

文章编号: 100F 1498(2004) 05 0570 06

日本落叶松木材的化学组成研究*

王军辉^{1,2}, 张守攻^{1,2}, 石淑兰³, 谭希文⁴, 程俊⁵

(1. 中国林业科学研究院林业研究所, 北京 100091; 2. 国家林业局林木培育实验室, 北京 100091;

3. 天津科技大学, 天津 300222; 4. 辽宁省清原县国有大孤家林场, 辽宁 清原 113305;

5. 河北省隆化县茅荆坝林场, 河北 隆化 068154)

摘要: 对不同树龄和不同部位日本落叶松木材的化学组成、糖类组成进行了研究。结果表明, 不同树龄日本落叶松木材的化学组成存在一定的差异: 随着树龄的增大, 总碳水化合物含量逐渐降低; 冷水抽出物、热水抽出物和 1% NaOH 抽出物的含量增加; 灰分含量逐渐降低; 聚糖组成中葡萄糖和木糖含量降低, 半乳糖含量增加。从化学组成分析看, 12 年生和 15 年生日本落叶松的木材比 20 a 以上树龄的更适合用作造纸原料。与兴安落叶松相比, 日本落叶松的水抽出物与 1% NaOH 抽出物含量较低, 聚糖中葡萄糖含量较多而半乳糖含量较少; 从化学组成来说, 日本落叶松木材是一种优于兴安落叶松木材的造纸原料。

关键词: 日本落叶松; 木材; 制浆造纸; 化学组成

中图分类号: S791. 223 **文献标示码:** A

日本落叶松 (*Larix kaempferi* (Sieb. et Zucc.) Gord.) 是我国北方及南方亚高山地区的重要造林树种, 它早期速生、成林快、易于栽培、适应性广^[1], 木材密度较其他针叶树种高, 单位种植面积的产木材率和工业利用率高, 是一种较好的造纸原料。合理开发和利用日本落叶松木材制浆造纸对我国造纸工业和林业的发展以及促进林纸一体化的进程都有重要的意义^[2]。纸浆及纸制品的质量在很大程度上取决于木材原料的微观结构和化学组成的种类和含量。许多国家都致力于提高纸浆材树种的材性改良, 以使木材培育与木材加工工业的终点产品对材性的要求有机地结合起来, 使育种的目的更为明确^[3~8]。造纸植物纤维原料的化学组成是决定此原料制浆造纸性能优劣的重要指标。植物纤维原料的主要化学组成是纤维素、半纤维素和木素; 少量组成是灰分、有机溶剂抽出物、果胶质、丹宁与色素等。造纸植物纤维原料的化学组成分析项目包括: 灰分、冷水和热水抽出物、1% NaOH 抽出物、苯-醇抽出物、木素(酸不溶木素与酸溶木素)、综纤维素(纤维素与半纤维素之和)、聚戊糖等含量。纤维素是由单一的葡萄糖基组成的均一聚糖, 是链状高分子化合物, 其酸水解产物为单一的葡萄糖。半纤维素则是由两种或两种以上单糖基组成的不均一聚糖, 大多带有短侧链。半纤维素酸水解后的主要单糖有: 葡

收稿日期: 2003 09 09

基金项目: “十五”国家科技攻关子课题“落叶松良种选育和高效栽培技术(2002BA515B0401)”和 863 课题“优质专用纤维材新品种培育技术(2001AA244061)”的部分研究内容

作者简介: 王军辉(1972—), 男, 河南郑县人, 博士, 副研究员。

* 本文承蒙中国林科院林业所的马常耕研究员和中国林科院木材工业研究所的陆熙娴研究员审阅并提出修改意见, 天津科技大学材料科学与化学工程学院的胡惠仁教授、谢新良硕士、贾永强、倪丽莉等参与试验分析工作, 特此一并表示致谢!

葡萄糖、甘露糖、木糖、阿拉伯糖和半乳糖等。植物中的半纤维素是无定形物质,是填充在纤维之间的“粘合剂”和“填充剂”。对于一般造纸用浆来说,含有一定量的半纤维素,有利于节省打浆能耗、提高得率、降低生产成本、提高纸页强度^[9,10]。本文重点研究了 3 个树龄的日本落叶松以及不同部位木材试样的化学组成和糖类组成,分析了日本落叶松的木材特性,并与我国兴安落叶松的差别进行了比较,同时针对日本落叶松木材的化学组成对制浆造纸性能的影响进行了讨论,旨在为日本落叶松纸浆材的合理利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 木材来源

实验所用木材为 2003 年 3 月砍伐的生长在甘肃小陇山林区的 3 种不同树龄的日本落叶松: 12 年生日本落叶松; 15 年生日本落叶松; 23 年生日本落叶松及 15 年生日本落叶松不同部位(顶部、干部和基部)的木材。

1.2 试样制备

将去皮后的树干经削片机削片,并风干后,用试样粉碎机(Willey 磨)粉碎,所得木粉经样品筛筛选,取 40~60 目之间的粉末,平衡水分后,供进行木材化学组成分析和糖类组成分析用。

1.3 分析方法与仪器

1.3.1 化学组成分析 试样的化学组成分析采用国家标准方法进行测定。依据的标准参见表 1。

化学组成分析的仪器为索氏抽提器、糠醛仪、综纤维素测定仪、紫外分光光度计等。

1.3.2 糖类组成分析 糖类组成分析采用糖醇乙酸酯化气相色谱法^[11],依据“造纸原料和纸浆中糖类组成的气相色谱法测定”国家标准(GB/T 12032-1989)进行测定。首先采用糖醇乙酸酯化法将木材试样制备成挥发性衍生物,

然后进行气相色谱分析,得到碳水化合物中各种单糖组成的相对含量与绝对含量。

气相色谱仪为日本岛津 GC-7890 II 型;色谱柱为长 2 m、内径 3 mm 的不锈钢柱,内装涂 3% ECNSS-M 的 Chromsorb W AW DMCS;气相色谱分析条件为:载气(N₂)流速 40 mL·min⁻¹、氢气流速 500 mL·min⁻¹、空气流速 5 000 mL·min⁻¹、柱温 190 °C、汽化室及检测器温度 240 °C。

2 结果与分析

2.1 日本落叶松木材化学组成的分析

2.1.1 不同树龄的日本落叶松木材化学组成的比较 落叶松木材是针叶树材中抽出物含量较高的树种,它的热水抽出物、1%NaOH 抽出物都比其它针叶树高,特别是在其心材含有较多的水溶性阿拉伯糖、半乳聚糖及较多的单宁和多酚类双氢栎精,这些物质的存在严重影响了落叶松木材的化学制浆性能,主要表现在纸浆得率低,耗碱量高,浆料色深难漂白等^[8]。

从表 2 可以看出:日本落叶松木材的灰分含量不大(2.2~3.4 g·kg⁻¹),且随着树龄的增加

表 1 化学分析方法采用的国家标准

检测项目	参照标准
水分的测定	GB/ T 2677· 2 1993
灰分含量的测定	GB/ T 2677· 3 1993
水抽出物含量的测定	GB/ T 2677· 4 1993
1%NaOH 抽出物含量的测定	GB/ T 2677· 5 1993
苯-醇抽出物含量的测定	GB/ T 2677· 6 1994
综纤维素含量的测定	GB/ T 2677· 10 1995
酸不溶木素含量的测定	GB/ T 2677· 8 1994
酸溶木素含量的测定	GB/ T 10337-1989
聚戊糖含量的测定	GB/ T 2677· 9 1994

略有降低。冷水抽出物、热水抽出物、1% NaOH 抽出物含量均随着树龄的增大而增加, 各种抽出物含量的增加会使制浆得率降低。日本落叶松木材的总木素含量约 $270 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 综纤维素含量约为 $700 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。随着树龄的增长, 酸不溶木素含量略有增加, 综纤维素含量略有降低。日本落叶松木材的酸溶木素含量很低, 仅 $2.9 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 且不随树龄而变化。

表2 不同树龄日本落叶松木材的化学组成特征的比较

化学组成	日本落叶松/a			兴安落叶松 ^[9] /a	长白落叶松 ^[10] /a	
	12	15	23	23	30	
灰分/($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	3.4	3.1	2.2	3.8	2.0	
抽出物/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	冷水	26.4	37.4	45.6	132.5	70.5
	热水	46.4	57.9	58.2	156.1	84.9
	1% NaOH	135.1	163.9	165.9	268.9	195.7
	苯-醇	26.4	39.9	23.0	25.5	32.6
木素/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	酸不溶	266.1	273.3	272.4	257.0	261.4
	酸溶	2.9	2.9	2.9	—	—
	总木素	269.0	276.2	275.3	—	—
综纤维素/($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	708.6	694.1	695.5	706.8	713.9	
聚戊糖/($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	133.3	116.3	120.9	98.8	119.5	

从化学组成特征来看, 15年生和23年生日本落叶松木材的热水抽出物、1% NaOH 抽出物、木素和综纤维素含量相近; 而12年生日本落叶松的热水抽出物、1% NaOH 抽出物和木素含量较低, 综纤维素和聚戊糖含量较高。可见, 12年生日本落叶松木材的上述化学组成特征对制浆造纸应用性能是有利的。

2.1.2 日本落叶松木材与我国其它落叶松木材化学组成的比较 从表2中可以看出, 日本落叶松木材与兴安落叶松(*L. gmelinii* (Rupr.) Rupr.) 和长白落叶松(*L. olgensis* Henry) 木材的化学组成存在着比较明显的差别。日本落叶松与兴安落叶松、长白落叶松木材的综纤维素、灰分和苯-醇抽出物含量相差不大, 酸不溶木素含量略高于兴安落叶松, 与长白落叶松相当。值得注意的是, 日本落叶松木材的水抽出物与1% NaOH 抽出物含量显著低于兴安落叶松和长白落叶松。例如, 日本落叶松木材的热水抽出物含量只有兴安落叶松木材的30%~37%, 而1% NaOH 含量只有兴安落叶松木材的50%~60%。日本落叶松木材的聚戊糖含量比兴安落叶松的高, 说明日本落叶松木材中五碳糖半纤维素的组成较高。

日本落叶松与其它落叶松木材化学组成的比较表明, 日本落叶松木材的水抽出物和1% NaOH 抽出物含量显著低于兴安落叶松和长白落叶松木材, 这表明日本落叶松木材碱法蒸煮时的纸浆得率比兴安落叶松和长白落叶松木材的高。从化学组成考虑, 日本落叶松木材的制浆造纸性能会优于兴安落叶松和长白落叶松。

由表3可见, 在碱法蒸煮中日本落叶松的制浆得率较高, 而且纸浆的用碱量较低。

表3 日本落叶松与兴安落叶松木材制浆性能的比较

树种	用碱量(Na_2O)/%	硫化度/%	最高温度/°C	保温时间/h	粗浆得率/%	细浆得率/%
日本落叶松	21	25	170	2.5	42~45	40~43
兴安落叶松 ^[9]	24	28	165	1.5	41~42	39~40

注: 本实验为12年生日本落叶松木材硫酸盐法蒸煮数据。

2.1.3 不同部位的日本落叶松木材化学组成的比较 从表 4 可以看出, 日本落叶松树体不同部位木材化学组成有一些差别。顶部的水抽出物、灰分、聚戊糖含量略高于干部和基部, 而顶部的综纤维素含量则较干部和基部低。顶部和基部的木素含量和 1% NaOH 抽出物含量略高于干部。

2.2 日本落叶松木材糖类组成的分析

2.2.1 不同树龄日本落叶松木材糖类组成的分析比较 在植物生长过程中, 组成纤维素和半纤维素的各种单糖组成会随着树龄的增加而有一定的变化。通过对不同树龄日本落叶松木材糖类组成的分析研究, 可以了解树木生长过程中碳水化合物中各种单糖组成的变化。

从表 5 可以看出, 日本落叶松干部木材糖类相对组成中, 聚葡萄糖比例最大(为 67.35% ~ 68.33%), 它包含了全部纤维素和部分半纤维素中的葡萄糖组成。其它单糖组成中以聚甘露糖含量最高(为 16.24% ~ 18.98%), 说明日本落叶松木材的半纤维素组成主要是聚甘露糖类, 这也是针叶木半纤维素的结构组成特征(阔叶木的半纤维素则以聚木糖类为主)。

从日本落叶松干部木材中各糖的绝对含量来看, 以聚葡萄糖含量最多, 为 459.2~ 478.1 g·kg⁻¹; 聚甘露糖次之, 为 113.5~ 129.4 g·kg⁻¹; 其它糖类含量较少。12 年生与 15 年生的日本落叶松木材中聚糖的各组成相近, 而 23 年生日本落叶松木材中的聚阿拉伯糖和木糖含量较低, 聚甘露糖和聚半乳糖含量较高。从总体上来说, 幼龄日本落叶松木材中的聚阿拉伯糖、半乳糖较低, 对提高制浆得率比较有利。

表 4 15 年生日本落叶松不同部位木材的化学组成的比较

化学组成	15 a 日本落叶松			
	顶部	干部	基部	
灰分/(g·kg ⁻¹)	4.1	3.1	2.8	
抽出物/(g·kg ⁻¹)	冷水	48.3	37.4	40.1
	热水	64.1	57.9	57.1
	1%NaOH	172.6	163.9	176.6
	苯醇	35.1	39.9	25.1
木素/(g·kg ⁻¹)	酸不溶	278.8	273.3	279.3
	酸溶	2.6	2.9	2.4
	总木素	281.4	276.2	281.7
综纤维素/(g·kg ⁻¹)	679.5	694.1	690.2	
聚戊糖/(g·kg ⁻¹)	120.5	116.3	103.4	

表 5 不同树龄不同部位日本落叶松木材的糖类组成

糖类组成	日本落叶松/a					
	12		15		23	
	干部	顶部	干部	基部	干部	
聚糖相对含量/%	阿拉伯糖	2.08	2.38	2.22	2.17	1.79
	木糖	8.81	9.73	9.25	8.22	6.62
	甘露糖	17.38	17.81	16.24	18.04	18.98
	半乳糖	3.55	4.80	3.96	5.85	5.26
	葡萄糖	68.18	65.27	68.33	65.72	67.35
聚糖绝对含量/(g·kg ⁻¹)	阿拉伯糖	14.6	16.2	15.5	15.0	12.2
	木糖	61.8	66.1	64.6	56.7	45.1
	甘露糖	121.9	121.0	113.5	124.6	129.4
	半乳糖	24.9	32.6	27.6	40.4	35.9
	葡萄糖	478.1	443.4	477.4	453.8	459.2
总碳水化合物	70.12	679.3	698.6	690.5	681.8	

2.2.2 日本落叶松不同部位木材糖类组成的分析比较 从表 5 中可以看出, 日本落叶松干部

木材的聚甘露糖和聚半乳糖含量较少并低于顶部和基部,主干顶部、干部、基部各部位的聚阿拉伯糖含量相近。从总体来看,日本落叶松树体各部位木材的糖类组成相差不大。

2.2.3 日本落叶松木材与其它造纸原料糖类组成的比较 从表6可以看出,日本落叶松木材以聚甘露糖为主,属聚甘露糖类半纤维素。与鱼鳞云杉(*Picea jezoensis* var. *microsperma* (Lindl.) Cheng et L.K. Fu)^[11]相比,日本落叶松木材中的聚阿拉伯糖和聚半乳糖含量较高,但与其它落叶松相比要低得多,特别是聚半乳糖含量。

表6 日本落叶松木材与其它造纸原料糖类组成的比较

糖类组成		日本落叶松(12年生)	兴安落叶松 ^[11]	鱼鳞云杉 ^[11]	杨木 ^[11]	稻草 ^[11]
聚糖相对 含量/%	阿拉伯糖	2.08	3.40	1.30	1.00	4.40
	木糖	8.81	6.50	6.40	23.40	30.90
	甘露糖	17.38	15.70	19.10	4.80	0.90
	半乳糖	3.55	15.40	2.70	0.90	1.60
	葡萄糖	68.18	58.80	70.60	70.00	62.30

注:杨木(*Populus* spp.), 稻草(*Oryza* spp.)。

在针叶木中,落叶松是较为特殊的材种,在它所含的半纤维素中,聚阿拉伯糖和聚半乳糖占主要成分,造成落叶松木材制浆得率低等弊端,加之落叶松木材纤维壁厚等形态特点,因而限制了落叶松制浆造纸应用的发展,因此,考察日本落叶松木材半纤维素中糖类组成的特点,特别是聚阿拉伯糖和聚半乳糖的含量,对于评价其制浆造纸性能是重要的。

3 结论与讨论

(1) 不同树龄日本落叶松木材化学组成存在一定的差异。其中:冷水抽出物、热水抽出物和1%NaOH抽出物的含量随着树龄的增大而增加;灰分含量随着树龄的增加而略有降低;其它化学组成的含量随着树龄的增大变化规律不明显,综纤维素含量为 $700 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 左右,酸不溶木素含量为 $270 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 左右,酸溶木素含量为 $2.9 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,聚戊糖含量为 $120 \sim 130 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。从不同树龄日本落叶松木材的化学组成比较来看,12年生日本落叶松木材的热水抽出物、1%NaOH抽出物和木素含量较低,综纤维素和聚戊糖含量较高;而15年生和23年生日本落叶松木材的热水抽出物、1%NaOH抽出物、木素和综纤维素含量相近。可见,12年生日本落叶松木材的上述化学组成有利于提高制浆造纸的应用性能。

(2) 日本落叶松树干不同部位的化学组成虽有一定的差别,但相差不大。干部的综纤维素含量略高,而木素、水抽出物和1%NaOH抽出物含量略低。

(3) 不同树龄日本落叶松木材中聚糖的组成比较接近,总碳水化合物含量随着树龄的增大而降低。与23年生日本落叶松相比,12年生与15年生日本落叶松木材的聚葡萄糖含量较高,聚半乳糖含量较低,对提高制浆得率比较有利。

(4) 日本落叶松与兴安落叶松木材化学组成的比较结果表明:日本落叶松木材的水抽出物和1%NaOH抽出物含量较低;半纤维素中聚阿拉伯糖和聚半乳糖含量较低。日本落叶松木材的化学组成与糖类组成特征,对于提高制浆得率和改善其制浆造纸性能是有益的。从化学组成来说,日本落叶松木材是一种优于兴安落叶松的造纸原料,而且12a和15a日本落叶松木材优于20a以上树龄的木材。

参考文献:

- [1] 马常耕. 落叶松种和种源选择[M]. 北京: 农业大学出版社, 1992
- [2] 陈少鹏. 落叶松硫酸盐法制浆机理 脱木素地区化学及多糖溶出规律的研究[D]. 天津: 天津轻工业学院, 1998
- [3] 董健, 王喜武, 田志和, 等. 日本落叶松木材制纸浆性能及速生丰产林投入产出分析[J]. 辽宁林业科技, 1994, 5: 51~ 54
- [4] 曹云峰, 戴红旗, 张大同, 等. 西伯利亚落叶松制漂白化学浆[J]. 国际造纸, 1994, 13(4): 23~ 25
- [5] 董健, 田志和, 王喜武, 等. 长白落叶松纸浆树造纸性能及工艺成熟期的研究[J]. 沈阳农业大学学报, 1995, 26(4): 392~ 393
- [6] 王树力, 吴济生, 仲崇淇. 长白落叶松纸浆林木材材性及纸浆特性的研究[J]. 林业科学, 1997, 33(3): 283~ 288
- [7] 武思红. 碱性亚钠- 萘酚法对落叶松制纸袋纸适应性的初步研究[D]. 天津: 天津轻工业学院, 1985
- [8] 管永刚. 对我国落叶松制浆的展望[J]. 国际造纸, 2000, 19(3): 22~ 25
- [9] 隆言泉, 郑延龄, 石淑兰, 等. 荻、稻草与落叶松纤维分离点的研究[J]. 中国造纸, 1982, 1(1): 3~ 9
- [10] 鲍甫成, 江泽慧. 短周期工业用材林木材性质的研究[J]. 世界林业研究, 1994, 7(专集): 65~ 81, 92~ 107
- [11] 张春岭, 陈启钊, 张桂兰. 气相色谱法测定造纸原料及纸浆中碳水化合物成分[R]. 北京: 原轻工业部制浆造纸研究所, 1982

Study on Chemical Compositions of *Larix kaempferi* for Paper-making

WANG Jun-hui^{1,2}, ZHANG Shou-gong^{1,2}, SHI Shu-lan³, TAN Xi-wen⁴, CHENG Jun⁵

(1. Research Institute of Forestry, CAF, Beijing 100091, China;

2. Laboratory of Tree Breeding and Cultivation, State Forestry Administration, Beijing 100091, China;

3. Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China;

4. Dagujia Forest Farm, Liaoning Province, Qingyuan 113305, Liaoning, China;

5. Maojingba Forest Farm Hebei Province, Longhua 068154, Hebei, China)

Abstract: The chemical compositions and saccharide of *Larix kaempferi* in different tree age and different vertical location within a stem were investigated. In a result, the chemical compositions of *Larix kaempferi* in different tree age had certain difference. With the growing of *Larix kaempferi* tree, the total carbohydrate decreases, water extraction and 1%NaOH extraction increase, glucose and xylose decrease, galactose increases. Taking chemical compositions into account, 12-years and 15-years *Larix kaempferi* had an advantage over those aged more than 20 years in papermaking. As compared with *L. gmelinii*, its water extraction, 1% NaOH extraction and galactose were less, however, glucose was more. So *Larix kaempferi* was better than *L. gmelinii* in papermaking.

Key word: *Larix kaempferi*; timber; papermaking; chemical compositions