

十种人工林木材 pH值和酸、碱缓冲容量的研究

黄洛华* 秦特夫 周勤

摘要 对10种人工林木材 pH值和酸、碱缓冲容量的研究结果表明: 1) 林间 pH值变异较小, 而酸、碱缓冲容量变异较大, 其 pH值大都在 4~5 之间变动, 但“三北一号”杨的 pH达 7以上; 2) 针叶树材的酸缓冲容量在 3~7 内变化, 但火炬松心材部分达到 8以上; 阔叶树材的酸缓冲容量变化范围较大, 在 0.2~30; 3) 多数针叶树材的碱缓冲容量在 2~8 范围内变化, 只有火炬松心材部分达到 8以上; 阔叶树材的酸缓冲容量变化范围较大, 在 3~34 变动; 4) 除“三北一号”杨外, 多数人工林木材幼龄材的 pH值低于成熟材, 即随年轮段的增大, pH值从低向高变化。

关键词 人工林材; 幼龄材; 成熟材; pH值; 缓冲容量

A Study on pH Values and Buffering Capacities for 10 Plantation Woods

Huang Luohua Qin Tefu Zhou Qin

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy Forestry, Beijing 100091)

Abstract The pH values and buffering capacities for 10 plantation woods were investigated. The results were as following: 1) there was a slight difference among the pH values of plantation woods, while a significant difference among the buffering capacities, the pH values in 10 plantation woods ranged from 4 to 5, however the pH value of *Populus nigra* × *P. simonii* Carr. cv. ‘Zhonglin Sanbei-1’ (Poplar Sanbei No. 1) was above 7; 2) the acid buffering capacities in the softwoods changed between 3 and 7, however the acid buffering capacities of heartwood in *Pinus taeda* was above 8, the acid buffering capacities in 3 hardwoods were between 0.2 and 30; 3) the base buffering capacities in the softwoods was between 2 and 8, but in the heartwood of *Pinus taeda* was above 8 only, the buffering capacities in 3 hardwoods was between 3 and 34; 4) the pH value was lower in juvenile woods than in mature woods for most plantation woods, but in ‘Poplar Sanbei No. 1’ the pH value decreased with growth rings increased.

Keywords Plantation wood; Juvenile wood; Mature wood; pH; Buffering capacity

木材的酸碱性质, 包括抽提液的酸碱性质是木材的重要化学性质之一。木材的酸碱性质因树木的生育条件、树种、树龄和树高、边心材部位及含水率等因素的不同而异^[1]。木材的酸碱度以木材水浸出物的 pH值表示, 不同树种的木材酸碱性质不同, 即 pH值差异很大, 绝大多数木材呈弱酸性。

由于木材中含有微量碱金属和碱土金属, 可与木材中的有机酸形成相应盐类^[2], 因此木材的水浸提液具有一定的缓冲性能, 其大小用缓冲容量来表示。木

材的 pH值和缓冲容量对制定木材应用范围和加工工艺具有重要意义, 与木材胶合、木材变色、金属腐蚀和胶接性能等有密切关系^[1, 3~6], 尤其在使用酸固化的脲醛树脂为胶粘剂时, 是制定胶合工艺和预测胶合质量的重要条件之一^[7~9]。本研究对国内 10种人工林木材的 pH值和木材酸碱缓冲容量的差异进行了测定, 旨在为人工林木材的加工利用提供参考。

1 材料和方法

1.1 试材采集与取样

10种人工林木材试材采集地点和年轮段与年轮

划分见表 1 选取试材 5 株,编号 1~ 5,每株分别取上、中、下 3 段。参照 GB 2677. 1-81 取样测定其 pH 值和酸、碱缓冲容量。

从 5 株试材中选 3 株,每株从髓心开始向外按年轮分 5 组取样。取样依据为木材解剖特征和基本密度,测定确定幼龄材向成熟材转变的树龄,5 组树龄分别分为 5 个年轮段,编号 1~ 5,其中年轮段 1~ 2 部分为幼龄材,3~ 5 部分为成熟材。

1. 2 测定方法

pH 值 按照 GB 6043-85 方法进行测定
酸碱缓冲容量^[10]称取 25 g(以绝干材计)40 目的

表 1 试材采集地和年轮段与年轮划分

Tab. 1 Samples collected location and annual-ring classification						
树种	采集地	年轮段与年轮				
		1	2	3	4	5
马尾松 <i>Pinus massoniana</i>	贵州龙里	1~ 8	9~ 15	16~ 19	20~ 23	24~ 30
湿地松 <i>P. elliotii</i>	浙江富阳	1~ 5	6~ 10	11~ 14	15~ 19	20~ 23
火炬松 <i>P. taeda</i> .	浙江富阳	1~ 5	6~ 10	11~ 14	15~ 19	20~ 23
云南松 <i>P. yunnanensis</i>	云南宜良	1~ 8	9~ 16	17~ 22	23~ 28	29~ 33
长白落叶松 <i>Larix olgensis</i>	吉林安图	1~ 7	8~ 14	15~ 18	19~ 22	23~ 30
日本落叶松 <i>L. kaempferi</i>	辽宁新宾	1~ 7	8~ 14	15~ 24	25~ 34	35~ 44
杉木 <i>Cunninghamia lanceolata</i>	江西宜丰	1~ 9	10~ 18	19~ 23	24~	
三北一号杨 <i>Populus nigra</i> × <i>P. simonii</i> Carr. cv. ‘Zhonglin Sanbei-1’	内蒙古赤峰	1~ 6	7~ 12	13~ 15	16~ 19	
兰考泡桐 <i>Paulownia elongata</i>	山东成武	1~ 4	5~ 8	9~ 12		
柠檬桉 <i>Eucalyptus citriodora</i>	广东雷州	1~ 5	6~ 10	11~ 14	15~ 19	20~ 23

木粉于 400 mL 的烧杯中,加入 25℃ 的蒸馏水 250 mL,充分搅拌后,置于 (23± 2)℃ 的恒温水箱中保温 30 min,每 10 min 搅拌一次。然后用布氏漏斗吸滤,分别吸取 2 份 50 mL 滤液于 150 mL 的烧杯中,用酸度计测定其 pH 值,其中 1 份用 0. 025 N 的 HCl 标准溶液滴定至 pH 值为 3. 5;另 1 份用 0. 025 N 的 NaOH 标准溶液滴定至 pH 值为 8 同时做平行试验。

2 结果与讨论

2. 1 pH 值和酸、碱缓冲容量的变化规律

10 种人工林木材 pH 值和酸、碱缓冲容量的测定结果及按主成分分析 (AZCFFX)^[11]统计出 10 种人工林木材 pH 值和酸、碱缓冲容量的平均值、标准差和变异系数均列于表 2。

从表 2 的结果表明,10 种人工林木材株间 pH 值变异较小,而酸、碱缓冲容量变异则较大,其中 7 种针叶树材的 pH 值在 4. 12~ 5. 16;而酸缓冲容量在 1. 4

~ 7. 85,碱缓冲容量变异在 2. 5~ 7. 75 之间;而 3 种阔叶树材的 pH 值的变动范围在 4. 21~ 7. 45;而酸缓冲容量变动范围在 0. 15~ 24. 0 之间,碱缓冲容量在 3. 6~ 31. 0 之间。表 2 结果还表明,针叶树材和阔叶树材的 pH 值大都在 4~ 5 之间范围内变动,只有三北一号杨木的 pH 值为 7 以上。针叶树材酸缓冲容量与碱缓冲容量较阔叶树材的大,这一结果与文献^[10]结果相似。

2. 2 各年轮段 pH 值和酸、碱缓冲容量的变化规律

10 种人工林木材各年轮段的 pH 值和酸、碱缓冲容量的测定结果及按主成分分析 (AZCFFX)^[11]统计出各年轮段的 pH 值和酸、碱缓冲容量的平均值、标准差和变异系数见表 3。

从表 3 的结果可见,10 种人工林木材各年轮段的 pH 值和酸、碱缓冲容量的变异系数与相应树种各株间的值基本相似。即 pH 值变异较小,而酸、碱缓冲容量变异较大。多数人工林木材的 pH 值在 4~ 5. 5 间变动,即大多数树木呈弱酸性,仅三北一号杨 pH 值在 6~ 8 间变动。总的来看,幼龄材的 pH 值比成熟材的 pH 值低,马尾松和柠檬桉的第一年轮段 pH 较高,三北一号杨则相反,随年轮段的增大,pH 值明显的从高至低的变化。多数针叶树材的酸缓冲容量在 3~ 7,只有火炬松的心材部达 8 以上。3 种阔叶树材的碱缓冲容量变化范围较大,在 0. 2~ 30 间。兰考泡桐和柠檬桉的酸缓冲容量较大,而三北一号杨的酸缓冲容量则较小。多数针叶树材的碱缓冲容量在 2~ 8 范围内变化,只有火炬松和长白落叶松的心材部达 8 以上。3 种阔叶树材的碱缓冲容量变化范围较大,在 3~ 34 间变动。兰考泡桐和三北一号杨的碱缓冲容量较大,而柠檬桉的碱缓冲容量则较小。

3 结论

- 1) 10 种人工林木材株间 pH 值变异较小,而酸、碱缓冲容量变异则较大。pH 值大都在 4~ 5 之间,只有三北一号杨的 pH 值为 7 以上。
- 2) 多数针叶树材的酸缓冲容量在 3~ 7 范围内变化,只有火炬松的心材部达 8 以上。三种阔叶树材的碱缓冲容量变化范围较大,约在 0. 2~ 30 内变动。
- 3) 多数针叶树材的碱缓冲容量在 2~ 8 范围内变化,只有火炬松的心材部达 8 以上。3 种阔叶树材的碱缓冲容量变化范围较大,在 3~ 34 范围内变动。

4)多数人工林木材幼龄材 pH值低于成熟材,三至低的变化
北一号杨相反,随年轮段的增大, pH值明显的从高

表 2 10种人工林木材的 pH 值和酸、碱缓冲容量*

Tab 2 pH values and acid, base buffering capacities of 10 plantation woods									
树种	项目	株 号					平均值	标准 偏差	变异系数 %
		1	2	3	4	5			
马尾松	pH值	5.01	5.00	5.00	5.01	5.09	5.02	0.035	0.68
	酸缓冲容量	1.4	1.5	1.8	1.9	2.1	1.7	0.25	14.70
	碱缓冲容量	3.0	3.4	4.2	4.5	5.5	4.1	0.88	21.46
云南松	pH值	4.56	4.60	4.83	4.66	4.53	4.64	0.12	2.56
	酸缓冲容量	5.0	5.3	4.8	5.4	5.5	5.2	0.29	5.61
	碱缓冲容量	5.3	5.4	4.9	6.3	5.2	5.4	0.52	9.71
火炬松	pH值	4.88	4.50	4.60	4.55	4.63	4.63	0.13	2.81
	酸缓冲容量	4.13	5.63	6.25	6.50	6.50	5.80	0.89	15.34
	碱缓冲容量	6.13	5.75	6.00	5.88	6.25	6.00	0.18	3.00
湿地松	pH值	4.20	4.53	5.16	4.12		4.50	0.41	9.11
	酸缓冲容量	7.38	6.00	3.90	7.85		6.28	1.53	24.36
	碱缓冲容量	4.50	5.75	7.75	3.00		5.25	1.74	33.14
长白 落叶松	pH值	5.01	4.91	5.14	4.70	5.03	4.96	0.15	2.9
	酸缓冲容量	2.5	4.5	3.0	5.0	2.0	3.4	1.16	34.1
	碱缓冲容量	4.6	6.0	6.8	4.3	5.3	5.4	0.91	16.9
日本 落叶松	pH值	4.41	4.65	4.68	4.65	4.91	4.66	0.61	3.43
	酸缓冲容量	6.9	3.5	3.1	4.0	1.8	3.9	1.69	43.3
	碱缓冲容量	2.5	2.9	3.0	2.9	3.3	2.9	0.26	8.97
杉木	pH值	5.54	5.17	5.21	5.53	5.13	5.32	0.20	3.80
	酸缓冲容量	1.4	2.0	2.4	1.8	2.3	2.0	0.40	20.0
	碱缓冲容量	4.5	4.8	5.0	5.3	4.8	4.9	0.29	6.0
三北 一号杨	pH值	7.45	7.45	7.43	7.73	7.42	7.50	0.12	1.56
	酸缓冲容量	0.20	0.25	0.25	0.15	0.25	0.22	0.04	18.18
	碱缓冲容量	25.4	31.0	25.2	30.0	25.0	27.3	2.60	9.50
兰考 泡桐	pH值	4.84	4.83	4.84	4.85	4.84	4.84	0.0062	0.1
	酸缓冲容量	8.93	8.13	8.70	7.75	6.88	8.15	0.71	8.7
	碱缓冲容量	19.0	16.5	18.2	20.8	20.5	19.0	1.55	8.16
柠檬桉	pH值	4.30	4.29	4.21	4.32	4.44	4.31	0.051	1.19
	酸缓冲容量	15.1	24.0	8.0	10.8	9.00	15.4	9.98	38.8
	碱缓冲容量	4.4	5.5	3.9	3.6	3.9	4.3	0.75	17.4

* 酸、碱缓冲容量单位为 mmolK⁻¹10²,下同。

表 3 10种人工林木材不同年轮段的 pH 值和酸、碱缓冲容量

Tab. 3 pH values and acid, base buffering capacities form various annual-ring stages of 10 plantation woods									
树种	项目	年 轮 段					平均值	标准 偏差	变异系数 %
		1	2	3	4	5			
马尾松	pH值	5.13	4.89	4.82	4.79	4.86	4.91	0.15	3.14
	酸缓冲容量	2.1	2.8	3.7	3.6	3.2	3.1	0.65	21.0
	碱缓冲容量	5.7	5.2	4.8	4.8	4.8	5.1	0.40	7.8
云南松	pH值	4.56	4.39	4.45	4.53	4.69	4.52	0.11	2.5
	酸缓冲容量	7.8	7.5	6.6	4.7	3.7	6.1	1.79	29.3
	碱缓冲容量	8.3	6.4	6.3	4.9	5.0	6.2	1.37	22.1
火炬松	pH值	4.56	4.71	4.92	5.12	5.26	4.91	0.28	5.70
	酸缓冲容量	12.7	8.37	5.30	4.10	3.70	6.83	3.76	55.1
	碱缓冲容量	10.1	10.5	7.80	8.30	7.90	8.92	1.28	14.3
湿地松	pH值	4.00	4.22	4.56	4.54	4.62	4.39	0.27	6.1
	酸缓冲容量	6.97	7.09	4.52	4.14	5.30	5.60	1.37	24.5
	碱缓冲容量	3.33	4.13	4.46	4.15	5.05	4.22	0.62	14.7
长白 落叶松	pH值	4.91	4.71	4.76	4.68	5.25	4.86	0.23	4.73
	酸缓冲容量	6.4	5.3	5.2	5.8	1.9	4.9	1.75	35.7
	碱缓冲容量	10.1	5.6	5.7	3.4	4.3	5.8	2.58	44.5
日本 落叶松	pH值	4.20	4.27	4.35	4.58	5.32	4.54	0.46	10.1
	酸缓冲容量	4.7	5.9	6.3	7.3	1.8	5.2	2.12	40.8
	碱缓冲容量	2.7	2.5	2.5	2.6	3.8	2.8	0.55	19.6
杉木	pH值	5.17	5.63	5.56	5.35		5.43	0.21	3.87
	酸缓冲容量	3.3	4.7	5.5	6.2		4.9	1.24	25.3
	碱缓冲容量	1.0	1.5	1.7	2.4		1.6	0.59	36.9
三北 一号杨	pH值	8.25	7.60	6.46	6.08		7.10	1.00	14.1
	酸缓冲容量	0	0.21	1.02	1.50		0.68	0.70	103
	碱缓冲容量	34.03	33.00	13.50	9.13		22.42	12.95	57.76
兰考 泡桐	pH值	4.59	4.75	4.74			4.69	0.089	1.90
	酸缓冲容量	10.4	8.6	10.5			9.8	1.07	10.9
	碱缓冲容量	12.9	14.8	16.2			14.6	1.66	11.4
柠檬桉	pH值	4.49	4.13	4.12	4.25	4.46	4.29	0.18	4.10
	酸缓冲容量		26.95	30.67	26.53	6.70	22.70	10.84	47.8
	碱缓冲容量		3.18	3.48	3.68	3.57	3.48	0.21	6.03

(下转第 24 页)

厚度的增加,板平面密度的分布渐趋均匀;③随着板原料密度的增加,板材平面密度的不均匀性加剧;④随着板材密度的提高,密度标准差增大,但密度变异系数降低;⑤不同铺装特性可导致不同的密度偏差,随着板坯空隙率的提高,板密度的变异加大;⑥不同尺寸的试件所含的刨花量及刨花间空隙数量不同,故平面密度变异性亦与试件尺寸相关,而且试件尺寸与刨花尺寸(长、宽)对其有交互作用。

上述研究结果对理论分析和生产实践均有较好的指导作用。如厚刨花生产的板材密度变异性大,从结构上解释了厚刨花对板材性能产生的负作用;厚度比(板厚/刨花厚)是个不可忽视的变量,为提高薄板的结构均匀性,应采用低密度、薄刨花来生产,以求得和厚板接近的性能;原料密度提高,加大了板材平面密度变异,在生产相同密度的刨花板时,高密度原料所制板的性能总比低密度原料生产的板差。虽然前者单位面积上的得胶率提高,但板材结构的不均匀性和刨花之间接触的不密实性,阻碍了板性能的提高。在开发应用高密度树种生产刨花板时,建议与低密度原料混合使用;使用心、边材密度差异大的树种为原料时,心、边材原料刨花也需合理搭配。此外应根据木质单元大小,确定各类人造板检测试件的合适尺寸。

3 结语

平面密度变异对刨花板性能产生负面影响,虽然这是短纤维木质复合材料成型过程中的固有现象,但与工艺因子亦密切相关。从刨花板的均匀性考虑,所用原料的密度越低,刨花越薄,刨花板的密度波动越小。可通过提高板厚、使用薄刨花和低密度原料来提高制品的密度均匀性。以上分析仅从降低制品平面密度变异性的角度出发,实际生产选择工艺因素时,应既考虑它们对板材性能的直接影响,又考虑对板结构均匀性的影响及由此产生的间接负面影响,两者需兼顾。

板平面密度变异的研究始于最近几年,随着木质

复合材料研究的进展,板子平面密度变异与工艺因素间的关系将得到更清晰、更完善、更科学的解释。

4 参考文献

- Xu W, Steiner P R. A Statistical Characterization of the Horizontal Density Distribution in Flakeboard. *Wood and Fiber Science*, 1995, 27(2): 160~ 167
- 陆仁书主编. 刨花板制造学(第2版). 北京: 中国林业出版社, 1992
- Dai C, Steiner P R. Analysis and Implication of Structure in Short Fiber Wood Composites. *Proceedings of the 2nd Pacific Rim Bio-based Composites Symposium*. 1994. Vancouver, Bc, Canada
- Steiner P R, Dai C. Spatial Structure of Wood Composites in Relation to Processing and Performance Characteristics. *Wood Sci. Technol.*, 1993(28): 45~ 51
- 雷得定, 吕斌. 我国刨花板质量状况的评述. *木材工业*, 1993, 7(4): 36
- Lengh C A. Investigations of Flakeboard Mat Consolidation. Part I. Characterizing the Cellular Structure. *Wood and Fiber Sci.* 1996, 28(2): 153~ 167
- Suchsland O, Xu H. A Simulation of the Horizontal Density Distribution in a Flakeboard. *Forest Prod. J.*, 1989, 39(5): 29~ 33
- Suchsland O, Xu H. Model Analysis of Flakeboard Variables. *Forest Prod. J.*, 1991, 41(11/12): 55~ 60
- Lei Y K, et al. Fracture Toughness of Oriented Flakeboard. *Wood Sci.*, 1980, 12(3): 154~ 161
- 周亚光,等. 木质人造板的渗透性. *中国木材*, 1995(4): 21~ 22
- Kamke F A, et al. Effects of Wood-based Panel Characteristics on Thermal Conductivity. *Forest Products Journal*, 1989, 39(5): 19~ 24
- 赵仁杰. 木质材料学. 上海: 上海木材应用技术研究所, 1987
- Dai C, Steiner P R. Compression Behavior of Randomly Fromed Wood Flake Mats. *Wood and Fiber Science*, 1993, 25(4): 349~ 358
- Steiner P R, Xu W. Influence of Flake Characteristics on Horizontal Density Distribution of Flakeboard. *Forest Prod. J.*, 1995, 45(4): 61~ 71
- 金菊婉. 水杉定向结构板的研究. 南京林业大学博士学位论文, 南京: 1997, 49~ 83
- Dai C P, Steiner P R. Spatial Structure of Wood Composites in Relation to Processing and Performance Characteristics. Part III. *Wood Sci. Technol.*, 1994, 28 229~ 239

(上接第18页)

4 参考文献

- 今村博之,等. 木材利用相关的化学. 公立出版株式会社, 1983
- 阿部 勋,小野和博. 木材的酸性对可溶性酚醛树脂固化反应的影响. 日本木材学会大会研究论文摘要, 1979, 513 160
- Gray U R. The Acidity of Wood. *J Inst. Wood Sci.*, 1958, 1 58~ 64
- Johns W E, et al. Effect of pH and Buffering Capacity of Wood on the Gelation Time of Urea-formaldehyde Resin. *Wood and Fiber*, 1980, 12(4): 255~ 263
- Subramanian R V, Somasckharan K N, Johns W E. Acidity of Wood. *Holzforschung*, 1983, 37(3): 117~ 120

- David N Shon, et al. *Wood and Cellulosic Chemistry*. Marcel Dekker, Inc. 1991
- Harold A Stewart, William F. Lehmann. High Quality Particleboard from Cross-grain, Knifeplaned Hardwood Flakes. *Forest Product Journal*, 1973, 23(8): 52~ 60
- 王培元. 如何提高刨花板质量(之二). 林业部科技情报中心, 森工科技信息(三), 1985, 5~ 10
- 彭海源,李坚. 东北经济林用材的 pH值、缓冲容量及其对脲醛树脂胶凝时间的影响. *东北林学院学报*, 1983, 11(4): 100~ 105
- 相亚明. 国产2种木材水浸提液的 pH值和缓冲容量. *木材工业*, 1987, 1(1): 16~ 23, 55
- 唐守正. 多元统计方法. 北京: 中国林业出版社, 1986