

编者按: 为了实现优质树种木材的提质增效利用,依托中央级公益性科研院所专项资金重点项目“桃花心木和辐射松木材性质与加工技术研究”,针对进口人工林木材生产加工及产品使用遇到的问题,进行木材性质的全面分析,并在此基础上开展干燥、机械加工、胶合、涂饰等系列工艺研究,制定提升这两种木材品质和利用价值的优化工艺。

本刊于2019年系列报道此项研究的技术成果,为进口木材资源的高效加工利用提供技术指导。

热处理对进口辐射松木材化学性质的影响

杨 昇, 陈 媛, 晏婷婷, 李改云

(中国林科院木材工业研究所; 木竹资源高效利用湖南省高校2011协同创新中心, 北京 100091)

摘要: 热处理引发的木材组分含量及其分子结构的改变,是导致木材材性变化的本质原因,探索不同热处理温度下辐射松木心、边材的化学组分变化。结果表明,热处理后辐射松木材的抽提物含量降低, pH值升高, 缓冲容量增加; 心边材木质素结构差异较小, 随处理温度升高, 木质素单元主要连接结构(β -O-4'芳基醚键)断裂程度增加。

关键词: 辐射松; 热处理; 心材; 边材; 抽提物; 缓冲容量; 木质素

中图分类号: S781.71; S791.252 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654(2019)05-0044-05

Effect of Heat-treatments on Chemical Properties of Imported *Pinus Radiata* Wood

YANG Sheng, CHEN Yuan, YAN Ting-ting, LI Gai-yun

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry;

Hunan Collaborative Innovation Center for Effective Utilizing of Wood & Bamboo Resources, Beijing 100091, China)

Abstract: Imported *Pinus radiata* wood samples were treated under different temperatures and the chemical compositions of the samples were analyzed.

Results showed that the extract contents of the samples decreased while pH value and buffering capacity of the samples all increased. When heating temperatures were elevated, there were no significant changes of lignin structure between heartwood and sapwood of the samples but more broken linkages (β -O-4' Aryl ether bond) of the lignin structure units were observed.

Key words: *Pinus radiata*; heat-treatment; heartwood; sapwood; extracts; buffering capacities; lignin

辐射松是近年来我国进口量最大的木材树种,在建筑、人造板、家具等领域广泛应用^[1-2],但其树

脂含量较高,不利于加工,且易受真菌感染发生蓝变,影响产品外观^[3-4]。为了使辐射松木得到合理的利用,需针对使用目的对其进行干燥、脱脂或高温热处理^[4-5]。其中高温热处理是提升木材尺寸稳定性、改善木材蓝变及调节表面涂饰性能的重要手段^[6-7]。

木材抽提物决定其基本化学性质,纤维素、半纤维素和木质素作为主要组成物质,其在细胞壁中

收稿日期: 2019-01-27; 修改日期: 2019-08-07

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金“桃花心木和辐射松木材性质与加工技术研究”(CAFYBB2017ZC003)。

作者简介: 杨昇(1989—),男,助理研究员。Email: yangsheng@criwi.org.cn。

责任作者: 李改云,研究员。Email: ligaiyun@caf.ac.cn.cn。

的分布、分子间组装方式以及各组分自身的结构特性,对木材宏观力学性能均有重要影响^[8]。因此,高温热处理过程中,木材化学组分含量及其分子结构的改变,是引起木材材性变化的本质原因^[9-10]。为了更好地利用高温热处理手段,达到调节木材材性的目的,并使热处理材得到合理的利用,有必要探明高温热处理对木材主要化学组分的影响。

因辐射松心、边材性质不同^[11],在实际应用过程中常被分别使用,而心、边材性质不同,必将导致热处理材性质的差异。因此,笔者分别探讨辐射松木心、边材在不同温度热处理后的主要化学组分含量及其分子结构的变化规律,旨在为辐射松热处理方法及处理材合理应用,提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 辐射松 (*Pinus radiata*) 板材: 产自新西兰,规格 150 cm×20 cm×2.5 cm,气干含水率约 12%。

2) 试剂: 无水乙醇、苯及硫酸,分析纯; 氘代吡啶及氘代二甲基亚砜; 光谱纯溴化钾。外购。

1.2 仪器设备

红外光谱分析仪; 离子色谱仪; 核磁共振分析仪; 行星球磨机; 高压灭菌锅; 木材热处理设备。

1.3 木材热处理方法

根据常用木材热处理温度范围 160~250 °C^[12],选取 185、200、215 和 230 °C 四个温度对辐射松木材进行热处理,有效热处理时间 2 h,以水蒸气作为保护气体,依次设置预热、干燥、中间升温、热处理及降温阶段。

1.4 性能测试

1) pH 值及缓冲容量: 心、边材粉碎后过筛,选取粒径在 40~60 目的样品,40 °C 下烘干至恒重。参照 GB/T 6043-2009《木材 pH 值测定方法》及 GB/T 17660-1999《木材缓冲容量测定方法》测试。

2) 抽提物含量及成分分析: 参照 GB/T 2677.6-1994《造纸原料有机溶剂抽出物含量的测定》进行。将抽提物与绝干光谱纯溴化钾以 1:100 的质量比混合并充分研磨后压片,使用红外光谱仪进行分析。光谱采集范围为 4 000~400 cm⁻¹,扫描 16 次,分辨率为 4 cm⁻¹。

3) 碳水化合物含量: 基于去抽提物木材计算,利用高效阴离子交换离子色谱进行,将木质素分析过程中得到的水解液滤液稀释 50 倍,过 0.45 μm 水系滤头后待测。分析及计算参照文献^[13]进行。

4) 木质素含量和分子结构: 基于去抽提物木材计算木质素含量,处理及分析计算方法,参照 NREL/TP-510-42618 “Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass” 进行。将去抽提物后的木粉球磨 10 h (有效球磨时间 5 h),采用细胞壁全溶法,结合二维异核单量子核磁共振技术 (2D-HSQC NMR),对木质素结构进行分析^[14]。核磁共振测试参数设置,参照文献^[15]进行。

所有样品的测定重复 2 次,结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 木材 pH 值和缓冲容量

木材 pH 值及缓冲容量与其胶合、变色及耐金属腐蚀等性能密切相关^[16]。不同温度处理的辐射松心、边材的 pH 值和缓冲容量测试结果,见图 1。

图 1a 显示,随热处理温度升高,心材的 pH 值呈上升趋势,原因是热处理可导致心材中的树脂酸流失;边材中树脂酸含量极低,故其 pH 值仅略有降低。另外,热处理也使半纤维素降解产生有机酸。

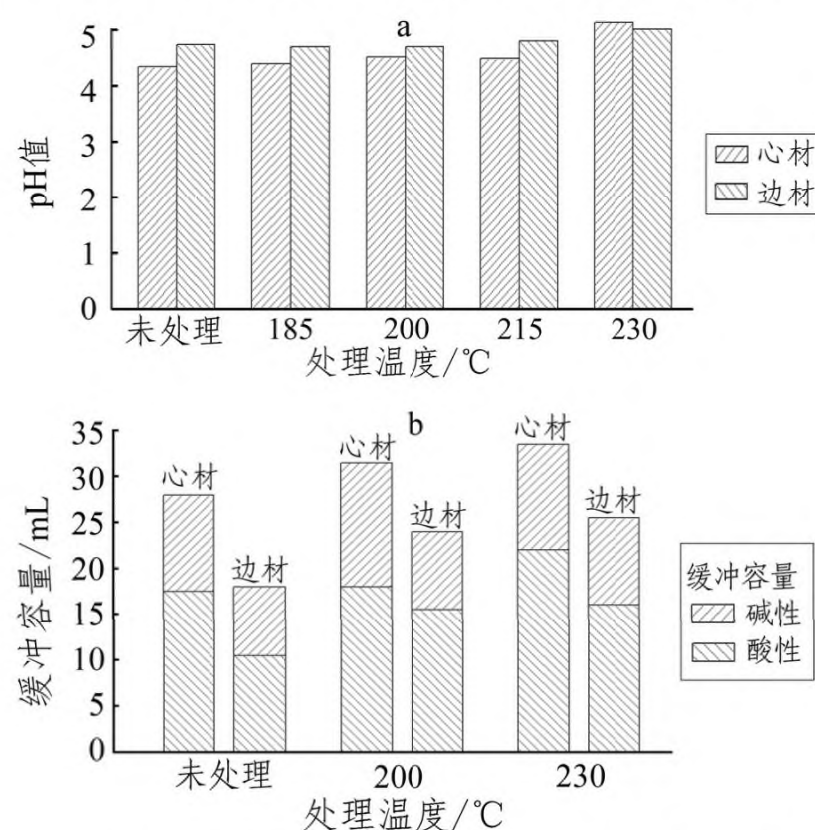


图 1 不同温度处理辐射松心、边材的 pH 值和缓冲容量
Fig.1 pH values and buffering capacities of heat-treated *Pinus radiata* heart/sapwood samples at different temperatures

但当处理温度高于 215 ℃时,边材的 pH 值也逐渐升高,原因是高温使边材中的小分子有机酸物质流失、挥发。总体上,辐射松木心材中存在大量的树脂酸^[17],故其 pH 值低于边材。

图 1b 显示,随处理温度升高,心、边材酸、碱缓冲容量均呈增加趋势。缓冲容量增大,有利于提高木材在外界化学影响下的稳定性。然而,缓冲容量的变化也会影响木制品的加工^[16],因此,需针对热处理材的酸碱性质,设定合理的加工工艺参数。

2.2 抽提物含量及成分分析

抽提物决定辐射松木材的酸碱性。不同温度处理后辐射松木心、边材的抽提物含量测试结果,见图 2;抽提物成分分析红外谱图,见图 3。

图 2 显示,辐射松心材抽提物含量显著高于边材。不同温度处理后,心、边材的抽提物含量均呈下降趋势,且心材抽提物含量的降幅大于边材。抽提物含量降低,有利于辐射松木材的后续加工。

随着处理温度进一步升高,处理材的抽提物含量变化趋于平缓,但质量损失率显著变化,说明除抽提物外,木材细胞壁中的其他组分也发生降解。

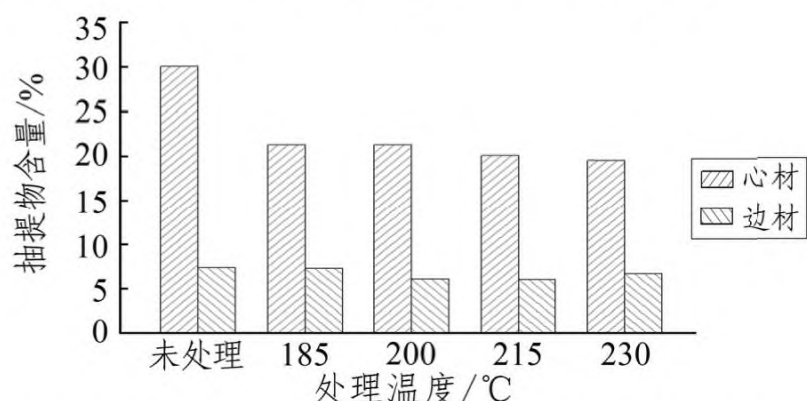
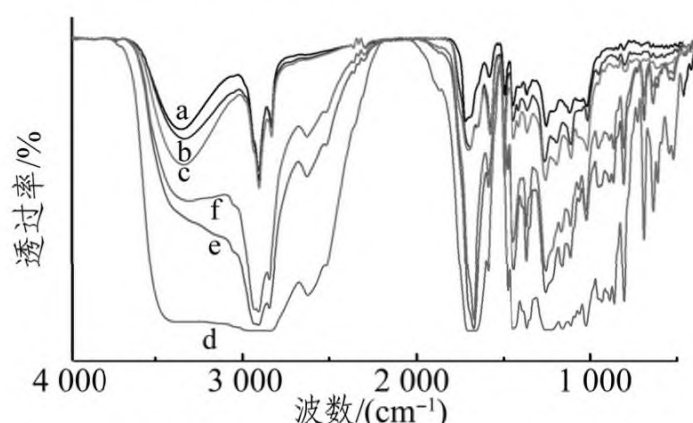


图 2 不同温度处理辐射松心、边材的抽提物含量
Fig.2 Extracts content of heat-treated heart/sapwood samples at different temperatures



注: a—未处理边材; b—200 ℃处理边材; c—230 ℃处理边材;
d—未处理心材; e—200 ℃处理心材; f—230 ℃处理心材。

图 3 不同温度处理辐射松心、边材的抽提物红外谱图
Fig.3 FT-IR spectra of extracts obtained from heat-treated heart/sapwood samples

红外光谱可以反映化合物的整体官能团信息。参照文献[18-19]对图 3 中的信号峰进行归属。

由图 3 可知,辐射松心、边材抽提物红外谱图峰型不同,说明心、边材抽提物组分存在差异。前期研究表明,辐射松抽提物主要为树脂酸^[17],心材抽提物红外谱图中 3 400 cm⁻¹ 附近的宽吸收峰,来源于羟基的伸缩振动信号,因此,可以判断羟基吸收峰主要为树脂酸羧基上的羟基结构;边材抽提物红外谱图在此区域并未出现明显的吸收峰,且羟基吸收峰宽度及羰基吸收峰相对强度,均小于心材抽提物。然而,边材抽提物红外谱图中,饱和碳氢伸缩振动峰相对强于心材抽提物,由此判断,边材中主要抽提物可能为饱和脂肪酸或脂肪酸酯类物质。

边材红外谱图中 1 600、1 500 和 1 460 cm⁻¹ 处均存在明显的属于苯环骨架结构特征吸收峰,因此判断,辐射松心边材抽提物中均存在部分芳香族物质。

由红外谱图可知,边材抽提物组分受热处理影响较小,但心材抽提物含量随热处理温度升高有一定程度的变化,此现象主要由热处理过程中心材树脂酸大量流失造成。因此可证实,热处理可有效减少辐射松心材中树脂酸含量,进而减少该成分对辐射松木后续加工利用的影响。

2.3 碳水化合物含量

不同温度处理后辐射松心、边材的碳水化合物含量测试结果,如图 4 所示。

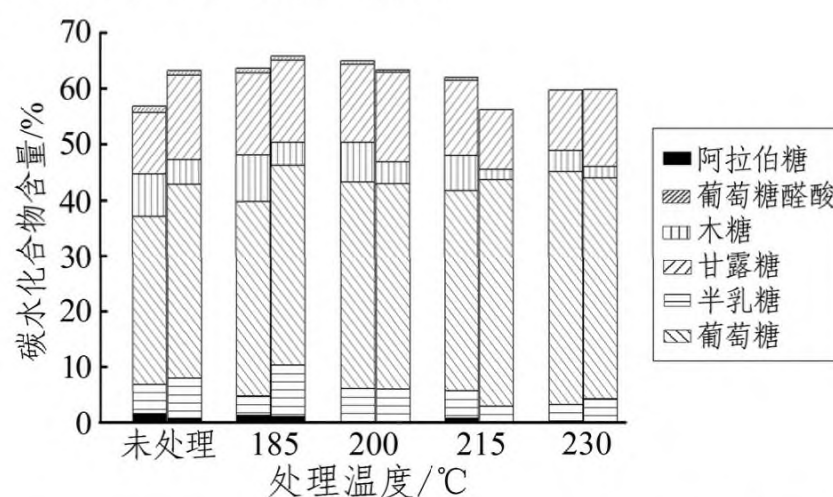


图 4 不同温度处理辐射松心、边材的碳水化合物含量
Fig.4 Carbohydrate contents of heat-treated heart/sapwood samples

图 4 显示,辐射松中的碳水化合物主要包括葡萄糖、甘露糖、木糖及半乳糖等,也存在少量的阿拉伯糖及葡萄糖醛酸。因此,辐射松中半纤维素聚糖的主要组成,可能为聚半乳糖葡萄糖甘露糖、聚

阿拉伯糖-4-*O*-甲基-葡萄糖醛酸木糖及聚阿拉伯糖半乳糖,符合一般针叶材半纤维素聚糖组成规律^[20]。

随热处理温度升高,半纤维素聚糖侧链糖基会脱离主链并发生降解,且主链中部分木糖也会发生降解。因而辐射松木材中的木糖、阿拉伯糖及葡萄糖醛酸相对含量逐渐降低,葡萄糖相对含量有所增加。侧链不稳定糖基的降解,对改善辐射松木材耐水及抗腐蚀性能有积极作用^[21]。

2.4 木质素含量和结构分析

1) 木质素含量

辐射松心、边材的木质素含量测试结果,见图5。

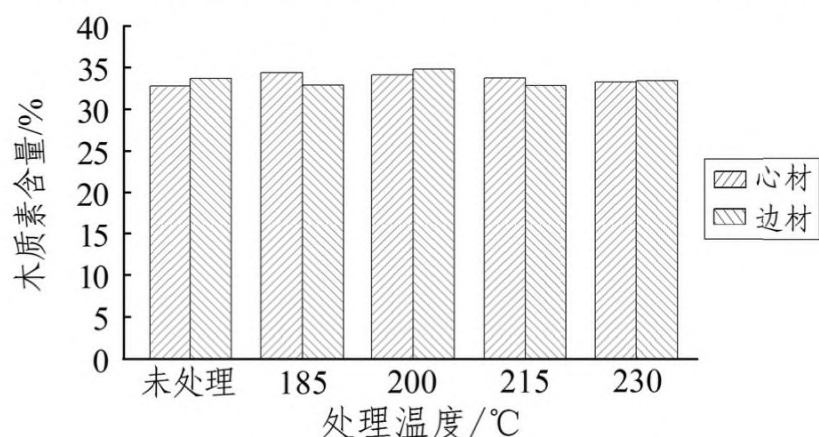


图5 不同温度处理辐射松心、边材木质素含量

Fig.5 Lignin contents of heat-treated heart/sapwood samples

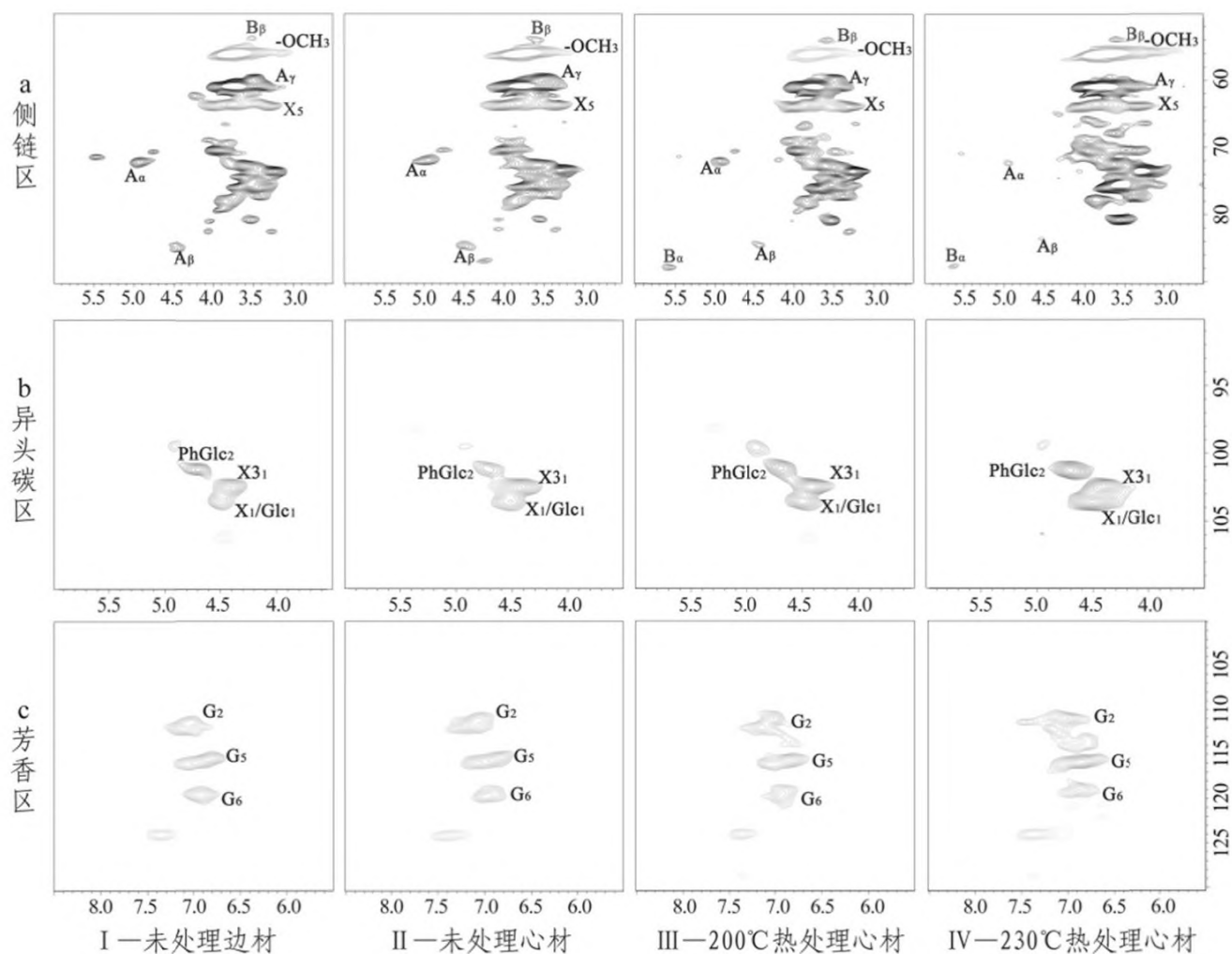


图6 不同温度处理的辐射松心、边材 2D-HSQC NMR 谱图

Fig.6 2D HSQC NMR spectra of heat-treated heart/sapwood samples

由图5可知,辐射松木材中木质素相对含量为32%~35%,心、边材中木质素含量差异较小。230℃以下的热处理,对木材细胞壁中木质素含量影响较小,木质素骨架结构单元未发生显著降解。

2) 木质素结构分析

采用细胞壁全溶法,结合核磁共振分析技术,对木材细胞壁中木质素的分子结构进行分析,结果见图6、7。谱图中信号参照已有文献进行归属^[15,22]。

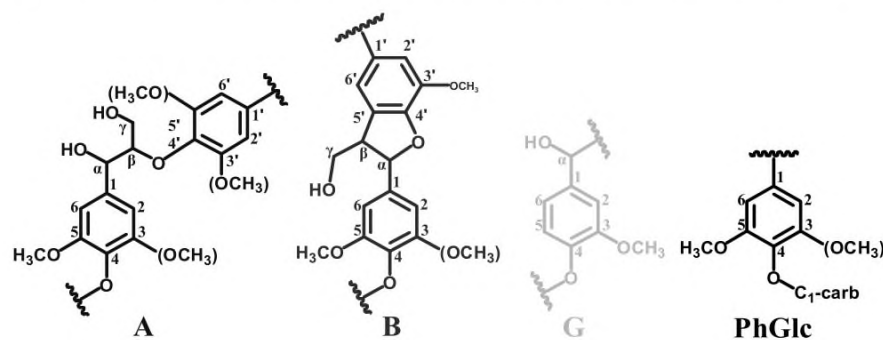


图7 木质素 2D HSQC NMR 谱图中主要基本联接结构及结构单元

Fig.7 Key structures of lignin

木质素的二维核磁谱图分为侧链区(图6a, δ_C/δ_H 60~90/2.5~6.0)、异头碳区(图6b, δ_C/δ_H 90~110/3.5~6.0)及芳香环区(图6c, δ_C/δ_H 100~130/5.5~8.5)。

图6显示,未处理辐射松心、边材木质素的核磁共振谱图信息基本一致,表明其心、边材木质素的分子结构无明显差别。随处理温度升高,图6b中化学位移 δ_C/δ_H 71.8/4.84 及 δ_C/δ_H 8.49/4.47 处的 β -O-4'芳基醚键结构 A_α 、 A_β 信号峰逐渐减弱,为木质素大分子结构单元间的主要连接结构^[14], β -O-4'芳基醚键结构信号减弱,表明热处理过程中辐射松木质素分子结构在一定程度上被破坏,且随处理温度升高,破坏程度逐渐增加。

图中异头碳区域可反映木质素与聚糖间存在苯基糖苷键(PhGlc)连接结构。图6b显示,随热处理

温度升高, PhGlc 结构的信号强度未出现显著变化, 表明热处理过程中此结构未发生明显破坏。

图中芳香区信号分别为 G 型结构单元上的 2、5 及 6 号位, 位于化学位移 δ_C/δ_H 111.1/6.97、 δ_C/δ_H 114.6/6.70 和 δ_C/δ_H 119.0/6.80 处。图 6c 中 G 型结构单元上的 2 号位信号发生偏移, 且随处理温度升高, 信号偏移程度逐渐增加, 表明木质素分子结构中部分 G 型结构单元可能发生取代反应。

综上分析, 热处理会导致辐射松木材细胞壁中木质素分子结构发生破坏, 且随热处理温度升高, 木质素结构改变程度逐渐增加。木质素大分子结构单元间连接结构的破坏, 是热处理材物理力学性能降低的主要原因。

3 结论

1) 在本试验范围内, 随热处理温度升高, 辐射松心、边材的 pH 值及缓冲容量均提升, 可将热处理作为调节辐射松木材酸碱性质的方法, 并根据热处理辐射松木材的酸碱性质, 制定合理的加工工艺。

2) 经过热处理, 辐射松木材的抽提物含量降低, 尤其是心材中的树脂酸含量显著减少, 可为辐射松木材的脱脂工艺制定提供依据。

3) 随着处理温度升高, 辐射松木材半纤维素中的阿拉伯糖、木糖及葡萄糖醛酸含量逐渐降低, 将有助于改善木材的耐水、耐微生物侵蚀性能。

4) 随着热处理温度升高, 辐射松木材细胞壁中的木质素相对含量基本不变, 但木质素单元主要连接结构断裂程度增加。若处理材用于承载件制造时, 应选用相对较为温和的处理条件。

参考文献:

- [1] 周永东. 进口桃花心木和辐射松木材性质及加工技术研究[J]. 木材工业, 2019, 33(1): 1-4.
ZHOU Y D. Wood properties and processing technology of *Radiata pine* and mahogany[J]. China Wood Industry, 2019, 33(1): 1-4.
- [2] 高鑫, 周凡, 付宗营, 等. 进口辐射松原木初加工利用现状与发展建议[J]. 木材工业, 2019, 33(1): 5-7.
GAO X, ZHOU F, FU Z Y, et al. Current status and suggestions for primary processing of imported *radiata pine* timber in China[J]. China Wood Industry, 2019, 33(1): 5-7.
- [3] 赵桂华, 吴玉柱, 孙贤琦, 等. 木材蓝变对木材性质的影响[J]. 林业实用技术, 2006(10): 6-8.
- [4] 王启华, 李凯夫, 李鹏. 辐射松单板脱脂工艺研究[J]. 木材加工机械, 2008, 19(3): 11-13.

- [5] 严悦, 李凤龙, 张坤, 等. 高温热处理红松和橡胶木的尺寸稳定性及涂饰性能[J]. 东北林业大学学报, 2018, 46(2): 45-48.
YAN Y, LI F L, ZHANG K, et al. Dimensional stability and finishing performance of heat-treated *Pinus koraiensis* and rubber wood[J]. Journal of Northeast Forestry University, 2018, 46(2): 45-48.
- [6] 龙超, 郝丙业, 刘文斌, 雷得定. 热处理处理木材的工艺及应用[J]. 木材工业, 2007, 21(6): 44-46.
LONG C, HAO B Y, LIU W B, LEI D D. Heat-treated wood and its potential applications [J]. China Wood Industry, 2007, 21(6): 44-46.
- [7] 姚晴, 蔡家斌. 新西兰辐射松高温热处理颜色变化研究[J]. 林产工业, 2018, 45(4): 17-23.
YAO J, CAI J B. Study on effects of heat treatment process on the color of *Radiata pine*[J]. China Forest Products Industry, 2018, 45(4): 17-23.
- [8] 张双燕. 化学成分对木材细胞壁力学性能影响的研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2011.
- [9] 郭飞, 黄荣凤, 吕建雄, 等. 热处理温度与时间对马尾松木材脆性的影响[J]. 木材工业, 2016, 30(3): 9-12.
GUO F, HUANG R F, LV J X, et al. Effect of heat treatment parameters on brittleness of Masson Pine wood[J]. China Wood Industry, 2016, 30(3): 9-12.
- [10] 卢丹. 热处理对香椿木材性能的影响研究[D]. 四川农业大学, 2016.
- [11] 魏金光, 韦亚南, 张亚慧, 等. 心、边材及重组木密度对辐射松重组木性能的影响[J]. 木材工业, 2017, 31(6): 44-46.
WEI J G, WEI Y N, ZHANG Y H, et al. Effect of heartwood and sapwood of *Pinus radiata* as well as scrimber density on scrimber properties[J]. China Wood Industry, 2017, 31(6): 44-46.
- [12] 江京辉. 过热蒸汽处理木性质变化规律及机理研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2013.
- [13] Del Rio J C, Rencoret J, Marques G et al. Structural characterization of the lignin from jute (*Corchorus capsularis*) fibers[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(21): 10271-10281.
- [14] Kim H, Ralph J. Solution-state 2D NMR of ball-milled plant cell wall gels in DMSO- d_6 /pyridine- d_5 [J]. Bioenergy Research, 2010, 8(3): 576-591.
- [15] YUAN T Q, SUN S N, XU F, et al. Characterization of lignin structures and lignin-carbohydrate complex (LCC) linkages by quantitative ^{13}C and 2D HSQC NMR spectroscopy[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2011, 59(19): 10604-10614.
- [16] 黄洛华, 秦特夫, 周勤. 十种人工林木材 pH 值和酸、碱缓冲容量的研究 [J]. 木材工业, 1999, 13(6): 16-18.
HUANG L H, QIN T F, ZHOU Q. A study on pH values and buffering capacities for 10 plantation woods[J]. China Wood Industry, 1999, 13(6): 16-18.
- [17] 黄洛华, J.A.罗依德. 不同季节辐射松浸提物含量的变化[J]. 木材工业, 1990, 4(4): 53-54.
- [18] 李荣专, 董清木. 脂松香、石炭酸松香树脂和马林酸松香树脂的红外光谱剖析及鉴别[J]. 光谱实验室, 2002, 19(3): 379-382.
LI R C, DONG Q M. Determination and analysis of gum rosin, terpene phenolic resin and malic resin by FTIR spectroscopy[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2002, 19(3): 379-382.
- [19] 彭万喜. 木材抽提物渗透屏障原理研究与应用[D]. 广州: 华南农业大学, 2006.
- [20] 杨淑惠. 植物纤维化学[M]. 3 版. 北京: 中国轻工业出版社, 2001.
- [21] 黄金富. 热处理杉木速生材力学性能及防腐特性的研究[J]. 福建建材, 2012(11): 1-2.
- [22] YANG S, YUAN T Q, Sun R C. Structural elucidation of whole lignin in cell walls of triploid of *Populus tomentosa* Carr.[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(3): 1006-1015.

(责任编辑 孟凡丹、向 琴)