

提取条件对紫檀属木材荧光性能的影响

刘波^{1,2}, 邬瑞东³, 卢芸², 张毛毛², 姜笑梅², 殷亚方^{1,2}

(1. 中国林科院林业新技术研究所; 2. 中国林科院木材工业研究所, 北京 100091;

3. 山东理工大学农业工程与食品科学学院, 淄博 255000)

摘要: 为优化紫檀属木材鉴定时荧光检测条件, 分别研究提取剂种类、提取方式、时间、温度、溶液浓度、溶液 pH 值对 6 种紫檀属木材荧光性能的影响。针对荧光标准化检测过程中对提取条件的要求, 在简单、便捷、高稳定性和可重复的前提下, 确定较佳的紫檀属木材荧光性能检测的提取条件, 并提出荧光颜色和浸出液颜色评价方法。

关键词: 紫檀属; 木材荧光性能; 检测; 提取条件

中图分类号: S781; S792.29

文献标识码: A

文章编号: 1001-8654 (2019) 02-0016-04

Effects of Extraction Conditions on Wood Fluorescence Properties of *Pterocarpus* Species

LIU Bo^{1,2}, WU Rui-dong³, LU Yun², ZHANG Mao-mao², JIANG Xiao-mei², YIN Ya-fang^{1,2}

(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. School of Agricultural Engineering and Food Science, Shandong University of Technology, Zibo 255000, Shandong, China)

Abstract: To optimize detection conditions of wood fluorescence properties of *Pterocarpus* species, influence of extraction conditions, including extract agents, extraction methods, time, temperature, and pH values on wood fluorescence properties were studied. According to requirements of extraction conditions of standard fluorescence detection process, extraction conditions for fluorescence detection of *Pterocarpus* species were determined taking into consideration of simplicity, convenience, high stability and repeatability. Evaluation methods of fluorescence color and extractive solution color were also proposed.

Key words: *Pterocarpus* species; wood fluorescence properties; detection; extraction conditions

荧光特性是紫檀属木材鉴定的重要技术指标之一。物质产生荧光的能力主要取决于其分子结构, 但环境因素尤其是介质对分子荧光可能产生强烈的影响。

有机分子的荧光, 不仅受到溶剂效应的影响,

还会和其他溶质相互作用而受到影响。紫檀属木材固相萃取抽提物和可挥发性对含量。因此, 研究提取条件对荧光特性的影响, 有助于提高紫檀属木材荧光特性的标准化检测水平, 及寻求提高荧光分析方法灵敏度和选择性的途径。

鉴于此, 笔者研究了提取剂种类、提取方式、时间、温度、溶液浓度、溶液 pH 值等因素对紫檀属木材荧光性能的影响, 以期进一步优化紫檀属木材鉴定时荧光检测条件。

收稿日期: 2018-04-25; 修改日期: 2019-02-22

基金项目: 中国林业科学研究院林业新技术研究所基本科研业务费专项资金“紫檀属木材荧光识别技术研究”(CAFINT2015C06)。

作者简介: 刘波(1978—), 女, 中国林科院木材工业研究所助理研究员。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 试材: 6种紫檀属木材分别为: 檀香紫檀 (*Pterocarpus santalinus*)、染料紫檀 (*P. tinctorius*)、大果紫檀 (*P. macarocarpus*)、刺猬紫檀 (*P. erinaceus*)、非洲紫檀 (*P. soyauxii*) 和安哥拉紫檀 (*P. angolensis*), 标样均来自中国林科院木材标本馆。

样品形态: 小木条, 规格为 2 mm×2 mm×10 mm (径×弦×纵), 质量 1 g。每个树种重复 3 个试样。

2) 试剂: 去离子水 (pH 值 7.0, 25 °C), 乙醇 (95%), 乙酸乙酯 (99.9%), 盐酸, 氢氧化钠, 分析纯。

1.2 仪器设备

Sartorius PB-21 冷冻研磨仪, SPEX FD-IA-50 冷冻干燥仪, Yamato RE801 旋蒸仪, IKA 涡旋混匀仪, DL-480B 超声波振荡器, Thermo ST8R 离心机, 紫外-可见光分光光度计 (UV-vis), CAC-6 紫外灯箱。

1.3 试验方法

根据表 1, 按照不同提取条件及不同水平, 检测抽提液的荧光性能。

表 1 不同提取条件的试验方法

Tab.1 Extraction methods of *P. santalinus* wood under different conditions

提取条件	水平	溶剂体积/mL
提取剂种类	水; 乙醇; 乙酸乙酯	25
提取方式	搅拌 30 s—自然静置—离心 1 min; 超声震荡—离心 1 min	25
提取时间/d	1; 2; 3; 4; 5; 6; 7	25
提取温度/°C	0; 25; 50; 75; 100	25
溶剂体积 ^a /mL	10; 20; 30; 40; 50	—
溶液 pH 值	4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12; 13; 14	25

注 a: 便于检测时把握样品量与溶剂体积使用关系, 溶液浓度提取条件的变化水平采用 1g 样品量与不同溶剂体积比表示。

1.4 性能检测

1) 荧光颜色: 根据 GBS 16-1514-2002《中华人民共和国国家标准样品》^[3]和 GB/T 18922-2008《建筑颜色的表示方法》^[4]比对判定。

2) 荧光强度、荧光析出速率、色素析出速率、总抽提物量: 均参照文献^[5]进行检测。

2 结果与讨论

2.1 提取条件对荧光性能的影响

2.1.1 荧光颜色

检测结果显示, 六种提取条件下提取方式、时

间、温度、溶液浓度和 pH 值对荧光颜色影响较小, 但提取剂种类影响显著。

6 种紫檀属试样的荧光颜色结果 (图 1, P61) 显示, 三种提取剂中, 安哥拉紫檀均未观察到荧光现象; 水溶液中, 除安哥拉紫檀外, 其余 5 种紫檀属试样的荧光均呈蓝色系; 乙醇溶剂中, 大果紫檀荧光为黄绿色, 其余 4 种木材的荧光受色素影响不明显; 乙酸乙酯溶剂中, 试样的荧光呈黄绿色系。其中, 檀香紫檀、染料紫檀、非洲紫檀荧光为黄色, 大果紫檀和刺猬紫檀荧光为浅绿色。与以往的研究结果一致^[6]。

2.1.2 荧光强度

1) 提取剂种类。目测不同提取剂中荧光强度各不相同。荧光稳定时, 水溶液中荧光强度强弱依次为: 刺猬紫檀、檀香紫檀、大果紫檀、非洲紫檀、染料紫檀; 乙酸乙酯中的荧光强弱依次为: 非洲紫檀、檀香紫檀、染料紫檀、大果紫檀、刺猬紫檀; 乙醇中, 受色素影响, 除大果紫檀荧光略可见外, 其他树种荧光均不可见。

2) 提取方式。在同等提取时间内, 超声方式荧光析出速度加快, 荧光强度高于静置方式。

3) 提取时间。在 7 天内, 除安哥拉紫檀外, 目测 5 种紫檀属试样荧光强度均随提取时间延长而增大 (图 2, P61)。3 d 时荧光强度趋于稳定, 随浓度增加, 荧光物质由分散状态变为趋于富集在溶剂上层。吸收光谱结果见图 3 (P61), 5 种紫檀属试样在 3 d~6 d 范围内, 吸收强度与提取时间呈正比。

综合目测、荧光光谱和吸收光谱结果, 考虑时间成本, 可确定 3 d 是紫檀属试样荧光强度检测的较佳提取时间。3 天之后, 颜色较深木材的色素物质大量析出, 严重干扰荧光强度的目测和光谱检测。

4) 提取温度。提取温度对荧光强度影响显著。除安哥拉紫檀外, 5 种紫檀属试样水抽提液在 12 h 内, 温度对荧光量子产率影响不大; 12 h 后, 随温度上升, 溶液的荧光量子产率和强度下降 (图 4, P61)。

图 5 (P61) 显示, 溶液的吸收光谱没有发生显著变化, 表明荧光量子产率的下降并未涉及分子结构的改变。辐射过程的速率被认为不随温度而变, 所以荧光量子产率的变化, 反映了非辐射跃迁过程速率的改变。同时, 随溶液温度上升, 介质黏度变小, 增加了荧光分子与溶剂分子碰撞猝灭的机会^[7]。

因此,从便于检测角度出发,常温(25℃)是紫檀属试样荧光强度检测的较佳提取温度。

5) 溶液浓度。在试验设置的提取物浓度范围(0.38~1.88 g/L)内,除安哥拉紫檀外,5种紫檀属试样,荧光强度和吸光度均随溶液浓度增加而增大,见图6(P61)。

溶液荧光强度计算公式为: $I_f = 2.303 Y_f I_0 \epsilon c l$, 式中: Y_f 为荧光量子产率, I_0 为入射光强度, ϵ 为摩尔吸光系数, c 为溶液浓度, l 为透过样品的光程^[8]。

由公式可知,对于某种荧光物质的稀溶液,在一定的频率及强度的激发光照射下,当溶液的浓度足够小,使得对激发光的吸光度很低时,所测溶液的荧光强度才与该荧光物质的浓度成正比。所以,在木材荧光标准化检测时,需固定木材样品量和提取溶剂量,确保浓度在稀溶液范围内,作为荧光组分定量分析的基础。

有文献表明,大果紫檀水浸液浓度在0.01~0.10 g/L范围内,荧光强度和与浓度有良好的线性关系^[9]。因为如果浓度进一步增大,荧光强度不仅不随溶液浓度线性增大,甚至反而下降,这种浓度效应会导致木材荧光强度检测的严重误差。为避免荧光猝灭,荧光物质的浓度控制在1 g/L为宜。

根据荧光光谱和吸收光谱曲线,1 g样品量和20 ml提取剂的配比抽提物浓度(约1 g/L)是紫檀属木材荧光强度检测的较佳溶液浓度。

6) 溶液pH值。除安哥拉紫檀外,5种紫檀属试样水抽提液荧光强度在pH值6~12范围内呈正态分布,pH值11~12时荧光强度最大,见图7C(P61)和图8(P62)。

溶液pH值影响荧光光谱和荧光强度的变化,与荧光物质的酸碱性相关,酸性集团的离解作用或碱性基团的质子化作用,都可能改变与发光过程相竞争的非辐射跃迁过程的性质和速率,从而影响到化合物的荧光光谱和荧光强度^[8]。根据荧光光谱可随pH值增大的移动趋势推测,紫檀属试样水溶液的荧光基团中,具有羧基、羰基和吡啶氮等吸电子基团,或者羟基、巯基和吡咯氮等给电子基团^[8]。

2.1.3 荧光析出速率

1) 提取剂种类。不同提取剂中荧光物质析出速率不同,依次为:乙酸乙酯,水和乙醇。

除安哥拉紫檀外,5种紫檀属试样,放入乙酸乙酯中荧光即现,0.5 d时荧光强度达到稳定;样品放入水中:刺楸紫檀即刻析出荧光,大果紫檀0.5 d时开始析出荧光,檀香紫檀、非洲紫檀、染料紫檀1 d时开始析出荧光,3 d左右荧光强度达到稳定;样品放入乙醇中:大果紫檀3 d时析出荧光,其他树种目测无荧光。

2) 提取方式。提取方式显著影响荧光析出速率。表2和图9(P62)显示,两种提取方式对木材荧光物质析出时间差异较大,因于溶剂流动速度与溶质溶解速度和溶解程度呈正比。

表2 两种提取方式紫檀属试样荧光物质析出时间对比
Tab.2 Precipitation time of *P. santalinus* wood with different extraction methods

提取方式	荧光物质析出时间/h	
	色号 0573 (荧光初现)	色号 1201 (荧光稳定)
自然静置	6	72
超声震荡	1	12

3) 溶液pH值。溶液pH值与荧光析出速率呈正比,见图7(P61)。有研究显示紫檀属和黄檀属木材本身偏酸性^[10],在木材生产实际中需要加以考虑,荧光性能检测亦同。

总体来说,溶液pH值在6~12范围内,碱性环境能够加快紫檀属木材水溶液荧光物质析出,但同时也加快了荧光猝灭速率。考虑到荧光检测时要留有一段荧光稳定的检测时间,另从简化操作的角度,紫檀属木材荧光性能检测的较佳溶液pH值为7.0。

此外,提取时间、温度和溶液浓度等3项提取条件,对荧光析出速率影响不显著。

2.1.4 色素析出速率

不同提取剂中,试样色素物质析出速率依次为:乙醇、乙酸乙酯、水。6种紫檀属试样放入乙醇中色素即刻析出;在乙酸乙酯中2 d左右开始析出;水溶液中,檀香紫檀木材色素2 d时最先析出,其余木材的色素在2~7 d内陆续析出。

图7A(P61)显示,溶液pH值与木材色素物质析出速率呈正比,紫檀属试样放入pH值大于12的水溶液中瞬时显色。

提取温度、时间、溶液浓度等提取条件,与木材色素析出速率呈正相关,其中,温度对色素析出

速率影响显著, 温度越高, 色素物质析出越快, 见图4 (P61)。超声提取方式有利于木材色素等固相萃取物质析出。

2.1.5 总抽提物量

不同溶剂对不同树种的化学成分萃取能力不同。檀香紫檀、染料紫檀、刺猬紫檀、非洲紫檀和安哥拉紫檀的化学成分, 在有机溶剂中萃取程度高于无机溶剂水, 大果紫檀则相反, 水抽提物量高于有机溶剂; 同是有机溶剂萃取时, 檀香紫檀、染料紫檀、非洲紫檀和安哥拉紫檀在乙酸乙酯中萃取能力高于乙醇; 而大果紫檀和刺猬紫檀的乙醇固相萃取的能力则高于乙酸乙酯。

不同溶剂时木材抽提物干燥后状态亦不同, 见图10 (P62)。6种紫檀属试样的水抽提物冻干后均为干性粉状, 乙醇抽提物冻干后均为干性块状, 乙酸乙酯抽提物冻干后均为油性泥状。这主要是由于无机和有机溶剂对木材化学成分的抽提倾向不同。

水抽提物主要为碳水化合物、蛋白质、生物碱和无机化合物等, 主要组分以萜烯类、酚类、烃类和木脂类为主; 乙醇抽提物主要以有色物质、酚类、单宁、芪类等为主; 乙酸乙酯抽提物主要有脂肪酸、脂肪、油、蜡、树脂、树脂酸、甾醇等^[11]。这也是不同溶剂中荧光和色素强度和颜色差异的根源。

高温和碱性环境有利于木材化学物质萃取 (图11), 6种紫檀属试样中, 抽提物量对溶液pH值敏感度最低的是大果紫檀, 敏感度最高的是刺猬紫檀。在本研究范围内, 提取时间、溶液浓度与总抽提物量呈正比。采用超声提取时, 总抽提物量增加。

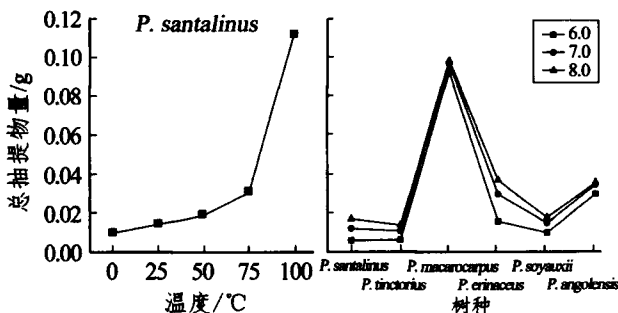


图11 不同温度和pH值中紫檀属试样水浸液抽提物量
Fig.11 Total extractive weight of *P. santalinus* wood at different temperatures

2.2 6种紫檀属木材荧光颜色评价

依据《国际木材解剖学家协会阔叶材特征一览

表》^[12]、GBS 16-1514-2002《中华人民共和国国家标准样品》^[3]和 GB/T 18922-2008《建筑颜色的表示方法》^[4], 目测判断荧光状态。当荧光析出稳定时, 三种提取剂的浸出液颜色及荧光颜色, 按照表3、4 (P62) 进行评价。

3 结论

1) 荧光颜色、荧光析出速率和色素析出速率与提取剂类型密切相关; 不同提取剂对不同树种的化学成分萃取能力不同; 荧光强度和荧光寿命与提取时间、温度、溶液浓度、溶液pH值密切相关。

2) 从荧光性能标准化检测角度出发, 建议紫檀属木材荧光检测的提取条件如下:

提取溶剂: 蒸馏水 (方便易得、荧光强度高);
提取方式: 自然静置 (广适性强)/ 超声震荡 (快速);
提取时间: 达荧光强度稳定, 自然静置3天/超声震荡0.5天;
提取温度: 常温 (25±5 °C);
溶液浓度: 1g样品量和20ml提取剂的配比抽提物浓度 (约1g/L);
溶液pH值: 7.0。

3) 以《国际木材解剖学家协会阔叶材特征一览表》和标准色卡 (GB/T 18922-2008) 作为判断依据, 采用本研究确定的提取条件, 可参考表3和表4 (P61) 进行紫檀属木材荧光颜色和浸出液颜色评价。

参考文献:

- [1] 王增, 吴翠蓉, 于海霞, 等. 基于GC/MS鉴别真伪檀香紫檀的研究[J]. 林产加工与利用, 2015, 29(2): 86-89.
- [2] 杨柳, 方崇荣, 王增, 等. 檀香紫檀中可挥发成分对其材种鉴定的初步研究[J]. 浙江林业科技, 2013, 33(1): 40-44.
- [3] GBS 16-1514-2002, 中华人民共和国国家标准样品 (CRMs) [S].
- [4] GB/T 18922-2008, 建筑颜色的表示方法[S].
- [5] 刘波, 卢芸, 张毛毛, 等. 样品要求和观察光源对紫檀属木材性能的影响[J]. 木材工业, 2019, 33(1): 17-20, 53.
- [6] Dyer S T. Wood fluorescence of indigenous South African trees [J]. IAWA Journal, 1988, 9(1): 75-87.
- [7] Lakowicz J R. Principles of Fluorescence Spectroscopy, 3rd Edition [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2008, 390(5): 1223-1224.
- [8] 尚丽平, 杨仁杰. 现场荧光光谱技术及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [9] 朱续娜, 张耀丽, 王翔. 大果紫檀水浸液的荧光光谱研究[J]. 林业工程学报, 2017, 2(4): 46-50.
- [10] 刘顺治, 林金国, 王晓娟, 等. 黄檀属和紫檀属6种红木化学组成及pH值的研究[J]. 西北林学院学报, 2015, 30(4): 233-235.
- [11] 许金钧, 王尊本. 荧光分析法 (3版) [M]. 北京: 科学出版社, 2017.
- [12] IAWA Committee. List of microscopic features for hardwood identification[J]. IAWA Journal, 1989, 10(3): 219-332.

(责任编辑 劳万里、姜征)