

木材微纤丝角四种测试方法对比研究

黄艳辉¹, 费本华^{1*}, 赵荣军²

1. 国家林业局北京林业机械研究所, 北京 100029

2. 中国林业科学研究院木材工业研究所, 北京 100091

摘要 分别采用 X 射线衍射法、偏振光显微镜法、纹孔观察法和近红外光谱预测法对杉木木材的微纤丝角进行了测定, 结果表明: 对于同一株杉木, 纹孔观察法测得的微纤丝角平均值最大, X 射线衍射法次之, 偏振光显微镜法最小, 三种方法得到的微纤丝角差异不显著; 对于不同年轮的微纤丝角, X 射线衍射法测定值于第 20 年轮以后变得最大, 纹孔观察法测定值上下浮动最大, 偏振光显微镜法测定值相对最为集中, 越远离髓心三种方法的测定值曲线吻合得越好, 同一年轮微纤丝角采用不同方法测定时差异不显著; 对于同一年轮的微纤丝角, 偏振光显微镜法得到的最大值与最小值相差不大于 4° , 而纹孔观察法相差达到 21.53° , 其标准偏差也达到 4.75。近红外光谱预测法和 X 射线衍射法均属于无损检测法, 它们两个联立建立的模型精度高, 预测性和重现性好、便于实现在线分析, 其校正模型和验证模型的相关系数 R^2 分别达到了 0.81 和 0.75, 校正标准误差和预测标准误差分别为 1.79 和 2.02。另外, 其他三种方法均可以与近红外光谱技术联用来预测该木材的微纤丝角, 显示了近红外光谱技术无与伦比的优越性。同时, 文章分析了这四种方法的优缺点, 探讨了产生这种结果的原因, 以便为广大研究者提供参考。

关键词 X 射线衍射法; 偏振光显微镜法; 纹孔观察法; 近红外光谱预测法; 木材微纤丝角

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)06-1682-05

引言

微纤丝角 (microfibril angle, MFA) 是指木材细胞壁次生壁中层与细胞轴之间的夹角, 它是木材的重要超微特征, 是细胞水平上的一个微量。MFA 与木材的其他解剖特性, 以及物理、化学、力学性质密切相关: 它与管胞长度、组织比量、生长轮宽度紧密相关^[1], 与纵向伸缩性正相关, 横向伸缩性负相关^[2]; 还与纤维素、半纤维素以及木质素的含量密切相关^[1,3]; 它是抗拉强度、弹性模量、硬度、抗弯强度的重要决定因素之一^[4,5], 也是蠕变、粘弹性的重要影响因子^[6]。

测定 MFA 的方法很多, 比较常用的有 X 射线衍射法 (X-ray diffraction, XRD)、偏振光显微镜法 (polarised light microscopy, PLM) 和纹孔观察法 (pit aperture, PA)^[7]。X 射线衍射法是指 X 射线入射到取向的纤维晶体时, 纤维晶胞的每个原子均散射 X 射线, 当这些散射线满足相干波的条件时就会在空间某处产生衍射, 研究衍射强度随试样旋转角度变

化的曲线, 从而得到试样 MFA 的一种方法^[7]。偏振光显微镜法是根据垂直入射的完全偏振光通过木材试样后会出现消光的原理而得到 MFA 的^[8]。纹孔观察法是通过测定与微纤丝取向相一致的纹孔走向, 从而间接得到 MFA 的方法^[9]。近几年来, 人们尝试了一种测定 MFA 的新方法——近红外光谱预测法, 它是将木材试样的 MFA 测量值与采集的该试样的近红外光谱谱图一一对应, 建立校正曲线模型, 再利用此模型去预测其他未知试样 MFA 的一种方法^[10]。

迄今为止, 使用一种方法测定 MFA 方面的文献较多, 而研究对比 MFA 不同测定方法方面的文章所见较少: 1997 年 Huang C L 等以南方松 (Southern pine) 为材料将六种测定 MFA 的方法进行了对比^[11], Saranpaan P 等分析对比了 X 射线衍射法和偏振光显微镜法^[12,13], 2005 年 Peura M 等分别使用 X 射线衍射法和偏振光显微镜法对细胞壁中层的 MFA 进行了测定^[14]。本文以我国特有的杉木树种为实验材料, 使用 X 射线衍射法、偏振光显微镜法、纹孔观察法和近红外光谱预测法分别对 6 株杉木 (Cunninghamia lanceolata) 不同高度不同年轮位置的 MFA 进行了测定, 从而对比分析

收稿日期: 2008-05-05, 修订日期: 2008-08-20

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (C02060102) 和国家“十一五”科技支撑项目 (2008BADA9B01) 资助

作者简介: 黄艳辉, 女, 1982 年生, 国家林业局北京林业机械研究所博士研究生 e-mail: huangyanhuizhou@163.com

* 通讯联系人 e-mail: feibenhua@woodguide.com.cn

这四种方法,为研究者选择合适的实验方法提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试材采集

杉木采自安徽省绩溪县杨溪林场,地处黄山与天目山结合带,长江与钱塘江水系分水岭,东经 117°58' ~ 119°40'、北纬 29°57' ~ 31°19'。林分种类为人工林,树龄为 25 年以上(主伐年龄)。

1.2 X 射线衍射法的试样制备及测试方法

在每株样木树高的 3.5 m 处锯取 60 cm 厚圆盘,再经髓心沿南北向截取径向中心条,气干后将其按年轮加工成 4.2 cm(纵向) × 1.5 cm(弦向) × 0.15 cm(径向)的标准试样。

测定 MFA 使用荷兰飞利浦公司生产的 X 射线衍射仪 XPERTPRO,设定其电压为 40 kV,电流为 40 mA,X 射线束截面积为 4 mm × 2 mm,2 角为 22.4°,试样旋转角度为 360°,扫描时间为 3 min。扫描得到试样的衍射强度曲线,再利用 0.4 T 法^[9]编写的计算机程序对相应的曲线进行计算,得到对应的 MFA。

1.3 纹孔观察法和偏振光显微镜法的试样制备及测试方法

选取 X 射线衍射法测试完的标准试样的晚材部分,沿木材弦向锯取约 1 cm 长的木片,将其放入蒸馏水中,于 60 烘箱中软化 4 d,然后用滑走型切片器切成 15 μm 厚薄片,选 5 片番红染色后制成木材切片,放到纤维测定仪上用纹孔

观察法测定 MFA(放大 400 倍)。将剩余的薄片进行纤维离析,利用偏振光显微镜测出 MFA^[8]。

1.4 近红外光谱预测法的试样制备及测试方法

取 X 射线衍射法中 D333A, D423A, D1123A, D1223A, D1423A, D2123A, D2223A 组测完后的试样(共 104 个),将其放入温度 20℃、湿度 65% 的调温调湿箱中,待其恒温恒湿后进行近红外扫描。近红外仪器为美国 ASD 公司生产的 FieldSpec 光谱仪,波长范围 350 ~ 2500 nm。每个试样在 1 s 内扫描 30 次并自动平均成一条光谱后保存。扫描时实验室温度 20 左右,湿度 20% 左右,由于扫描时间较短,且调温调湿箱与光谱仪在同一实验室,所以实验室温湿度对扫描影响较小。

利用 ASD 公司开发的 Indico 数据采集及预处理软件采集杉木弦切面的近红外光谱数据,将这些光谱数据与 X 射线衍射仪测定的微纤丝角联立,利用 Unscrambler 9.2 计量化学软件中的偏最小二乘(PLSD)和完全交互验证法建立杉木 MFA 的校正和预测模型^[15]。

2 结果与讨论

近红外光谱预测法是利用 X 射线衍射法测得的 MFA 作为真值的,与其他三种方法在数值上没有平行的可比性,所以,本文对其测试结果单独重点列出,以便于讨论。

Table 1 Microfibril angle measurement value by three methods

方法	D333A	D423A	D1123A	D1423A	D2123A	D2223A
XRD	12.13	11.37	10.87	10.08	11.16	13.36
PLM	11.41	10.74	10.47	10.08	10.49	12.88
PA	12.24	12.84	11.70	11.52	12.52	14.16

2.1 不同株平均 MFA 对比

对比表 1 中数据可知,6 株杉木的平均 MFA 值集中在 11.52 ~ 14.16 之间,同一株杉木采用三种不同的方法测定时,测定结果相差不大于 2.1°,偏振光显微镜法测得的值最小,纹孔观察法最大,X 射线衍射法居中,这与 Huang C L 等的研究结论相一致^[11]。方差分析表明,三种测试方法所得结果在 0.05 水平上差异不显著。

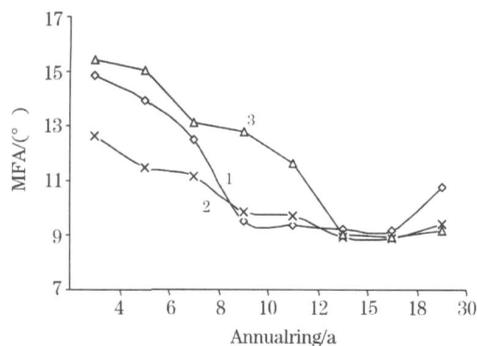


Fig 1 Measurement values curve of D2123A

1: XRD; 2: PLM; 3: PA

2.2 同株不同年轮平均 MFA 对比

以图 1 中 D2123A 及图 2 中 D1423A 为例,X 射线衍射法测定值在 20 年以后变得最大,纹孔观察法的测定值上下浮动最大,偏振光显微镜法的测定值浮动最为集中,越靠近髓心三种方法的测定值差异性越大,15 年以后图中曲线吻合得较好。因为同一年轮内的早材 MFA 大于晚材^[15],X 射线衍射法测的是标准试样近中心区域无数个纤维素晶胞 MFA 的平均值,而偏振光显微镜法和纹孔观察法制样时选

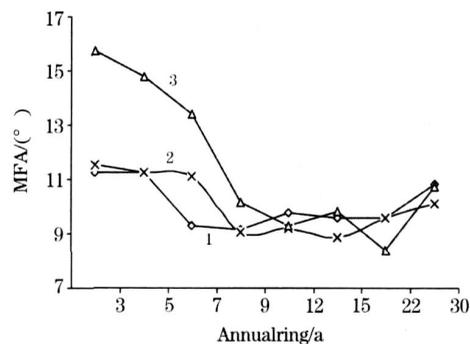


Fig 2 Measurement values curve of D1423A

1: XRD; 2: PLM; 3: PA

的是标准试样中的晚材部分，因此，在第 20 个年轮后该因素起主导作用而使其 X 射线衍射法测定值最大，而木材作为生物多样性材料，其变异性较大，纹孔的走向会受细胞壁内组织结构及木材缺陷的影响而产生较大变化，故图中所示的纹孔观察法测试值曲线跨幅最大，对于偏振光显微镜法，其测试试样大多是晚材半壁纤维，而不同年轮间的晚材 MFA 值变化较早材小^[15]，所以不同年轮间偏振光显微镜法的测定值比较集中。通过方差分析可知，同一年轮 MFA 采用不同方法测定时差异不显著。

2.3 同一年轮中平均 MFA 对比

以 D2123A 的测试结果为例，同一年轮中，偏振光显微镜法测定的 MFA 最大值与最小值相差在 4° 以内，标准偏差也较小，而纹孔观察法测定的 MFA 最大值与最小值相差可达 21.53°，标准偏差最大达到 4.75，这除了与木材本身的组织构造和试样选材有关之外，还与仪器的测试原理和测试时的选择位置及所选的试样数有关：偏振光显微镜法测定时选择的是代表 MFA 正常值且大小较恒定的管胞的中间部分，因此标准偏差较小；纹孔走向的变异性很大，即便是相邻的纹孔也存在一定差异，另外，靠近髓心的年轮，很难测够符

合要求的纹孔，受木射线等其他构造影响的纹孔难免在测试之列，这就加大了最小值与最大值的差距。

2.4 近红外光谱预测法的测试结果

近红外光谱主要是依据含 H 基团伸缩振动的倍频吸收及合频吸收。木材的官能团不同，特征吸收波长就不同，倍频及合频特征吸收波长也不同，因此需要我们借助计算机软件从全波长范围内自动筛选出定量关系最佳的特征谱段来建立数学模型。本试验选择最重要的特征波长范围，从而避免近红外光谱数据通常存在的严重的波峰重叠和共线现象引起的误差，以提高预测模型的准确性。而且，在优化模型的同时，将试样按照残差的大小进行优化选择，最终除去变异性较大的试样，得到了相关系数较高的校正模型和验证模型。

如图 3 中所示，信号强、峰高大的峰对试验结果影响大，也就是说，在这些近红外波长范围内，近红外光谱法预测的 MFA 和 X 射线衍射仪测定的 MFA 具有较高的相关性。从校正模型(见图 4)和验证模型(见图 5)的相关系数可以看出，近红外光谱法预测 MFA 和 X 射线衍射仪测定的 MFA 具有很强的相关性，其校正模型和验证模型的相关系数 R^2 分别达到了 0.81 和 0.75，校正标准误差和预测标准误

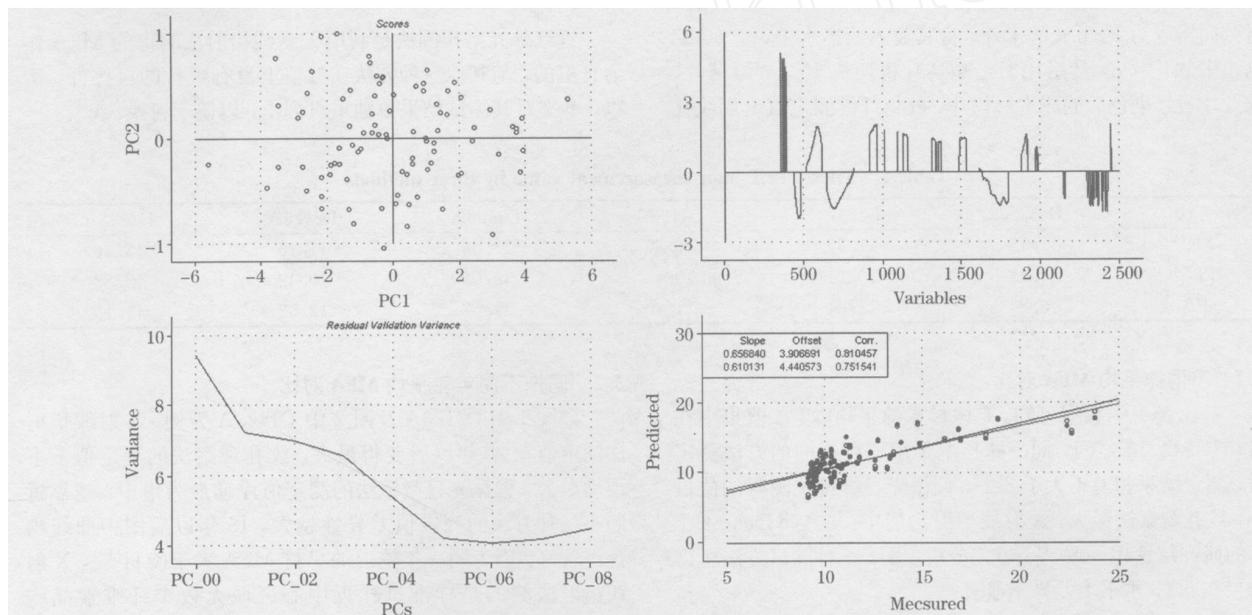


Fig. 3 Predicted results of near infrared spectroscopy

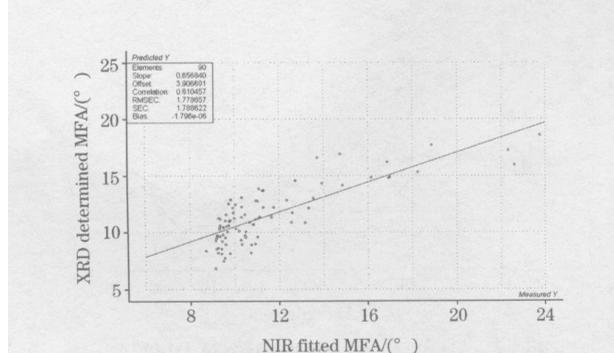


Fig. 4 Calibration model of near infrared spectroscopy

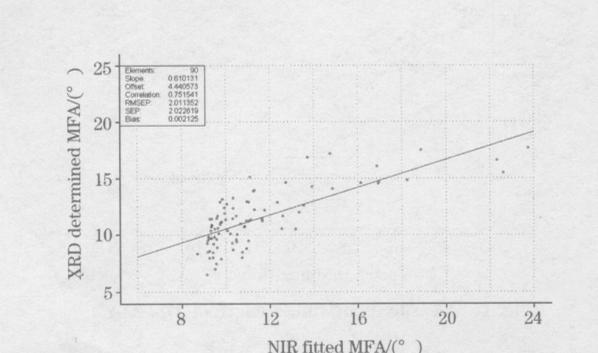


Fig. 5 Tested model of near infrared spectroscopy

差分别为 1.79 和 2.02。因此,可以用近红外光谱技术分析木材 MFA,此结论与江泽慧等的研究结果一致^[10]。

总之,近红外光谱预测法测定 MFA 速度快,效率高,重现性好,便于实现在线分析。另外,它的样品无需预处理,测定过程中不消耗化学药品,也不会产生任何化学产物,对环境无污染,是一种环保的无损检测技术,由以上分析可知,它还可以与另外三种方法联用来预测 MFA。但是,该法必须利用其他的方法得到准确的 MFA 真值,而且需要足量的具有统计意义的角度范围大的 MFA 真值来支撑模型。

3 结 论

对比这三种方法,X射线衍射法测定速度最快,代表性

最强,适于大量试样的变异研究;偏振光显微镜法测定速度较慢,但实验仪器成本低,适合实验室试样的少数测定;纹孔观察法测定速度相对较快,对仪器的要求也不高,但测定结果变异性较大。

近红外光谱预测法和 X 射线衍射法都属于无损检测法,它们两个联立建立的模型精度高,预测性和重现性好、便于实现在线分析。由于另外三种方法得到的 MFA 差异不大,所以都可以作为 MFA 真值与近红外光谱联立来快速预测 MFA。

参 考 文 献

- [1] LI Jian, LIU Yi-xing, CUI Yong-zhi, et al (李 坚, 刘一星, 崔永志, 等). J. Northeast Forestry University (东北林业大学学报), 1999, 27(4): 23.
- [2] Cockrell F A. Journal of Forestry, 1946, 44: 876.
- [3] YANG Wen-zhong, FANG Sheng-zuo (杨文忠, 方升佐). J. Northeast Forestry University (东北林业大学学报), 2004, 32(1): 25.
- [4] Yang J L, Evans R. Holz, Als Rohrund Werkstoff, 2003, 61: 449.
- [5] Evans R, Ilic J. For. Prod. J., 2001, 51(3): 53.
- [6] Hunt D G, Gril J. Estimation of Wood Cell Wall Compliances from Creep Measurements. in: Butterfield B G (Ed.), Microfibril Angle in Wood, the Proceeding of the IAWA/ IUFRO International Workshop on the Significance of Microfibril Angle to Wood Quality. Christchurch, New Zealand: University of Canterbury Press, 1997: 397.
- [7] HUANG Yan-hui, ZHAO Rong-jun, FEI Ben-hua, et al (黄艳辉, 赵荣军, 费本华, 等). J. Northwest Forestry College (西北林学院学报), 2006, 21(4): 184.
- [8] YI Si-ci, RUAN Xi-gen, SUN Cheng-zhi, et al (尹思慈, 阮锡根, 孙成志, 等). Scientia Silvae Sinicae (林业科学), 1986, 22(2): 209.
- [9] RUAN Xi-gen, YI Si-ci, SUN Cheng-zhi (阮锡根, 尹思慈, 孙成志). Scientia Silvae Sinicae (林业科学), 1982, 18(1): 64.
- [10] JIANG Ze-hui, HUANG An-min, FEI Ben-hua, et al (江泽慧, 黄安民, 费本华, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2006, 26(7): 1230.
- [11] Huang C L, Kutscha N P, Leaf G J, et al. Comparison of Microfibril Angle Measurement Techniques. in: But Terfield B G (Ed.), Microfibril Angle in Wood, the Proceeding of the IAWA/ IUFRO International Workshop on the Significance of Microfibril angle to Wood Quality. Christchurch, New Zealand: University of Canterbury Press, 1997. 177.
- [12] Saranpaan P, Serimaa R, Andersson S, et al. Variation of Microfibril Angle of Norway Spruce and Scots Pine-Comparing X-ray Diffraction and Optical Methods. in: But terfield B G (Ed.), Microfibril Angle in Wood, the Proceeding of the IAWA/ IUFRO International Workshop on the Significance of Microfibril Angle to Wood Quality. Christchurch, New Zealand: University of Canterbury Press, 1997. 240.
- [13] Andersson S, Serimaa R, Torkkeli M, et al. The Japan Wood Research Society, 2000, 46: 343.
- [14] Peura M, Muller M, Serimaa R, et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2005, B238: 16.
- [15] JIANG Ze-hui, HUANG An-min (江泽慧, 黄安民). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2006, 26(8): 1464.

Comparison of Four Kinds of Measurement Techniques for Wood Microfibril Angle

HUANG Yan-hui¹, FEI Ben-hua^{1*}, ZHAO Rong-jun²

1. Beijing Forestry Machine Institute, State Forestry Administration, P. R. China, Beijing 100029, China

2. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China

Abstract X-ray diffraction technique, pit aperture observing technique, polarized light microscope technique and near infrared

spectrum technique were used separately to test the wood microfibril angle of Chinese fir, and the results were as follows: For the identical tree of Chinese fir, the average microfibril angle obtained by the polarized light microscope technique was the biggest, followed by those obtained by X-ray diffraction technique, and then by polarized light microscope technique, but the difference in the average microfibril angle was not significant. For the different annual rings, the microfibril angle obtained by X-ray diffraction technique became the biggest after the 20th annual ring, the fluctuation of the microfibril angle got by the pit aperture observing technique were big, but the fluctuation got by the polarized light microscope technique was just the reverse. The measurement value curves got by the three techniques were fitted well, and the difference in the average microfibril angle was not significant between different annual rings. For the microfibril angle of the same annual ring, the difference between the maximum and the minimum value tested by the polarized light microscope technique was less than 4° , but the difference tested by the pit aperture observing technique achieved 21.53° , and the standard deviation achieved 4.75 . The near infrared spectrum and the X-ray diffraction techniques were all called nondestructive testing techniques. The model set up by the two techniques was very good because of its high prediction and repeatability, and the model was also good for online analysis. The R^2 of calibration model and tested model achieved 0.81 and 0.75 respectively, and the standard error of calibration and prediction were 1.79 and 2.02 respectively. In addition, the near infrared spectrum technique could be also used with the other three techniques to predict the wood microfibril angle, showing the superiority of the near infrared spectrum technique. Meanwhile, the advantages and shortcomings were analyzed for the four kinds of measurement techniques.

Keywords X-ray diffraction; Polarized light microscope; Pit aperture observing technique; Near infrared spectrum; Wood microfibril angle

* Corresponding author

(Received May 5, 2008; accepted Aug. 20, 2008)

(上接 1660 页)

13-17 2009 Materials Research Society Spring Meeting,
San Francisco, CA;

Contact: Materials Research Society, 506 Keystone Drive, Warrendale, PA 15086-7573; Tel. (724) 779-3003, Fax: (724) 779-8313;

E-mail: info@mrs.org

Web site: http://www.mrs.org/s_mrs/index.asp

13-17 SPIE Defense, Security, and Sensing 2009,
Orlando, FL;

Contact: SPIE, P. O. Box 10, Bellingham, WA 98227-0010; Tel. (360) 676-3290, or (888) 504-8171, Fax: (360) 647-1445;

E-mail: meetinginfo@SPIE.org

Web site: <http://spie.org/defense-security-sensing.xml>

19-23 Third International Congress on Operando Spectroscopy (Operando-): Recent Developments and Future Perspectives in Spectroscopy of Working Catalysts,

Rostock-Warnemünde, Germany;

Contact: Secretariat: Operando, Leibniz-Institut für Katalyse, an der Universität Rostock, Albert-Einstein-Strasse 29a, D-18059 Rostock, Germany; Tel. 49 (0)381 1281 169, Fax: 49 (0)381 1281 51169;

E-mail: operando@catalysis.de

Web site: <http://www.catalysis.de/operando>

26-30 Fourier Transform Spectroscopy Meeting,
Vancouver, British Columbia, Canada;

Contact: OSA Customer Services, Tel. (202) 416-1907, Fax: (202) 416-1096;

E-mail: custserv@osa.org

Web site: <http://www.osa.org/meetings/topicalmeetings/FTS/>

(下转 1701 页)