10 年,平均胸径为 18.28 cm。 树木倒伐后,在树干 1.8 m 左右取其中心条为实验材料,心 材和边材部分如图 1 所示。截取部分试样,将心材和边材部 分分别气干后粉碎,筛选大于 80 目的木粉用于化学组分和 结晶度测定。同时截取另一部分试样,将其心材和边材部分 分别加工成尺寸为 10 mm×15 mm(R×T×L)的试 件各 2 个,用于显微结构观测。



图 1 杉木心材和边材取样示意图 Fig. 1 Sampling schematic diagram of heartwood and sapwood of Chinese fir

#### 1.2 方法

#### 1.2.1 傅里叶红外光谱

选取上述心材与边材的 80 目木粉用于傅里叶红外光谱 测定分析,测试前将溴化钾和木粉烘干并保存于红外仪器专 用烘箱中,以排除水分的影响。将木粉加入适量溴化钾中, 按一定比率混合均匀后研磨、压片,心材和边材各重复测定 3 次。实验所用仪器的采谱范围为 4 000~400 cm<sup>-1</sup>,分辨率 为 16 cm<sup>-1</sup>,扫描 32 次。所得红外谱图用 Omnic 和 Origin 软 件分析处理。

1.2.2 X射线衍射

采用 X 射线衍射仪对无性系洋 61 心边材结晶度进行检测,心材与边材分别重复测定 10 个样品。实验前将木粉置于恒温恒湿箱中调节含水率至 12%,测试时将 80 目的粉末状样品置于样品盒中,经镍箔过滤的 CuKa 辐射,设置辐射管电压为 40 kV,扫描范围 5°~45°,扫描速度为 0.1°•s<sup>-1</sup>。测试后依据衍射图谱采用 Segal 经验方法计算各试样的纤维素结晶度,若衍射强度在 2 $\theta$ = 22°左右的极大积分强度为  $I_u$ ,在 2 $\theta$ = 18°左右极小积分强度为  $I_a$ ,则结晶度的计算公式为 $c_r I = \frac{I_u - I_a}{I_u} \times 100\%$ ,获得杉木心材和边材的平均结晶度数 值<sup>[7]</sup>。

#### 1.2.3 光学显微镜及 Image J 图像分析

选取尺寸为 10 mm×10 mm×15 mm(R×T×L)的试 样,利用滑走切片机制取 16 µm 厚切片,制成永久切片后, 将切片置于 ZESS Imager A1 显微镜下观察拍照,获得杉木 心材及边材的显微图像。用 Image J 图像分析方法快速获得 显微图像中管胞的平均腔径面积及胞腔所占的面积比率等。

## 2 结果与讨论

#### 2.1 心材和边材构造特征

木材构造特征是了解木材品质特性的基础。木材由各种 不同类型的细胞排列组合而成,细胞形态及排列方式的不同 形成了不同的木材纹理和材色。图1所示为实验所用杉木无 性系圆盘中心条的径切面图,肉眼可见杉木心边材界限明 显,边材黄白色,宽约3.5 cm;心材浅黄褐色,宽约4.2 cm。

心材和边材横切面显微构造如图 2 所示。由图 2(a)和 (b)可知,杉木无性系心材和边材生长轮均较为明显,早晚 材管胞形态均具有明显差异,整体来看,心材的细胞壁较边 材的厚。基于光学显微图像,利用图像分析软件 Image J 原 位快速获知图像中细胞相关解剖参数,分析处理后的图像如 图 2(c)和(d),发现心材管胞细胞腔所占面积比率为 47.46%,边材为 60.72%,即心材管胞细胞壁所占面积较边 材大;心材平均管胞面积为 256.22,边材为 392.34,心材比 边材小 34%,综合细胞腔占比和平均面积值分析发现心材管 胞呈现腔小壁厚的特点。

### 2.2 心材和边材细胞壁化学组分光谱特征及组分含量

在获知杉木无性系心边材构造特征的基础上,了解其细 胞壁的化学组分及超微结构更为重要。组成细胞壁的化学组 分是判断木材物理力学性能的重要指标。图 3 是杉木心材和 边材的红外谱图, 谱图经基线校正和归一化处理后用于分析。由图 3 可以看出杉木无性系心材和边材的红外光谱特征 吸收峰的位置、数目和形状基本一致, 即心材和边材的主要 化学成分结构基本相同, 谱图的差异主要是峰强度上, 表征 着化学组分含量的变化。与人工林杉木的红外谱图相比, 无 性系洋 61 的心边材在 1 450~1 460 cm<sup>-1</sup>处均没有明显的 C-H 弯曲振动和苯环碳骨架振动的特征吸收峰, 与人工林 杉木在该波段有明显的吸收峰有所不同<sup>[9]</sup>, 故可用该处特征 峰来区分无性系洋 61 木材。



(a): 心材; (b): 边材; (c): Image J 处理心材;
(d): Image J 处理边材
Fig. 2 The microstructure of heartwood and

sapwood of Chinese fir

(a): Heartwood; (b): Sapwood; (c): Heartwood by Image J treated;(d): Sapwood by Image J treated

木材红外谱图中1800~2500 cm<sup>-1</sup> 波段没有特征峰,故 图 3 中仅选取高波数区 4000~2500 cm<sup>-1</sup> 和低波数区 1800~800 cm<sup>-1</sup>这两个存在较多吸收峰的波段进行分析。 在高波数区主要有3414和2915 cm<sup>-1</sup>两个吸收峰,其中 3414 cm<sup>-1</sup> 处为羟基中的O—H伸缩振动,是典型的多糖物 质吸收峰;2915 cm<sup>-1</sup> 处是木质素的特征吸收峰,归属于芳 香环上的C—H伸缩振动。1800~800 cm<sup>-1</sup> 波段吸收峰较 多,是分析木材化学组分的主要红外谱图区间。其中1736 cm<sup>-1</sup> 处的羰基 C—O 伸缩振动是半纤维素区别于其他组分 的特征。纤维素的红外敏感基团是羟基,1425和1368 cm<sup>-1</sup> 处的 CH<sub>2</sub> 剪式、弯曲振动和 C—H 伸缩(侧链 CH<sub>3</sub>)振动均 为纤维素的特征峰。

木质素的红外光谱结构复杂, 谱带较多, 含有甲氧基 CH<sub>3</sub>O、碳碳双键、苯环和羟基等, 1 600, 1 508, 1 264 和 1 232 cm<sup>-1</sup>处均为木质素的吸收峰, 其中 1 264 和 1 232 cm<sup>-1</sup>处的 Caryl-O 伸缩振动吸收峰, 是来自于木质素苯环与 甲氧基相联的基团和 β-O-4 甘键联接(愈创木基结构间的主 要化学键)。心材中木质素在 1 264 和 1 232 cm<sup>-1</sup>处的吸收值 要高于边材, 说明心材木质素有更多的 β-O-4 甘键联接, 与 之前探究心边材木质素结构差异的结论一致<sup>[8]</sup>, 故推测杉木 无性系心材木质素的交联程度高于边材。此外1034和1122 cm<sup>-1</sup>是酚类和醇类化合物的吸收峰,心材的红外光谱谱图中 这两个吸收峰的强度较边材的高,即表明心材抽提物含量应 高于边材。



特征峰比值法可消除木粉含量差异及操作误差对实验结 果的影响,故采用该方法对杉木无性系心边材化学组分相对 含量的变化进行了分析,结果如表 1 所示。特征峰的测试结 果表明杉木心材木质素的含量要高于边材,与边材相比,杉 木无性系心材的峰值比  $I_{1508}/I_{1425}$ , $I_{1508}/I_{1736}$ 和  $I_{1508}/I_{897}$ 增 长量约为 2%~4%。 $I_{1368}/I_{1508}$ , $I_{1368}/I_{1736}$ 和  $I_{1736}/I_{1508}$ 的 峰值比表明纤维素的相对含量略有减少,半纤维素相对含量 没有明显的变化,这与之前 Song 等<sup>[8]</sup>研究的杉木心边材转 化过程中细胞壁化学组分的分布规律一致。

表 1 杉木心材和边材的峰值比 Table 1 Ratio of peak values of heartwood and sapwood of Chinese fir

材料	木质素			纤维	半纤维素	
	$I_{1\ 508}/I_{1}$	$_{425}I_{1\ 508}/I_{1\ 736}$	$I_{1\ 508}/I_{897}$	$I_{1\ 368}/I_{1\ 508}I$	1 368 / I <sub>1 73</sub>	5I <sub>1 736</sub> / I <sub>1 508</sub>
边材	1.02	2.60	1.70	1.01	2.65	0.78
心材	1.05	2.65	1.77	0.99	2.61	0.78

以上分析发现,傅里叶红外光谱可快速检测无性系心材 和边材细胞壁的化学组分和相对含量。纤维素、半纤维素和 木质素是构成木材细胞壁的主要化学组分,其含量会影响木 材的宏观和微观力学性能。其中木质素含量与木材硬度呈正 相关,与细胞壁拉伸强度呈负相关<sup>[9]</sup>。无性系洋 61 心材的木 质素含量略高,推测其硬度优于边材,细胞壁拉伸强度弱于 边材,依据心材和边材品质特性确定其适用范围是实现木材 高效利用的有效方式。

#### 2.3 心材和边材细胞壁晶区光谱特征及结晶度

纤维素是木材细胞壁的骨架物质,分为结晶区和非结晶 区。纤维素结晶度是指在具有结晶区和无定形区的纤维素微 纤丝中结晶区域所占的百分比。采用 X 射线衍射仪对杉木无 性系心材和边材试样测定,获取的 X 射线衍射图如图 4 所 示。由图 4 可知,杉木心边材均在 2 $\theta$  为 18°,22.5°及 35°附近 有 3 个衍射峰,分别对应(101),(002),(040)晶面。在 2 $\theta$ = 22.5°附近有(002)衍射的极大峰值,2 $\theta$ =18°附近有一极小 值;心材和边材的 X 射线衍射图形状基本相同,但是在峰位 置 2 $\theta$ =22.5°处边材的峰强度明显高于心材,且边材的半高 宽较心材的要窄,说明心材和边材的纤维素结晶部分晶胞构 造是相同的,而两者的结晶程度是不同的,边材细胞壁纤维 素的结晶程度大于心材的。



采用 Segal 等的经验法,计算得知杉木心材的相对结晶 度为 35.1%,杉木边材的相对结晶度 43.1%,比心材要高 22%左右,与前人研究的木材纤维素结晶度在径向方向即从 髓心到树皮逐渐增加的趋势相一致<sup>[10]</sup>。通常认为结晶度的 变化与细胞生长发育的阶段有关,在木质部细胞的生长发育

#### References

过程中,纤维素的结晶度也在不断提高<sup>[11]</sup>。同时杉木无性系 心边材结晶度的方差分析结果表明杉木心材与边材的结晶度 在 0.01 水平具有极显著差异,详见表 2。

表 2 杉木心材和边材结晶度的单因素方差分析 Table 2 The variance analysis on the crystallinity of heartwood and sapwood of Chinese fir

	离差 来源	自由度	离差 平方和	均方和	F	$F_{\rm cirt}$	Р
	组间	1	0.034	0.034	26.346	4.351	<0.01
结晶度	组内	20	0.026	0.001			
	总计	21	0.056				

综上可知,X射线衍射技术可检测区分出无性系心材和 边材细胞壁纤维素结晶程度。木材结晶度可以反映木材基础 材性的优劣。结晶度与纤维的渗透率和伸长率呈负相关,与 木材尺寸稳定性、抗拉强度等呈正相关关系<sup>[12]</sup>。该无性系边 材结晶度较大,其抗拉强度、尺寸稳定性较心材的大,而心 材结晶度略低,其纤维的渗透率和伸长率会比边材的大。心 边材这些材性指标的差异可以指导其用于不同的木制产品。

### 3 结 论

采用傅里叶红外光谱、X 射线衍射、光学显微镜结合 Image J 图像分析技术对杉木无性系心材和边材化学组分、 超微结构及显微结构进行了研究。发现该无性系心材和边材 化学组成成分种类和结构无明显变化,但心材较边材的木质 素相对含量有所增加,纤维素相对含量略有减少;心材和边 材的结晶度具有显著差异,边材结晶度较心材高 22%左右; 构造特征方面发现,心材比边材管胞壁所占面积比率大,且 管胞壁较边材的厚,即心材管胞具有壁厚腔小的特点。研究 结果表明,应用傅里叶红外光谱、X 射线衍射仪及 Image J 等快速检测技术可以快速判别杉木新无性系心材和边材细胞 壁化学组分含量、纤维素结晶度及管胞显微形态等微观结构 特征的差异。木材的微观结构决定其物理力学性能,获知该 无性系心材和边材微观结构特性,可为其心材和边材的加工 利用以及其细胞壁改性处理和利用等方面提供理论指导与科 学依据。

- [1] LI Kui-peng, WEI Zheng-cheng, HUANG Kai-yong(李魁鹏, 韦正成, 黄开勇). Forest Research(林业科学研究), 2017, 30(3): 424.
- [2] Cesar T, Danevcic T, Kavkler K, et al. Journal of Cultural Heritage, 2017, 23: 106.
- [3] Meng F D, Yu Y L, Zhang Y M, et al. Applied Surface Science, 2016, 371: 383.
- [4] SU Ming-lei, LIU Cang-wei, WANG Yu-rong, et al(苏明垒, 刘苍伟, 王玉荣, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱 分析), 2018, 38(10): 3048.
- [5] PAN Feng, WANG Ying-hua, CHEN Chao(潘峰,王英华,陈超). X-ray Diffraction Technology(X 射线衍射技术). Beijing, Chemical Industry Press(北京:化学工业出版社), 2016. 213.
- [6] LUO Bei, HE Rui, YANG Yan(罗 蓓, 何 蕊, 杨 燕). Journal of Beijing Forestry University(北京林业大学学报), 2018, 40(1): 120.
- [7] Wang Y R, Leppänen K, Andersson S, et al. Wood Sci. Technol., 2012, 46: 317.

- [8] Song K L, Yin Y F, Salmén L, et al. Journal of Materials Science, 2014, 49(4): 1734.
- [9] SUN Hai-yan, SU Ming-lei, WANG Yu-rong(孙海燕,苏明全,王玉荣). China Forest Products Industry(林产工业), 2018, 45(10): 22.
- [10] Virtanen T, Svedstrom K, Andersson S. Cellulose, 2012, 19(1): 219.
- [11] ZHOU Xian-wu, DENG Li-ping, WANG Zi, et al(周贤武, 邓丽萍, 王 滋, 等). Journal of Northwest Agriculture and Forestry University・Natural Science Edition(西北农林科技大学学报・自然科学版), 2018, 46(1): 46.
- [12] SUN Hai-yan, SU Ming-lei, WANG Yu-rong, et al(孙海燕,苏明全,王玉荣). Journal of Northwest Agriculture and Forestry University・Natural Science Edition(西北农林科技大学学报・自然科学版). doi: 10.13207/j. cnki. jnwafu. 2019. 05. 007.

# **Rapid Detection of Microstructural Characteristics of Heartwood and Sapwood of Chinese Fir Clones**

SUN Hai-yan<sup>1, 2</sup>, JIA Ru<sup>1, 2</sup>, WU Yan-hua<sup>2</sup>, ZHOU Liang<sup>3</sup>, LIU Sheng-quan<sup>3</sup>, WANG Yu-rong<sup>1, 2</sup>\*

1. Research Institute of Forestry New Technology, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China

2. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China

3. Anhui Agricultural University, Hefei 230031, China

Abstract Chinese fir (Cunninghamia lanceolata) is the most important fast-growing coniferous species in China, which is widely used in buildings, furniture and ships, Its heartwood formed earlier, and there are obvious differences between heartwood and sapwood. Rapid detection of chemical composition, cell wall ultrastructure and microstructural differences between heartwood and sapwood of new clones can provide important structural data for evaluating the quality characteristics of heartwood and sapwood. In this paper, the chemical composition of cell wall, crystallinity of cell wall cellulose and microstructure of heartwood and sapwood of Chinese fir clone Yang 61 were determined by Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, optical microscopy combined with Image J. The results showed that the wave numbers of chemical functional groups in FTIR spectra of heartwood and sapwood were basically the same, that is, the main structure of chemical composition was the same, and the difference between them was mainly in peak intensity. The characteristic peaks of phenols and alcohols (1 034 and 1 122 cm<sup>-1</sup>) and Caryl-O stretching vibration (1 264 and 1 232 cm<sup>-1</sup>) in infrared spectra of heartwood were higher than those in sapwood. So this showed that the content of heartwood extracts and the degree of crosslinking of lignin in Chinese fir clones heartwood are possibly higher than those of sapwood. At the same time, the change of relative content of three chemical components was analyzed by characteristic peak ratio method. It was found that the relative content of lignin in heartwood increased by  $2\% \sim 4\%$ , the relative content of cellulose decreased by 2%, and the hemicellulose content remained unchanged compared with sapwood. By analyzing the X-ray diffraction patterns, it was found that the shape of the diffraction patterns of heartwood and sapwood of Chinese fir were basically the same, but the width of the peak of sapwood was narrower than that of heartwood, and the peak intensity of sapwood was higher at  $2\theta = 22.5^{\circ}$  than that of heartwood. The relative crystallinity of heartwood was 35.1% and that of sapwood was 43.1%. There was a significant difference between them at p < 0.01. Microscopic images of heartwood and sapwood of Chinese fir were obtained by optical microscopy. The average area and area ratio of tracheid lumen were quickly detected by Image J analysis technology, and it was found that average area and area ratio of tracheid lumen of heartwood were smaller than those of sapwood, that is, heartwood cells have thicker walls and smaller lumens compared with sapwood. The above research found that FTIR, X-ray diffraction, optical microscopy combined with Image J can quickly and accurately detect the differences of microstructure characteristics between wood heartwood and sapwood of Chinese fir clones. The results can provide theoretical guidance and scientific basis for evaluation of physical and mechanical properties, cell wall modification and efficient utilization of heartwood and sapwood.

Keywords Chinese fir; Heartwood; Sapwood; FTIR; X-ray diffraction; Microstructure

\* Corresponding author

(Received Nov. 13, 2018; accepted Mar. 16, 2019)