

SCIENTIA SILVAE SINICAE

林业科学

2011. **1** ()

林业科学 第47卷 第10期

(2011年10月)

目 次

| (本期值班编辑 朱乾坤 统编统校 张君颖) |
|--|
| 银杏新品种'金带' 王 迎,宋承东,郭善基,等(194) |
| 植物新品种与良种 |
| 大气氟含量与枣黑顶病的相关性 刘贤谦,李盼盼,尹河龙,等(189) |
| 杨树农田防护林带单木枝面积的变化 樊 巍,赵 东,杨喜田,等(184) |
| 天山云杉森林 8 hm² 样地的建立及三维可视化管理 张毓涛,常顺利,芦建江,等(179) |
| 3种珍贵用材树种轻基质网袋容器育苗方案优选 周志春,刘青华,胡根长,等(172) |
| 根区酸化对平邑甜茶叶片光系统 Ⅱ活性及光合速率的影响 王 利,杨洪强,张 召,等(167) |
| 研究简报 |
| 自然旅游资源价值的来源、构成及其实现途径 李向明(160) |
| |
| 综合评述 |
| 常压醋酸法分离毛竹木质素 |
| 一种制的打印材目如识别方法 ···································· |
| 氦气吸附法表征杨木应拉木的孔隙结构 |
| 黔南地区气象因子与森林火灾发生次数之间的关系 肖云丹,鞠洪波,张雄清,等(128) |
| 庞泉沟自然保护区隐翅虫亚科级多样性 ···································· |
| 利用花绒寄甲防治锈色粒肩天牛 卢希平,杨忠岐,孙绪良,等(116) 庞泉沟自然保护区隐翃中亚利绍名样性 卢希平,杨忠岐,孙绪良,等(116) |
| 杂种落叶松不同子代针叶内抗氧化酶活性的比较 ···································· |
| 舞毒蛾不同地理种群基于 AFLP 分子标记的遗传分析 钱路,安榆林,徐梅,等(104) |
| 松材线虫虫体特异表达 cDNA 文库的构建与分析 黄 麟,徐旭凌,李 超,等(98) |
| 甘肃民勤荒漠区植物物候相的持续特征和组合特征 ······ 常兆丰,韩福贵,仲生年(91) |
| 基于分级的全国主要树种树高。胸径曲线模型 李海奎,法 蕾(83) |
| 用主成分分析研究 QuickBird 遥感图像变形机制 李崇贵,宋丽萍(76) |
| 毛白杨纤维素合酶基因家族部分成员的克隆及表达 陈亚娟,王宏芝,李瑞芬,等(70) |
| 花楸树体细胞胚与合子胚的发生发育 |
| 牡丹远缘杂种'和谐'育性的初步研究 荆丹丹,刘政安,李新旭,等(59) |
| 松属近缘种形态和分子鉴定及其亲缘关系探讨 |
| AM 真菌和紫穗槐苗互作早期宿主防御生理指标的响应特征 ···································· |
| 4种园林树木叶绿素荧光参数对脱水的响应及耐旱特性分析 ···································· |
| 不同盐梯度处理下沼泽小叶桦的生理特征及叶片结构 王 斌,巨 波,赵慧娟,等(29) |
| 海南岛尾细桉人工林碳贮量及其分布 时忠杰,徐大平,高吉喜,等(21) |
| 长白山林区森林生物量遥感估测模型 |
| 黄土高原3种乡土灌木的水分利用与抗旱适应性 安玉艳,梁宗锁,韩蕊莲(8) |
| 洪雅县退耕竹林碳储量时空格局 唐骄萍,李贤伟,赖元长,等(1) |
| 光或 B 'B # # # # # # # # # # # # # # # # # |

省用林分化766利关中的角线图

SCIENTIA SILVAE SINICAE Vol. 47, No. 10

CONTENTS

| Spatial and temporal patterns of bamboo carbon storage in forest land converted from farmland in Hongya, Sichuan Tang Jiaoping, Li Xianwei, Lai Yuanchang, et al. (1) |
|--|
| Water use characteristics and drought adaptation of three native shrubs in the Loess Plateau |
| Forest biomass estimation models of remote sensing in Changbai Mountain Forests |
| Carbon storage and its distribution of Eucalyptus urophylla × E. tereticornis plantation in Hainan Island, Southern China Shi Zhongjie, Xu Daping, Gao Jixi, et al. (21) |
| Photosynthetic performance and variation in leaf anatomic structure of Betula microphylla under different saline conditions |
| Responses of chlorophyll fluorescence parameters in four garden tree species to desiccation stress and analysis of their drought tolerance Bu Qingmei, Bai Xinfu, Zhu Jianjun(37) Response characteristics of physiological defense indexes of host plant at early stage of arbuscular mycorrhiza |
| development between Amorpha fruticosa and AM fungi |
| Cytological and histological investigations on somatic and zygotic embryogenesis of Sorbus pohuashanensis |
| Isolation and expression profile of some members of cellulose synthase gene family in <i>Populus tomentosa</i> |
| Deformation mechanism of quickbird remote sensing image using principal components analysis |
| Height-diameter model for major tree species in China using the classified height method Li Haikui, Fa Lei(83) Sustained characteristics and combination characteristics on phenophase of plants in Minqin Desert Region Chang Zhaofeng, Han Fugui, Zhong Shengnian(91) |
| cDNA library construction and analysis of differentially expressed in mixed stage nematode of Bursaphelenchus xylophilus |
| AFLP analysis of different geographic populations of the gypsy moth, Lymantria dispar (Lepidoptera: Lymantriidae) |
| Comparative analysis of antioxidase activities in needles of different larch hybrids |
| Biological control of Apriona swainsoni (Coleoptera: Cerambycidae) by releasing the parasitic beetle Dastarcus helophoroides (Coleoptera: Bothrideridae) Lu Xiping, Yang Zhongqi, Sun Xugen, et al. (116) Diversity of rove beetles (Coleoptera: Staphylinidae) in the Pangquangou Nature Reserve, Shanxi Province Ji Weirong, Yang Fang(122) |
| Relationship between fire-danger weather and forest fire in Oiannan Area |
| Pore structure characterization of poplar tension wood by nitrogen adsorption-desorption method |
| A novel method of softwood recognition |
| Benzylation of pulp cellulose and its kinetics |
| Review Origin, components and realization approaches of values of natural tourism resources Li Xiangming (160) Scientific notes |
| Effects of rhizosphere acidity on activity of photosystem II and photosynthetic rate in Malus hupehensis leaves |
| Scheme optimization of light substrate for container seedlings of three precious timber tree species |
| Large scale permanent plot developed and its three-dimension realized in Tianshan Forest |
| Variation of branch surface area in individual tree for poplar shelterbelts |
| Correlation analyses of fluoride content and jujube black tip disease |
| New elite varieties of plants A new variety of Ginkgo biloba 'jindai' |

(1. Fo

Abstract Hongya C bamboo c year after carbon stc bamboo fe than that storage ar There wer the early and area Cultivatec carbon d∈ value in 1 increased accuracy Key wor 3S techno

> 收稿日 基金項

~~· H 1E 11

* 李贤

氮气吸附法表征杨木应拉木的孔隙结构

苌姗姗¹ 胡进波¹ Clair Bruno² Quignard Françoise³

(1. 中南林业科技大学材料科学与技术学院 长沙 410004;

- 2. Laboratoire de Mécanique et Génie Civil, Université Montpellier 2 France 34095;
- 3. Institut Charles Gerhardt Montpellier, Université Montpellier 2 France 34296)

摘 要: 在常规解剖特征分析的基础上,采用氮气吸附法对杨木应拉木的比表面积及孔径分布等孔结构参数进行研究,并通过解析氮气吸附等温线判断孔隙的形状。结果表明: 杨木应拉木 BET 比表面积为 21.9 m²·g⁻¹,是对应木的 13 倍;杨木应拉木试样具有完好的介孔特征(孔径2~50 nm),并具有一定量的微孔和大孔;内部存在"墨水瓶"状和狭缝状孔隙,孔径为 5 nm 的孔体积分布密度最大,孔径在 4~7 nm 的孔体积占总孔体积的 74.4%,孔径超过 15 nm 的孔体积占总体积的 10.8%。杨木应拉木中大量存在的中孔孔隙可归因于应拉木木纤维中的厚壁胶质层。

关键词: 应拉木; 孔隙结构; 氮气吸附法

中图分类号: S781

文献标识码:A

文章编号:1001-7488(2011)10-0134-07

Pore Structure Characterization of Poplar Tension Wood by Nitrogen Adsorption-Desorption Method

Chang Shanshan¹ Hu Jinbo¹ Clair Bruno² Quignard Françoise³

- (1. College of Material Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology Changsha 410004;
 - $2.\ Laboratoire\ de\ M\'{e}canique\ et\ G\'{e}nie\ Civil\ (LMGC)\ ,\ Universit\'{e}\ Montpellier\ 2\ ,\ Montpellier\ ,\ 34095\ ,\ France\ ;$
 - 3. Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR 5253 Université Montpellier 2, Montpellier, 34296, France)

Abstract: Based on the conventional anatomical analysis, the pore structures of poplar tension wood, such as specific surface area, pore volume and pore size distributions were characterized by nitrogen adsorption-desorption method. The shapes of the pores were estimated by nitrogen adsorption isotherms. The results show that poplar tension wood with BET specific surface area of 21.9 m²·g⁻¹, which is 13 times higher than that in opposite wood. Poplar tension wood has intact mesoporosity (pore size between 2 – 50 nm) with inkbottle and slit shape pore, as well as a certain amount of micropores and macropores. The maximum value of pore size distribution appears at 5 nm. The pore volume with diameter ranging from 4 – 7 nm makes up 74.4% of the total, and larger than 15 nm, 10.8%. The high amount of mesopores can be attributed to the thick gelatinous layer in poplar tension wood.

Key words: tension wood; pore structure; nitrogen adsorption-desorption method

应拉木是树木中的非正常木材,广泛存在于阔叶材倾斜树干或树枝的上侧(Isebrands et al., 1972)和部分速生阔叶材垂直树干中(刘盛全等, 1996),通过产生高拉伸应力使树干或枝维持自然角度方向(Wardrop, 1964; Fisher et al., 1981)。许多应拉木以含有胶质纤维为特征,而胶质层的微细结构对应拉木的材性和加工利用有重要的影响,特别是对应拉木的干缩特性有着直接的影响(Fang et al., 2008a; 2008b)。有研究表明(Clair et al., 2008):由于胶质层具有凝胶胶体的一些性质,在干燥过程

中,会引起应拉木微结构网络的收缩和塌陷,造成应 拉木的纵向收缩异常大,致使木材多翘曲和开裂,给 加工和利用带来困难。要解决这些问题,就需要详 细了解应拉木内部孔径分布这个最基础的参数。目 前研究木材孔隙结构主要采用电子显微镜直接观察 法(王丽娟等,2005;董卫国等,2007)。TEM, HRTEM,STM,AFM等分析技术存在制样难、样品易 损坏等缺点,而且只能进行定性研究,不能对孔隙分 布、孔体积、孔表面积进行定量表征;而氦气吸附法 在不改变材料原始特性的基础上,能定量得到微观

收稿日期: 2010 - 06 - 21; 修回日期: 2010 - 07 - 10。

结构的统计信息,更能揭示材料的总体特征(Valentin et al., 2005; Quignard et al., 2008)。本文在常规解剖特征分析的基础上,利用 ASAP 2010 型比表面积和孔径分析仪对杨木应拉木的孔径分布及比表面积特征进行测定,通过解析氮气吸附等温线,对杨木应拉木的孔隙结构进行表征,为全面认识应拉木和提高其利用价值提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验材料取自杨木(Populus sp.)的倾斜树干,于 2008年2月采自法国蒙彼利埃一林场。该样木树高 15.8 m,胸径约23 cm,倾斜和翘曲的形状标志着正处于将树干恢复直立状态的过程中。采伐前首先测量立木的生长应变,然后进行试样采集并始终保持湿润状态,储藏于冰箱中备用。杨木树种很容易在倾斜树干上侧产生具有胶质纤维的应拉木并伴有很大的纵向生长拉应力(Fang et al., 2008b)。

1.2 试验方法

1.2.1 轴向生长应变测量 目前,树木或锯材的生长应力 R 还不能直接用仪器测量,通常是测定与生长应力密切相关的生长应变,然后通过公式 $R \approx -E_L A_L$ (其中: E_L 是轴向弹性模量; A_L 是纵向生长应变)换算得到生长应力 (Archer,1986)。测试生长应变的方法主要有 3 种:Nicholson 法 (Nicholson,1971)、单孔法(也称法国轴向生长应变仪法、Cirad-Forêt 法) (Yang et al., 2001; Clair et al., 2003) 和表面粘贴应变片法 (Yoshida et al., 2002; Jullien et al., 2008)。本研究采用表面粘贴应变片法测定生长应变,由于未对轴向弹性模量进行研究,根据生长应变与生长应力间的线性关系,文中直接以生长应变的变化作为轴向表面生长应力的指示值来表征轴向表面生长应力,称为生长应力指示值(growth stress indicator,GSI)。

测定时,首先目测树干的倾斜方向,选择倾斜最上部或弯曲最凹部为第 1 个测量点,然后在胸高处按逆时针方向等距离选定 8 个点。用手工凿小心地除去测试位置上的树皮、韧皮部和薄形成层,避免破坏次生木质部。随后将连接应变仪表的应变片粘贴在木质部表面,并保持其方向与树干的轴向一致。分别在距离应变片上端和下端 5 mm 处,且与树干轴向垂直的方向上锯槽,槽深约 5 mm,直到读数基本稳定后记下数值,即为生长应力指示值 GSI。GSI的单位是微应变($\mu\epsilon = \mu m \cdot m^{-1} = strain \times 10^6$),若为拉伸应力则应变值显示为负,反之压缩应力为正。

根据生长应力指示值 GSI 选取应拉木和对应木试样,立即浸泡在水中防止干缩。

1.2.2 显微观察 用滑走式切片机切出 12 μm 厚的横切片,经番红和固绿双重染色后制成永久切片,在 400 倍的光学显微镜下观察。由于胶质层松软多孔,在切片染色过程中,能较快较多地吸收金属盐类,使胞壁比其他胞壁层深一些。

1.2.3 氮气吸附 - 脱附测量 进行氮气吸附试样的尺寸为 1 mm × 1 mm × 5 mm(R×T×L)。首先采用乙醇溶液对试样进行脱水置换,然后在 Polaron 3100 型 CO₂ 超临界干燥反应釜中进行干燥预处理。干燥完成后,称取 1.0 ~ 1.5 g 干燥试样装入专用样品管中进行脱气处理。在 400 ℃ 和低于 6.67 × 10 ⁻² Pa 真空度下脱气 12 h 以上,直到达到 3.99 × 10 ⁻³ Pa 恒定压力,其目的主要是去除以物理形式黏附在孔隙表面上的气体及其他吸附杂质分子,使样品表面变得洁净,以确保比表面积及孔径测量结果的准确有效。脱气处理完成后,使样品自然冷却至室温后,准确称取"样品管+样品"的质量,计算样品净重。

使用美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2010 型比表面积和孔径分析仪进行吸附等温线的测定,以氦气作为吸附介质,试验温度为 77.4 K。吸附 – 脱附的相对压力 p/p_0 (p 为吸附压力, p_0 为氮在 77.4 K 下的饱和蒸汽压)选择在 0.01 ~ 0.995 之间。在每个吸附分压下,每克吸附剂有 3 mL 氦气的最低进气量,保证样品的初始吸附相对压力在 10^{-8} 以下,确保低分压下吸附等温线的取得。

测得不同吸附氮气压力下平衡吸附量后,采用BET的多层吸附理论及其公式可计算得到单分子层饱和吸附量,然后根据氮分子在液氮沸点温度下的有效截面积、阿伏伽德罗常数推算出比表面积(A_s):

$$A_{\rm s} = \frac{v_{\rm m} \cdot N \cdot a_{\rm m}}{22.400 \cdot W} \times 10^{-18} \,_{\odot}$$

式中: A_s 为被测样品比表面积 $(m^2 \cdot g^{-1})$; v_m 为标准状态下氮气分子单层饱和吸附量 (mL); a_m 为氮分子等效最大横截面积 $(密排六方理论值 a_m = 0.162 \text{ nm}^2)$; W 为被测样品质量 (g); N 为阿伏伽德罗常数 (6.02×10^{23}) 。

代入上述数据,得到氦吸附法计算比表面积的 基本公式:

$$A_{s} = 4.36 \ v_{m}/W_{\odot}$$

用递推法计算不同孔径区间的孔半径,常用的是 Kelvin 原理。Kelvin 原理假设孔隙为圆柱状,计

算公式为:

$$r_{\rm k} = \frac{2rv_{\rm m}}{RT \ln(p/p_0)} \circ$$

式中: r_k 为毛细管的半径; p/p_0 为氮气的相对压力; r 是氮气沸点时的表面张力; v_m 是氮气的摩尔体积; R 是气体常数; T 是绝对温度。

中孔孔径分布使用 BJH (Barrett, Joyner 和 Halenda)原理进行计算,计算公式为:

$$V_{\rm pn} \ = \ \left[\, \frac{r_{\rm pn}}{r_{\rm kn} \ + \ \Delta t_n/2} \right]^2 \, \left[\ \Delta V_n \ - \ \Delta t \, \sum_{J=1}^{n-1} A_{\rm cj} \ \right] \, _{\odot} \label{eq:Vpn}$$

式中: V_{pn} 为孔隙容积; r_{pn} 为最大孔半径; r_{kn} 为毛细管半径; V_n 为毛细管体积; t_n 为吸附的氮气层厚度; A_{nn} 为先前排空后的面积。

孔体积依据 t 图法(Gregg et al., 1982)进行估算。这种方法通过把标准试样的氮吸附量除以其单分子吸附层容量,得到统计的平均吸附层数,再乘以单分子氮吸附层的厚度,得到吸附层的厚度 t; 然后通过和某个标准试样比较,将研究试样的吸附等温线直线化,通过分析与直线的偏离来获得微孔结构的信息。

2 结果与分析

2.1 立木表面轴向生长应变

试验所用样木在胸高处周向上 8 个等分点的生长应力指示值 GSI 如图 1 所示(图中显示为 GSI 的绝对值)。所测定的杨木立木表面轴向生长应变均为负值,即整个树干外围的生长应力形式以拉应力为主,并且以倾斜树干最上部的生长应力为最大(GSI 绝对值为 1 488 με),树干倾斜最下部附近的生长应力为最小(GSI 绝对值为 480 με)。整体上看来,沿倾斜树干周向从 0°逆时针旋转,其立木表

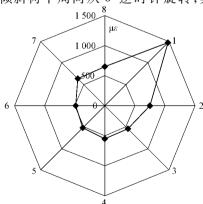


图 1 杨木立木胸高处围绕树干方向的 GSI 绝对值变化

Fig. 1 GSI absolute values along trunk periphery at breast height in poplar standing tree

面轴向生长应变逐渐增加,到达某一位置(225°)出现最大值后又开始降低。本文得出的杨木表面轴向生长应变的数值及变异模式与其他研究学者有关杨树的研究结果较为一致(方长华,2007;周亮等,2010)。

由于在树干外围测得的生长应变值与相应处的 生长应力成一定的比例,而且高拉伸应力总是伴随 着应拉木的产生(Trénard et al., 1975),因此本研究 选取拉应力最大处(第1位置点)作为应拉木试样, 拉应力最小处(第6位置点)作为对应木试样,分别 进行解剖观察和氮气吸附-脱附测量。

2.2 解剖特征

杨木应拉木和对应木的横切显微图片如图 2 所示。与对应木相比,应拉木的主要特征是它的纤维细胞内壁存在胶质层,形成胶质纤维。经染色后的胶质层呈蓝色,易于从横切面上与其他组织区分。胶质层几乎是由高结晶的纤维素组成,其他非纤维素的填充物质很少(Côté et al., 1969),应拉木中大量的中孔孔隙主要来源于具有凝胶胶体性质的胶质层(Clair et al., 2008; Chang et al., 2009)。

从图 2B 可以看出:胶质层与相邻壁层之间结合松弛,外貌起皱并沿同一个方向填充于细胞腔,这种分离现象主要是由于使用传统的切片方法造成的(Clair et al., 2005)。若对试样进行包埋处理,并在离试样端部 150 μm 处进行切片,可避免这种分离现象的产生。

胶质层的出现是应拉木形成过程中显微结构方面的一个主要变化(Dadswell et al., 1955; Wardrop, 1964; Côté et al., 1969)。不同生长应力水平的应拉木,其胶质层在外形、厚度及分布上也不尽相同(Clair et al., 2006; Ruelle et al., 2006; Chang et al., 2009)。虽然应拉木的拉伸应力水平与其微观解剖形态的变异之间没有发现必然的相关关系(Clair et al., 2006; Ruelle et al., 2006; 苌姗姗, 2009),但是在超微结构水平上的观察可以对应拉木微观组织结构方面的一些共性进行全面的了解。

2.3 吸附等温线

根据 BET 理论(Sing et al., 1985),BET 常数是 反映氮气吸附法有效性的一个重要指标,当此常数 值小于 80 时,说明吸附质与吸附剂之间的吸附能力较弱,采用此方法对单层氮气分子吸附量等指标的确定较困难;特别是当此常数小于 30 时,吸附质之间的作用力占主导,采用此方法来分析试样孔径结构分布时,吸附质间的作用就不可忽略。本研究中,应拉木和对应木试样的 BET 常数均大于 80(表1),

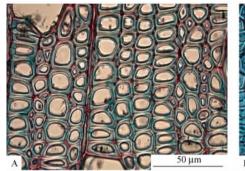




图 2 经番红/固绿染色后的杨木对应木(A)与应拉木(B)横切显微图片

Fig. 2 Transverse sections of opposite wood (A) and tension wood (B) in poplar species stained with safranin/fast green

表明采用此方法分析试样的孔隙结构是较适合的。

图 3 是在温度为 77.4 K 时测得的杨木应拉木和对应木的氮气吸附 - 脱附曲线。从吸附容量上来看,杨木应拉木的氮气吸附量为 47.6 cm³·g⁻¹,显著高于对应木的氮气吸附量(1.2 cm³·g⁻¹),是对应木的 40 倍。所吸收的氮气会在吸附剂表面形成一个

单吸附分子层,为估计吸附剂的总表面积提供了依据。利用 BET 方法计算出的试样的比表面积列于表 1。从表 1 可以看出:杨木应拉木的 BET 比表面积为 21.9 m²·g⁻¹,是对应木的 13 倍,这一结果与Clair等(2008)对栗木(Castanea sativa)应拉木的研究结果一致。

表 1 杨木应拉木和对应木的孔结构参数 1

Tab. 1 Textural characteristics of tension wood and opposite wood in poplar species

| | | $S_{\text{BET}}/$ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | $D_{ m a}/$ nm | $D_{ m d}$ / nm | 由 t 图法计算得到的孔结构参数 Pore structure parameters calculated by t-plot | | | |
|----------------------|--------------|--|----------------|-----------------|---|---|--|--|
| 试样类型 Sample types | $C_{ m BET}$ | | | | 中孔体积 Mesopore volume V _{MP} / | 总表面积 Total surface area S _T / | 外部表面 External surface area S _F / | |
| | | (m g / | 11111 | 11111 | $(cm^3 \cdot g^{-1})$ | $(m^2 \cdot g^{-1})$ | $(m^2 \cdot g^{-1})$ | |
| 应拉木 Tension wood | 114 | 21.9 | 7 | 6 | 0. 037 | 22. 1 | 11.6 | |
| 对应木 Opposite wood | 85 | 1.7 | 11 | 12 | 0. 001 | 1. 7 | 1. 5 | |

① C_{BET} : BET 常数 BET constant; S_{BET} : BET 比表面积 BET specific surface area; $D_{\rm a}(D_{\rm d})$: 依据吸附(脱附)曲线计算的平均中孔孔径 Mean mesopore diameter on adsorption (desorption) branch of the isotherm.

根据国际纯化学与应用化学联合会(IUPAC)分 类(Sing et al., 1985),图 3 所示的杨木应拉木吸附 等温线属于Ⅱ,Ⅳ混合型吸附等温线。其特点是: 吸附量在低相对压力下迅速上升,此阶段主要发生 微孔的填充,表明应拉木试样中有一定的微孔结构; 当 p/p。超过 0.1 以后,吸附量随着相对压力的增大 仍继续增加,但上升趋势缓慢,此阶段发生中孔和大 孔的多层吸附; 在相对压力 p/p_0 约 0.4 时, 吸附质 发生毛细管凝聚,等温线迅速上升,脱附等温线与吸 附等温线不重合,脱附等温线在吸附等温线的上方, 产生吸附滞后; 当 p/p_0 超过 0.7 以后,吸附量又一 次迅速上升,在较高分压处未能达到吸附饱和,并且 出现吸附 - 脱附滞后回线,具有Ⅳ型等温线特征,由 毛细凝聚而发生大孔容积填充。表明应拉木试样中 存在大量的孔径范围在 2~50 nm 的中孔和一定量 的大孔(>50 nm)。IUPAC将吸附滞后环分为H1, H2, H3 和 H4 四种情况(Sing et al., 1985),每一类 反映一定的孔结构类型。从吸附分支和脱附分支的

形状来看,属 H3 型滞后环,其反映的是一种具有平行壁的狭缝状毛细孔。

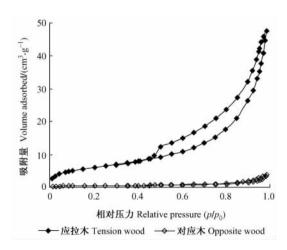


图 3 杨木应拉木与对应木的氮气 吸附 - 脱附等温线

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherm of tension wood and opposite wood in poplar species

2.4 孔形状和孔径分布

一般多孔材料的孔形状极不规则,孔隙的大小也各不相同,其中很重要的、最常用的一种参数就是孔体积按孔隙有效半径大小的分布。IUPAC 依据不同尺寸孔隙中分子吸附的不同,将细孔分为以下3类:孔径小于2 nm 为微孔,2~50 nm 为中孔,大于50 nm 为大孔。

通常由吸附曲线计算出的孔径对应着孔腔尺寸,而脱附曲线计算出的孔径则对应着孔口尺寸(Groen et al., 2004)。因此,对吸附和脱附的孔径尺寸进行比较,可以得到孔形状分布的一些信息。根据吸附和脱附曲线得到的峰值孔径分别列于表1。从表1可以看出:杨木应拉木中具有孔腔小于2倍孔口的"墨水瓶"状的孔结构类型,而对应木中则显示了具有孔腔小于孔口的"烟囱"状孔隙,这种孔结构一定程度上降低了毛细管凝聚的能力。

图 4 是根据脱附等温线绘制的杨木应拉木和对应木 BJH 中孔孔径分布。从图中可以看出:杨木应拉木的孔体积要远高于对应木,说明应拉木试样中含有较多的中孔孔隙。当孔径为 5 nm 时,应拉木和对应木试样的孔径分布均存在一个明显的波峰,表明所研究的杨木试样中存在许多孔径为 4~7 nm 的孔隙,但是孔体积在应拉木与对应木间相差很大。对于杨木应拉木,孔径在 4~7 nm 的孔体积占总孔体积的 74.4%,4~15nm 的孔隙体积占总体积的89.2%,孔径在15 nm 以上的孔体积占10.8%。

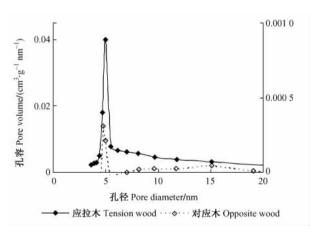


图 4 杨木应拉木与对应木的脱附孔径孔容关系曲线 Fig. 4 Desorption mesopore size distributions of tension wood and opposite wood in poplar species 对应木孔径分布曲线位于次坐标轴 Sub-axis was used for opposite wood.

本研究中有关杨木应拉木的孔隙结构参数与栗木应拉木(Clair et al., 2008)及 Sextonia rubra(热带树种)应拉木(Chang et al., 2009)所测量的结果极

其相似:吸附等温曲线均具有典型的中孔滞后环,且中孔体积较高,孔形状为口窄腹宽的"墨水瓶"状或狭缝状,以及存在大量孔径为4~7 nm 的孔隙等。由于栗木应拉木、Sextonia rubra 应拉木及本研究中的杨木应拉木均具有较高的拉应力,且均存在大量的胶质纤维,由此推测相似的孔结构参数可能与这些应拉木树种中厚壁的胶质层相关。由此引发了一个新的思考:仅仅是因为厚壁胶质层中存在大量的孔隙允许保持润胀时的高水合状态?如果是这样,无论是厚壁还是薄壁胶质层,其所有的纤维素在润胀状态时应该没有本质的区别。这也可能解释了为什么不同类型的应拉木均可以产生相似的高拉伸生长应力。因此,可以从树木成熟过程的不同阶段来进一步探究应拉木胶质层中凝胶类物质的孔结构特性,进而理解应拉木中高生长应力的产生机制。

2.5 t 图法

通过吸附等温线类型能定性地考察材料表面微孔结构,但不能进行定量的比较和研究,t图法较好地解决这个问题。比较图法即t图法,是以典型的多分子吸附为标准,把研究试样的等温吸附线直线化,为研究微孔结构及吸附机制提供较好的分析方法。t图在一定程度上反映出样品的孔隙情况,若t值曲线经过原点,则表明样品缺乏微孔隙,若不经过原点则往往是微孔作用的反应(Gregg et al., 1982)。杨木应拉木在77 K吸附氮的t图如图5所示。

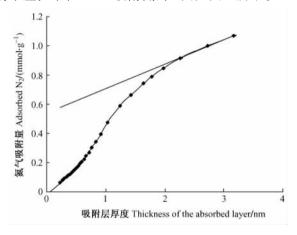


图 5 杨木应拉木在 77 K 吸附氮的 t 图 Fig. 5 t-plot of the adsorption of N₂ at 77 K on poplar tension wood

从图 5 可以看出: 应拉木试样的 t 图呈现 2 条直线。在低压下,吸附量偏移直线,这是由微孔填充引起的。在 t 值较小时,曲线最初的部分为线性,反向延长后与纵坐标相交,说明所研究试样中均含有一定量的微孔,通过此直线的斜率线可求出试样的总表面积 S_{T} 。当统计吸附层的厚度大于 $0.5\,$ nm

时,曲线斜率增加,不再呈线性,表明氮气分子在中孔发生毛细管凝聚。这种凝聚继续持续直到吸附层厚度达到 2.5 nm,又出现了一条几乎与 t 轴平行的直线,将此直线往外推,在 y 轴上的截距对应中孔体积 V_{MP} ,其斜率为外部表面积 S_{E} ,分别列于表 1。

从表 1 可以看出:由 t 图计算得到的试样总表面积与通过 BET 方法得到的结果一致。外部表面积 S_E 与总表面积 S_T 存在一定的正相关性,杨木应拉木试样孔隙的外部表面积为 $11.6~\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,显著高于对应木(仅为 $1.5~\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)。对于杨木应拉木的中孔体积 V_{MP} ,也显著高于对应木,说明应拉木试样含有更多的中孔孔隙,与依据吸附等温线得到的结论一致。与 Chang 等(2009)的研究结果相比,本研究杨木应拉木孔隙的外部表面积 S_E 、总表面积 S_T 及中孔体积 V_{MP} 均略低于具有厚壁胶质层的*Sextonia rubra*(热带树种)应拉木,但显著高于具有薄壁胶质层的其他热带树种。

胶质层几乎由纯纤维素组成,其他非纤维素的填充物质很少,因此由基本纤丝、微纤丝和纤丝相互穿插形成一些具有平行壁的狭缝状毛细孔。除主要成分纤维素之外,胶质层还包含果胶以及木葡聚糖和(1,4)-β-半乳糖糖基的半纤维素(Nishikubo et al., 2007; Arend, 2008; Bowling et al., 2008; Mellerowicz et al., 2008),这些组成成分也可能存在于其他细胞壁层(如对应木细胞壁层)中以水合状态存在从而保持其多孔性。纹孔膜已被证实是由果胶状的凝胶组成(Zwieniecki et al., 2001; Van Ieperen, 2007),这也可能是大量中孔存在的地方。

3 结论与讨论

- 1) 所测定杨木立木表面轴向生长应变变化幅度为: -1 488 ~ -480 με,树干外围的生长应力形式以拉应力为主,并且以倾斜树干最上部的生长应力最大,树干倾斜最下部附近的生长应力最小。与对应木相比,杨木应拉木具有大量的胶质纤维,胶质层与相邻壁层之间结合松弛,外貌起皱并沿同一个方向填充于细胞腔。
- 2) 杨木应拉木 BET 比表面积为 21.9 m²·g⁻¹, 是对应木的 13 倍。杨木对应木和应拉木试样中均 存在孔径为 4~7 nm 的孔隙,但孔体积相差很大。 应拉木中存在大量孔径为 2~50 nm 的中孔和一定 量的大孔(>50 nm),其中孔径在 4~7 nm 的孔体 积占总孔体积的 74.4%,4~15 nm 的孔体积占总体 积的 89.2%,孔径在 15 nm 以上的孔体积占 10.8%,并具有"墨水瓶"状和狭缝状毛细孔。

3)应拉木中高生长应力的产生是几种机制的 共同作用引起,而应拉木树种的微观结构特性及其 与机械性能间的联系是研究应拉木高生长应力产生 的基础。杨木应拉木具有显著高于对应木的中孔孔 隙可能与大量存在的胶质纤维直接相关,因此进一 步可从应拉木中胶质层的出现与其微细结构的关系 及不同应力水平下应拉木的微细结构等方面进行 研究。

参考文献

- 苌姗姗. 2009. 应拉木胶质层残余生长应力及其非正常形变过程研究. 北京林业大学博士学位论文.
- 董卫国,徐 静,黄俊鹏. 2007. 氮气吸附法表征棉纤维的孔结构. 纺织学报, 28(6):5-7.
- 方长华. 2007. 胶质层对杨树应拉木生长应力和木材性质的影响. 安徽农业大学博士学位论文.
- 刘盛全,江泽慧. 1996. 刺楸木材应拉木材性研究. 林业科学, 32(5):470-475.
- 王丽娟,鲁安怀,王长秋,等. 2005. 吸附法对天然斜纤蛇纹石纳米管内径的表征. 岩石矿物学杂志,24(1):67-72.
- 周 亮,刘盛全,刘亚梅,等. 2010. 欧美杨 107 杨偏心生长应变分布规律. 林业科学,46(4):171-177.
- Archer R R. 1986. Growth stresses and strains in trees. Berlin: Springer-Verlag.
- Arend M. 2008. Immunolocalization of (1,4)-β-galactan in tension wood fibers of poplar. Tree Physiology, 28(8): 1263-1267.
- Bowling A J, Vaughn K C. 2008. Immunocytochemical characterization of tension wood: Gelatinous fibers contain more than just cellulose.

 American Journal of Botany, 95(6): 655-663.
- Chang S S, Clair B, Ruelle J, et al. 2009. Mesoporosity as a new parameter in understanding of tension stress generation in trees. Journal of Experimental Botany, 60(11): 3023-3030.
- Clair B, Gril J, Di Renzo F, et al. 2008. Characterization of a gel in the cell wall to elucidate the paradoxical shrinkage of tension wood. Biomacromolecules, 9(2): 494 498.
- Clair B, Jaouen G, Beauchêne J, et al. 2003. Mapping radial, tangential and longitudinal shrinkages and relation to tension wood in discs of the tropical tree *Symphonia globulifera*. Holzforschung, 57(6): 665-671.
- Clair B, Ruelle J, Beauchêne J, et al. 2006. Tension wood and opposite wood in 21 tropical rain forest species. 1. Occurrence and efficiency of the G-layer. IAWA Journal, 27(3): 329 338.
- Clair B, Thibaut B, Sugiyama H. 2005. On the detachment of the gelatinous layer in tension wood fiber. Journal of Wood Science, 51(3): 218-221.
- Côté W A J, Day A C, Timell T E. 1969. A contribution to the ultrastructure of tension wood fibers. Wood Science and Technology, 3(4): 257 - 271.
- Dadswell H E, Wardrop A B. 1955. The structure and properties of tension wood. Holzforschung, 9 (4): 97 104.
- Fang C H, Clair B, Gril J, et al. 2008a. Growth stresses are highly

- controlled by the amount of G-layer in poplar tension wood. IAWA Journal, 29(3): 237 246.
- Fang C H, Guibal D, Clair B, et al. 2008b. Relationships between growth stress and wood properties in poplar I-69 (Populus deltoides Bartr. cv. "Lux" ex I-69/55). Annual Forestry Science, 65(3): 307p1 - 307p9.
- Fisher J B, Stevenson J W. 1981. Occurrence of reaction wood in branches of dicotyledons and its role in tree architecture. Botanical Gazette 142(1): 82 95.
- Gregg S J, Sing K S W. 1982. Adsorption, surface area and porosity. London. Academic Press. 218 - 228.
- Groen J C, Pérez-Ramirez J. 2004. Critical appraisal of mesopore determination by adsorption analysis. Applied Catalysis A: General, 268 (1/2): 121-125.
- Isebrands J G, Bensend D W. 1972. Incidence and structure of gelatinous fibers within rapid-growing eastern cottonwood. Wood and Fiber Science, 4(2): 61-71.
- Jullien D, Gril J. 2008. Growth strain assessment at the periphery of small-diameter trees using the two-grooves method; influence of operating parameters estimated by numerical simulations. Wood Science and Technology, 42(7): 551-565.
- Mellerowicz E J, Immerzeel P, Hayashi T. 2008. Xyloglucan: the molecular muscle of trees. Annals of Botany, 102(5): 659 665.
- Nicholson J E. 1971. A rapid method for estimating longitudinal growth stresses in logs. Wood Science and Technology, 5(1): 40-48.
- Nishikubo N, Awano T, Banasiak A, et al. 2007. Xyloglucan endotransglycosylase (XET) functions in gelatinous layers of tension wood fibers in poplar-a glimpse into the mechanism of the balancing act of trees. Plant and Cell Physiology, 48(6): 843-855.
- Quignard F, Valentin R, Di Renzo F. 2008. Aerogel materials from marine polysaccharides. New Journal of Chemistry, 32(8): 1300 1310.

- Ruelle J, Clair B, Beauchêne J, et al. 2006. Tension wood and opposite wood in 21 tropical rain forest species. 2. Comparison of some anatomical and ultrastructural criteria. IAWA Journal, 27(4): 341-376.
- Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, et al. 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. Pure and Applied Chemistry, 57(4): 603-619.
- Trénard Y, Guéneau P. 1975. Relations entre contraintes de croissance longitudinales et bois de tension dans le hêtre (Fagus sylvatica L.). Holzforschung, 29(6): 217 223.
- Valentin R, Molvinger K, Quignard F, et al. 2005. Methods to analyse the texture of alginate aerogel microspheres. Macromolecular Symposia, 222(1): 93-101.
- Van Ieperen W. 2007. Ion-mediated changes of xylem hydraulic resistance in planta: fact or fiction? Trends in Plant Science, 12(4): 137-142.
- Wardrop A B. 1964. The reaction anatomy of arborescent angiosperms //
 Zimmermann M H. The formation of wood in forest tree. Academic,
 New York, 405 456.
- Yang J L, Waugh G. 2001. Growth stress, its measurement and effects. Australian Forestry, 64 (2): 127 - 135.
- Yoshida M, Okuyama T. 2002. Techniques for measuring growth stress on the xylem surface using strain and dial gauges. Holzforschung, 56(5):461-467.
- Zwieniecki M A, Melcher P J, Holbrook N M. 2001. Hydrogel control of xylem hydraulic resistance in plants. Science, 291 (5506): 1059 – 1062.

(责任编辑 石红青)

第九届《林业科学》编辑委员会名单

(2003年3月)

主 任:江泽慧

副主任: 张建龙 张守攻 李 坚 尹伟伦 施季森 尹发权

主 编: 沈国舫

副主编:(按姓氏笔画为序)

王礼先 尹伟伦 尹发权 李智勇 张君颖 冯宗炜 李镇宇 张守攻 姜笑梅 洪菊生 顾正平 唐守正(常务) 盛炜彤(常务) 彭镇华

蒋有绪

委:(按姓氏笔画为序)

王政权 王金林 王豁然 田大伦 叶建仁 朱廷曜 刘铭汤 许煌灿 李 周 李凤日 杨忠岐 杨承栋 杨维西 吴钦孝 吴德友 沈瑞祥 林 鹏 顾继友 沈熙环 宋湛谦 张星耀 周晓峰 胡芳名 洪 伟

黄敏仁 彭世揆 彭少麟 傅懋毅 傅立国 裴保华

特邀编委:(按国名英文字母排序)

Cony Decock(比利时) 彭长辉(加拿大) Klaus von Gadow(德国)

李百炼(美国) 张连军(美国)

编辑部主任: 张君颖 副主任: 朱乾坤

于静娴 王艳娜 郭广荣 辑:张君颖 红 李育琪 石红青 朱乾坤

业

(月刊 1955 年创刊)

SCIENTIA SILVAE SINICAE

(Monthly Started in 1955) Vol. 47. No. 10 2011

| | 2011 年 第 4 / を 第 10 期 | V | 01.47, No. 10 2011 |
|------|---------------------------|------------------------|---|
| 主管 | 中国科学技术协会 中国林学会 | Administered by | China Association for Science and Technology |
| | | Sponsored by | The Chinese Society of Forestry |
| 主 编 | 沈国舫 | Editor in Chief | Shen Guofang |
| 编辑出版 | 《林业科学》编辑部 | Published by | Editorial Department of Scientia Silvae |
| 地 址 | 北京万寿山后中国林学会 | Address | Sinicae The Chinese Society of Forestry |
| 邮政编码 | 100091 | 11441 655 | Wanshoushan |
| 电 话 | 010-62889820 62888579(传真) | | Beijing 100091, P. R. China |
| 电子信箱 | linykx@ forestry. ac. cn | Telephone E-mail | +86-10-62889820 62888579 (Fax) linykx@ forestry. ac. cn |
| 网 址 | http://www.linyekexue.net | Website | http://www.linyekexue.net |
| 制作 | 清华同方光盘股份有限公司 | Produced by | Tsinghua Tongfang Optical Disc Co., Ltd. |
| 印刷 | 北京博艺兴印刷有限公司 | Printed by | Beijing Boyixing Printing Co., Ltd. |

国内发行 北京市报刊发行局 **Domestic** Beijing Bureau for Distribution of Newspapers and Journals 全国各地邮电局 订 购 Foreign China International Book Trading 中国国际图书贸易总公司 国外发行 Corporation

(北京 399 信箱 100044) (P. O. Box 399, Beijing, China)

Distributed by

国内外公开发行 国外发行代号:BM44 国内邮发代号:82-6 定价:25 元



