

兴安落叶松木材干燥前后化学成分变化的初步研究

陆文达

(东北林业大学)

摘 要

在拟定的汽蒸高温干燥基准下,采用传统化学分析和气相色谱分析方法,研究了兴安落叶松木材干燥前后化学成分的变化情况。结果表明:木材汽蒸高温干燥过程,不仅会发生水分扩散等物理变化,而且也会发生木素-碳水化合物复合体(LCC)中木素与半纤维素之间的化学联接松弛和断裂,以及半纤维素降解等化学变化。这是由于半纤维素中的乙酰基脱落生成醋酸,使木材酸度增加,由木材自身造成了一种温和的弱酸水解环境。因此,木材汽蒸高温干燥处理,是一种物理和化学的综合过程。

关键词 兴安落叶松; 汽蒸高温干燥基准; 木质素-碳水化合物复合体; 半纤维素; 乙酰基

前 言

落叶松是我国东北林区的主要针叶树种,木材蓄积量丰富,但由于其难干燥、易开裂等严重缺陷,应用范围受到很大限制。

笔者在前人研究的基础上,从落叶松开发利用的关键问题——成材干燥入手,经过一系列初步试验,研制出既避免开裂,又缩短时间的干燥基准^[1]。同时,开展了落叶松木材不同脱脂方法的试验研究,结果表明,汽蒸高温干燥脱脂技术的效果最为明显^[2]。

众所周知,木材化学成分是影响木材材性和利用的决定因素,它赋予木材一定的强度和其它各种物理力学性质^[3]。因此,研

究汽蒸高温干燥前后落叶松木材化学成分的变化,将为揭示落叶松木材干燥机理、拟定合理的干燥工艺、充分发挥落叶松森林资源优势提供科学依据。

实 验

1. 试样制备

由黑龙江省塔河林业局绣峰林场,按照国家标准《木材物理力学试材采集方法》采得兴安落叶松样木四株,分别截取离地面2米左右部位、厚度60毫米的圆盘各一个,去除年轮数15以内的未成熟材,分开心材和边材,制备40—60目气干木粉。由四株样木的相应木段,锯解并经拟定的干燥基准干燥了的50×180×2000mm规格的板材8块^[1],于靠近树根方向的端面,去除长60毫米端头后,截取80毫米长木块各一块,同上法制成40—60目干燥后边材、心材木粉。按照GB2677·1~10—81造纸原料化学分析方法和GB6043—85木材pH值测定方法对干燥前

本文于1988年10月30日收到,修改稿于1989年3月30日收到。

本文在葛明裕、朱政贤教授指导下完成,并承中国林科院分析中心阮春燕同志协助,符明如同志参与部分试验工作,一并致谢。

后心、边材化学成分进行分析,戊聚糖测定采用二溴化法,纤维素测定采用硝酸乙醇法。综纤维素采用酸性亚氯酸钠法,亚氯酸钠用量为每克试样1.0克。

2. 半纤维素的制备和水解

按照国际公认的不同种类碱溶液多步抽提,结合酸化乙醇分级的方法^[4],由干燥前后落叶松边、心材综纤维素制得浅色无定型半纤维素。参照Brink, D.L.提出的半纤维素水解方法^[6],制备水解糖液,经真空浓缩后置70℃水浴上蒸干。综纤维素亦经充分水解及同样的处理顺序。

3. 气相色谱分析

将水解糖液制备成糖腈乙酯衍生物用于气相色谱分析^[8]。操作条件如下:

(1) 仪器:日本岛津(Shimadzu)GC—7AG气相色谱仪,配备R—112记录仪,C—E1B微处理机。

色谱柱:内径3.2毫米、长2.1米玻璃柱
固定相:3%OV—225

载体:Chromosorb W AW DMCS60—80目

(2) 检测器——氢火焰离子化检测器

汽化温度:280℃

检测温度:280℃

柱温:230℃

载气(N₂):50毫升/分

氢气:6.0牛顿/厘米²

空气:5.0牛顿/厘米²

进样量:2μl(微升)

结果与讨论

试验结果列入表1。

由表1可见。

1. pH值的变化

干燥前边材pH为6.5,心材为4.85;干燥后木材酸度增加,pH值分别为4.39和4.47。干燥初期汽蒸期间,冷凝液中醋酸根离子(CH₃COO⁻)的存在^[7],证实了木材半纤维素中乙酰基脱落生成醋酸,使木材处

表1 兴安落叶松木材不同部位干燥前后化学成分比较*

项 目	原 始 边 材	原 始 心 材	汽蒸高 温干燥 边 材	汽蒸高 温干燥 心 材
pH值	6.65	4.85	4.39	4.47
水分 (%)	6.19	6.63	5.61	6.79
灰分 (%)	0.33	0.32	0.34	0.33
苯醇抽提物 (%)	1.66	1.82	1.04	1.18
热水抽提物 (%)	5.93	9.00	8.55	12.79
木质素 (%)	27.23	27.01	28.20	28.07
纤维素 (%)	48.56	45.75	46.99	46.21
戊聚糖 (%)	12.10	8.71	10.53	7.07
综纤维素 (%)	70.03	70.22	64.77	63.97
综纤维素中残余 木质素 (%)	2.80	2.62	1.70	1.13

* 表列数据为两次平行试验测定结果的平均值。

表列数据均以绝干木粉为基础。

于热湿和弱酸水解的双重作用下,根据阿仑尼乌斯(Arrhenius)反应速度学说,反应速度常数 $K = Ae^{-E/RT}$,温度的提高,将使反应大大加快,可以设想干燥过程($t_d = 106^\circ\text{C}$)的水解降解将比常压汽蒸激烈^[7]。

2. 苯醇抽提物含量

干燥前苯醇抽提物含量心材较高为1.82%,边材为1.66%,干燥过程中由于树脂受热流动及其中的萜烯类成分被汽蒸除去,苯醇抽提物含量分别降为1.18%和1.04%。

3. 热水抽提物含量

干燥前热水抽提物含量心材较高为9.00%,边材为5.93%,干燥后分别增为12.79%和8.55%。该结果主要是由于试材内的半纤维素,在汽蒸高温干燥过程中水解降解,少量降解程度大的半纤维素级分,包括单糖和水溶性低聚糖,仍然滞留于试材内,当用热水抽提时,转入溶液之中,增大了热水抽提物的含量。

4. 木素与纤维素含量

干燥前木素含量在心材和边材试样中差别很小,分别为27.01%和27.23%,干燥后均略有增加,分别为28.07%和28.20%。

干燥前纤维素含量心材为45.75%,边

材为46.56%，差别不大。干燥后稍有增大，分别为46.21%和46.99%，试验结果表明热稳定性较高的木素与纤维素，没有发生明显的降解。

5. 综纤维素含量与木素-碳水化合物复合体 (LCC) 的变化

干燥前心材综纤维素含量为70.22%，边材为70.03%，差别很小，干燥后分别降为63.97%和64.77%，综纤维素得率降低的幅度约为6%，大于常压汽蒸过程^[7]，鉴于纤维素在干燥过程中变化很小的试验事实，以及综纤维素是纤维素与半纤维素之和，说明综纤维素的下降主要是因为：

(1) LCC中木素与半纤维素之间价键经汽蒸干燥处理后，削弱及断裂程度增大，使得干燥后心、边材试样在制备综纤维素时脱木素反应要比干燥前彻底，综纤维素中残留木素量减少。由表1可知，干燥前心材和边材综纤维素中残余木素得率分别为2.62%和2.80%，干燥后其值相应地降低为1.13%和1.70%，因此，综纤维素得率有所下降。

(2) 综纤维素糖基组成的变化

由干燥前后心、边材综纤维素糖基组成的变化(表2)可知，干燥后的心、边材综纤维素糖基相对组成中，葡萄糖基相对比例增加，其它糖基的相对比例减少，表明半纤维素的降解导致了综纤维素的得率下降。

表2 兴安落叶松木材干燥前后心、边材综纤维素和半纤维素中糖基相对百分组成

项 目 试 样	阿拉伯 糖 基	木糖基	甘露 糖基	葡萄 糖基	半乳 糖基
原始边材综纤维素	2.80	5.95	22.26	67.02	1.97
原始心材综纤维素	2.24	5.52	22.31	68.54	1.39
干燥后边材综纤维素	1.81	3.47	18.36	74.79	1.57
干燥后心材综纤维素	1.91	4.09	17.38	75.53	1.09
原始边材半纤维素	8.24	34.14	32.70	17.23	6.72
原始心材半纤维素	6.52	30.01	37.98	21.03	4.55
干燥后边材半纤维素	5.76	38.36	35.40	16.73	4.75
干燥后心材半纤维素	4.34	32.14	39.55	20.78	2.56

6. 半纤维素的变化

在拟定的汽蒸高温干燥试验条件下，半纤维素的变化较为显著，具体表现在：

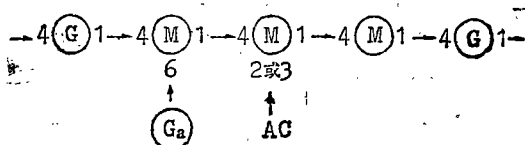
(1) 戊聚糖含量的下降

干燥前戊聚糖含量心材为8.71%，边材为12.10%，干燥后分别降低为7.07%和10.53%。

(2) 综纤维素得率的降低，纤维素含量的几乎不变，以及热水抽提物含量的提高，间接证实了半纤维素发生了降解。

(3) 半纤维素糖基组成的变化

落叶松木材的半纤维素^[8]，除了主要位于心材细胞腔中的水溶性、多分枝的阿拉伯半乳糖以外，主要是半乳糖基葡萄糖甘露聚糖，其基本结构为：



式中：(G) = β-D-吡喃葡萄糖基

(M) = β-D-吡喃甘露糖基

(G) = α-D-吡喃半乳糖基

AC = 乙酰基

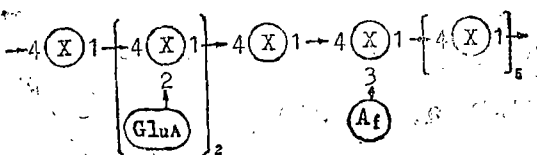
该聚糖由D-葡萄糖基和D-甘露糖基以β1-4甙键连接成主键，半乳糖基作为侧链，以α1-6甙键连接到主链的糖基上。

半乳糖基葡萄糖甘露聚糖的一个重要结构特点是：甘露糖基和葡萄糖基中的C-2和C-3位上，部分为乙酰基所取代，平均每3—4个已糖单元有一个乙酰基。经受汽蒸和干燥的木材，其pH值的降低，酸度的增大，主要是由于在高温高湿条件下，这类聚糖上的乙酰基脱落生成醋酸，而醋酸的生成既加快了半纤维素的水解降解，又促成了残余乙酰基的脱落，因此，木材pH值随汽蒸过程的延续而逐渐降低。

此外，半乳糖基葡萄糖甘露聚糖在酸性介

质中不稳定, 易被酸降解, 特别是半乳糖基和主链之间的键, 对酸尤为敏感, 这也就是干燥初期汽蒸 2 小时汽蒸冷凝液中产生较多半乳糖基的重要原因。

落叶松木材半纤维素中的另一种聚糖是阿拉伯糖基葡萄糖醛酸基木聚糖, 其基本结构为:



式中: $\text{X} =$ 吡喃型木糖
 $\text{GluA} =$ 4-O-甲基吡喃葡萄糖醛酸基
 $\text{Af} =$ α -L-呋喃型阿拉伯糖基

该聚糖主链由D吡喃型木糖以 β 1—4甙键连接而成, 在C-2位上被4-O-甲基葡萄糖醛酸基所取代, 平均每10个木糖单元有2个这种取代基团。此外, α -L-呋喃阿拉伯糖基与主链相连, 平均每10个木糖单元有1.3个阿拉伯糖基。由于其呋喃式结构, 阿拉伯糖基侧链易于被酸水解。

干燥前后心、边材半纤维素糖基组成见表2, 由表可见, 尽管干燥前心、边材半纤维素糖基相对组成不同, 干燥后遵循相同的变化趋势: 两类聚糖中作为侧链形式存在的D-半乳糖基和L-阿拉伯糖基在汽蒸高温干燥过程中损失较大, 糖基相对百分含量降低较多, 反衬出作为两类聚糖主链组成的木糖基、葡萄糖基和甘露糖基相对百分含量的提高, 表明干燥后木材半纤维素的分支程度降低较大, 这一事实间接证实了木素-碳水化合物复合体(LCC)之间化学连接程度的明显削弱。

结 论

分析汽蒸高温干燥前后兴安落叶松不同部位木材的化学成分, 结果表明:

1. 干燥前原始试样中: 与边材相比, 心材部位pH值较低, 苯醇抽提物、热水抽提物含量较高, 纤维素、木素与综纤维素含量差别不大。

2. 与干燥前相比, 无论是心材还是边材, 干燥后的pH值均有所下降, 苯醇抽提物含量由于汽蒸脱脂而有所减少, 热水抽提物含量则有所增大, 这是由于木材半纤维素中的乙酰基脱落生成醋酸, 使木材酸度增加, 半纤维素在热湿和弱酸性介质的双重作用下, 发生了水解降解反应所致。纤维素与木素含量变化不大, 说明热稳定性较高的纤维素与木素没有发生降解。半纤维素的降解导致综纤维素得率的下降。综纤维素中残余木素含量的降低, 间接证实了处理过程中木素-碳水化合物复合体(LCC)中半纤维素与木素之间价键的削弱和断裂。

3. 半纤维素糖基组成干燥后无论是心材还是边材, 遵循着同样的变化趋势: D半乳糖基和L阿拉伯糖基相对百分含量降低较多, 半纤维素的分支程度有所减弱。

落叶松木材汽蒸高温干燥, 是使木材内的水分不断由材芯向材表扩散, 并由材表蒸发逸出的物理变化过程, 与此同时, 木材组分发生了相应的化学变化, 主要表现为: 在热湿和弱酸性介质的双重作用下, LCC中木素与半纤维素之间的化学联接松弛并断裂, 部分半纤维素发生水解降解。木材在干燥过程中既发生了物理变化, 又发生了化学变化, 这两种变化既相互伴随, 又相互制约。因此, 应该根据落叶松木材汽蒸高温干燥过程中的物理化学综合变化情况, 拟定适宜的干燥工艺规程, 以便达到保证干燥质量、稳定木材材性的目的。

参 考 文 献

- (1) 陆文达, 孙品, 1988, 落叶松木材干燥初探, 林产工业, No. 4, 22~24.
- (2) 陆文达, 孙品, 1988, 落叶松材脱脂技术及效能分析, 林产工业, No. 5, 18~20.
- (3) 成俊卿主编, 1985, 木材学, 林业出版社.

- [4] Timell, T. E., 1967, Recent Progress in the Chemistry of Wood Hemicellulose, Wood Science and Technology, No. 1, 45~70.
- [5] 陈嘉翔等, 1980, 马尾松原木半纤维素中糖类组分的气相色谱测定, 造纸技术通讯, No. 4, 1~4.
- [6] 邹义明等, 1982, 应用糖腈乙酰衍生物气相色谱

法研究获的糖类组分及其在硫酸盐蒸煮过程中的变化, 中国造纸, No. 3, 25~27.

- [7] 陆文达, 葛明裕, 1989, 汽蒸处理对落叶松木材化学性质的影响, 东北林业大学学报, No. 1, 11~18.
- [8] 埃罗·斯耶斯特勒姆著, 王佩卿、丁振森译, 1983, 木材化学, 中国林业出版社.

A Primary Study on Changes of Wood Chemical Constitutions of Larch (*Larix gmelini*) after Drying

Liu Wenda

(Northeast Forestry University)

Abstracts

Under the schedule of steaming and high temperature drying designed, by using traditional chemical analysis and GC, the author has studied the chemical constitutions of Larch (*Larix gmelini*) samples before and after drying. The results showed that the steaming and high temperature drying to the wood is a combination process of chemical and physical changes. The wood undergoes not only such physical changes as diffusion of water, but also a series of chemical changes. The acetyl groups in hemicellulose fall off to formulate acetic acid, increasing the acidity of wood, and thus putting the wood under mild weak acid environment. The chemical linkages between lignin and hemicelluloses degraded hydrolytically, resulting from the acid effect.

Keywords Larch (*Larix gmelini*); The schedule of steaming and high temperature drying; Lignin Carbohydrate Complex (L.C.C); Hemicellulose, Acetyl group

新 书 介 绍

云南省林业科学院编辑的《云南经济木材志》一书, 已由云南人民出版社出版发行。全书约80万字, 显微和彩色照片934幅, 内容是论述云南303种经济木材的特征和用途, 记载每种木材的别名、树木及分布、木材宏观和微观构造、物理力学性质、利用以及这些木材的主要用途分类。需要购书的单位和个人, 可直向该院订购。精装本每册26元, 平装本每册21元(各含邮挂费1元)。地址: 昆明市黑龙潭云南林科院木材实验室(邮政编码 650204)。