

密粘褶菌生物性降解对杉木木材性质的影响

陈美玲¹, 张双燕², 王传贵^{2*}

(1. 国际竹藤中心, 北京 100102; 2. 安徽农业大学林学与园林学院, 合肥 230036)

摘要: 选用密粘褶菌 (*Gloeophyllum trabeum* (Pers.) Murrill) 对杉木 (*Cunninghamia lanceolata* (Lamb.) Hook.) 木材进行生物性降解, 研究不同降解时间对杉木木材化学成分、结晶度、微力学性能和微观形态的影响。结果表明, 密粘褶菌不降解杉木木材的木质素, 其中边材综纤维素、纤维素和半纤维含量在 6 周分别降低了 6.91%、4.07% 和 13.34%; 心材综纤维素、纤维素和半纤维含量在 6 周分别降低了 6.84%、4.09% 和 12.97%。木腐菌处理后, 杉木木材纤维素结晶度均有所降低; 杉木的抗弯强度和抗弯弹性模量均呈现减小的趋势, 18 周时降到最低, 杉木边材抗弯强度减少了 46.17%, 抗弯弹性模量减小了 29.66%, 心材抗弯强度减少了 53.74%, 抗弯弹性模量减少了 47.74%。

关键词: 密粘褶菌; 杉木; 化学成分; 结晶度; 微力学性能

中图分类号: S781

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2016)03-0378-05

Wood properties of Chinese-fir after biological degradation by *Gloeophyllum trabeum* (Pers.) Murrill

CHEN Meiling¹, ZHANG Shuangyan², WANG Chuangui²

(1. International Centre for Bamboo and Rattan, Beijing 100102;

2. School of Forestry & Landscape Architecture, Anhui Agricultural University, Hefei 230036)

Abstract: In this research, we studied the effect of degradation time on chemical component, crystallinity, micro-mechanical properties, and micromorphology when using *Gloeophyllum trabeum* to degrade Chinese-fir. The result showed that *Gloeophyllum trabeum* did not degrade Chinese-fir's lignin. The mass fractions of holocellulose, cellulose, and hemicellulose in sapwood decreased by 6.91%, 4.07%, and 13.34%, and those in heartwood decreased by 6.84%, 4.09%, and 12.97% at the 6th week. After treated with wood rot fungi, the cellulose crystallinity, MOR, and MOE decreased and reached the minimum value at 18th week. The MOR and MOE of sapwood, and the MOR and MOE of the heartwood decreased by 46.17% and 29.66%, 53.74% and 47.74%, respectively.

Key words: *Gloeophyllum trabeum* (Pers.) Murrill; Chinese-fir; chemical composition; crystallinity; micro-mechanical properties

杉木 (*Cunninghamia lanceolata* (Lamb.) Hook.) 是我国南方重要的造林树种, 也是我国主要的用材林树种, 全国杉木人工林面积为 921.5 万 hm^2 , 占全国造林面积 28.54%, 在我国的森林资源中占有重要地位^[1]。然而, 我国杉木人工林的木质不紧密, 材质普遍偏低, 容易变形和开裂。在木材细胞壁中, 纤维素分子链有规则聚集成微团, 微团组成微纤丝, 微纤丝组成纤丝, 纤丝再聚集形成粗纤丝, 粗纤丝相互接合形成薄层, 许多薄层再聚集形成细胞壁。木材的变形开裂是由于木材失水和吸湿时, 细胞壁

内纤丝间, 微纤丝间和微晶间的水层变薄而靠拢或变厚而伸展, 从而使细胞壁乃至整个木材尺寸和体积发生变化。因此, 纤维素和半纤维素对杉木变形开裂有一定影响。而纤维素和半纤维素作为木材细胞壁的重要组成成分, 从细胞壁角度对杉木木材性质进行研究具有一定现实和理论意义。

目前针对木材细胞壁的化学成分, 国内学者已展开了丰富的研究, 但均是利用化学方法对木材细胞壁化学成分进行选择性的脱除, 探究其与木材性质之间的关系^[2-6], 但对于生物自然降解这一方法尚未

收稿日期: 2015-12-24

基金项目: 国家自然青年科学基金“木材细胞壁关键组分的力学贡献及其相互作用”(31200436)资助。

作者简介: 陈美玲, 博士研究生。E-mail: meiling1226@163.com

* 通信作者: 王传贵, 博士, 教授。E-mail: nj230036@163.com

涉及。褐腐菌降解纤维素和半纤维素, 不降解木质素, 选用褐腐菌进行生物自然降解, 可在试验中排除木质素损失对杉木木材性质产生的影响。综上所述, 本课题选取杉木为研究对象, 采用密粘褶菌对其进行生物性降解, 扫描电镜观察处理前后细胞壁微观结构, 利用多种现代测试技术和表征方法和利用傅里叶变换红外光谱技术, 阐述不同木腐菌处理下, 木材细胞壁化学成分变化以及降解情况; 采用 X 射线散射法研究纤维素结晶度和微晶结构变化规律; 采用高精度微力材料力学性质测试仪研究处理前后力学性能的变化, 为细胞壁化学结构研究提供了新的思路, 对加深细胞壁结构的认识和理解, 指导杉木木材性质改良具有重要的现实和理论意义。

1 材料与方法

1.1 材料

杉木 (*Cunninghamia lanceolata* (Lamb.) Hook.) 木材试验材料, 采自安徽省霍山县茅山林场, 海拔 730~740 m, 东北坡, 坡度 14°~18°, 气干后, 分为心边材, 胸径 1.5 m 处取样, 锯解成 50 mm×10 mm×5 mm 规格的试样, 待用。密粘褶菌 (*Gloeophyllum trabeum* (Pers.) Murrill) 购于中国林业科学研究院森林生态环境与保护研究所。

本试验采用 PDA 培养基, 利用密粘褶菌对杉木木材进行生物性降解。分别降解 6,12,18 周后, 取样测定质量损失率、化学成分、结晶度和微力学性能, 并对其形貌特征进行观察。

1.2 方法

1.2.1 杉木木材质量损失率测定 杉木木材的质量损失率参照 GB/T 13942-2009《木材耐久性能 第 1 部分: 天然耐腐性实验室试验方法》进行测定。

1.2.2 杉木木材主要化学成分测定 将素材和处理后试样清洗后气干, 磨取 40~60 目。参照 GB/T 2677-1994《造纸原料有机溶剂抽出物含量的测定》、GB/T 747-2003《造纸原料酸不溶木质素含量测定》、GB/T 744-1989《纸浆纤维素的测定》和 GB/T

2677.10-1995《综纤维素测定》对杉木木材进行有机溶剂(苯醇)抽提物、酸不溶木质素、纤维素和综纤维素质量分数进行测定, 3 次重复。采用 SPSS 软件对测试结果进行单因素方差分析。

1.2.3 红外光谱测定 将素材和处理后试样清洗后气干, 用微型植物粉碎机粉碎, 过 200 目筛, 采用溴化钾压片法制成透明薄片, 测试时选择红外显微镜透射模式, 谱图扫描次数为 200 次, 分辨率 4 cm⁻¹, 光谱采集范围 4000~650 cm⁻¹。每组处理中进行 3 次重复扫描, 每个样品分别在其 3 个不同位置扫描。

1.2.4 杉木木材纤维素相对结晶度测定 将素材和处理后试样清洗后气干, 用微型植物粉碎机粉碎, 使用 60 目筛过滤消除取向, 放入恒温恒湿箱中, 使样品平衡含水率达到约 12%^[7-8]。利用 X-射线衍射仪扫描 2θ-强度曲线。衍射曲线的极大峰值在 2θ=22°附近, 极小峰值在 2θ=18°附近, 根据 Segal 算法峰高法^[9]测出纤维相对结晶度, 采用 SPSS 软件对测试结果进行单因素方差分析。

1.2.5 杉木木材微力学性能测试 木腐菌处理前后试样的弹性模量(MOE)和抗弯强度(MOR)参照 ASTM D-143 标准^[10]进行, 采用 SPSS 软件对测试结果进行单因素方差分析。

1.2.6 杉木木材微观构造观察 素材和处理后的试样(轻轻刮去表面的菌丝和杂质), 将材料气干, 试样为 2~3 mm 的立方体。使用体视显微镜观察试样表面纹理是否清晰, 再将干燥的试样进行喷金处理, 用 FEI XL-30 FEG SEM 对处理前后试样进行表面结构及内部结构特征观察。

2 结果与分析

2.1 密粘褶菌对杉木木材质量损失率的影响

从表 1 可以看出, 受密粘褶菌处理的杉木木材, 随着处理时间的增加, 边材的质量损失率先增大后减小, 这可能由于褐腐菌的活性在 12~18 周降低, 阻碍了对杉木木材的降解; 心材的质量损失率逐渐变大, 但在 12 和 18 周区别较小, 这可能由于密粘褶菌后期活性下降, 降解能力变小。

表 1 密粘褶菌处理后质量损失率分析

Table 1 Analysis of mass loss after treated with *Gloeophyllum trabeum*

试样 Tested samples	边材 Sapwood			心材 Heartwood		
	6 周 6 weeks	12 周 12 weeks	18 周 18 weeks	6 周 6 weeks	12 周 12 weeks	18 周 18 weeks
质量损失率/% Mass loss	18.16	27.04	22.35	17.09	20.39	20.76

2.2 褐腐菌对杉木木材化学成分的影响

从表 2 可以看出, 苯醇抽出物相比未处理材均有所下降, 这说明降解木材大分子成分的速度低于

其消耗这些降解产物的速度, 在受处理木材中没有积聚的降解产物, 而且还将消耗了很多木材中原本溶于苯醇的物质^[11-14]。随着腐朽时间的延长, 杉木

木材苯醇抽出物较6周相比有所增加且呈略微上升的趋势,说明褐腐降解木材所生成的降解产物的速度大于消耗这些降解产物的速度。酸不溶木素含量减小不明显但是略有降低,这是由于褐腐木质素稍有去甲氧基作用和支链的氧化作用,导致一些脱甲基反应和氧化反应等,导致甲氧基含量的减少和增加溶解度^[14],但是对木质素的降解作用不明显,所以褐腐菌基本上不降解木质素。受褐腐菌处理后的木材,综纤维素含量显著下降,杉木心边材综纤维素含量均在6周时显著降低,其中边材综纤维素含量降低了3.94%,心材综纤维素含量下降了6.84%,说明木腐菌处理在初期对综纤维素有很大降解作用。心材综纤维素含量在12~18周变化不大,边材综纤维素含量在12周时略有降低,在18周最低。褐腐菌对杉木纤维素有一定降解作用。杉木心边材

纤维素含量在6周明显下降,后期变化不明显。对杉木心边材半纤维素有很大降解作用,在0~6周杉木心边材半纤维素显著降低,6~18周杉木心边材半纤维素含量基本不变,说明褐腐菌在处理初期,对杉木心边材半纤维素有很大降解作用。利用SPSS软件,对化学成分进行单因素方差分析,木腐菌处理对杉木心边材苯醇抽出物,综纤维素、纤维素及半纤维素影响显著,对杉木心材酸不溶木素影响不显著。综上所述,褐腐菌不降解木质素,在处理初期(0~6周),褐腐菌对杉木木材的综纤维素、纤维素和半纤维素有很大降解作用,其中边材综纤维素、纤维素和半纤维在6周分别降低了6.91%、4.07%、13.34%;心材综纤维素、纤维素和半纤维在6周分别降低了6.84%、4.09%和12.97%,后期(6~18周)降解作用较弱。

表2 密粘褶菌处理后化学成分分析

Table 2 Analysis of chemical component after treated with *Gloeophyllum trabeum*

试样 Tested samples	边材 Sapwood				心材 Heartwood			
	0周 0 week	6周 6 weeks	12周 12 weeks	18周 18 weeks	0周 0 week	6周 6 weeks	12周 12 weeks	18周 18 weeks
苯醇抽出物质量分数/% Extractive mass fraction	2.77	1.69	2.14	2.57	5.90	3.93	4.13	4.39
标准误差 Std. error	0.0825	0.0808	0.0491	0.1386	0.0346	0.0346	0.0462	0.0231
苯醇抽出物减少百分率/% Extractive in percentage reduction	-	38.99	22.74	7.22	-	33.39	30.00	25.59
酸不溶木素质量分数/% Acid insoluble lignin mass fraction	33.55	33.39	33.32	33.31	33.34	33.30	33.27	33.29
标准误差 Std. error	0.0577	0.0058	0.0173	0.0346	0.0404	0.0173	0.0173	0.0462
酸不溶木素减少百分率/% Acid insoluble lignin in percentage reduction	-	0.48	0.69	0.72	-	0.12	0.83	0.77
综纤维素质量分数/% Holocellulose mass fraction	67.28	62.63	62.46	62.90	67.72	63.09	63.61	62.78
标准误差 Std. error	0.0173	0.2136	0.8256	0.2303	0.0404	0.0491	0.3792	0.0577
综纤维素减少百分率/% Holocellulose in percentage reduction	-	6.91	7.16	6.51	-	6.84	6.07	7.29
纤维素质量分数/% Cellulose mass fraction	46.66	47.76	44.45	44.87	46.75	44.84	44.85	44.62
标准误差 Std. error	0.4446	0.3811	0.3926	0.3027	0.0173	0.0260	0.0231	0.0404
纤维素减少百分率/% Cellulose in percentage reduction	-	4.07	4.74	3.84	-	4.09	4.06	4.56
半纤维素质量分数/% Hemicellulose mass fraction	20.62	17.87	16.01	16.03	20.97	18.25	18.76	18.16
标准误差 Std. error	0.4272	0.5947	0.4330	0.5138	0.0231	0.0231	0.3586	0.0173
半纤维素减少百分率/% Hemicellulose in percentage reduction	-	13.34	22.36	22.26	-	12.97	10.54	13.40

2.3 红外光谱分析

在不同处理时间下褐腐菌对杉木边材处理前后的傅里叶变换测试,结果如图1所示。采用褐腐菌处理后,材料中许多官能团发生变化。与未处理材相比,1510 cm^{-1} 处吸收峰略微降低,而1423 cm^{-1} 处吸收峰没有变化,说明密粘褶菌没有降解杉木边

材木质素;1730 cm^{-1} 处和1600 cm^{-1} 处出特征峰明显相对于未处理材明显降低,说明细胞壁半纤维素中的木聚糖受到降解;805 cm^{-1} 处吸收峰明显减弱,随着处理时间的增加,没有减小的趋势,说明密粘褶菌在初期具有较强降解半纤维素中甘露聚糖的能力,随着处理时间的增加,降解能力不明显;处理

后材料在 895 cm^{-1} 处吸收峰有所减小, 说明纤维素受到降解。

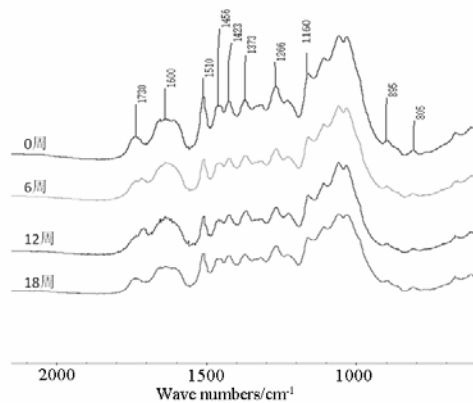


图 1 密粘褶菌对杉木边材处理后的傅里叶变换红外光谱
Figure 1 The sapwood's FT-IR spectra with brown rot fungi treatments

从图 2 可以看出褐腐菌处理后, 材料在 895 cm^{-1} 以及 1160 cm^{-1} 处峰强度降低, 这些特征峰属纤维素特征峰, 说明与未处理材相比纤维素含量降低; 材料在 805 cm^{-1} 、 1730 cm^{-1} 处吸收峰强度均显著降低, 说明木材中半纤维素含量相对未处理材有所降低。

综上所述, 傅里叶变换红外光谱的分析结果与化学成分分析结果一致。

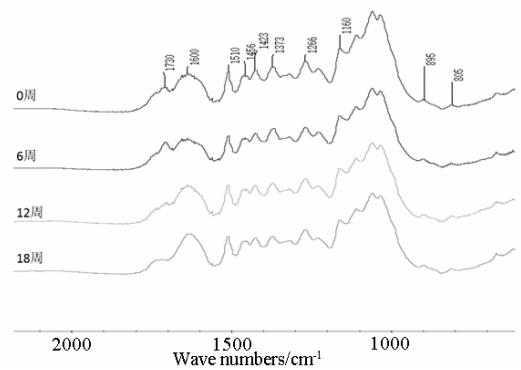


图 2 密粘褶菌对杉木心材处理的傅里叶变换红外光谱
Figure 2 The heartwood's FT-IR spectra with brown rot fungi treatments

2.4 密粘褶菌对杉木木材纤维素结晶度的影响

从表 3 可以看出, 随着处理时间的增加, 纤维素结晶度呈现逐渐减小的趋势, 0~6 周期间, 纤维素结晶度下降缓慢; 6~12 周时, 结晶度下降较快; 12~18 周时, 结晶度下降重新变得缓慢。这个过程说明褐腐菌在侵染杉木木材时, 6~12 周期间, 菌种有较强的活性, 对纤维素的降解能力较强, 后期活性减小。利用 SPSS 软件, 对处理前后纤维素结晶度进行单因素方差分析, 木腐菌处理对杉木心材纤维素结晶度影响显著。

表 3 密粘褶菌处理后纤维素结晶度分析

Table 3 Analysis of cellulose crystallinity after treated with *Gloeophyllum trabeum*

试样 Tested samples	边材 Sapwood				心材 Heartwood			
	0 周 0 week	6 周 6 weeks	12 周 12 weeks	18 周 18 weeks	0 周 0 week	6 周 6 weeks	12 周 12 weeks	18 周 18 weeks
纤维素结晶度/% Cellulose crystallinity	40.00	39.38	35.07	35.00	39.51	38.38	34.31	33.62
标准误差 Std. error	0.1155	0.1212	0.1357	0.1097	0.0233	0.0231	0.0319	0.0116
纤维素结晶度减少百分率/% Cellulose crystallinity in percentage reduction	-	1.55	12.30	12.50	-	2.87	13.17	14.92

表 4 密粘褶菌处理后微力学性能分析

Table 4 Analysis of mechanical property after treated with *Gloeophyllum trabeum*

试样 Tested samples	边材 Sapwood				心材 Heartwood			
	0 周 0 week	6 周 6 weeks	12 周 12 weeks	18 周 18 weeks	0 周 0 week	6 周 6 weeks	12 周 12 weeks	18 周 18 weeks
弹性模量/GPa MOE	1.90	1.65	1.31	1.21	2.77	1.95	1.73	1.45
标准误差 Std. error	0.0173	0.0346	0.0289	0.0116	0.0116	0.0231	0.0289	0.0058
弹性模量减少百分率/% MOE in percentage reduction	-	13.33	31.15	36.32	-	29.66	37.31	47.74
抗弯强度/MPa MOR	47.62	35.74	30.00	25.63	59.57	38.33	34.98	27.56
标准误差 Std. error	0.0404	0.0173	0.3949	0.0173	0.0116	0.3586	0.0346	0.0346
抗弯强度减少百分率/% MOR in percentage reduction	-	24.94	37.00	46.17	-	35.65	41.28	53.74

2.5 密粘褶菌对杉木木材微力学性能的影响

从表 4 中可以看出, 经褐腐菌处理的杉木心材 0~6 周抗弯强度和抗弯弹性模量下降较快, 6~18 周

相对较慢, 但仍然呈现逐渐减小的趋势。经褐腐菌处理的杉木边材随着处理时间的增加, 抗弯强度和抗弯弹性模量呈现逐渐减小的趋势。这可能是由于

褐腐菌以消化纤维素和半纤维素为营养,留下木质素。初期纤维素和半纤维素就被大幅度降解,使木材强度大幅度降低。造成褐腐纤维素降解的因素早期就渗入细胞壁甚至微纤丝里把纤维素降解,褐腐菌释放出的 H_2O_2 和 Fe^{3+} 作用产生羟自由基 $OH\cdot$,再由这些活性基把纤维素的苷键随机解离。初期的纤维素氧化降解作用导致细胞壁的开放,使相对分子质量大的纤维素酶和半纤维素酶进入,尽管在有木质素的情况下继续降解细胞壁^[14]。受褐腐菌处理的杉木木材,在18周时,心边材抗弯强度和抗弯弹性模量减少率最大,其中,边材抗弯强度减少了46.17%,抗弯弹性模量减小了29.66%,心材抗弯强度减少了53.74%,抗弯弹性模量减小了47.74%。利用SPSS软件,对处理前后木材微力学性能进行单因素方差分析,木腐菌处理对杉木心边材微力学性能影响显著。

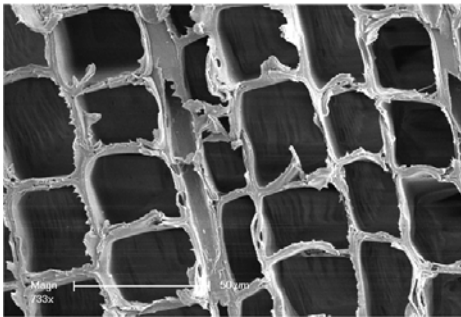


图3 褐腐菌处理6周电镜图

Figure 3 The SEM picture with brown rot fungi treatments for 6 weeks

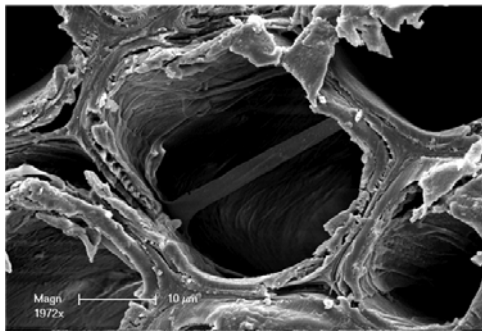


图4 褐腐菌处理12周电镜图

Figure 4 The SEM picture with brown rot fungi treatments for 12 weeks

2.6 微观构造观察

由于密粘褶菌只分解纤维素和半纤维素,所以,经过密粘褶菌处理的试样,从横切面观察,纤维细胞壁S2层有部分变空,如图3和图4。

3 结论

密粘褶菌不降解杉木木材的木质素,在处理初

期(0~6周),对杉木木材的综纤维素、纤维素和半纤维素有很大降解作用。其中边材综纤维素、纤维素和半纤维含量在6周分别降低了6.91%、4.07%和13.34%;心材综纤维素、纤维素和半纤维含量在6周分别降低了6.84%、4.09%和12.97%。后期(6~18周)降解作用较弱。木腐菌处理后,杉木木材纤维素结晶度均有所降低,在6~12周结晶度下降明显。经木腐菌处理后,杉木的抗弯强度和抗弯弹性模量均呈现减小的趋势,且同种处理方式下,心材力学强度均大于边材,且心边材力学性能变化趋势一致。经密粘褶菌处理周后,杉木的抗弯强度和弹性模量呈现减小的趋势,18周时降到最低,杉木边材抗弯强度减少了46.17%,抗弯弹性模量减小了29.66%,心材抗弯强度减少了53.74%,抗弯弹性模量减小了47.74%。

参考文献:

- [1] 贾治邦. 中国森林资源清查报告——第七次全国森林资源清查[M]. 北京: 中国林业出版社, 2009.
- [2] PFEFFER P E, GERASIMOWICZ W V, PIOTROWSKI E G, et al. Effect of paramagnetic iron on quantitation in carbon-13 cross polarization magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectrometry of heterogeneous environmental matrixes[J]. *Analytical Chemistry*, 2002, 56(4): 734-741.
- [3] 董炎明. 高分子分析手册[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004.
- [4] SEGAL, L, CREELY J, MARTIN A E 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(10): 786-794.
- [5] 王传贵, 江泽慧, 费本华, 等. 化学成分对木材细胞壁纵向弹性模量和硬度的影响[J]. *北京林业大学学报*, 2012, 34(3): 107-110.
- [6] 刘欣, 徐晔, 王秋玉, 等. 白桦木材抗腐和易腐植株主要化学成分的比较[J]. *北京理工大学学报*, 2010, 30(3): 348-252.
- [7] 李明月, 钱俊, 李光耀. 木腐菌及其腐朽机理研究进展[J]. *安徽林业科技*, 2012, 38(3): 33-35.
- [8] 余学军, 田荆祥. 浙江速生杉木化学成分分析[J]. *浙江林学院学报*, 1997, 14(4): 4.
- [9] 刘欣, 赵敏, 王秋玉. 5种木材腐朽菌的生物学特性及对白桦木材腐朽能力的分析[J]. *东北林业大学学报*, 2008, 36(3): 41-44.
- [10] 郭梦麟, 蓝浩繁, 邱坚. 木材腐朽与维护[M]. 北京: 中国计量出版社, 2010.
- [11] 刘欣, 徐晔, 王秋玉. 白桦木材抗腐和易腐植株主要化学成分的比较[J]. *北京理工大学学报*, 2010, 30(3): 348-352.
- [12] 李明月, 钱俊, 李光耀. 木腐菌及其腐朽机理研究进展[J]. *安徽林业科技*, 2012, 38(3): 33-35.
- [13] 陈美玲, 王传贵, 张双燕, 等. 两种木腐菌对杉木心边材选择性分解的初探[J]. *东北林业大学学报*, 2015(8): 82-85.
- [14] 陈美玲. 杉木木材生物性降解后木材性质的研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2015.