

DOI:10.12171/j.1000-1522.20190270

巴里黄檀心材色素为染料桉木单板仿珍 染色工艺与着色机制

张卿硕 杨雨桐 符韵林 孙 静

(广西大学林学院, 广西 南宁 530000)

摘要:【目的】从巴里黄檀心材中提取色素制得天然染料对桉木单板进行染色,在充分利用巴里黄檀加工剩余物的同时提高桉木的附加值。【方法】利用超高效液相色谱串联四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱仪联用技术(UPLC-Q-EXCTIVE-MS)对巴里黄檀心材内含物的主要成分进行分析。探究桉木单板最佳上染工艺,测定染色单板的水洗色牢度。通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析巴里黄檀染料与木材的结合方式,并使用场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察染料在桉木单板内的分布特征,从而探究巴里黄檀染料对桉木单板的染色机理。【结果】采用 UPLC-Q-EXCTIVE-MS 法从巴里黄檀心材色素中鉴定出 9 种黄酮类和酚类成分:锦葵色素、鼠李黄素、紫柳查尔酮、樱花素、茜草素、木犀草素、苏木素、乔松素和花旗松素。桉木单板的最佳上染工艺为:染色温度 90 ℃,染色时间 12 h,色素质量分数 4%, NaCl 质量分数 2%。染色试验因素影响的主次顺序为:温度 > 色素质量分数 > 染色时间 > NaCl 质量分数,水洗对染色单板色牢度影响的主次顺序为:温度 > 色素质量分数 > 染色时间 > NaCl 质量分数。通过成分分析结合 FTIR 与 FESEM 对染色机理进行分析,初步判定巴里黄檀染料结合桉木单板的机理为物理吸附和分子间氢键结合。【结论】利用巴里黄檀心材色素制成天然染料对桉木单板进行仿珍染色,为珍贵红木的充分利用开辟了新的途径,并为速生材高附加值利用作出了探索。

关键词: 巴里黄檀; 木材染色; 天然染料; 仿红木; 桉木

中图分类号: S781.7 文献标志码: A 文章编号: 1000-1522(2020)03-0151-09

引文格式: 张卿硕, 杨雨桐, 符韵林, 等. 巴里黄檀心材色素为染料桉木单板仿珍染色工艺与着色机制 [J]. 北京林业大学学报, 2020, 42(3): 151-159. Zhang Qingshuo, Yang Yutong, Fu Yunlin, et al. Dyeing process and mechanism of eucalyptus veneer with *Dalbergia bariensis* heartwood pigment as dye[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2020, 42(3): 151-159.

Dyeing process and mechanism of eucalyptus veneer with *Dalbergia bariensis* heartwood pigment as dye

Zhang Qingshuo Yang Yutong Fu Yunlin Sun Jing

(College of Forestry, Guangxi University, Nanning 530000, Guangxi, China)

Abstract: [Objective] In order to make full use of the processing residues of *Dalbergia bariensis* and improve the added value of eucalyptus, natural dye has been extracted from the *Dalbergia bariensis* heartwood. [Method] The main components of *Dalbergia bariensis* heartwood content were analyzed by ultra-high performance liquid chromatography with quadrupole-electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry. The best dyeing process and color fastness were measured. The binding mechanism of *Dalbergia bariensis* dye and eucalyptus veneer was analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The distribution characteristics of the dye in eucalyptus veneer were observed by the field emission scanning electron microscope (FESEM). [Result] Nine phenols were identified from the pigment of

收稿日期: 2019-06-28 修回日期: 2019-08-28

基金项目: 广西创新驱动发展专项资金项目(桂科 AA17204087-14)。

第一作者: 张卿硕。主要研究方向: 木材功能性改良。Email: zhang_qing_shuo@163.com 地址: 530000 广西壮族自治区南宁市西乡塘区广西大学林学院。

责任作者: 孙静, 博士, 副教授。主要研究方向: 木材科学。Email: 284766779@qq.com 地址: 同上。

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

Dalbergia bariensis heartwood by UPLC-Q-EXACTIVE-MS: malvidin, rhamnetin, butein, sakuranetin, alizarin, luteolin, hemotoxylin, pinocembrin, taxifolin. The optimal dyeing process of eucalyptus veneer was: dyeing temperature 90 °C, dyeing time 12 hours, pigment mass fraction 4%, NaCl mass fraction 2%. The order of influencing factors of dyeing test was: temperature > pigment mass fraction > dyeing time > NaCl mass fraction. The order of influencing factors of color fastness was: temperature > pigment mass fraction > dyeing time > NaCl mass fraction. It was preliminarily determined as physical adsorption and intermolecular hydrogen bonding through the analysis of FTIR's and FESEM's reaction to the dyeing mechanism. [Conclusion] Natural dye extracted from *Dalbergia bariensis* heartwood is used to imitate the precious rosewood by dyeing eucalyptus veneer, which blazes a trail in the full utilization of precious rosewood and explores the high value-added utilization of fast-growing wood.

Key words: *Dalbergia bariensis*; wood dyeing; natural dye; precious rosewood imitation; eucalyptus

巴里黄檀(*Dalbergia bariensis*), 蝶形花科, 黄檀属。因其优良的机械性能、瑰丽的色泽花纹而被广泛用于高档家具及工艺品的制作中^[1], 但因其成材缓慢、原产国限制出口等原因, 巴里黄檀资源已逐步趋向枯竭, 巴里黄檀加工过程中产生的刨花锯屑等废料常用作热源燃烧, 造成了极大浪费, 因此如何高效利用巴里黄檀小废料成为了待解决的问题。巴里黄檀心材乙醇抽提物呈红色, 主要成分为黄酮类物质, 国内外对于木材抽提物的利用多见于防腐^[2], 而染色方面研究较少, 无法充分利用巴里黄檀心材抽提物作为色素应用的优势。

桉木(*Eucalyptus robusta*)是我国南方重要的速生用材树种, 具有培育周期短、适应力强、纤维形态好等特点^[3]。但也因其生长周期过短存在着颜色不均匀、色泽单一、纹理不清晰等缺陷, 导致其附加值较低。木材染色是解决桉木颜色不均、色泽单一的较为直接的一种手段, 国内外学者对此提出了不同的理论和方法。王春灿等^[4]探究了酸性大红 3R (Acid scarlet 3R)染料对杉木人工林木材的染色机理, 但未考虑到酸性大红 3R 是偶氮染料, 为含有苯环的高共轭分子, 对环境水体的影响较大。李志勇等^[5]探究了活性染料对樟子松(*Pinus sylvestris*)单板的染色工艺, 但未探究单板染色后的色牢度。Tchinda 等^[6]从非洲紫檀(*Pterocarpus soyauxii*)中提取天然染料对木纤维织物进行染色, 但未探究染料与织物的结合机理。当前研究中, 木材染色所使用的染料多为人工合成染料, 其加工过程中污染较大, 且对人体有致癌风险^[7-8]。天然染料具有生态友好, 有益健康等优势, 但关于天然染料对木材染色机理的探究较少。本研究主要对巴里黄檀心材加工剩余物进行提取和精制, 获得天然染料, 对桉木单板进行仿珍染色, 使其具有红木色泽。在充分利用巴里黄檀资源的同时提高桉木附加值, 并为同类红木的高效利用开辟了一条新途径。

1 材料与方法

1.1 材料

桉木单板(长 30 mm × 宽 30 mm × 厚 1.7 mm)、巴里黄檀心材刨花(购于广西凭祥, 经广西大学林学院符韵林教授鉴定为蝶形花科黄檀属巴里黄檀的心材部分)、壳聚糖(脱乙酰度 80.0% ~ 95.0%)、冰醋酸、氯化钠、无水乙醇、无水硫酸钠。以上试剂均为国产分析纯。

1.2 研究方法

1.2.1 壳聚糖溶液的配制

依照 Yasuhiko^[9]的壳聚糖溶液配制方法, 将 2 g 壳聚糖加入到 100 mL 蒸馏水中, 室温静置 1 h 后, 加入冰醋酸 0.5 g, 60 °C 恒温搅拌至壳聚糖充分溶解, 形成稳定均一溶液。置于超声波清洗机中消泡 20 min。

1.2.2 桉木单板预处理

将配好的壳聚糖溶液用刷子涂刷在气干桉木单板表面, 于室温下通风干燥。

1.2.3 巴里黄檀染料制备

将巴里黄檀心材刨花粉碎, 过 80 目筛, 以 70% 乙醇, 料液质量比 1:20, 60 °C 恒温搅拌提取 4 ~ 7 h, 过滤得浸提液, 减压浓缩除去乙醇, 烘干水分, 得到巴里黄檀心材色素浸膏, 以一定比例溶解于 50% 乙醇溶液中, 按一定比例加入助染剂 NaCl, 充分溶解后得到巴里黄檀染料。密封避光保存。

1.2.4 桉木单板上染正交试验

以染色时间、温度、NaCl 质量分数、色素质量分数作为考察因素, 采用 $L_{16}(4^5)$ 正交表, 染色因素水平见表 1。每组试件 10 片, 染料 150 mL, 重复 3 次。色差计为 ADCI 系列全自动色差仪。测量木材染色前后表面的色差值, 工作原理是使用光学系统测试样品的三刺激值, 通过对数值进行积分, 得到颜色的数学表达式。通过对试样变化前后三刺激值进行计

表1 正交试验因素和水平

Tab. 1 Factor and level of orthogonal experiment

水平 Level	温度 Temperature/℃	染色时间 Dyeing time/h	色素质量分数 Pigment mass fraction/%	NaCl 质量分数 NaCl mass fraction/%
1	60	8	1.0	1.0
2	70	10	2.0	1.5
3	80	12	3.0	2.0
4	90	14	4.0	2.5

算, 得出不同试样的染色前后色差, 即被测样品的色差值^[10]。色差值越大, 染色越深, 染色效果越好。本实验以色差值为响应值评定桉木上染效果。

1.3 染色单板水洗色牢度测定

以染色单板水洗前后的色差值大小作为其耐水洗色牢度强弱的考察指标^[11]。将已测量过颜色的每组染色单板分别放入装有 100 mL 蒸馏水的烧杯中, 60 ℃ 恒温水浴加热 2 h, 取出木片于室温下风干, 再测量其表面颜色, 计算水洗处理前后色差。

1.4 染色机理分析

1.4.1 巴里黄檀心材色素化学成分分析

采用超高效液相色谱串联四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱仪联用技术(UPLC-Q-EXACTIVE-MS)对巴里黄檀心材色素成分进行分离鉴定。超高效液相色谱(UPLC)条件: 色谱柱为 ACQUITY UPLC BEH C18 色谱柱(50 mm × 2.1 mm, 1.7 μm), 柱温 30 ℃; 正离子(ESI+)模式; 流动相 A 为 0.1% 甲酸水, 流动相 B 为甲醇。自动进样器温度 4 ℃, 进样体积 1 μL。样品梯度洗脱程序见表 2。

表2 样品流动相梯度洗脱条件

Tab. 2 Gradient elution conditions of mobile phase for samples

洗脱时间 Elution time/min	流速 Flow velocity/ (mL·min ⁻¹)	流动相 A Mobile phase A	流动相 B Mobile phase B
0	0.3	95%CH ₂ OH	5%CH ₃ OH
2.0	0.3	95%CH ₂ OH	5%CH ₃ OH
20.0	0.3	5%CH ₂ OH	95%CH ₃ OH
22.0	0.3	5%CH ₂ OH	95%CH ₃ OH
22.1	0.3	95%CH ₂ OH	5%CH ₃ OH
26.0	0.3	95%CH ₂ OH	5%CH ₃ OH

高分辨质谱(Q-EXACTIVE-MS)条件: 加热型电喷雾(HESI)离子源; 温度 300 ℃; 传输毛细管温度 320 ℃; 鞘气 206 000 Pa; 辅助气流速 69 kPa; 正离子和负离子模式下喷雾电压均为 3.0 kV; 扫描模式为 Full MS 和 Full MS/dd-MS2, 质量范围 100~500 amu, 一级扫描和二级扫描分辨率分别为 70 000、17 500。

1.4.2 桉木单板染色前后傅里叶变换红外光谱分析

FTIR 仪器为德国 BRUKER 公司 TENSOR II 型傅里叶变换红外光谱仪。刮取未处理单板、壳聚糖预处理单板、染色单板少许, 与 KBr 一起放入 60 ℃ 烘箱中干燥 24 h, 冷却后将试样与 KBr 以质量比 1:100 比例混合, 研磨均匀, 压片, 进行红外光谱测试。光谱仪的分辨率为 1 cm⁻¹, 扫描波数范围为 400~4 000 cm⁻¹, 扫描次数 32 次。

1.4.3 场发射扫描电子显微镜观察

将未处理单板和染色单板烘干, 取横切面与弦切面试样, 使用切片机(德国 Leica 公司 SM2400 型平推式切片机)刨光表面, 用双面导电胶将试样贴在样品台上, 喷金处理后, 使用日本日立 S-3400N 型场发射扫描电子显微镜观察样品微观形貌。

2 结果与分析

2.1 巴里黄檀心材色素成分分析

采用超高效液相色谱串联四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱仪联用技术(UPLC-Q-EXACTIVE-MS)对巴里黄檀心材色素成分进行分析, 从中分离鉴定出 9 种黄酮类与酚类化合物, 分别为锦葵色素、鼠李黄素、紫柳查尔酮、樱花素、茜草素、木犀草素、苏木素、乔松素和花旗松素。根据各成分的保留时间与质谱信息, 通过与 mzcloud 比对二级质谱信息(见表 3), 结合文献的比对, 推测出各化合物可能的裂解途径。

化合物 1 的裂解途径为: 该化合物准分子离子 [M+H]⁺(m/z 331.379) 脱去 1 个甲基得到碎片离子 C₁₆H₁₂O₇(m/z 316.056), 进一步脱去 1 个羟基得碎片离子 C₁₆H₁₁O₆(m/z 299.053), 再脱去 1 分子 CO 得碎片离子 C₁₅H₁₁O₅(m/z 271.058), 结合文献报道^[12], 化合物 1 被鉴定为锦葵色素。

化合物 2 的裂解途径为: 该化合物准分子离子 [M+H]⁺(m/z 317.064) 脱去 1 个甲基得到碎片离子 C₁₅H₁₀O₇(m/z 302.041), 进一步脱去 1 个羟基得碎片离子 C₁₅H₉O₆(m/z 285.038), 再脱去 1 分子 CO 得碎片离子 C₁₄H₉O₅(m/z 257.020), 结合文献报道^[13], 化合物 2 被鉴定为鼠李黄素。

化合物 3 的裂解途径为: 该化合物准分子离子 [M+H]⁺(m/z 273.074) 脱去 1 个水分子得到碎片离子 C₁₅H₁₁O₄(m/z 255.063), 进一步脱去 1 分子 CO 得碎片离子 C₁₄H₁₁O₃(m/z 227.069), 再脱去 1 分子 CO 得碎片离子 C₁₃H₁₁O₂(m/z 199.074), 结合文献报道^[14], 化合物 3 被鉴定为紫柳查尔酮。

化合物 4 的裂解途径为: 该化合物准分子离子 [M+H]⁺(m/z 287.090) 直接经过 RetroDiels-Alder

表 3 巴里黄檀心材色素中化学成分离子结构信息

Tab. 3 Characterization of chemical constituents in pigment from *Dalbergia bariensis* heartwood by UPLC-Q-exactive orbitrap-MS

峰号 No.	保留时间 Retention time/min	分子式 Formula	实测分子量 Experimental molecular mass	理论分子量 Theoretical molecular mass	二级离子分子量 Product ion molecular mass	化学成分 Chemical component	文献来源 Reference
1	5.493	C ₁₇ H ₁₄ O ₇	331.379	[M+H] ⁺ 331.072	316.056, 299.053, 271.058	锦葵色素 Malvidin	Gómez-Ariza, et al ^[12]
2	5.790	C ₁₆ H ₁₂ O ₇	317.064	[M+H] ⁺ 317.057	302.041, 285.038, 257.020	鼠李黄素 Rhamnetin	Silvio, et al ^[13]
3	6.094	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	273.074	[M+H] ⁺ 273.067	255.063, 227.069, 199.074	紫柳查尔酮 Butein	Cheng, et al ^[14]
4	6.688	C ₁₆ H ₁₄ O ₅	287.090	[M+H] ⁺ 287.082	167.033, 121.064	樱花素 Sakuranetin	Yan, et al ^[15]
5	7.494	C ₁₄ H ₈ O ₄	241.048	[M+H] ⁺ 241.041	131.048	茜草素 Alizarin	Han, et al ^[16]
6	7.561	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	285.088	[M-H] ⁻ 285.046	257.044, 213.064	木犀草素 Luteolin	于小杰等 ^[17] Yu X J, et al. ^[17]
7	7.789	C ₁₆ H ₁₄ O ₆	301.069	[M-H] ⁻ 301.077	124.014, 177.016	苏木素 Hemotoxylin	李争春等 ^[18] Li Z C, et al ^[18]
8	10.214	C ₁₅ H ₁₂ O ₄	257.079	[M+H] ⁺ 257.072	229.084, 211.075	乔松素 Pinocembrin	王伟楠等 ^[19] Wang W N, et al. ^[19]
9	10.915	C ₁₅ H ₁₂ O ₇	305.064	[M+H] ⁺ 305.057	153.054	花旗松素 Taxifolin	Ma, et al ^[20]

注: 本试验中使用的两种模式都是1个电荷, 这时的质荷比(m/z)就等于分子量。Notes: the two modes used in this experiment are one charge, and the mass to charge ratio (m/z) is equal to the molecular mass.

(RDA) 裂解获得碎片离子 C₈H₇O₄(m/z 167.033) 和 C₈H₉O₁(m/z 121.064), 结合文献报道^[15], 化合物 4 被鉴定为樱花素。

化合物 5 的裂解途径为: 该化合物准分子离子 [M+H]⁺(m/z 241.048) 直接经过 RDA 裂解获得碎片离子 C₈H₃O₂(m/z 131.048), 结合文献报道^[16], 化合物 5 被鉴定为茜草素。

化合物 6 的裂解途径为: 该化合物准分子离子 [M-H]⁻(m/z 285.088) 脱去 1 分子 CO 得到碎片离子 C₁₄H₉O₅(m/z 257.044), 又进一步脱去 1 分子 CO₂ 得碎片离子 C₁₃H₉O₃(m/z 213.064), 结合文献报道^[17], 化合物 6 被鉴定为木犀草素。

化合物 7 的裂解途径为: 该化合物准分子离子 [M-H]⁻(m/z 301.069) 裂解为碎片离子 C₆H₄O₃(m/z 124.014) 和碎片离子 C₁₀H₉O₃(m/z 177.016), 结合文献报道^[18], 化合物 7 被鉴定为苏木素。

化合物 8 的裂解途径为: 该化合物准分子离子 [M+H]⁺(m/z 257.079) 脱去 1 分子 CO 得到碎片离子 C₁₄H₁₃O₃(m/z 229.084), 进一步脱去 1 个水分子得到碎片离子 C₁₄H₁₁O₂(m/z 211.075), 结合文献报道^[19], 化合物 8 被鉴定为乔松素。

化合物 9 的裂解途径为: 该化合物准分子离子 [M+H]⁺(m/z 305.064) 直接经过 RDA 裂解获得碎片离子 C₈H₉O₃(m/z 153.054), 结合文献报道^[20], 化合物 9 被鉴定为花旗松素。

2.2 主要因素对染色效果的影响

根据正交试验设计表对桉木进行染色处理试验, 测量染色前后色差, 试验结果见表 4。对染色结果进行数据分析, 各因子影响染色的主次顺序为: 温度 > 色素质量分数 > 染色时间 > NaCl 质量分数。最佳染色条件为: 染色温度为 90 ℃, 染色时间为 12 h, 色素质量分数为 4%, NaCl 质量分数为 2%。图 1 为试验样品染色效果图和巴里黄檀实物图的对比, 经图 1 观察对比, 15 号样品与巴里黄檀颜色最为接近。

2.3 工艺参数对桉木单板染色效果的影响

2.3.1 温度对染色效果的影响

如图 2a 所示, 温度对桉木单板上染效果影响较大。随着温度的升高, 试件染色前后色差逐渐升高, 色差值由 25.524 上升到 38.942, 根据扩散原理, 温度越高, 扩散系数越大, 分子扩散的速度越快^[21]。因而染料中黄酮和酚类化合物在木材导管和纹孔中扩散的速度加快, 试件颜色变深。当温度升高到 90 ℃ 时, 木材的色差值达到最高, 此时染色最深。染色最佳温度为 90 ℃。

2.3.2 染色时间对染色效果的影响

如图 2b 所示, 染色时间 8 ~ 10 h 时试件染色前后色差值基本不变, 10 h 以后色差值逐渐升高。随着染色时间的延长, 染料中的色素逐渐渗透到试件的内部结构中, 但固着仍需较长时间。当染料与木

表 4 染色前后色差对比结果

Tab. 4 Comparison results of color differences before and after dyeing

序号 No.	染色温度 Dyeing temperature/℃	染色时间 Dyeing time/h	色素质量分数 Pigment mass fraction/%	NaCl质量分数 NaCl mass fraction/%	空列 Null column	染色前后色差 Color difference before and after dyeing
1	60	8	1	1.0	1	17.43
2	60	10	2	1.5	2	30.77
3	60	12	3	2.0	3	27.12
4	60	14	4	2.5	4	26.38
5	70	8	2	2.0	4	30.23
6	70	10	1	2.5	3	19.64
7	70	12	4	1.0	2	35.40
8	70	14	3	1.5	1	34.26
9	80	8	3	2.5	2	36.12
10	80	10	4	2.0	1	38.78
11	80	12	1	1.5	4	30.60
12	80	14	2	1.0	3	30.02
13	90	8	4	1.5	3	39.35
14	90	10	3	1.0	4	37.65
15	90	12	2	2.5	1	47.57
16	90	14	1	2.0	2	31.20
均值1 Average 1 (k_1)	25.524	30.782	24.717	30.125	34.497	
均值2 Average 2 (k_2)	29.882	31.732	34.647	33.745	33.372	
均值3 Average 3 (k_3)	33.880	35.172	33.787	31.832	29.032	
均值4 Average 4 (k_4)	38.942	30.465	34.977	32.427	31.215	
极差 Range (R)	13.418	4.707	10.260	3.620	5.465	



图 1 试验样品染色效果图和巴里黄檀实物图的对比

Fig. 1 Comparison of dyeing effect photos of test sample and physical photo of *Dalbergia bariensis*

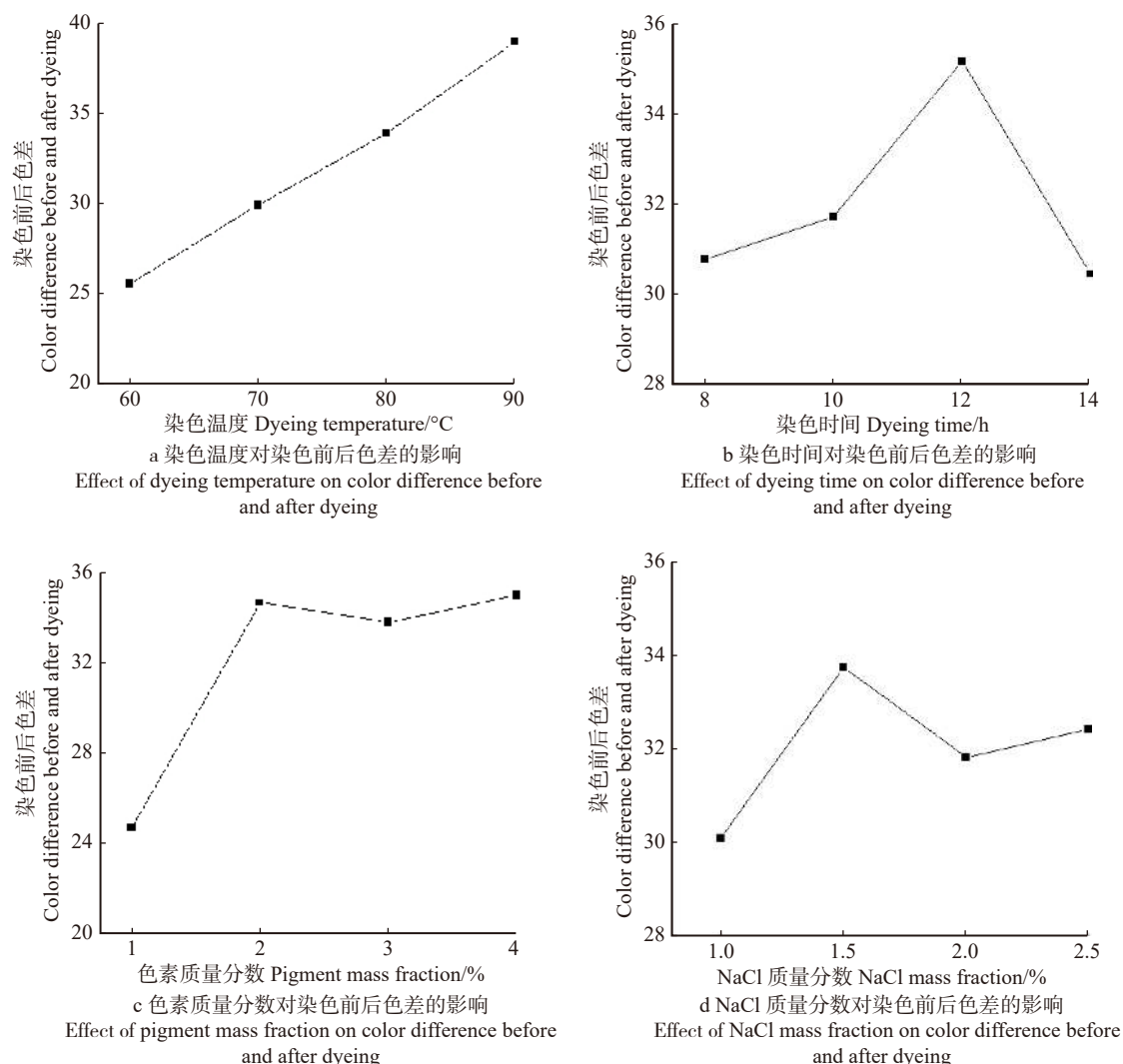


图2 各因素对染色前后色差的影响

Fig. 2 Effects of different factors on color differences before and after dyeing

纤维结合达到饱和后,继续煮染可能破坏已形成的分子间作用力。故 12 h 桉木的色差值最大,最佳的染色时间为 12 h。

2.3.3 色素质量分数对染色效果的影响

如图 2c 所示,试件染色前后色差值随色素质量分数的升高而升高,即试件颜色随染液质量分数上升而加深。随着色素质量分数的升高,色素与木纤维接触面积增大,有助于木材对染液的吸收进而提高染色效果。色素的最佳质量分数为 4%。

2.3.4 NaCl 质量分数对染色效果的影响

如图 2d 所示,随着 NaCl 质量分数的增加,试件染色前后色差增大,即试件颜色随 NaCl 质量分数上升而加深。在木材染色的过程中,NaCl 可以提供显正电性钠离子^[22],它可减小木纤维表面与染料中黄酮和酚类化合物之间的负电荷排斥力,有效减少木材表面对染料阴离子的阻染作用,使得染料分子进一步接近木纤维表面,从而提高染色上染率。NaCl 最佳质量分数为 2%。

2.4 色牢度检测

桉木染色单板水洗前后色差结果见表 5。色差值变化相对较小,说明色牢度较好^[11]。本试验中染色材水洗前后平均色差为 5.55,色差变化较小,故染色材色牢度相对较好。各因素对试验样品色牢度的影响的顺序为:温度 > 色素质量分数 > 染色时间 > NaCl 质量分数。巴里黄檀染料中黄酮和酚类化合物与木纤维之间主要以分子间氢键和吸附作用结合,染色过程中,高温能提供较高的活化能,加剧分子间运动,并破坏分子间结合力^[23]。其他 3 个因素对试件水洗色牢度的影响均小于温度。因此桉木单板染色牢度的主要影响因素为温度,桉木单板在温度 70 °C、染色时间 10 h、色素质量分数 4%、NaCl 质量分数 2.5% 时,耐水洗色牢度最大。

2.5 桉木染色处理前后 FTIR 分析

如图 3 所示,染色材在 3425 cm^{-1} 处为木材纤维素中 O-H 的伸缩振动峰,染色后纤维素中 O-H 的伸缩振动降低,说明巴里黄檀染料和壳聚糖覆盖

表 5 染色样品水洗前后色差对比结果

Tab. 5 Comparison results of color differences before and after washing

序号 No.	染色温度 Dyeing temperature/℃	染色时间 Dyeing time/h	色素质量分数 Pigment mass fraction/%	NaCl质量分数 NaCl mass fraction/%	空列 Null column	水洗前后色差 Color difference before and after washing
1	60	8	1	1.0	1	7.99
2	60	10	2	1.5	2	6.90
3	60	12	3	2.0	3	6.63
4	60	14	4	2.5	4	5.37
5	70	8	2	2.0	4	4.31
6	70	10	1	2.5	3	2.92
7	70	12	4	1.0	2	5.56
8	70	14	3	1.5	1	2.40
9	80	8	3	2.5	2	5.36
10	80	10	4	2.0	1	6.62
11	80	12	1	1.5	4	7.44
12	80	14	2	1.0	3	6.42
13	90	8	4	1.5	3	6.77
14	90	10	3	1.0	4	2.67
15	90	12	2	2.5	1	5.99
16	90	14	1	2.0	2	5.31
均值1 Average 1 (k_1)	6.733	6.133	5.915	5.660	5.750	
均值2 Average 2 (k_2)	3.798	4.788	5.905	5.888	5.818	
均值3 Average 3 (k_3)	6.485	6.405	4.290	5.718	5.685	
均值4 Average 4 (k_4)	5.185	4.875	6.080	4.935	4.948	
极差 Range (R)	2.935	1.617	1.790	0.953	0.870	

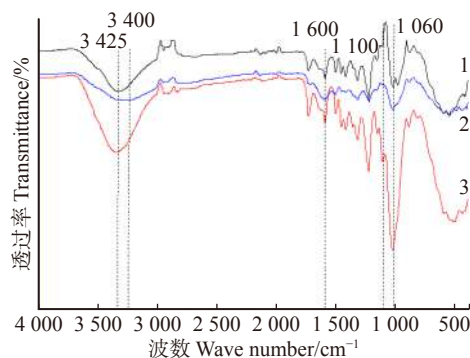


图 3 桉木染色处理前后红外光谱图
Fig. 3 FTIR spectra of untreated and dyed eucalyptus wood

桉木纤维素中的 O-H 基团以及 O-H 的伸缩振动吸收峰与壳聚糖中 N-H 的伸缩振动吸收峰重叠而成的多重吸收峰的双重作用^[24]。另外 O-H 特征频率向低波数移动,说明纤维素和半纤维素与黄酮类化合物之间形成分子间氢键使木材上吸附了大量巴里黄檀染料,使得 O-H($1\,060\text{ cm}^{-1}$)吸收峰增加,说明巴

里黄檀染料与桉木表面结合良好,壳聚糖和 NaCl 可以减少桉木单板表面带有的负电荷,从而减少染色过程中负电荷对染料阴离子的排斥力,提高上染率。

2.6 桉木染色处理前后场发射扫描电子显微镜分析

未处理桉木木材横切面中可观察到排列整齐的圆形管孔(图 4a),放大后观察到圆形管孔和相连生的轴向薄壁细胞(图 4b)。弦切面观察到成排的轴向导管(图 4d),放大后看到弧形导管壁和纹孔结构(图 4e)。经过壳聚糖和 NaCl 处理后,可有效减少木材表面带有的负电荷,使得染料和木材能稳定结合。经过染色处理后,观察到木材横切面中染料部分覆盖导管,其旁边的轴向薄壁组织被完全覆盖,表面有较好的平整度(图 4c)。在染色材的弦切面中,染料附着于轴向导管上(图 4f)。说明染料中黄酮和酚类化合物与木质纤维形成分子间氢键,稳定结合在木材表面。

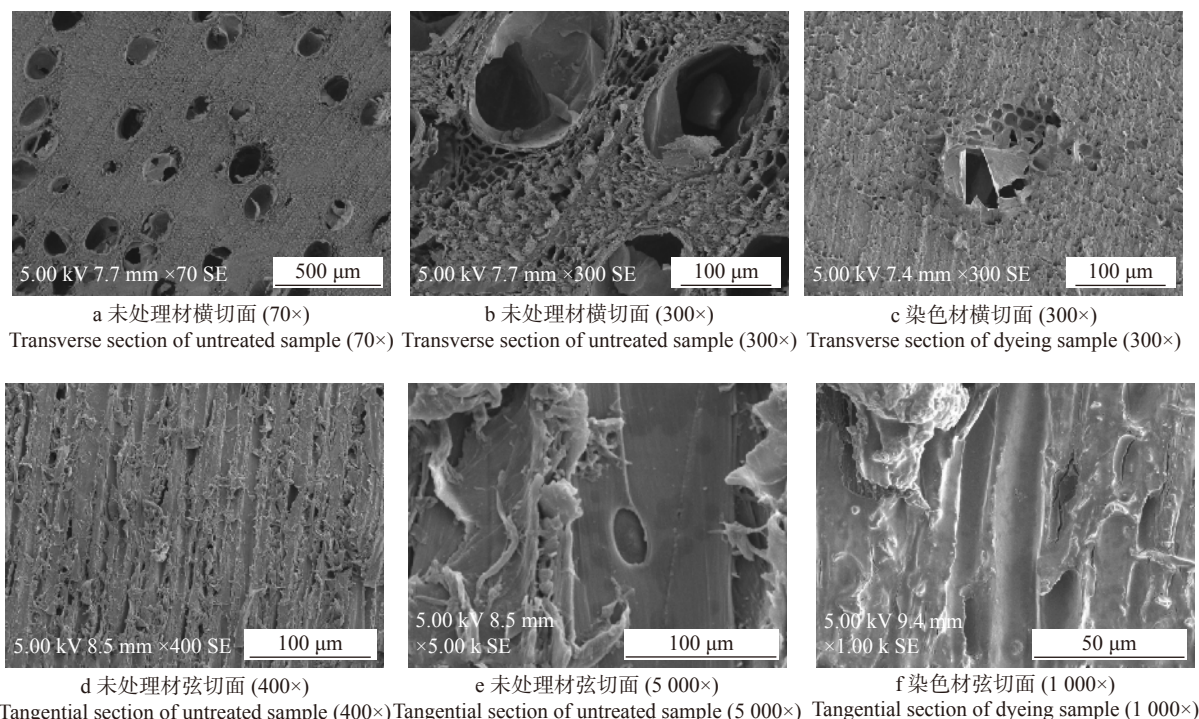


图4 桉木未处理与染色处理后场发射扫描电子显微镜图

Fig. 4 FESEM micrographs of untreated and dyed eucalyptus wood

3 结 论

(1) 采取 UPLC-Q-EXACTIVE-MS 法从巴里黄檀心材色素中分离鉴定出 9 种黄酮类与酚类化合物, 分别为锦葵色素、鼠李黄素、紫柳查尔酮、樱花素、茜草素、木犀草素、苏木素、乔松素和花旗松素。

(2) 使用壳聚糖溶液对桉木表面进行涂刷预处理, 从巴里黄檀心材中提取色素制成天然染料, 对桉木单板进行染色处理。各因子影响染色效果的主次顺序为: 温度 > 色素质量分数 > 染色时间 > NaCl 质量分数。通过正交试验分析得出最佳染色工艺参数为: 温度 90 ℃, 色素质量分数 4%, NaCl 质量分数 2%, 染色时间 12 h。对染色试件进行水洗色牢度测定, 各因素对样品色牢度的影响顺序为: 温度 > 色素质量分数 > 染色时间 > NaCl 质量分数。影响染色样品色牢度的主要因素是温度, 耐水洗最佳染色工艺为: 温度 70 ℃, 染色时间 10 h, 色素质量分数 4%, NaCl 质量分数 2.5%。

(3) 通过巴里黄檀心材色素成分检测结合红外与电镜分析得到染色机理为: 巴里黄檀染料通过物理吸附和分子间氢键作用稳定结合在木材横切面的轴向薄壁组织和弦切面的导管中。

参 考 文 献

- [1] 霄迪. 巴里黄檀[J]. *家具与室内装饰*, 2013(3): 96–101.
Xiao D. *Dalbergia bariensis*[J]. *Furniture and Interior Decoration*, 2013(3): 96–101.
- [2] Kirker G T, Blodgett A B, Arango R A, et al. The role of extractives in naturally durable wood species[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2013, 82: 53–58.
- [3] 黄海文. 桉树的生长特性与种植管理技术[J]. *绿色科技*, 2019(5): 105–106.
Huang H W. Growth characteristics and planting management techniques of eucalyptus[J]. *Green Science and Technology*, 2019(5): 105–106.
- [4] 王春灿, 邓邵平, 林金国. 杉木人工林木材酸性染料染色性能[J]. *森林与环境学报*, 2018, 38(1): 111–117.
Wang C C, Deng S P, Lin J G. Dyeing properties of *Cunninghamia lanceolata* wood with acid dye[J]. *Journal of Forest and Environment*, 2018, 38(1): 111–117.
- [5] 李志勇, 郭明辉, 刘宇, 等. 活性染料对樟子松单板染色性能的影响[J]. *东北林业大学学报*, 2013, 41(6): 120–123.
Li Z Y, Guo M H, Liu Y, et al. Influence of reactive dye on dyeing performance of veneer for *Pinus sylvestris* var. *mongolica*[J]. *Journal of Northeast Forestry University*, 2013, 41(6): 120–123.
- [6] Tchinda J B S, Pétrissans A, Molina S, et al. Study of the feasibility of a natural dye on cellulosic textile supports by red padouk (*Pterocarpus soyauxii*) and yellow movingui (*Distemonanthus benthamianus*) extracts[J]. *Industrial Crops & Products*, 2014, 60: 291–297.
- [7] Parmar R S, Singh C. A comprehensive study of eco-friendly natural pigment and its applications[J]. *Biochemistry and Biophysics Reports*, 2018, 13: 22–26.
- [8] Heather M. Pigment toxicity[J]. *ICCM Bulletin*, 1977, 3(2): 11–17.
- [9] Yasuhiko H. Modification of wood by treatment with chitosan

- (ii.): comparison of the colour of chitosan-coated and thereafter stained surface of wood with that of the directly stained surface of wood[J]. *Painting Technology*, 1988, 23(12): 470–477.
- [10] Apetrei C, Apetrei I M, Villanueva S, et al. Combination of an e-nose, an e-tongue and an e-eye for the characterisation of olive oils with different degree of bitterness[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 663(1): 91–97.
- [11] Dubas S T, Chutchawalkulchai E, Egkasit S, et al. Deposition of polyelectrolyte multilayers to improve the color fastness of silk[J]. *Textile Research Journal*, 2007, 77(6): 437–441.
- [12] Gómez-Ariza J L, García-Barrera T, Lorenzo F. Anthocyanins profile as fingerprint of wines using atmospheric pressure photoionisation coupled to quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 570(1): 101–108.
- [13] Silvio K, Uroš G, Tanja C, et al. The determination of phenolic profiles of Serbian unifloral honeys using ultra-high-performance liquid chromatography/high resolution accurate mass spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2013, 138(1): 32–40.
- [14] Cheng X L, Wan J Y, Li P, et al. Ultrasonic/microwave assisted extraction and diagnostic ion filtering strategy by liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry for rapid characterization of flavonoids in *Spatholobus suberectus* [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(34): 5774–5786.
- [15] Yan M, Chen M, Zhou F, et al. Separation and analysis of flavonoid chemical constituents in flowers of *Juglans regia* L. by ultra-high-performance liquid chromatography-hybrid quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2019, 164: 734–741.
- [16] Han J, Wanrooij J, Van Bommel M, et al. Characterisation of chemical components for identifying historical Chinese textile dyes by ultra high performance liquid chromatography-photodiode array-electrospray ionisation mass spectrometer[J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1479: 87–96.
- [17] 于小杰, 岳贵娟, 薛梦, 等. HPLC-ESI-LTQ-Orbitrap 分析芪归银方中黄酮成分体内代谢过程[J]. *质谱学报*, 2017, 38(1): 116–126.
- Yu X J, Yue G J, Xue M, et al. Metabolic process of flavonoids in Qi-gui-yingranule (QGY) based on HPLC-ESI-LTQ-Orbitrap[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2017, 38(1): 116–126.
- [18] 李争春, 郭彩霞, 白宝清, 等. 苏木水提物化学组成分析及有效成分的纯化结构表征[J]. *中草药*, 2014, 45(8): 1063–1067.
- Li Z C, Guo C X, Bai B Q, et al. Component analysis, and purification and characterization of active ingredients in aqueous extract from *Sappan lignum* [J]. *Chinese Traditional and Herbal Drugs*, 2014, 45(8): 1063–1067.
- [19] 王伟楠, 孙光伟, 隋殿军. 蜂胶总黄酮滴丸的高分辨液质联用分析研究[J]. *吉林中医药*, 2015, 35(12): 1272–1274.
- Wang W N, Sun G W, Sui D J. HPLC-HRMS analysis of propolis total flavonoids dripping pills[J]. *Jilin Journal of Traditional Chinese Medicine*, 2015, 35(12): 1272–1274.
- [20] Ma H, Liu Y, Mai X, et al. Identification of the constituents and metabolites in rat plasma after oral administration of Huanglian Shangqing pills by ultra high-performance liquid chromatography/quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. *Journal of Pharmaceutical & Biomedical Analysis*, 2016, 125: 194–204.
- [21] 巫若子. 微波对棉织物活性染料染色的作用机理探讨[J]. *染整技术*, 2016, 38(6): 15–18.
- Wu R Z. Mechanism of microwave on cotton fabric with reactive dye[J]. *Dyeing & Finishing Technology*, 2016, 38(6): 15–18.
- [22] 宋心远. 活性染料染色 [M]. 北京: 中国纺织出版社, 2009.
- Song X Y. Reactive dyeing[M]. Beijing: China Textile Press, 2009.
- [23] 朱振旭. 活性染料在非极性介质中染色及机理研究 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2017.
- Zhu Z X. Study on dyeing and mechanism of reactive dyes in non-polar medium[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Science and Technology, 2017.
- [24] 吕东军. O-羧甲基壳聚糖支载体色素和负载催化剂的合成和表征 [D]. 天津: 天津大学, 2017.
- Lü D J. Synthesis and characterization of O-carboxymethyl chitosan grafted colorants and supported catalysts[D]. Tianjin: Tianjin University, 2017.

(责任编辑 吴娟
责任编辑 赵广杰)