

木材结晶度与树木年轮的生长特征、化学组成的相关性

杨忠¹ 赵荣军¹ 费本华² 江泽慧^{1,3}

(1 中国林业科学研究院木材工业研究所 2 国家林业局北京林业机械研究所 3 国际竹藤网络中心)

摘要:采用X射线衍射法测定湿地松的木材结晶度,对木材结晶度与树木年轮的生长特征(年轮宽度、早材宽度、晚材宽度、晚材率和年轮距髓心距离等)、木材化学组成(α -纤维素和木质素)之间的相关性进行了研究。结果表明:1)木材结晶度与树木年轮的年轮宽度、早材宽度、晚材宽度、 α -纤维素和木质素存在显著的相关关系;2)通过比较木材结晶度分别与树木年轮生长特征因子、化学组成因子建立的回归模型可知,回归模型同时选用树木年轮的生长特征、化学组成因子时的拟合性最好,模型校正决定系数最高,并在统计意义上显著。因此,可以利用树木年轮的生长特征、木材化学组成来评估木材结晶度,并可将木材结晶度作为一项综合评价树木生长特征和木材性质的重要指标。

关键词:木材结晶度;树木年轮;生长特征;化学组成;相关性

中图分类号: S781.42 文献标志码:A 文章编号:1000-1522(2010)04-0223-04

YANG Zhong¹; ZHAO Rong-jun¹; FEI Ben-hua²; JIANG Ze-hui^{1,3}. **Correlation of wood crystallinity with chemical composition and annual ring characteristics of slash pine trees.** *Journal of Beijing Forestry University* (2010) **32** (4) 223-226 [Ch, 18 ref.]

1 Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing, 100091, P. R. China;

2 Beijing Forestry Machinery Research Institute, State Forestry Administration, 100029, P. R. China;

3 International Centre for Bamboo and Rattan, Beijing, 100102, P. R. China.

Crystallinity of slash pine (*Pinus elliottii* Engelm.) wood was measured by X-ray diffraction (XRD) technique, and the correlation of wood crystallinity with annual ring characteristics (ring width, earlywood width, latewood width, latewood percentage and distance to the pith) and chemical composition (α -cellulose and lignin) was investigated. Wood crystallinity was significantly correlated with ring width, earlywood width, latewood width, and contents of α -cellulose and lignin. Compared with the regression model of wood crystallinity based on either annual ring characteristics or chemical composition, the data was bested fit by the regression model consisting of both annual ring characteristics and chemical composition according to the adjusted R^2 . These results suggest that wood crystallinity can be estimated by tree annual ring characteristics and chemical composition, and on the other hand wood crystallinity can also be an important index to evaluate the growth traits of trees and wood properties.

Key words wood crystallinity; tree annual ring; growth trait; chemical composition; correlation

气候、环境、营林措施以及遗传改良等因子,可导致树木的生长速度、各年轮早晚材宽度和密度等生长特性发生变化^[1-3],这些生长特性会影响木材形成过程中木材的微观结构与化学分子的堆积。

木材结晶度是纤维素构成的结晶区占纤维素整体的百分数^[4],在一定程度上反映了木材纤维的物

理和化学性质。一般随着木材结晶度的增加,木材的杨氏模量、纤维抗拉强度、 α -纤维素含量、尺寸稳定性、密度和硬度等随之增加,而保水值、染料吸着度、化学反应性、润胀度及柔韧性则随之降低^[5]。近20多年来,国内外许多学者对不同树种木材的结晶度特性以及各种处理条件对木材结晶度的影响等

收稿日期:2009-05-30

基金项目:“948”国家林业局引进项目(2003-4-27、2006-4-96)、中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(CAFINT2007C01)。

第一作者:杨忠,博士,副研究员。主要研究方向:木材科学与技术。电话:010-62889479 Email: zyang@caf.ac.cn 地址:100091 北京市海淀区香山路中国林业科学研究院木材工业研究所。

责任作者:江泽慧,教授,博士生导师。主要研究方向:木材科学与技术。电话:010-62889479 Email: zyang@caf.ac.cn 地址:同上。

本刊网址: <http://www.bjfujournal.cn>; <http://journal.bjfu.edu.cn>

进行了大量的研究^[5-12]。然而,国内外有关结晶度与树木年轮生长特征、木材化学组成之间关系的研究报道甚少。因此,本研究以木材纤维素结晶度为指标,对木材结晶度与树木年轮生长特征、木材化学组成的相关性进行分析,考察结晶度是否对树木年轮生长特征和木材化学组成有响应。

1 材料与方法

1.1 材料的制备

试材为人工林湿地松(*Pinus elliottii*)木材,采自江西省吉安市,选取样木共6株,树龄均为20年。木材结晶度试样从每株样木胸高处的圆盘上按生长年轮取样,由于心材比例很小,所取的年轮试样主要为边材部分,即从髓心到树皮方向的第6至20年轮,用刀片小心地削下各生长年轮,每1个完整的年轮为1个样本,因此每株样木采集有15个年轮的试样,本试验中共采集90个试样。切削下来的各年轮木片再加工成火柴杆状后磨成木粉,磨出来的木粉试样分别用电动筛筛分出不同颗粒度的木粉,再将木粉分别装入洁净的敞口玻璃瓶中气干,其中80~100目的木粉用于测定木材纤维素结晶度。

1.2 木材结晶度的测定

测定木材结晶度的方法有许多种,常用的有X射线衍射(XRD)、红外光谱、核磁共振光谱和动力谱学等方法^[4,13-15]。本研究采用X射线衍射法测定湿地松木材的结晶度。

试验设备采用Philips X'Pert PRO X射线衍射仪,X光管为铜靶,用镍片消除CuK α 辐射,管电压为45 kV。管电流为35 mA,测量方法采用 $\theta/(2\theta)$ 联动扫描。索拉狭缝为0.04 rad,发散狭缝0.5°,防散射狭缝1°。将80~100目的木粉样品在室温下压成薄片,然后做 2θ 的强度曲线,样品扫描范围在4°~40°(2θ),扫描速度为0.071°/s。在扫描曲线上 $2\theta=22^\circ$ 附近有(002)衍射的极大峰值 $2\theta=18^\circ$ 附近有一极小值。

木材的结晶度以结晶度指数来衡量,它通过结晶部分占试样整体的百分比来计算^[16]。本研究采用Segal法计算湿地松木材纤维素的结晶度(C_{rl})^[17-18],计算公式如下:

$$C_{rl} = \frac{(I_{002} - I_{am})}{I_{002}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: I_{002} 是002晶格衍射角的极大强度($2\theta=22^\circ$ 附近), I_{am} 是非结晶背景衍射的散射强度($2\theta=18^\circ$ 附近)。

1.3 数据处理与分析方法

采用SPSS统计软件中的线性回归方法,研究木

材结晶度与树木年轮生长特征、木材化学组成间的相关关系,建立回归模型,通过决定系数 R^2 、回归模型的方差分析和残差分析来判定回归模型的显著性。回归分析时采用逐步回归法,逐个引入因子,每次引入对木材结晶度影响最显著的因子,并对原有因子逐个进行检验,把影响不显著的因子逐个剔除,最终得到只含对结晶度影响显著的因子的回归方程。

2 结果与分析

2.1 结晶度与树木年轮生长特征的相关性

测量湿地松的年轮宽度、早材宽度、晚材率和年轮距髓心距离等5个树木年轮生长特征因子,并用X射线衍射仪检测同一年轮木材的结晶度,分析比较5个生长因子与结晶度之间的关系(图1、2)。

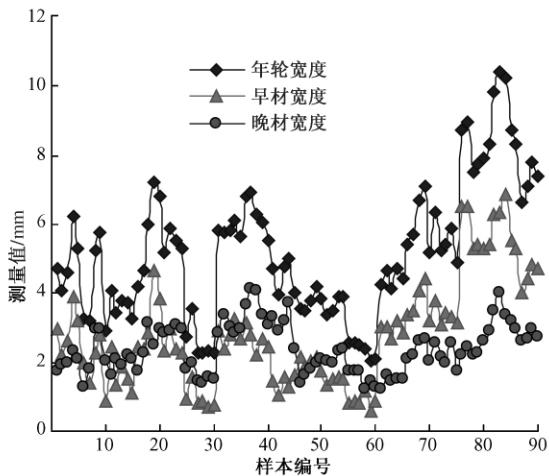


图1 湿地松的年轮宽度、早材宽度和晚材宽度

Fig. 1 Width of annual ring, earlywood and latewood

of slash pine trees

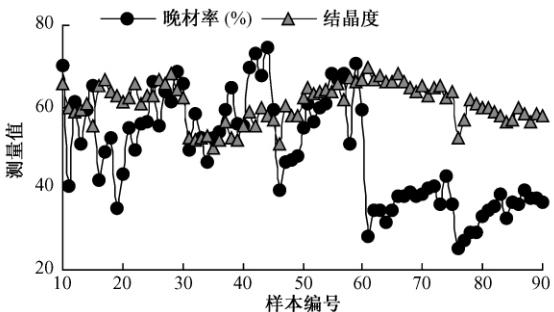


图2 湿地松的晚材率和木材结晶度

Fig. 2 Latewood percentage and wood crystallinity

of slash pine trees

为了消除数据变量间量纲的差异,增加变量间的可比性,本研究对与上述特征变量的数据进行了对数转换和标准化的预处理。因此,在进行树木年轮生长特征与木材结晶度之间的相关性分析时,还对原始测量值、自然对数转换和标准化处理的数据进行了比较,结果见表1。

表1 结晶度与树木年轮生长特征间的相关性

Tab. 1 Correlation between wood crystallinity and characteristics of annual ring

树木年轮的生长特征	样本数	原始测量值		自然对数转换		标准化处理	
		相关系数	显著性	相关系数	显著性	相关系数	显著性
年轮宽度	90	-0.41*	0.00	-0.42*	0.00	-0.41*	0.00
早材宽度	90	-0.25*	0.02	-0.08	0.46	-0.25*	0.02
晚材宽度	90	-0.59*	0.00	-0.58*	0.00	-0.59*	0.00
晚材率	90	0.004	0.973	0.045	0.649	0.004	0.973
年轮距髓心距离	90	-0.17	0.11	-0.11	0.32	-0.17	0.11

注:相关系数是 Pearson 相关系数;* 表示 $\alpha = 0.05$ 水平时显著;显著性检验采用双尾检验。下同。

从表1可知:原始测量值、自然对数转换和标准化处理数据的分析结果基本一致。晚材率和年轮距髓心距离 2 个因子与结晶度的相关系数的绝对值都很低,在 $\alpha = 0.05$ 水平时都不显著,表明这两因子与结晶度的相关性较弱。虽然自然对数转换处理数据的分析结果显示木材结晶度与早材宽度的相关性很低,但原始测量值和标准化处理数据的分析结果却都显示木材结晶度与早材宽度的相关性显著($\alpha = 0.05$ 水平)。原始测量值与标准化处理数据的分析结果几乎一致表明,年轮宽度、早材宽度与晚材宽度 3 个因子与结晶度具有显著的相关关系。为进一步探索木材纤维素结晶度与树木年轮的生长特征间的关系,选择年轮宽度、早材宽度和晚材宽度 3 个因子的原始测量值与结晶度进行多元线性回归分析。

在应用 SPSS 软件对木材结晶度与年轮宽度、早材宽度、晚材宽度 3 个因子进行多元线性回归分析的过程中,采用逐步回归方法将晚材宽度和年轮宽度 2 个因子引入到多元回归模型式(2)中,而剔除了早材宽度因子。

$$C_{\text{tr}} = -3.809 W_L - 0.017 W_R + 70.227 \quad (2)$$

式中: W_L 、 W_R 分别是结晶度检测样本对应年轮的晚材宽度、年轮宽度。

回归模型的校正决定系数 R^2 为 0.35,模型显著性检验的 $P < 0.001$ 。从回归模型残差正态分布检验可知,残差接近于正态分布,表明回归模型拟合性较好,说明木材结晶度对树木年轮生长特性具有一定的响应,而且可以利用树木年轮的晚材宽度和年轮宽度等生长特征来评估木材结晶度。

2.2 结晶度与木材化学组成的相关性

图3是湿地松各年轮样本的 α -纤维素和木质素含量测定结果,表2是同一年轮样本的湿地松木材结晶度与木材化学组成的相关性分析结果。从表2可知:木材结晶度与 α -纤维素、木质素含量具有相关性,相关系数分别为 0.66 和 -0.27。仅从相关系数来判断变量间的相关关系是不够的,本试验通过对木材结晶度与木材 α -纤维素、木质素含量进行多元线性回归,进一步讨论结晶度与化学组成的关系。

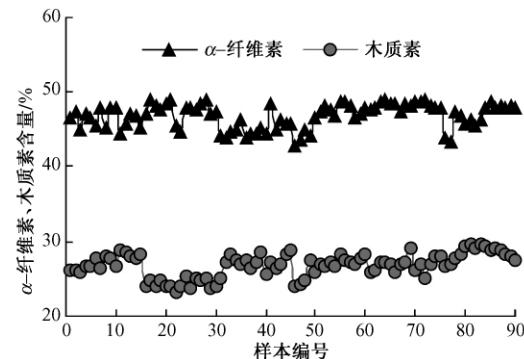
图3 湿地松各年轮的 α -纤维素和木质素含量Fig. 3 Contents of α -cellulose and lignin of slash pine trees

表2 木材结晶度与化学成分的相关性分析

Tab. 2 Correlation between wood crystallinity and chemical composition

化学成分	样本数	相关系数	显著性
α -纤维素	90	0.66*	0.00
木质素	90	-0.27*	0.01

通过逐步回归分析 α -纤维素被引入到多元回归模型式(3)中,而剔除了木质素含量因子。

$$C_{\text{tr}} = 1.893 C_{\alpha} - 27.560 \quad (3)$$

式中: C_{α} 为 α -纤维素含量。

R^2 为 0.43, $P < 0.001$, 表明回归方程和回归系数有意义,结晶度与木材 α -纤维素之间存在多元线性回归关系。从回归模型残差正态分布检验可知,残差基本服从正态分布,表明模型拟合性较好,说明木材结晶度与化学组成因子间有相关关系,且与木材的 α -纤维素含量存在显著的线性相关。

2.3 结晶度与树木年轮生长特征、化学组成的相关性

为了考察木材结晶度对树木年轮生长特征、化学组成变化的响应,并尝试通过树木年轮生长特征、木材化学组成来评估木材结晶度,在上述研究基础上,同时将年轮生长特征与化学组成中的显著因子作为自变量与结晶度进行多元线性回归,得回归模型式(4):

$$C_{\text{tr}} = 1.569 C_{\alpha} - 2.601 W_L - 0.154 W_R - 5.393 \quad (4)$$

R^2 为 0.63, $P < 0.001$, 结合残差正态分布检验可知, 回归模型在统计意义上显著, 模型拟合性较好。将试验中全部样本的 α -纤维素、晚材宽度和年轮宽度原始测量值代入模型进行内部检验。图 4 是模型预测与 XRD 实测结晶度的相关性分析结果。

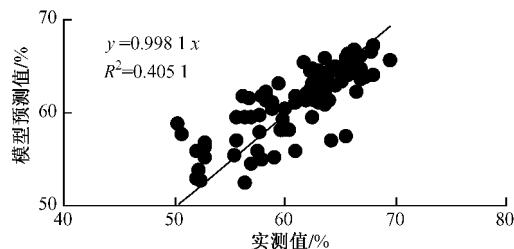


图 4 回归模型预测结晶度与 XRD 实测结晶度的相关性分析

Fig. 4 Correlation between XRD measured crystallinity and the one predicted by model

从图 4 可知: 模型内部检验的预测值与测量值间呈显著的直线相关, 斜率为 0.9981, 接近于 1, 表明模型拟合性较好。因此, 说明木材结晶度与年轮宽度、晚材宽度、木材 α -纤维素含量等因子密切相关, 即木材结晶度对树木年轮生长特征、化学组成变化有响应, 可以将木材结晶度作为评价木材性质的一个重要指标。

3 结 论

通过对湿地松木材结晶度与树木年轮的生长特征(如年轮宽度、早材宽度、晚材宽度等)、木材化学组成(如木材 α -纤维素、木质素含量等)之间的相关性分析可知, 木材结晶度与树木年轮的生长特征、化学组成有显著的相关关系, 这说明木材结晶度可以作为在一定程度上反映木材性质的一项指标。

与单独使用树木年轮生长特征或化学组成建立的回归模型相比, 回归模型中同时选用树木年轮生长特征和化学组成因子的校正决定系数最高, 模型拟合性最好, 并在统计意义上显著, 说明木材结晶度对树木年轮生长特征、化学组成变化都有显著响应。因此可以利用树木年轮生长特征和木材化学组成来评估木材的结晶度, 这也为我们将木材结晶度作为综合评价树木生长特征和木材性质的重要指标提供了理论依据。

致谢 感谢国际竹藤网络中心王戈研究员和余雁博士在 X 射线衍射仪测定结晶度试验中的帮助以及课题组成员的帮助, 在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] COOK E R, JOHNSON A H, BLASING T J. Forest decline: Modeling the effect of climate in tree ring [J]. *Tree Physiology*, 1987, 3(1): 27-40.
- [2] OBERHUBER W, STUMBOCK M, KOFLER W. Climate-tree-growth relationships of Scots pine stands (*Pinus sylvestris* L.) exposed to soil dryness [J]. *Trees-Structure and Function*, 1998, 12(1): 19-27.
- [3] 刘盛全, 鲍甫成. 生长培育措施对人工林木材性质的影响 [J]. 世界林业研究, 1999, 12(6): 24-27.
- [4] ANDERSSON S, SERIMAA R, PAAKKARI T, et al. Crystallinity of wood and the size of cellulose crystallites in Norway spruce (*Picea abies*) [J]. *Journal of Wood Science*, 2003, 49(6): 531-537.
- [5] LEE C L. Crystallinity of wood cellulose fibers studies by X-ray methods [J]. *Forest Products Journal*, 1961, 11: 108-112.
- [6] ANDERSSON S, WIKBERG H, PESONEN E, et al. Studies of crystallinity of Scots pine and Norway spruce cellulose [J]. *Trees-Structure and Function*, 2004, 18(3): 346-353.
- [7] BHUIYAN M T R, HIRAI N, SOBUE N. Changes of crystallinity in wood cellulose by heat treatment under dried and moist conditions [J]. *Journal of Wood Science*, 2000, 46(6): 431-436.
- [8] 孙成志, 谢国恩, 阮锡根, 等. 马尾松木材纤维素相对结晶度的研究 [J]. 林业科学, 1984, 20(3): 290-298.
- [9] 王洁瑛, 赵广杰. γ 射线辐射对木材构造和材性的影响 [J]. 北京林业大学学报, 2001, 23(5): 52-56.
- [10] 刘自强, 王廷魁, 梁永信, 等. 腐朽材和健全材的碳氧含量及结晶度变化研究 [J]. 东北林业大学学报, 1989, 17(1): 65-71.
- [11] 杨忠. 近红外光谱预测湿地松人工林木材性质与腐朽特性的研究 [D]. 北京: 中国林业科学研究院 2005.
- [12] 江泽慧, 杨忠, 王戈, 等. 湿地松木材近红外光谱与其结晶度的相关性 [J]. 林业科学, 2007, 43(10): 95-99.
- [13] AHTEE M, HATTULA T, MANGS J, et al. An X-ray diffraction method for determination of crystallinity in wood pulp [J]. *Paperi Ja Puu*, 1988(8): 475-480.
- [14] NEWMAN R H, HEMMINGSON J A. Determination of the degree of crystallinity of cellulose in wood by carbon-13 NMR spectroscopy [J]. *Holzforschung*, 1990, 44: 351-355.
- [15] WOLCOTT M P, YIN S, RIALS T G. Using dynamic mechanical spectroscopy to monitor the crystallization of PP/MAPP blends in the presence of wood [J]. *Composite Interface*, 2000, 7(1): 3-12.
- [16] ISOGAI A, USUDA M. Crystallinity index of cellulosic materials [J]. *Sen I Gakkaishi*, 1990, 46: 324-329.
- [17] SEGAL L, CREELY J J, MARTIN J, et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer [J]. *Textile Research Journal*, 1959, 29: 786-794.
- [18] 李坚. 木材波谱学 [M]. 北京: 科学出版社 2003: 20.

(责任编辑 李文军)