

## 高温水热处理对毛竹材颜色 and 平衡含水率的影响

陈宣宗<sup>1</sup>, 牛帅红<sup>2</sup>, 姜年春<sup>3</sup>, 王新洲<sup>1</sup>, 王丽<sup>2</sup>, 李延军<sup>1,2\*</sup>

(1. 南京林业大学材料科学与工程学院, 南京 210037; 2. 浙江农林大学工程学院, 临安 311300;

3. 浙江省开化县林场, 开化 311300)

**摘要:** 为提高竹制品加工利用水平, 以高温水为传热介质, 在温度为 120℃、130℃、140℃、150℃、160℃, 时间为 60min、90min、120min 的密闭条件下对毛竹 (*Phyllostachys heterocycla*) 进行高温热处理, 以饱和蒸汽压控制试验的压力环境, 研究毛竹材在不同水热处理条件下颜色及平衡含水率的变化。结果表明, 随着热处理温度的升高和时间的延长, 毛竹材表面颜色由明黄色向深咖啡色转变, 红绿色品指数 ( $a^*$ ) 略微上升后下降, 趋向于绿色, 黄蓝色品指数 ( $b^*$ ) 逐步下降, 趋向于蓝色。总体色差 ( $\Delta E^*$ ) 增大, 明度 ( $L^*$ ) 下降, 竹材平衡含水率下降拐点出现在 140℃, 与热处理时间相比, 热处理温度对竹材颜色及平衡含水率的影响更显著。

**关键词:** 毛竹; 高温水热处理; 竹材颜色; 平衡含水率

中图分类号: S795.7

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2019)05-0815-05

### Effects of high temperature hydrothermal treatment on color and equilibrium moisture content of bamboo

CHEN Xuanzong<sup>1</sup>, NIU Shuaihong<sup>2</sup>, JIANG Nianchun<sup>3</sup>, WANG Xinzhou<sup>1</sup>, WANG Li<sup>2</sup>, LI Yanjun<sup>1,2</sup>

(1. Nanjing Forestry University, Nanjing 210037; 2. School of Engineering, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300;

3. Zhejiang Province Kaihua Forestry Farm, Kaihua 311300)

**Abstract:** In order to improve the levels of processing and utilizing for sympodial bamboo, 6 years bamboo (*Phyllostachys heterocycla*) was thermally modified under hot water, hydrothermal treatment temperature of 120℃, 130℃, 140℃, 150℃, 160℃, treatment time of 60 min, 90 min, 120 min. Research on the change of bamboo color parameters and equilibrium moisture content (EMC) with different process. The main conclusions re concluded as follows: With the improvement of hydrothermal treatment temperature and time, the color of bamboo gradually change from yellow to brown;  $a^*$  decreases slightly and then falls, tending to green,  $b^*$  gradually decreases, tending to blue. The value of  $\Delta E^*$  were increased, and had negative relation with  $L^*$ , The equilibrium moisture content of bamboo decreased at 140℃; compared with hydrothermal treatment time, temperature on bamboo color and EMC had more significant impact.

**Key words:** bamboo; high temperature hydrothermal treatment; color; equilibrium moisture content

我国拥有丰富的竹材资源, 近年来随着竹材工业化的快速发展, 各类竹产品不断涌现, 毛竹 (*Phyllostachys heterocycla*) 是种植面积最广、资源最多的经济竹种, 也是竹产业的主要原料<sup>[1]</sup>。然而毛竹材易腐朽易吸湿, 严重影响了产品质量及应用领域<sup>[2]</sup>。为提高竹制品耐腐性、尺寸稳定性及颜色

多样均匀性, 生产过程中需对竹材进行高温热处理改性。目前高温热处理工艺多以空气或蒸汽为介质, 对竹材进行高温炭化处理<sup>[3-6]</sup>, 在处理过程中会产生大量废气, 且易燃烧, 存在一定安全隐患。

高温水热处理工艺是在密闭容器中, 以高温水为介质, 在饱和蒸气压下对竹材进行改性处理, 较

收稿日期: 2019-01-02

基金项目: “十三五”国家重点研发计划 (2017YFD0600801), 国家自然科学基金 (3197140672), 江苏省科技计划项目 (BE2018391) 和浙江省级重点研发计划课题 (2019C02037) 共同资助。

作者简介: 陈宣宗, 硕士研究生。E-mail: 199409232@qq.com

\* 通信作者: 李延军, 博士, 教授。E-mail: lalyj@126.com

传统热处理工艺无异味,无大气污染,且不易起火;且可抽提出半纤维素,获得相应的附加产品。高温水热处理在改善竹材理化性能的同时,可使竹材表面颜色由明黄色变为咖啡色,改善其颜色单一性,更具装饰效果,提高产品附加值。

本研究采用不同热处理温度与时间对毛竹材进行高温水热处理改性,系统分析其对毛竹材颜色及平衡含水率的影响规律,为竹制品加工利用提供技术理论支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

试验用毛竹 (*Phyllostachys heterocycla*),购自浙江省临安市东湖村,竹龄为6年。试样取自毛竹中部,经剖分后在两竹节间截断,保留竹青竹黄,试样规格为160 mm×20 mm×20 mm(长度×宽度×厚度),为消除试样密度差异对各项性能的影响,筛选出密度在一定范围(0.56~0.65 g·cm<sup>-3</sup>)的试样,烘干后贮存。

### 1.2 试验设备

电热蒸煮锅(ZQS1-15型,陕西科技大学机械厂);恒温恒湿箱(ESPEC SETH-Z-102R);全自动测色色差计(DP-3);烘箱;电子天平等。

### 1.3 试验方法

**1.3.1 高温水热处理工艺** 设定高温水热处理温度分别为120℃、130℃、140℃、150℃和160℃,时间分别为60 min、90 min和120 min,浴比1:10,每种条件设有12个重复试样。室温下将试样放入电热蒸煮锅,以3℃·min<sup>-1</sup>的速度升温至设定温度,保温并计时,待达到设定时间后即可卸压冷却,取出试件并放置于恒温恒湿箱(20℃、65%)中调节至平衡含水率待用。

**1.3.2 颜色测定方法** 按照1976年国际照明委员会CIE标准色度学理论,使用DP-3型全自动测色色差计测量试件的颜色参数以表征其颜色变化。在试件竹青面取3个测色点测量,分别测量其明度( $L^*$ )、红绿色品指数( $a^*$ )及黄蓝色品指数( $b^*$ ),并按照表色系统公式,计算得出明度差( $\Delta L^*$ )和总体色差( $\Delta E^*$ )。

$$\Delta L^* = L^* - L_0^* \quad (1)$$

$$\Delta a^* = a^* - a_0^* \quad (2)$$

$$\Delta b^* = b^* - b_0^* \quad (3)$$

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (4)$$

式中: $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ 表示水热处理后样品的颜色参数, $L_0^*$ ,  $a_0^*$ ,  $b_0^*$ 表示未处理样品的颜色参数; $\Delta L^*$ 表示明度差,正值表示比对照样明亮,负值表示比对照样暗深; $\Delta E^*$ 表示色差,又称总体色差,数值越大说明被测样品和对照样颜色差别越大<sup>[7]</sup>。

**1.3.3 平衡含水率测定方法** 将试件放入温度为20℃、相对湿度为65%的调温调湿箱中,3周后测试试件的重量 $M_1$ ,然后在烘箱内103℃烘至绝干,记录试件绝干重量 $M_0$ ,并按下式计算试件的平衡含水率。

$$EMC = \frac{M_1 - M_0}{M_0} \times 100\% \quad (5)$$

式中: $M_0$ 为试样的绝干重量(g); $M_1$ 为试样平衡处理后的重量(g)。

## 2 结果与分析

### 2.1 竹材颜色变化

竹材在高温水热处理条件下颜色逐渐加深,从明黄色向深咖啡色转变,处理温度在120℃、130℃和140℃时,竹材颜色向咖啡色靠近,但差别较小,在150℃及160℃处理时,竹材颜色差异最大,转变为深咖啡色;处理时间的延长对颜色差别的影响并不明显。

表1为竹材在高温水热处理前后其颜色参数的方差分析表,可以看到在 $\alpha=0.05$ 水平上,高温水热处理温度和时间对毛竹材颜色值 $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ 、 $\Delta E^*$ 的 $P$ 值均小于0.05,表示差异性显著。其中水热处理温度的 $P$ 值小于0.01,差异显著。

**2.1.1 高温水热处理对竹材明度的影响** 竹材经高温水热处理后的明度( $L^*$ )变化如图1所示,从图中可以看到:随着处理温度的升高,竹材明度呈逐渐下降的趋势。在120℃、60 min时,竹材的 $L^*$ 值相比未处理材下降14.08%,而在160℃、60 min时,其 $L^*$ 值较未处理材下降35.12%;而传统热处理竹材在180℃、60 min时,其 $L^*$ 值较未处理材下降约26.14%。在相同处理温度下,竹材的明度随着时间的延长而降低,并且随着温度的升高,时间的影响越显著,在120℃、120 min时,竹材 $L^*$ 相对于未处理材下降了18.02%,比60 min处理的竹材增加了3.94%,在160℃、120 min处理时,竹材明度 $L^*$ 相比未处理材下降43.59%,相比60 min处理的竹材增加了8.47%。与竹材经高温热处理后颜色变化和木材相近,竹木材的颜色变化是由一系列复杂的物理和化学过程所导致的,根本原因是其中基本发色基团和助色基团的增加和减少<sup>[8]</sup>。与热空气处理

相比, 水热处理过程中, 竹木材中纤维素和半纤维素等多糖类物质在高温高湿状态下更易发生热解, 随着处理温度的升高及处理时间的延长, 更易生成带有发色基团的糠醛及其他酚类化合物, 使水热处

理竹材在较低温度下改变其明度。同时木素相对含量增加并在酸性条件下形成新的酚羟基, 增长了共轭体系, 使吸收光谱延伸到可见光区域, 导致竹木材颜色加深<sup>[9-11]</sup>。

表 1 高温水热处理温度与时间对竹材色度指数及平衡含水率影响的方差分析  
Table 1 ANOVA for effect of hydro-thermal treatment conditions on  $L^*a^*b^*$  and EMC

项目 Project	差异源 Source of variance	SS	DF	MS	F	P-value	F crit
$L^*$	温度 Temperatur	771.333	5	154.267	145.070	0.000	3.326
	时间 Time	29.041	2	14.520	13.655	0.001	4.103
	误差 Error	10.634	10	1.063			
	总计 Amount	811.008	17				
$a^*$	温度 Temperature	119.138	5	23.828	43.915	0.000	3.326
	时间 Time	7.199	2	3.600	6.634	0.015	4.103
	误差 Error	5.426	10	0.543			
	总计 Amount	131.762	17				
$b^*$	温度 Temperature	314.221	5	62.844	139.874	0.000	3.326
	时间 Time	12.952	2	6.476	14.414	0.001	4.103
	误差 Error	4.493	10	0.449			
	总计 Amount	331.666	17				
$\Delta E^*$	温度 Temperature	468.263	4	117.066	130.342	0.000	3.838
	时间 Time	53.760	2	26.880	29.929	0.000	4.459
	误差 Error	7.185	8	0.898			
	总计 Amount	529.208	14				
EMC	温度 Temperature	15.801	5	3.160	26.583	0.000	3.326
	时间 Time	1.062	2	0.531	4.467	0.041	4.103
	误差 Error	1.189	10	0.119			
	总计 Amount	18.052	17				

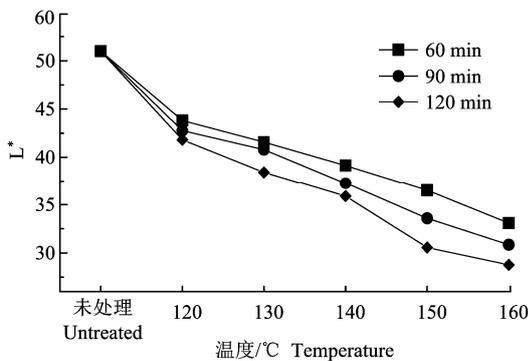


图 1 高温水热处理对竹材明度的影响

Figure 1 Effect of hydro-thermal treatment on  $L^*$  of culm

**2.1.2 高温水热处理对竹材红绿色品指数 ( $a^*$ ) 的影响** 图 2 为竹材经高温水热处理后的红绿色品指数, 从图中可以看到  $a^*$  表现为先小幅上升后逐渐下降的趋势, 在处理温度为 120°C, 时间为 120 min 时,  $a^*$  达到最高值, 但其值仍处于负半轴, 说明此时竹材颜色向着红绿轴中心点方向变化, 在 130~160°C 时,  $a^*$  随着温度的增加逐渐降低, 此时竹材颜

色逐渐趋向与绿色。在 160°C 时相比较未处理材降幅最高为 245.85%。在 120°C 以下时, 红绿轴色度指数  $a^*$  随着时间的延长而增加, 在 120 min 时的处理材相比未处理材增加了 74.37%; 在 130~160°C 时, 随着时间的增加,  $a^*$  呈递减趋势, 并且随着温度的升高时间的影响越显著。

**2.1.3 高温水热处理对竹材黄蓝色品指数 ( $b^*$ ) 影响** 图 3 为竹材经高温水热处理后的黄蓝色品指数 ( $b^*$ ), 可以看到与红绿轴色度指数  $a^*$  不同, 竹材的黄蓝轴色度指数  $b^*$  随着高温水热处理温度的升高呈较为明显的递减趋势, 在 120°C、120 min 时, 处理后竹材黄蓝轴色度指数  $b^*$  相比未处理材下降 17.54%, 在 160°C、120 min 时,  $b^*$  较未处理材下降 61.41%; 在相同处理温度时, 处理材黄蓝轴色度指数  $b^*$  随着时间的延长而降低, 并且随着温度的升高, 处理时间对  $b^*$  的影响更显著, 在 160°C 时, 处理 60 min 的竹材相比未处理材下降了 44.74%, 而 120 min 处理材相比较未处理材下降了 61.41%。

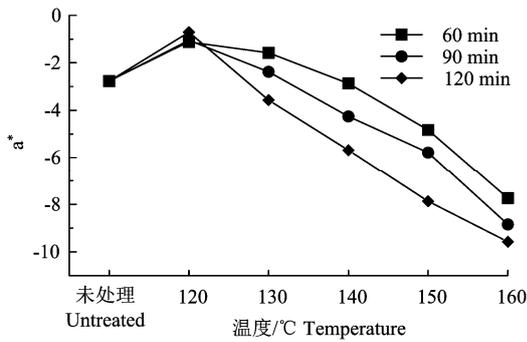


图 2 高温水热处理对竹材红绿色品指数的影响  
Figure 2 Effect of hydro-thermal treatment on  $a^*$  of culm

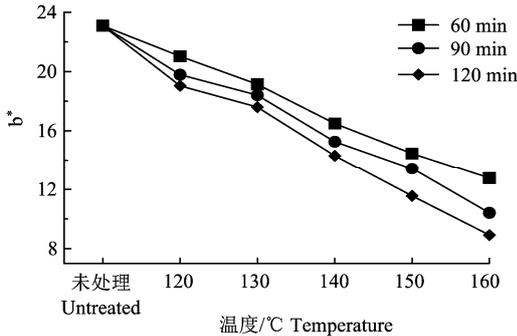


图 3 高温水热处理对竹材黄蓝色品指数的影响  
Figure 3 Effect of hydro-thermal treatment on  $b^*$  of culm

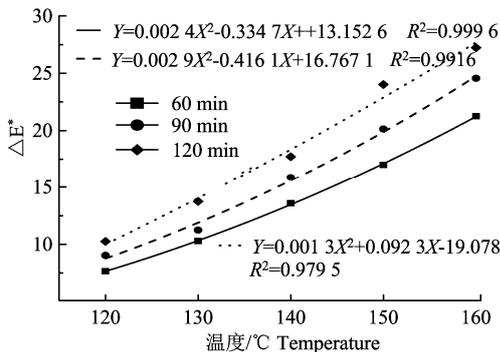


图 4 高温水热处理对竹材总体色差的影响  
Figure 4 Effect of hydro-thermal treatment on  $\Delta E^*$  of culm

**2.1.4 高温水热处理对竹材明总体色差 ( $\Delta E^*$ ) 影响** 竹材经高温水热处理后总体色差 ( $\Delta E^*$ ) 变化及回归拟合如图 4 所示, 可以看到随着处理温度的升高及时间的延长,  $\Delta E^*$  呈递增趋势。在相同处理时间下, 60、90 和 120 min 曲线的  $R^2$  值分别为 0.999 6、0.991 6 和 0.979 5, 且  $\Delta E^*$  值随着处理温度的升高均呈现变化特征曲线, 温度越高上升的斜率越大。结合方差分析表 1, 可以看到处理温度是影响  $\Delta E^*$  变化的显著因素。随着  $\Delta E^*$  的增加, 处理后竹材颜色逐渐变暗加深, 除了竹木材三大素的作用以外, 部分水溶性抽提物也是引起竹木材颜色变化的重要原因, 如酚类、黄酮类化合物等都含不饱和结构而

易受热变色, 并随竹材内部水分外移至表面, 引起竹材表面颜色的变化<sup>[9-14]</sup>。

**2.2 竹材平衡含水率变化**

图 5 为高温水热处理后的竹材平衡含水率, 可以看到随着处理温度的升高及时间的延长, 竹材平衡含水率逐渐下降。在 140°C 以下, 平衡含水率下降不明显; 而当处理温度超过 140°C 时, 竹材平衡含水率显著下降。传统热处理竹材含水率转折点出现在 160°C 左右, 但整体下降规律类似<sup>[3,15]</sup>。在处理温度 140°C、时间 60 min 时, 处理材的平衡含水率降低 2.15%, 在 160°C、120 min 处理下, 其平衡含水率下降 30.75%。毛竹材在高温水热处理前后其平衡含水率影响的方差分析如表 1 所示, 可以看到在  $\alpha=0.05$  水平上, 高温水热处理温度和时间对平衡含水率影响均显著。平衡含水率代表着竹材在该温湿度下的最终含水率, 平衡含水率越低则竹材的尺寸变化范围越小, 发生开裂变形的几率就越低。高温水热处理后竹材平衡含水率降低的主要原因是在湿热环境下纤维素无定形区内羟基的脱水聚合, 半纤维素的热解及其多聚糖上乙酰基的水解, 使竹材吸湿性能降低, 促进竹材平衡含水率的下降<sup>[17-18]</sup>。

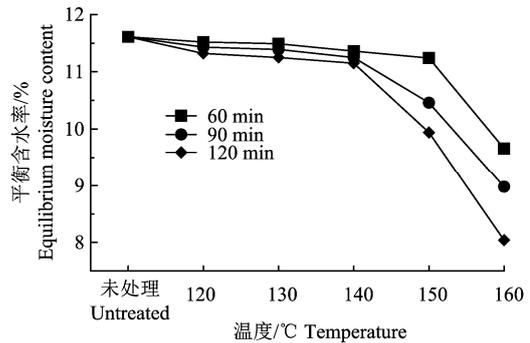


图 5 高温水热处理对竹材平衡含水率的影响  
Figure 5 Effect of hydro-thermal treatment on EMC of culm

**3 结论**

在高温水热处理条件下, 随着温度的上升及时间的延长, 竹材颜色由明黄色向深咖啡色转变, 总体色差 ( $\Delta E^*$ ) 增大, 明度 ( $L^*$ ) 呈下降趋势, 最高降低 43.59%, 红绿色品指数 ( $a^*$ ) 先略微上升后下降, 最终可降低 245.85%, 趋向于绿色, 黄蓝色品指数 ( $b^*$ ) 逐步下降, 最高可降低 61.41%, 逐步趋向于蓝色。

由方差分析得出, 在  $\alpha=0.05$  水平上, 高温水热处理温度和时间对毛竹材各色素度指数  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  及  $\Delta E^*$  均为显著差异, 其中高温水热处理温度为更为显著, 处理时间对颜色的影响随着温度的升高而

增加。

竹材平衡含水率在水热处理温度 140℃ 以下变化不大, 在 140℃ 以上时随着温度上升及时间延长呈递减趋势, 其最高降低幅度可达 30.75%。

### 参考文献:

- [1] 李延军, 许斌, 张齐生, 等. 我国竹材加工产业现状与对策分析[J]. 林业工程学报, 2016, 1(1): 2-7.
- [2] 于文吉, 江泽慧, 叶克林. 竹材特性研究及其进展[J]. 世界林业研究, 2002, 15(2): 50-55.
- [3] 张亚梅. 热处理对竹材颜色及物理力学性能影响的研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2010.
- [4] 汤颖, 李君彪, 沈钰程, 等. 热处理工艺对竹材性能的影响[J]. 浙江农林大学学报, 2014, 31(2): 167-171.
- [5] 南博, 王书强, 李延军, 等. 高温热处理对毛竹材颜色和平衡含水率的影响[J]. 浙江林业科技, 2015, 35(3): 57-60.
- [6] 侯玲艳, 安珍, 赵荣军, 等. 蒸汽介质热处理对竹材表面润湿性的影响[J]. 福建林学院学报, 2010(1): 92-96.
- [7] 刘星雨. 高温热处理木材的性能及分类方法探索[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2010.
- [8] 成真, 刘迎涛. 热处理木材的材色变化研概述[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(15): 174-176.
- [9] 沈钰程, 王云芳, 汤颖, 等. 高温热处理毛竹材诱发变色机理研究[J]. 竹子研究汇刊, 2013, 32(4): 42-45.
- [10] KAČÍKOVÁ D, KAČÍK F, ČABALOVÁ I, et al. Effects of thermal treatment on chemical, mechanical and colour traits in Norway spruce wood[J]. Bioresour Technol, 2013, 144: 669-674.
- [11] GONZÁLEZ-PEÑA M M, HALE M D C. Colour in thermally modified wood of beech, Norway spruce and Scots pine. part 1: colour evolution and colour changes[J]. Holzforschung, 2009, 63(4): 385-393.
- [12] 陈瑶. 木材热诱发变色过程中发色体系形成机理[D]. 北京: 北京林业大学, 2012.
- [13] 莫珏, 马灵飞, 王诚, 等. 3 种温热压处理温度和时间对毛竹材表面颜色的影响[J]. 竹子学报, 2017, 36(4): 21-28.
- [14] 牛帅红. 高温水处理对毛竹竹材性能影响的研究[D]. 杭州: 浙江农林大学, 2016.
- [15] LEPPÄNEN K, SPETZ P, PRANOVICH A, et al. Pressurized hot water extraction of Norway spruce hemicelluloses using a flow-through system[J]. Wood Sci Technol, 2011, 45(2): 223-236.
- [16] 夏雨, 牛帅红, 李延军, 等. 常压高温热处理对红竹竹材物理力学性能的影响[J]. 浙江农林大学学报, 2018, 35(4): 765-770.
- [17] 张建, 袁少飞, 王洪艳, 等. 漂白和热处理对竹材化学组成及重组竹材理化性能的影响[J]. 竹子学报, 2018, 37(2): 18-22.
- [18] 孙润鹤, 刘元, 李贤军, 等. 高温热处理对竹束颜色和平衡含水率的影响[J]. 中南林业科技大学学报, 2012, 32(9): 138-141.