

# 茯苓褐腐过程中木材化学成分的变化

李改云, 任海青, 秦特夫, 江泽慧\*

(中国林业科学研究院木材工业研究所, 北京 100091)

**摘要:** 用褐腐真菌茯苓按常规栽培方法对木材进行降解, 对比研究了正常材和不同腐朽程度木材化学组成之间的差异, 用傅立叶红外光谱仪 (FTIR) 对样品进行表征。结果发现, 腐朽初期, 综纤维素和戊聚糖的含量及纤维素结晶度随腐朽时间的延长逐渐降低, 木质素和 1% NaOH 抽出物的相对含量却逐渐升高。当腐朽进行到 15 周时, 综纤维素含量、戊聚糖含量和纤维素结晶度分别由正常材的 72.80%、14.95% 和 40.3% 下降到 18.57%、8.58% 和 16.1%, 木质素含量和 1% NaOH 抽出物含量分别从 27.30% 和 12.89% 增加到 43.88% 和 70.07%。之后, 随着腐朽时间的延长, 木材的组成几乎保持不变。FTIR 结果证实了相同的变化趋势。

**关键词:** 茯苓; 褐腐; 木材; 化学成分

中图分类号: S718

文献标识码: A

## Changes of Main Wood Chemical Components during Brown-rot Decay by *Wolfiporia cocos*

LI Gaiyun, REN Haiqing, QIN Tefu, JIANG Zehui

(Research Institute of Wood Industry, CAF, Beijing 100091, China)

**Abstract** Wood was brown-rotted by *Wolfiporia cocos* according to the traditional cultivation method. Main chemical components of normal wood and brown-rotted wood with different level of decay were analyzed, and the samples were also characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The results showed that the holocellulose content, pentosan content and crystallinity decreased gradually up to 15-week exposure time. On the contrary, the lignin content and 1% NaOH extractive content increased at the same time. When wood was decayed for 15 weeks, the holocellulose content, pentosan content and crystallinity of wood went down from 72.80%, 14.95% and 40.3% for normal wood to 18.57%, 8.58% and 16.1%, respectively. And the lignin content and 1% NaOH extractive content went up from 27.30% and 12.89% for normal wood to 43.88% and 70.07%, respectively. The wood compositions almost kept unchanged during further decay. The change tendency of chemical components during wood decay process was also approved by IR.

**Key words** *Wolfiporia cocos*; brown-rotted wood; chemical components

茯苓 (*Wolfiporia cocos* (Schwein.) Ryvarden & Gilbn.) 为多孔菌科 (Polyporaceae) 真菌茯苓的干燥菌核, 一般生长在死松树根和段木上, 是我国传统的

中药材, 具有利水渗湿、健脾安神等功效。目前, 茯苓在我国已经实现人工栽培, 如云南、广西、福建、安徽及河南、湖北等省都有大面积的茯苓种植基地<sup>[1]</sup>。

收稿日期: 2008-01-08

基金项目: 国家林业局林业科学技术推广项目 ([2006] 长江-1 号; [2005] 91 号); 国家“十一五”林业科技支撑计划项目 (2006BAD18B1002, 2006BAD03A16, 2006BAD03A15)

作者简介: 李改云 (1974-), 女, 河南新乡人, 助理研究员, 博士。主要从事木材化学与胶粘剂研究。E-mail: lgy@caf.ac.cn

\* 通讯作者: 江泽慧, 女, 教授, 博士生导师。主要从事木材科学与技术研究。

茯苓作为一种木材褐腐真菌, 生长繁殖过程中主要降解木材中的纤维素和半纤维素以提供所需要的营养成分, 而对木质素的降解能力较弱, 腐朽后木材中的木质素相对含量大大提高, 木材的颜色变成褐色, 出现垂直于木材纹理的裂缝。茯苓采收后, 种植户多将这种丧失强度的褐色腐朽材扔弃或当作柴火低值使用, 这无疑是对自然资源的极大浪费。

在以往对木材褐腐特性的研究中, 研究者多利用棉腐卧孔菌 (*Poria plaoenta* (Fr.) Cooke) 和密粘褶菌 (*Gloeophyllum trabeum* (Pers.: Fr.) Murrill) 等褐腐菌在实验室内开展为期 3 月的褐腐过程中木材超微结构、化学成分、力学强度等变化特性的小试样研究<sup>[2-4]</sup>, 但在野外及持续时间较长的木材腐朽试验方面研究报道较少, 且针对茯苓真菌的褐腐特性研究目前还无相关报道。本文针对我国大量人工栽培的茯苓, 研究其寄生木材在腐朽过程中化学成分的相对含量和结构官能团的变化特性, 这对掌握茯苓生长过程中木材化学组成的变化规律, 及依据腐朽木材的化学组成拓展相应的增值利用途径具有理论指导意义。

## 1 材料与方 法

### 1.1 原料及处理

马尾松 (*Pinus massoniana* Lamb.) 试材采自安徽省岳西县和平乡。取树龄不同的样木 5 株, 自原木的 1.3 m 处每隔 2 m 各截取厚 10 cm 的圆盘, 风干后切成小薄片充分混合, 按四分法取样约 500 g 粉碎、过筛, 取通过 0.450 mm 筛孔而截留在 0.300 mm 筛孔的木粉, 放置于样品瓶中待用。将样木木段的树皮纵削 3~10 条, 气干后锯成 65~80 cm 木段。6 月份把木段放入沙土窖, 按照专利<sup>[5]</sup>中所述的方法进行茯苓栽培试验, 从接种后第 3 周起, 每隔 4 周取 3~5 段已被茯苓真菌侵染的木材, 共取样 6 次。取完后即刮去木段外层的树皮和菌丝, 气干后取外部严重腐朽部分, 按上述方法制备不同腐朽时间的木粉。另外, 取采收茯苓后被废弃的褐腐材 (简称为 B), 制备成木粉待用。

### 1.2 试剂

亚氯酸钠 (74.6%), 工业纯; 苯、乙醇、冰醋酸、丙酮、硫酸、NaOH 均为分析纯。

### 1.3 仪器

Philips X'Pert pro X 射线衍射仪, 管压 45 kV; 管流 35 mA; X 光管为铜靶。Nicolet Impact 410 FTIR

测试仪, 波数 4 000~400  $\text{cm}^{-1}$ ; 分辨率 4  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 1.4 木材化学成分的测定

综纤维素含量、酸不溶木质素含量、酸溶木质素含量、戊聚糖含量、1% NaOH 抽出物含量分别按照国标 GB/T 2677.10-1995、GB/T 2677.8-1994、GB/T 10337-1989、GB/T 2677.9-1994、GB/T 2677.5-1993 测定。木质素含量为酸溶和酸不溶木质素含量之和。

### 1.5 纤维素相对结晶度的测定

将木粉放入样品台上, 采用  $\theta/2\theta$  联动扫描方法测量 2 $\theta$  的强度曲线, 扫描范围  $4^\circ \sim 40^\circ$  ( $2\theta$ ), 扫描速度为  $0.071^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ 。每个样品测试 3 次, 取其平均值作为测定结果。在扫描曲线上,  $2\theta = 22^\circ$  附近有 (002) 衍射的极大峰值,  $2\theta = 18^\circ$  附近有一极小值, 采用 Segal 法<sup>[6]</sup> 计算马尾松正常材和褐腐材纤维素的相对结晶度。

### 1.6 木材结构官能团的测定

采用 KBr 压片法, 分辨率为  $8 \text{ cm}^{-1}$ , 扫描次数为 64 次。

## 2 结果与讨论

### 2.1 腐朽时间对木材主要化学组分的影响

图 1 描述了马尾松木材被茯苓褐腐真菌侵害不同时间后综纤维素、戊聚糖 (半纤维素的一类重要成分) 和木质素含量的变化规律。从木材化学组成的变化速率来看, 综纤维素含量和戊聚糖含量在褐腐初期逐渐下降, 木质素含量逐渐升高。在腐朽 7 周之前, 木材化学组分的变化率较低, 当腐朽进行到 7 周以后, 化学组分的变化率极快。腐朽时间从 7 周延长到 15 周时, 综纤维素和戊聚糖含量分别急剧降低了 39.85% 和 5.94%, 而木质素则迅速增加了 23.36%, 说明茯苓菌在这个阶段对纤维素和半纤维素的消化速度非常快。当腐朽 15 周时, 综纤维素含量和戊聚糖含量均达到最低值, 分别为 18.57% 和 8.58%, 而木质素含量增加到最高值 53.88%。超过 15 周后, 随着腐朽时间的延长, 综纤维素含量、戊聚糖含量和木质素含量几乎保持不变。这说明腐朽后期因为纤维素和半纤维素的含量较低, 不能为茯苓菌的生长提供足够的碳源和能源, 无法满足茯苓菌的生长条件, 导致茯苓菌的降解能力逐渐减弱。在木材的茯苓褐腐过程中, 纤维素、半纤维素和木质素的相对含量呈现完全相反的变化趋势。目前, 关于褐腐菌对木质素的作用主要有两种观点: 一种认为

褐腐菌对木质素的损害很小, 主要以脱甲基等修饰为主, 木质素成分保持基本不变<sup>[7]</sup>; 另一种认为木质素能被褐腐菌逐渐缓慢降解<sup>[8]</sup>。尽管褐腐菌降解木质素的研究已有一定的进展, 但较日趋成熟的纤维素褐腐降解机理而言, 彻底搞清木质素的褐腐降解机制还需要一个漫长的过程。为了阐明褐腐菌对木质素的降解机理, 今后还需对木质素褐腐降解前后的元素组成、化学官能团和化学键特征, 以及降解产物的鉴定等进行深入的研究。

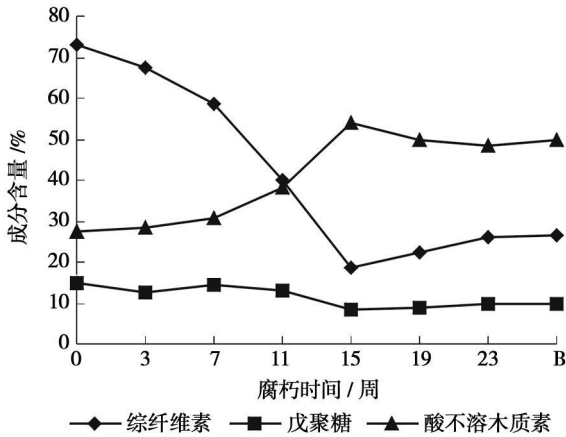


图 1 茯苓腐朽时间对木材主要成分的影响

## 2.2 腐朽时间对木材 1% NaOH 抽出物含量的影响

图 2 表示了马尾松木材被茯苓侵害不同时间后 1% NaOH 抽出物含量的变化曲线。从图 2 看出, 在褐腐初期, 1% NaOH 抽出物含量的变化几乎是直线上升, 变化速率较快, 说明木材中可溶性小分子物质的含量迅速增加。其主要原因在于, 茯苓菌能够快速降解纤维素和半纤维素, 导致综纤维素的聚合度迅速下降, 生成可溶性的低分子物质, 并且这种可溶性的低分子物质能够在褐腐的木材中积聚起来, 也就是说, 茯苓菌分解综纤维素降解产物的速度远快

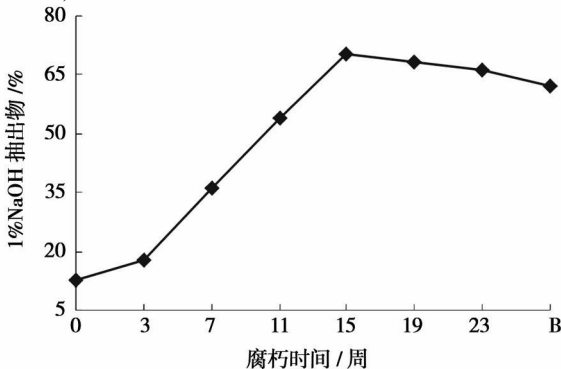


图 2 茯苓腐朽时间对 1% NaOH 抽出物含量的影响

于消化综纤维素的速度。此外, 褐腐过程中木质素的结构改变之后, 也能引起木质素在 1% NaOH 溶液中的溶解度逐渐增加<sup>[2,7]</sup>。褐腐后期 1% NaOH 抽出物含量缓慢降低的原因可从木材三大主要化学组分在褐腐过程中的变化规律得知, 腐朽后期茯苓菌对纤维素的降解能力已变得非常弱, 这意味着新生成的可溶性小分子量非常少, 甚至没有, 这使得茯苓菌消化利用降解产物的速度快于分解破坏综纤维素的速度, 致使 1% NaOH 抽出物的含量逐渐降低<sup>[2-3]</sup>。

## 2.3 腐朽时间对木材纤维素相对结晶度的影响

木材纤维素的结晶度是木材性质的重要指标之一, 在一定程度上反映了木材纤维的物理和化学性质。图 3 表示了纤维素结晶度随茯苓褐腐时间的变化曲线。纤维素结晶度在褐腐初期逐渐下降, 然后经过一个快速下降期达到最低值。超过 15 周后, 随着腐朽时间的延长, 纤维素结晶度缓慢增加。这表明, 在腐朽初期, 茯苓菌对纤维素结晶区破坏性较小, 纤维素含量的下降主要由无定型区的降解所造成, 暗示茯苓菌对纤维素结晶区的降解能力较弱, 而对无定型区的降解能力较强。腐朽 7 周后, 茯苓菌对纤维素结晶区的损害速度加剧, 导致结晶度的快速下降。腐朽后期, 伴随着木质素的降解和茯苓菌消化纤维素降解产物的速度快于分解破坏的速度, 导致腐朽材中的相对结晶度微弱增高。关于褐腐菌对木材纤维素的破坏, Klemm-Leyer 等<sup>[9]</sup>认为, 在 *Postia placenta* (Fr.) M. J. Larsen & Lombard 褐腐过程中, 纤维素的无定形区首先遭到破坏, 因结晶区对酶侵蚀的抵抗力较强而在无定形区之后遭到破坏。Cohen 等<sup>[10]</sup>在 *Gloeophyllum trabeum* (Pers.) Merrill 褐腐实验中发现有纤维素酶的存在, 他认为褐腐过程中不存在对纤维素结晶区有降解能力的纤维素酶这种观点是不正确的, 并认为结晶区和无定型区可

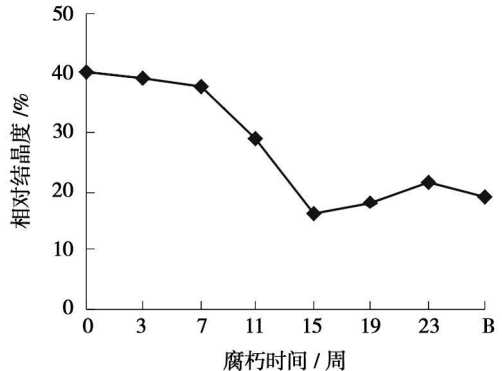


图 3 茯苓腐朽时间对相对结晶度的影响

以同时遭受破坏。本实验的研究结果虽然没有直接证据可以说明纤维素结晶区和无定性区同时遭到茯苓菌的侵害,但褐腐初期结晶度的降低说明纤维素结晶区在褐腐初期已发生降解。

#### 2.4 腐朽时间对木材 FTIR 谱图的影响

为进一步了解木材褐腐过程中化学官能团是否发生变化及怎样变化,利用红外光谱仪对具有代表性的马尾松正常材、腐朽初期(3周)、腐朽中期(15周)和腐朽后期(23周)的样品进行了研究。图 4 为样品的 FTIR 光谱图,表 1 依据前人研究成果列出了主要吸收峰的归属<sup>[11-15]</sup>。

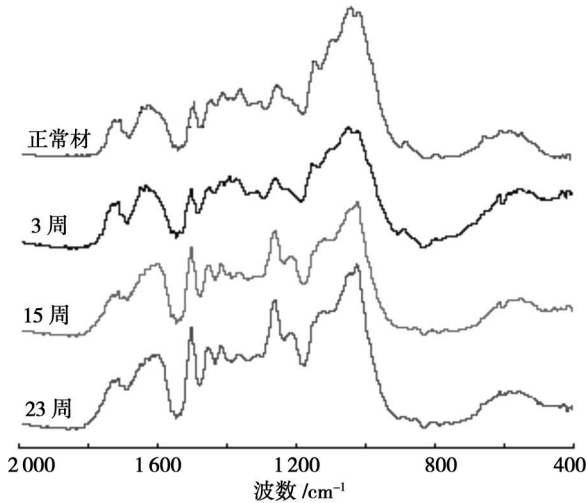


图 4 马尾松正常材和茯苓褐腐材的红外光谱图

表 1 马尾松木材红外光谱的特征峰及归属

波数 /cm <sup>-1</sup>	吸收带归属及说明
3 422	羟基上的 O-H 伸缩振动
2 925	甲基或亚甲基基团上的 C-H 伸缩振动
1 723	非共轭的 C=O 伸缩振动(木聚糖乙酰基 CH <sub>3</sub> C=O)
1 651	共轭芳基 C=O 伸缩振动(木质素中的共轭羰基)
1 508	芳环的碳骨架振动(木质素)
1 456	C-H 弯曲振动(木质素、聚糖中的 CH <sub>2</sub> ), 苯环碳骨架振动(木质素)
1 424	芳香环骨架上的 C-H 在平面上的变性振动(=C-H)
1 374	甲基 C-H 的变形振动(纤维素和半纤维素)
1 317	O-H 面内弯曲振动
1 266	苯环氧键 Ar-O 伸缩振动(木质素)
1 223	酚羟基的 C-O 伸缩(木质素); 芳醚的 C-O 伸缩(木质素)
1 159	C-O-C 伸缩振动(纤维素和半纤维素)
1 106	O-H 缔合吸收带(纤维素和半纤维素)
1 054	C-O 伸缩振动(纤维素和半纤维素)
1 032	C-O 伸缩振动(纤维素、半纤维素和木质素)
896	异头碳(C <sub>1</sub> )振动频率(多糖)

在木材的红外光谱中,波数在 4 000~2 000 cm<sup>-1</sup>范围内的只有 3 422 cm<sup>-1</sup>处的羟基上的 O-H

伸缩振动和 2 925 cm<sup>-1</sup>处的甲基或亚甲基基团上的 C-H 伸缩振动,这两个峰在纤维素、半纤维素和木质素中都大量存在,对观测褐腐过程中化学成分的变化贡献不大,为了更好地研究木材褐腐过程中化学官能团和化学键的变化特征,本文着重研究 2 000~800 cm<sup>-1</sup>波段的吸收峰。从图中可知,木材经茯苓处理 3 周后,红外光谱图整体上变化不大,只有少数几个吸收峰的相对峰强有微弱的变化,说明茯苓处理 3 周木材化学组成只发生较小的变化。芳香环骨架结合 C-H 在平面上的变形振动 1 424 cm<sup>-1</sup>的峰高有所增强,表明木质素中的芳香环在木材中的含量升高,芳香环结构没有被破坏。1 374 cm<sup>-1</sup>归属于纤维素和半纤维素中 C-H 弯曲振动的峰减弱,表明茯苓菌对纤维素和半纤维素已造成一定程度的降解。

木材经茯苓处理 15 周后,特征吸收峰有明显的变化,说明木材各组分的含量已发生显著的变化。木质素芳香环结构的位于 1 606 cm<sup>-1</sup>、1 509 cm<sup>-1</sup>和 1 424 cm<sup>-1</sup>系列峰峰高明显升高,说明木质素在木材中的含量大幅度的提高。纤维素和半纤维素中 C-H 弯曲振动的峰(1 374 cm<sup>-1</sup>)、C-O-C 伸缩振动的峰(1 159 cm<sup>-1</sup>)、O-H 缔合吸收带(1 106 cm<sup>-1</sup>)、C-O 伸缩振动峰(1 054 cm<sup>-1</sup>)以及异头碳(C<sub>1</sub>)振动吸收峰(890 cm<sup>-1</sup>)系列峰的减弱,暗示纤维素和半纤维素已发生大规模的降解并被茯苓菌逐渐消化利用。木质素酚羟基的 C-O 伸缩振动峰(1 223 cm<sup>-1</sup>)和苯环氧键 Ar-O 伸缩振动振动峰(1 266 cm<sup>-1</sup>)的强度明显增强,意味着木质素侧链上的基团发生降解,并且暗示酚羟基含量升高。

木材茯苓处理 23 周时,其红外光谱图和 15 周无明显改变,官能团特征峰位置和强度基本相似,暗示木材组分并无发生其他的降解反应,这说明木材被茯苓处理 15 周后,木材组成和含量几乎不再发生变化,这和木材腐朽过程中化学成分的定量测定结果相一致,进一步证明腐朽后期因为纤维素和半纤维素的含量较低,不能为茯苓菌的生长提供足够的碳源,无法满足茯苓菌生长需要,导致茯苓菌的降解能力逐渐丧失。

### 3 结论

茯苓作为一种褐腐真菌,具有一般褐腐真菌的特性,即降解纤维素、半纤维素的能力较强。茯苓腐朽木材过程中 15 周是化学组成变化趋势的转折点。

腐朽初期, 综纤维素含量、戊聚糖含量和纤维素相对结晶度随腐朽时间的延长逐渐降低, 木质素和 1% NaOH 抽出物的相对含量却逐渐升高。当腐朽进行到 15 周时, 综纤维素和戊聚糖的含量及纤维素相对结晶度达到最低值, 而木质素的相对含量和 1% NaOH 抽出物含量同时增至最高值。之后, 木材的化学组成和结构随腐朽的继续进行仅有较小的变化。

茯苓腐朽木材过程中木材化学成分相对含量的变化趋势表明, 腐朽 15 周后木材的化学组成基本稳定, 且木质素的相对含量达到 50%, 说明种植茯苓产生的腐朽材可以作为木质素的一种来源, 用于树脂、分散剂、表面活性剂和皮革鞣剂等的制备。

#### 参考文献:

- [ 1 ] 苏正玺. 茯苓栽培技术 [ J ]. 农村实用技术, 2005(5): 16- 17
- [ 2 ] 金重为, 邵殿生, 尤纪雪. 天然耐腐木材的抗腐力及其在腐朽过程中化学成分的变化 [ J ]. 林业科学, 1989, 25(5): 447- 451
- [ 3 ] 金重为, 邵殿生, 尤纪雪, 等. 天然耐腐材有效抗菌成分的研究. II. 天然耐腐材在腐朽过程中超微结构的变化 [ J ]. 南京林业大学学报, 1990, 14(2): 60- 66
- [ 4 ] 杨 忠. 近红外光谱预测人工林湿地松木材性质与腐朽特性的研究 [ D ]. 北京: 中国林业科学研究院, 2005
- [ 5 ] 王克勤, 王兰英, 汪勇兵. 茯苓诱因栽培方法 [ P ]. 中国发明专利: CN 1256864C, 2006- 05- 24

- [ 6 ] 李 坚. 木材波谱学 [ M ]. 北京: 科学出版社, 2003 20- 21
- [ 7 ] Filley T R, Cody G, Goodell B, *et al*. Lignin demethylation and polysaccharide decomposition in spruce sapwood degraded by brown rot fungus [ J ]. *Organic Geochemistry*, 2002 33(2), 111- 124
- [ 8 ] Lee K H, Wi S G, Singh A P, *et al*. Micro morphological characteristics of decayed wood and laccase produced by the brown rot fungus *Coniophora puteana* [ J ]. *Journal of Wood Science* 2004, 50(3): 281- 284
- [ 9 ] Kloman-leyer K, Agosin E, Conner A H, *et al*. Changes in molecular size distribution of cellulose during attack by white rot and brown rot Fungi [ J ]. *Applied and Environmental Microbiology* 1992, 58(4): 1266- 1270
- [ 10 ] Cohen R, Suzuki M R, Hammell K E. Processive endoglucanase active in crystalline cellulose hydrolysis by the brown rot Basidiomycete *Gloeophyllum trabeum* [ J ]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2005 71(5): 2412- 2417
- [ 11 ] 陈嘉翔. 制浆化学 [ M ]. 北京: 轻工业出版社, 1990 5- 10
- [ 12 ] 秦特夫. 杉木和“三北”一号杨磨木木质素化学官能团特征的研究 [ J ]. 林业科学, 1999 35(3): 69- 75
- [ 13 ] Collier W, Kalkinsky V F, Schultz T P. Infrared study of lignin. Assignment of methoxyl C-H bending and stretching bands [ J ]. *Holzforchung* 1997, 51(2): 167- 168
- [ 14 ] 翁诗甫. 傅立叶变换红外光谱仪 [ M ]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 320- 326
- [ 15 ] 池玉杰. 6种白腐菌腐朽后的山杨木材和木质素官能团变化的红外光谱分析 [ J ]. 林业科学, 2005, 41(2): 136- 140