

真菌对泡桐木材化学成分及其结构的影响

常德龙¹ 宋湛谦² 黄文豪¹ 胡伟华¹ 李福海¹ 张全来³

(¹ 国家林业局泡桐研究开发中心 ² 中国林业科学研究院林产化学工业研究所
3 河南省林业规划设计院)

摘要:为弄清真菌对变色泡桐木材成分与结构的影响,更加有效防治泡桐木材变色,该文对真菌引起的变色泡桐木材成分含量及其结构进行了研究。通过对变色前后泡桐木材化学成分分析及红外光谱(FTIR)和光电子能谱(ESCA)分析,发现热水抽提物由5.01%增加到5.87%,冷水抽提物由2.10%增加到3.47%,1%NaOH抽提物由18.19%增加到20.48%,木质素基本未变,综纤维素由77.60%变为76.10%,其中综纤维素中 α -纤维素基本未变,而戊聚糖由26.13%减小至22.75%,半纤维素含量降低。FTIR表明,与正常材相比,变色泡桐木材的与羧基C=O振动相关的红外吸收谱峰1744、1734 cm⁻¹有些减弱,即具有羧基的半纤维素和少量纤维素发生变化;变色木材的木质素特征吸收谱峰1508、1270、1266 cm⁻¹(G型)相对比较稳定,即木质素变化不大;变色木材的具有多糖类特征吸收谱峰1200、1153、1112 cm⁻¹相对减弱,即在变色菌作用下,半纤维素发生较多的降解反应。ESCA分析结果为:正常材C_{1s}峰面积为68.91%,变色材增加为73.92%,变色前后木材中C₁含量变化较小(15.11%~15.02%),C₂与C₃显著减少(15.98%~11.06%),与正常材相比,变色泡桐木材O_{1s}/C_{1s}的比值下降,与FTIR和化学成分定量分析结果一致。

关键词:泡桐,木材,变色,真菌,化学成分

中图分类号:S781.41 文献标识码:A 文章编号:1000-1522(2006)03-0145-05

CHANG De-long¹; SONG Zhan-qian²; HUANG Wen-hao¹; HU Wei-hua¹; LI Fu-hai¹; ZHANG Quan-lai³.

Impacts of fungi on chemical components and physical structure of *Paulownia elongata* wood. *Journal of Beijing Forestry University*(2006)28(3) 145-149 [Ch, 19 ref.]

1 Paulownia Research and Development Center of the State Forestry Administration, Zhengzhou, 450003, P. R. China;

2 Research Institute of Chemical Processing and Utilization of Forest Products, Chinese Academy of Forestry, Nanjing, 210042, P. R. China;

3 He'nan Provincial Forestry Survey and Design Academy, Zhengzhou, 450003, P. R. China.

The objective of this study was to evaluate the impacts of fungi on components and structure of *Paulownia elongata* wood and to control wood stain more effectively. The chemical components and physical structure of *P. elongata* wood were studied using wood component analyses and infrared spectra of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) for stained and unstained wood. Comparing stained to unstained wood, hot water extracts increased from 5.01% to 5.87%, cold water extracts from 2.10% to 3.47%, and 1% NaOH extracts increased from 18.19% to 20.48%. Lignin was maintained at almost the same level, while holocellulose decreased from 77.60% to 76.10%, but alpha-cellulose in the holocellulose remained roughly at the same level. Pentosan decreased from 26.13% to 22.75%, suggesting that semi-cellulose decreased. Infrared spectra of FTIR showed that the intensity of 1744 and 1734 cm⁻¹ became weak compared with stained *P. elongata* wood with CK; these two peaks were related

收稿日期:2005-10-10

http://journal.bjfu.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(39870616)。

第一作者:常德龙,博士,副研究员。主要研究方向:木材功能改良。电话:0371-65833901 Email: chdelong@126.com 地址:450003 河南省郑州市纬五路3号国家林业局泡桐研究开发中心。

责任作者:宋湛谦,院士,博士生导师。主要研究方向:林产化学加工工程。电话:025-85482468 Email: zqsong@public1.ptt.js.cn 地址:210042 南京中国林业科学研究院林产化学工业研究所。

to the absorption of $C=O$ vibration, which implied that changes of some semi-cellulose and a small amount of cellulose took place. The intensity of lignin characteristic absorption peaks of 1 508, 1 270 and 1 266 cm^{-1} (G type) was relatively stable and only a little change occurred. The intensity of amylose characteristic absorption peaks of 1 200, 1 153 and 1 112 cm^{-1} decreased a little in stained *P. elongata* wood. It was concluded that semi-cellulose was degraded to some extent by fungi. ESCA showed that the C_{1s} peak area of stained *P. elongata* wood increased from 68.91% to 73.92%, C_1 changed slightly from 15.11% to 15.02%, C_2 and C_3 decreased obviously from 15.98% to 11.06%, and O_{1s}/C_{1s} decreased when compared to CK. The results of ESCA were consistent with FTIR and quantitative chemical component analyses.

Key words *Paulownia elongata*, wood, stain, fungi, chemical components

泡桐是我国短周期定向工业用材林重要的栽培树种之一^[1], 它在加工使用过程中木材表面会出现深褐色或黑褐色色斑, 变色严重影响泡桐材的加工利用, 木材由于变色而被迫降等、削价, 造成了巨大的经济损失^[2-4]。泡桐变色是目前严重影响我国泡桐加工利用和泡桐产业健康持续发展的一个重要问题, 也一直是国内外学者十分关注的一个科学难题^[5-7]。关于泡桐的变色机理, 国内外大多数学者认为, 泡桐材变色是由木材内的可溶性抽提物引起的, 但究竟是何物质尚没有定论。成俊卿等^[3]认为可能是木材中的内含物如多酚类物质。大雅贺司等^[8]认为使泡桐变为红色的主要成分, 是溶于水和甲醇的酚类物质。峰村伸斋和梅原胜雄^[9]认为泡桐材的变色情况与木素模型化合物的光致变色近似。祖勃荪等^[10]得出兰考泡桐发生棕红色变色的成分是水溶性的无色花色甙和原花色甙, 主要存在于含水乙醇抽提液的水溶部分。Michikazu等^[11-13]认为泡桐材变色成分为甲醇和乙醇抽提物咖啡酸糖酯类物质, 并分离出4种物质, 其结构属吡喃糖苷。

大多数学者认为泡桐的变色是化学物质变色引起, 也一直试图从中提取化学变色物质和根据这些研究结果进行变色防治研究, 但进展不大。本研究主要从微生物的角度对泡桐变色进行研究^[14-16], 重要意义就在于, 不是提取和分离一种或几种变色物质, 而是从变色物质产生的途径寻找原因, 用生物化学法结合使用红外谱图(FTIR)及化学光电子能谱(ESCA)测试分析手段, 揭示泡桐木材在微生物作用下, 颜色变化规律及木材主要成分变化趋势, 弄清生成变色物质的变化历程, 阐明泡桐变色机理, 切断各种变色物质的形成渠道, 堵住变色物质源头, 为泡桐变色的防治提供重要的科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

试样取自兰考泡桐(*Paulownia elongata*), 位于树木胸径以上附近, 所取试样具有代表性, 而且无缺陷。试件尺寸为29 mm×29 mm×9 mm, 9 mm为木材

的生长方向, 试件在冰箱中冷冻保存。

1.2 方法

1.2.1 试材准备

真菌培养采用美国ASTM D2017-81标准《木材耐腐强化试验的标准方法》进行, 接种的真菌是从泡桐木材分离出的链格孢菌[*Alternaria alternata* (Fr.) Keissl]和根霉菌(*Rhizopus* sp.), 接种3个月后的泡桐木材用作分析材料^[15-16]。

1.2.2 常规化学分析

常规化学分析包括pH值, 含水率, 苯乙醇、热水、冷水、1%NaOH抽提物, 灰分, 木质素, 综纤维素, 综纤维素中 α -纤维素, 戊聚糖的测定; 热水抽提物中还原糖的测定。

1.2.3 FTIR的分析

分别取充分干燥的变色材与未变色材木粉和纤维素2 mg或木质素0.5~1 mg, 试样与200 mg KBr研磨, 制成样品。频率范围400~5 000 cm^{-1} , 分辨率为2 cm^{-1} , 10~100次扫描积分, 溴化钾作参考物。木材与纤维素以亚甲基2 920或1 317 cm^{-1} , 木质素以苯环的环内振动1 510 cm^{-1} 作为内标峰进行归一化处理。在谱峰780~1 900 cm^{-1} 之间进行波谱基线校正。

1.2.4 ESCA分析

分别取充分干燥的变色材与未变色材木粉为试样(60~100目), 采用非单色的Mg和Al二阳极的X-射线源, Mg_{al2}(1 253.6 eV)作为光子源, 分析变色前后泡桐木材电子结合能变化。

2 结果与分析

2.1 真菌作用下泡桐成分含量变化

泡桐正常材的1%NaOH抽提物含量低于变色材的(见表1)。在稀碱溶液中除了可溶出能被热水、冷水抽提的化合物之外, 还有部分聚合度较低、支链较多的耐碱性较弱的半纤维素, 所以变色泡桐木材的1%NaOH抽提物含量提高。这表明木材在真菌作用下的变色过程中, 有少部分半纤维素降解反应

发生。

真菌引起的变色泡桐木质素含量为 21.30%，仅较正常泡桐木质素含量低 0.03%，表明在真菌引起的木材变色过程中，真菌对木质素无分解或降解作用。变色泡桐的综纤维素含量为 76.10%，较正常泡桐的低 1.50%。为了分析产生此轻微变化的原因，我们对变色前后泡桐的综纤维素中的 α -纤维素

作了进一步分析测定(见表 1)。变色材的 α -纤维素含量占综纤维素含量的 76.16%，非常接近正常材的 76.20%。变色前后泡桐木材综纤维素中的 α -纤维素含量变化不明显，说明具有结晶结构的纤维素在真菌引起的木材变色过程中，不易发生分解或降解反应。

表 1 变色前后泡桐的化学成分变化

TABLE 1 Changes of chemical components of normal *P. elongata* wood and contaminated one

分析项目	含水率/%	苯乙醇抽提物	热水抽提物	冷水抽提物	1%NaOH 抽提物	热水抽提物中还原糖	灰分	木质素/%	综纤维素/%	α -纤维素/%	戊聚糖/%	pH 值
正常材	8.98	2.34	5.01	2.1	18.19	1.81	0.4	21.33	77.60	76.20	26.13	4.64
变色材	12.69	4.28	5.87	3.47	20.48	1.74	0.41	21.30	76.10	76.16	22.75	4.5
变化幅度/%	41.31	82.91	17.17	65.24	12.59	-3.87	2.50	-0.14	-1.93	-0.05	-12.94	-3.02

对泡桐中半纤维素含量的测定结果表明，其主要成分戊聚糖在由真菌引起的泡桐中为 22.75%，较正常材的明显降低 12.94%，表明泡桐变色主要是由于半纤维素含量的变化而引起的。

此外，在真菌引起的泡桐产生变色前后，pH 值也发生了相应的变化，即寄生在木材中的真菌在繁殖和生长过程中可释放出二氧化碳等酸性挥发物，有助于提高木材的酸度，给真菌繁殖创造有利环境。由上述试验结果分析可以推论：泡桐在真菌引起的变色中，木材主要化学成分半纤维素发生降解或分解，是真菌的主要食物营养源，木素和纤维素基本未发生明显变化。

2.2 泡桐变色前后的 FTIR 分析

木材的红外光谱比木质素和纤维素的更为复杂，常用于定性分析，定量较少^[17-19]。采用 KBr 压片测得泡桐正常材与变色材的傅立叶红外吸收光谱归属见表 2。

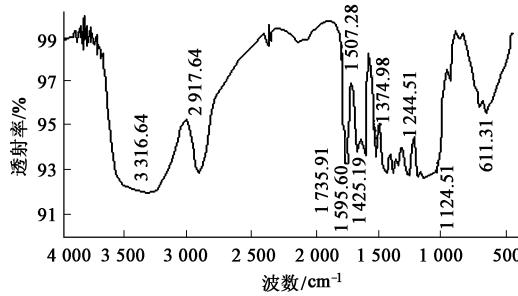


图 1 正常材的 FTIR

FIGURE 1 FTIR Infra-spectrum of normal *P. elongata* wood

从表 2 和图 1~3 可以看出：真菌引起的泡桐木材化学成分均发生了较大变化。与正常材相比，变色泡桐的与羰基 $C=O$ 振动相关的红外吸收谱峰 $1744, 1734\text{ cm}^{-1}$ 有些减弱，即具有羧基的半纤维素和少量纤维素发生变化。变色材的木质素特征吸收

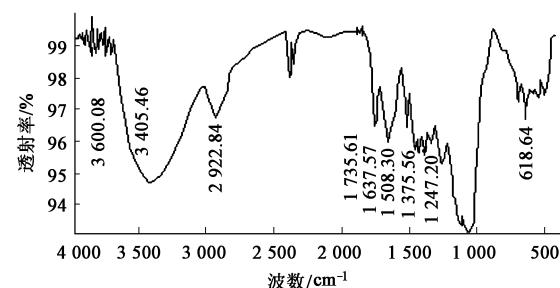


图 2 变色材的 FTIR

FIGURE 2 FTIR Infra-spectrum of stained *P. elongata* wood
谱峰 $1508, 1270, 1266\text{ cm}^{-1}$ (G 型) 相对比较稳定，即木质素变化不大。变色木材的具有多糖类特征吸收谱峰 $1200, 1153$ 及 1112 cm^{-1} 相对减弱，即在变色菌作用下，半纤维素发生较多的降解反应。

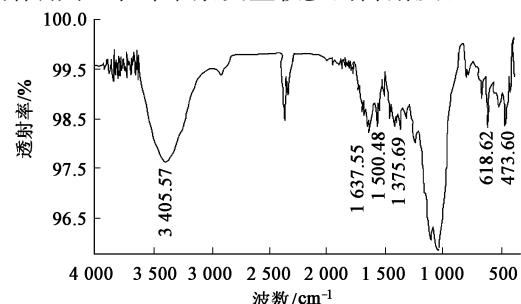


图 3 变色材与正常材差的 FTIR

FIGURE 3 FTIR Infra-spectrum of different spectrum of the normal and stained *P. elongata* wood

2.3 泡桐变色前后的 ESCA 分析

从图 4、5 与表 3 可以看出：正常材 C_{1s} 峰面积为 68.91%，变色材增加为 73.92%，变色木材中木质素的含量相对比例增加，这与 FTIR 和化学成分定量分析结果一致。变色前后木材中 C_1 含量变化较小 (15.11%、15.02%)， C_2 与 C_3 显著减少 (15.98%、11.06%)。产生这一现象的原因是具有羟基结构的纤维素 (C_2) 变化很少，具有羧基结构的半纤维素 (C_2)

或C₃)含量降低,这与FTIR和化学成分定量分析结果一致。与正常材相比,变色泡桐O_{1s}/C_{1s}的比值下降,表明变色材的含氧较高的化合物减少,可能是由于在变色后的木材中,含氧较高的半纤维素含量减

少,而含碳较高的木质素含量增加所致(木质素元素组成:半纤维素C:44.4%,O:49.4%;木质素C:60%,O:16%~20%)。

表2 变色前后泡桐的FTIR光谱归属
TABLE 2 FTIR spectrum ascription of *P. elongata*

正常材 波数/cm ⁻¹	变色材 波数/cm ⁻¹	官能团	基团说明
3 316	3 405	—OH	O—H伸展振动
2 918	2 922	—CH ₃ , CH ₂	C—H伸展振动
1 735	1 735	C=O	C=O伸展振动(聚木糖)
1 650	1 637	C=C	C=C木素侧链上的碳碳双键
1 595		苯环	芳环骨架伸展振动(木素)
1 507	1 508		芳环骨架伸展振动(木素)
1 463	1 473	骨架	CH ₂ 对称弯曲(木素)
1 425	1 428	—CH ₃ , CH ₂	CH ₂ 剪切振动(纤维素), CH ₃ 弯曲振动(木素)
1 375	1 375	—CH	CH弯曲振动(纤维素和半纤维素)
1 332	1 330	C—O	紫丁香基芳环的C—O伸展振动(木素)
1 244	1 247	C—O	愈疮木基芳环的C—O伸展振动(木素)
1 230	1 232	C—O	C—O振动(乙酰基)
1 158	1 151	C—O—C	愈疮木基芳环的C—O伸展振动(木素)
1 124	1 111		O—H伸缩和弯曲
896	896	异头碳(C ₁)	β-异头碳(C ₁)的振动
611	618		C—H, C—O—H振动

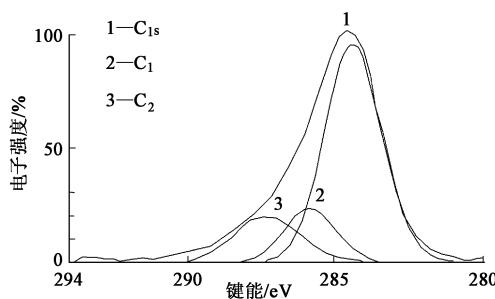


图4 正常材的ESCA

FIGURE 4 ESCA spectrum of normal *P. elongata* wood

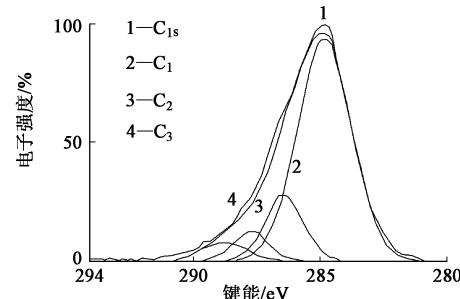


图5 变色材的ESCA

FIGURE 5 ESCA spectrum of contaminated *P. elongata* wood

表3 变色前后泡桐的ESCA波谱分析

TABLE 3 ESCA spectrum analysis of stained and non-stained *P. elongata* wood

	正常材				变色木材				
	C _{1s}	C ₁	C ₂	O _{1s} /C _{1s}	C _{1s}	C ₁	C ₂	C ₃	O _{1s} /C _{1s}
电子结合能/eV	284.25	285.75	287.25		284.75	286.4	287.7	288.8	
半峰宽	2.22	2	2.5		2.52	1.72	1.5	1.92	
峰高	95.56	20	19.56		93.66	27.73	12.68	8.25	
峰面积	68.91%	15.11%	15.98%	0.408	73.92%	15.02%	6.08%	4.98%	0.329

3 结论

1)泡桐由真菌引起的变色材的苯-乙醇抽提物含量高于正常材的,原因在于经变色菌作用,木材中的部分糖类化合物在木材变色过程中发生降解作用,使脂肪酸、脂肪烃、萜类化合物、芳香族化合物等

有机物含量相应增加;同时其热水、冷水抽提物含量也高于正常材的,表明泡桐变色可能与单糖、低聚糖以及糖醇类化合物等易水溶成分含量增加相关。

2)在真菌引起变色的泡桐木材中,木质素、纤维素含量及其中的 α -纤维素含量变化均不明显,而其半纤维素含量发生明显的降解或分解,较正常

材的低 12.94%, 表明泡桐变色主要是由于半纤维素含量的变化而引起的。

3) 从 FTIR 及 ESCA 分析表明, 在真菌作用下, 泡桐中具有羧基的半纤维素和少量纤维素发生变化, 半纤维素比纤维素和木素更容易发生降解反应。木材的成分、结构发生变化, 使木材产生发色基团, 从而引起木材颜色发生变化。

参 考 文 献

- [1] 蒋建平. 泡桐栽培学[M]. 北京: 中国林业出版社, 1990, 10-45.
- JIANG J P. *Paulownia plantation science* [M]. Beijing: China Forestry Publishing House, 1990, 10-45.
- [2] 陆文达. 木材改性工艺学[M]. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 1993, 106-155.
- LU W D. *Wood modification technology* [M]. Harbin: Publishing House of Northeast Forestry University, 1993, 106-155.
- [3] 成俊卿. 泡桐属木材的性质和用途的研究(I), (III)[J]. 林业科学, 1983, 19(1): 57-63; 1983, 19(3): 284-291.
- CHENG J Q. The study on paulownia wood properties and usage (I), (III)[J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 1983, 19(1): 57-63; 1983, 19(3): 284-291.
- [4] 段新芳, 常德龙. 木材颜色调控技术[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2002, 77-114.
- DUAN X F, CHANG D L. *Wood color control technology* [M]. Beijing: Chinese Building Materials Publishing House, 2002, 77-114.
- [5] 祖勃荪, 徐鹿鹿, 周勤. 防止兰考泡桐木材变色的初步试验[J]. 木材工业, 1991, 5(3): 29-33.
- ZU B S, XU L L, ZHOU Q. The primary test of anti-stain of paulownia wood[J]. *Wood Industry*, 1991, 5(3): 29-33.
- [6] 陆文达, 周亚光, 朴俊宪. 木材变色及处理[J]. 中国木材, 1994(1): 23-25.
- LU W D, ZHOU Y G, PIAO J X. *Wood stain and treatment* [J]. *Chinese Wood*, 1994(1): 23-25.
- [7] 祖勃荪. 泡桐木材的变色及其防治方法[J]. 木材工业, 1987, 1(3): 31-35.
- ZU B S. *Stain and control methods of paulownia wood* [J]. *Wood Industry*, 1987, 1(3): 31-35.
- [8] 大雅贺司. 家具用材的变色和胶着性(2)[J]. 鸟大农研报, 1983, 35: 50-56.
- GASHI O. Stain and glue property of furniture wood (2) [J]. *Tototoridaigaku Agriculture Research*, 1983, 35: 50-56.
- [9] 峰村伸哉, 梅原胜雄. 木材的调色(1)[J]. 林业试验场研究报告, 1979, 68: 92-141.
- SHINSHA M, KACHIO U. Color control of wood(1) [J]. *Research Report of Forestry Test Field*, 1979, 68: 92-141.
- [10] 祖勃荪, 黄洛华. 关于兰考泡桐木材变色成分的研究[J]. 林业科学, 1987, 23(2): 448-455.
- ZU B S, HUANG L H. Study on stain components of paulownia wood[J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 1987, 23(2): 448-455.
- [11] MICHIKAZU O, KENZO T. The chemistry of color changes in kiri wood (I). *Mokuzai Gakkaishi*, 1989, 35(5): 438-446.
- [12] MICHIKAZU O. The chemistry of color changes in kiri wood *Paulownia tomentosa* Steud (II) [J]. *Mokuzai Gakkaishi*, 1991, 37(3): 254-260.
- [13] MICHIKAZU O, KENZO T. The chemistry of color changes in kiri wood (III) [J]. *Mokuzai Gakkaishi*, 1993, 39(4): 479-485.
- [14] 周慧明. 木材防腐[M]. 北京: 中国林业出版社, 1989, 109-120.
- ZHOU H M. *Wood antidecay* [M]. Beijing: China Forestry Publishing House, 1989, 109-120.
- [15] 常德龙, 陈玉和, 胡伟华, 等. 泡桐材变色类型的确定及变色真菌的鉴定[J]. 木材工业, 1998, 12(2): 20-21, 32.
- CHANG D L, CHEN Y H, HU W H, et al. Ascertaining stain type of paulownia wood and identification of stain fungi [J]. *Wood Industry*, 1998, 12(2): 20-21, 32.
- [16] WILCOX W W. Some methods used in studying microbiological deterioration of wood [J]. *Forest Service Research Note*, 1964, 17(2): 63.
- [17] 李坚. 木材科学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002, 462-475.
- LI J. *Wood science* [M]. Beijing: Higher Education Press, 2002, 462-475.
- [18] 李坚. 木材保护学[M]. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 1999, 53-68.
- LI J. *Wood protection science* [M]. Harbin: Publishing House of Northeast Forestry University, 1999, 53-68.
- [19] 李坚. 木材科学[M]. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 1994, 388-392.
- LI J. *Wood science* [M]. Harbin: Publishing House of Northeast Forestry University, 1994, 388-392.

(责任编辑 李文军)