

薛晓明, 吴显昆, 陈云霞, 等. 南方红豆杉和罗汉松的红外光谱研究[J]. 江苏农业科学, 2014, 42(9): 276–278.

南方红豆杉和罗汉松的红外光谱研究

薛晓明, 吴显昆, 陈云霞, 南程慧

(南京森林警察学院/国家林业局森林公安司法鉴定中心, 江苏南京 210046)

摘要:使用傅立叶红外光谱 (FTIR) 对罗汉松、南方红豆杉的木材样本进行了检测分析。结果表明, 罗汉松、南方红豆杉均含有较多的 O—H、C—C、C=C、C—O 基团, 所以在主要出峰位置上比较接近。2 种木材均在 $1\,270\text{ cm}^{-1}$ 处表现出明显的特征峰, 这是针叶材木质素的主要组成单元。罗汉松、南方红豆杉均未在 $1\,330\text{ cm}^{-1}$ 附近的紫丁香基特征峰位表现出明显的吸收峰。罗汉松、南方红豆杉红外图谱中羟基 (O—H)、碳氢键 (C—H) 伸缩振动的特征峰分别在 $3\,380$ 、 $2\,923\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,437$ 、 $2\,896\text{ cm}^{-1}$ 处出现, 波数偏移较大, 反映 2 种木材组分在结构方面存在差异。

关键词:南方红豆杉; 罗汉松; 傅立叶红外光谱; 木材鉴定

中图分类号: O657.33 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)09-0276-03

红外光谱技术 (FTIR) 主要被应用于物质化学组成、分子结构研究, 以连续波长的红外光为光源照射样品引起分子振动和转动能级之间的跃迁, 进而得到分子的振转光谱^[1]。红外光谱技术具有高度的特征性, 近年来被广泛应用于中药检验、植物理化分析、植物种属识别、动物毛发鉴定等研究^[2-5]。朱莉等研究认为, 红松应压木木材形成组织中羟基特征峰的位置有异于成熟木材, 在波数 $1\,034\sim1\,510\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰有明显差异^[6]。胡爱华等采用红外光谱技术研究了银杏、雪松、毛白杨等 30 种针阔叶材的红外光谱, 证明针阔叶树木木质素、纤维素相对含量差异明显, 银杏在木质素组成上有向阔叶树进化的趋势^[7]。邓启平等使用 FTIR 对出土木材的化学结构、化学成分进行了研究, 结果表明, 纤维素、半纤维素大量降解, 木质素降解较少^[8]。因木材的组成、结构极为复杂, 红外谱图的解析难度较大, FTIR 主要被应用于木材结构、化学成分等研究^[9-10]。刘喜明等对交趾黄檀与古夷苏木的 FTIR 进行了比较, 发现波数 $1\,452\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰的有无以及主要吸收峰的强度比可以作为区别这 2 种木材的波谱特征^[11]。胡爱华等研究表明, 6 个银杏无性系木材的红外指纹图谱差别明显, 可以用共有峰率、变异峰率双指标序列法鉴别银杏不同无性系木材^[12]。传统的鉴定木材方法主要依据宏观特征、显微构造, 同属的树种往往构造相似, 难以进一步区分, 使用解离的方法观察其显微构造存在周期较长的问题^[13]。提取木材 DNA 技术难度较大, 是当前的研究热点^[14-16]。本研究选择珍贵木材南方红豆杉 (*Taxus wallichiana* var. *mairei* (Lemée & H. Léveillé) L. K. Fu & Nan Li)、罗汉松 [*Podocarpus macrophyllus* (Thunb.) D. Don] 作为研究对象, 采用 FTIR 技术对木材样本进行检测, 并对得到的红外光谱进行分析, 旨在为快速检验、鉴定木材提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

南方红豆杉、罗汉松样本均来自于国家林业局森林公安司法鉴定中心。Nicolet 7199 型 FTIR 傅立叶红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司)。使用 KBr 压片法制样; 测试波数范围为: $400\sim4\,000\text{ cm}^{-1}$, 仪器分辨率: 4 cm^{-1} , 扫描次数: 32 次。

1.2 方法

将木材样本气干后, 粉碎获得木粉, 过 100 目筛, 真空干燥后制样, 获得红外光谱图。

2 结果与分析

木材来自树干的次生木质部, 由众多的空腔细胞构成, 所以木材的性质主要由细胞壁结构决定。细胞壁的主要成分包括纤维素、半纤维素、木质素, 这几种物质的结构与含量决定了树种的红外谱图特征, 所以木材的红外光谱图特征可以直接反映木材的结构、组分, 进而反映其物种特性。南方红豆杉、罗汉松木材样本红外图谱见图 1, 分别按照吸收峰的最大吸收波数、透过率、吸收带归属情况对 2 个样本的主要吸收峰进行归纳 (表 1)。

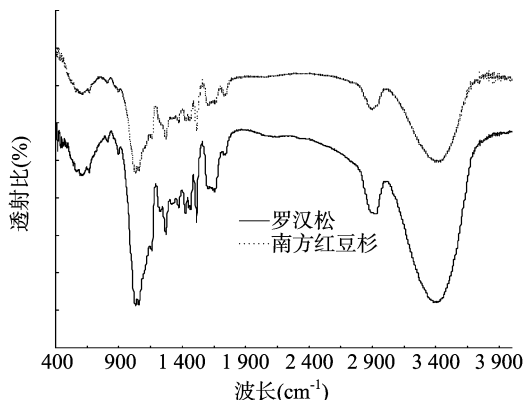


图1 罗汉松、南方红豆杉红外图谱比较

2.1 2 种木材的红外光谱中吸收峰归属分析

南方红豆杉、罗汉松同属裸子植物, 木材木质素主要组分

收稿日期: 2013-11-22

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项 (编号: LGZD201323); 国家公益性行业 (林业) 科研专项 (编号: 201004094)。

作者简介: 薛晓明 (1977—), 女, 黑龙江肇东人, 博士, 副教授, 主要从事环境科学、植物识别与鉴定研究。Tel: (025) 85878796; E-mail: jdmm24@me.com。

表 1 罗汉松、南方红豆杉红外光谱中吸收带的归属

罗汉松			南方红豆杉			吸收带归属说明
波数 (cm ⁻¹)	透过率 (%)	吸光度值	波数 (cm ⁻¹)	透过率 (%)	吸光度值	
3 385	52.1	0.283 2	3 437	69.7	0.157 2	O—H 伸缩振动
			2 933	84.5	0.073 4	C—H 伸缩振动
2 923	75.7	0.121 1	2 896	83.6	0.077 7	C—H 伸缩振动
1 728	91.4	0.039 1	1 731	87.2	0.059 3	非共轭的 C=O 伸缩振动
1 658	81.6	0.088 3	1 650	85.4	0.069 9	共轭 C=O 伸缩振动
1 605	82.4	0.084 1	1 606	84.7	0.072 2	C=O 伸缩振动、芳香族骨架振动
1 510	73.5	0.133 4	1 513	78.0	0.108 1	芳香族骨架振动
1 465	77.0	0.113 6	1 463	80.7	0.093 0	C—H 弯曲振动
1 452	77.3	0.111 7				C—H 弯曲振动、苯环 C 骨架振动
1 425	75.9	0.119 7	1 427	80.6	0.093 6	芳香族骨架振动与 C—H 面内弯曲振动
1 371	77.3	0.111 9	1 372	80.0	0.097 1	C—H 弯曲振动
1 318	78.2	0.107 0	1 317	81.1	0.090 7	O—H 面内弯曲振动
1 270	70.3	0.153 0	1 270	75.7	0.120 7	C—C、C—O 伸缩振动
1 230	76.4	0.117 1				C—O 伸缩振动
1 160	66.2	0.181 3	1 160	75.7	0.120 3	C—O—C 伸缩振动
1 060	51.5	0.288 0	1 060	67.5	0.172 2	C—O 伸缩振动
1 030	51.2	0.290 3	1 030	66.6	0.176 8	C—H 芳香族面内弯曲
896	91.6	0.038 3	897	88.3	0.054 3	C—H 弯曲振动
812	94.9	0.022 5	806	90.7	0.042 6	C—H 面外弯曲振动

相近,所以其红外图谱特征近似。从图 1 可以看出,2 个样本中反映木材主要组分的吸收峰位置、峰形接近,具有一定的相似性。罗汉松、南方红豆杉中反映半纤维素的乙酰基、羧基上的 C=O 伸缩振动吸收峰分别出现在波数 1 728、1 731 cm⁻¹ 处,反映纤维素、半纤维素中 C—H 弯曲振动以及 C—O—C 伸缩振动的吸收峰均出现在波数 1 371、1 160 cm⁻¹ 附近。2 个样本中表征木质素的主要吸收峰的峰位比较接近,分别在波数 1 270、1 463、1 510、1 606、1 650 cm⁻¹ 等位置出现。2 个样本中表征木质素苯环碳骨架振动的峰位分别为波数 1 513 cm⁻¹ (南方红豆杉) 和 1 510 cm⁻¹ (罗汉松),该峰位是木材红外光谱研究中木质素的代表吸收峰。南方红豆杉在波数 1 650 cm⁻¹ 处的吸收峰是木质素中共轭羰基的 C=O 伸缩振动,罗汉松的该峰位出现在波数 1 658 cm⁻¹ 处;1 463 cm⁻¹ 附近的吸收峰是反映木质素中的 C—H 弯曲振动、苯环碳骨架振动特征。2 个样本在反映紫丁香基的 1 330 cm⁻¹ 附近无明显的峰出现,在 1 160 cm⁻¹ 处有明显的吸收峰,只要在木素样品中存在少量的紫丁香基结构单元,就会导致木素在波数 1 175~1 065 cm⁻¹ 区域的吸收峰转移到波数小于 1 128 cm⁻¹ 处,所以 2 个样本中均未检测出紫丁香基^[17]。在 1 270 cm⁻¹ 处均有明显的强峰,这是表征木质素中愈疮木基的特征峰,愈疮木基丙烷是裸子植物中木质素的主要组成单元,该强峰表明在这 2 种木材中愈疮木基是木质素的主要组分。

2.2 2 种木材红外光谱的吸收峰特征

FTIR 吸收峰的有无、位置、形状是反映其物种特征的重要指标之一,2 种木材在吸收峰出峰位置的不同,可以反映种间差异性。南方红豆杉木材中具有红豆杉属的特有成分紫杉醇,其化合物母核上常含有羟基、羧基、烯羟基、芳环等取代基,其红外光谱在波数 400、1 610~1 635、1 375、1 245、1 060 cm⁻¹ 等处的吸收峰能反映其结构特征。学者们认为,波数 1 142、1 106、1 060 cm⁻¹ 等特征峰与紫杉醇含量密切相

关^[18-19]。本研究表明,南方红豆杉在 1 106 cm⁻¹ 位置未见明显的吸收峰出现,多个峰叠加形成的宽强峰掩盖了 1 106 cm⁻¹ 位置的吸收峰,只能观察到较小的峰形变化。罗汉松、南方红豆杉红外图谱中反映木质素、综纤维素中 O—H 伸缩振动的特征峰分别出现在 3 380、3 437 cm⁻¹ 处,波数偏移较大,该位置的羟基主要来自多糖、苷、醇、酚等物质。数量较多的 C—H 伸缩振动吸收峰分别在 2 923、2 896 cm⁻¹ 处,也有一定的偏移,这应该是 2 种木材组分结构方面存在差异导致的。罗汉松在 1 230 cm⁻¹ 处有较小的 C—O 伸缩振动吸收峰出现,南方红豆杉在此处虽然有一定的波动,但是未形成明显的吸收峰,因此可以把此峰作为罗汉松的指示峰。罗汉松在 1 452 cm、1 465 cm⁻¹ 处形成了强度相近的较小的“W”形双峰,共同反映苯环的碳骨架振动,其强度明显弱于相邻的 1 425 cm⁻¹ 处吸收峰。南方红豆杉中 1 463 cm⁻¹ 处只有 1 个吸收峰,其强度与相邻的 1 427 cm⁻¹ 吸收峰强度接近。罗汉松在 2 923 cm⁻¹ 处有 1 个明显的纤维素特征峰,南方红豆杉在其特征峰 2 896 cm⁻¹ 附近的 2 933 cm⁻¹ 处有个较小的肩峰,共同反映了 C—H 的弯曲振动。以上差异说明罗汉松、南方红豆杉的木质素结构、化学组分上存在一定区别。

2.3 2 种木材红外光谱的吸收峰强度比较

罗汉松、南方红豆杉虽然多数吸收峰的峰位比较接近,但是具体吸收峰的强度仍存在明显差异。从表 1 可以看出,罗汉松多数主要吸收峰的透过率明显低于南方红豆杉,红外吸收强度普遍高于南方红豆杉。选择几个有代表性的强峰进行比较,如反映羟基特征的波数 3 437 cm⁻¹ (南方红豆杉)、3 385 cm⁻¹ (罗汉松) 处的峰强度分别为 69.7%、52.1%。南方红豆杉、罗汉松表征 C—O 伸缩振动、C—H 芳香族面内弯曲的峰位完全一致,在 1 060、1 030 cm⁻¹ 位置处形成明显双峰,可以看出南方红豆杉、罗汉松的主要吸收峰强度存在明显差异,可以作为区分二者的依据。由于红外光谱吸收峰的绝

对强度受到试验条件、操作的影响,往往只具有参考意义,红外光谱吸收峰相对强度比值可以更客观地反映物种的亲缘关系及物种的个性特征。本研究中罗汉松、南方红豆杉的 $D_{1\,510\text{ cm}^{-1}}/D_{1\,605\text{ cm}^{-1}}$ 分别为 1.587 4、1.496 6,均大于 1.49,这 2 处吸收峰均为木质素的特征吸收峰,与针阔叶材木质素化学结构不同直接相关,针叶材木质素愈疮木基约占 80%,阔叶材木质素一般由 40% 愈疮木基、60% 紫丁香基共同构成,该比值反映 2 种木材的愈疮木基木质素作用较强,其中罗汉松木质素中的愈疮木基比例较高。本研究选择以下特征反映木材构造的吸收峰:1 736 cm^{-1} (半纤维素)、1 372 cm^{-1} (纤维素和半纤维素)、897 cm^{-1} (纤维素)、1 270 cm^{-1} (木质素) (表 2)。 $D_{1\,372\text{ cm}^{-1}}/D_{1\,510\text{ cm}^{-1}}$ 可以表征综纤维素、木质素的关系,综纤维素含量与红外吸收强度呈正相关,所以南方红豆杉木材中综纤维素含量略高于罗汉松,纤维素、半纤维素含量高于罗汉松。 $D_{1\,270\text{ cm}^{-1}}/D_{1\,510\text{ cm}^{-1}}$ 表明罗汉松木材的木质素中愈疮木基含量略高于南方红豆杉。 $D_{1\,270\text{ cm}^{-1}}/D_{1\,230\text{ cm}^{-1}}$ 反映愈疮木基、紫丁香基的相对比例,罗汉松和南方红豆杉的该比值分别为 131.3、121.7,针叶材的 $D_{1\,270\text{ cm}^{-1}}/D_{1\,230\text{ cm}^{-1}}$ 均超过 100,说明 2 种木材中愈疮木基丙烷是木质素的主要组分^[20-21]。

表 2 罗汉松、南方红豆杉主要吸收峰红外吸收强度比

木材	$D_{1\,731\text{ cm}^{-1}}/$ $D_{1\,510\text{ cm}^{-1}}$	$D_{1\,372\text{ cm}^{-1}}/$ $D_{1\,510\text{ cm}^{-1}}$	$D_{1\,270\text{ cm}^{-1}}/$ $D_{1\,510\text{ cm}^{-1}}$	$D_{897\text{ cm}^{-1}}/$ $D_{1\,510\text{ cm}^{-1}}$
罗汉松	0.293 1	0.838 8	1.146 5	0.287 0
南方红豆杉	0.549 0	0.898 1	1.116 7	0.502 0

3 结论与讨论

本研究表明,南方红豆杉木材中含有红豆杉属植物特有的紫杉醇,罗汉松的主要成分是去甲二萜二内酯、双黄酮,具有较多的羟基、环氧环、烯基。2 种木材均含有较多的 O—H、C—C、C=C、C—O 基团,所以主要出峰位置比较接近。2 种木材均在 1 270 cm^{-1} 处表现出明显的特征峰,这是针叶材木质素的主要组成单元。有学者认为,紫丁香基木质素可能存在于部分针叶材的某一发育阶段,本研究对象均为成熟材,南方红豆杉、罗汉松均未在 1 330 cm^{-1} 附近的紫丁香基特征峰位表现出明显的吸收峰。罗汉松、南方红豆杉红外图谱中羟基(O—H)、碳氢键(C—H)伸缩振动的特征峰分别在 3 380、2 923 cm^{-1} 和 3 437、2 896 cm^{-1} 处出现,波数偏移较大,表明 2 种木材组分结构方面存在差异。罗汉松在 1 230 cm^{-1} 处有较小的 C—O 伸缩振动吸收峰出现,南方红豆杉没有。罗汉松在反映苯环骨架振动的 1 452、1 465 cm^{-1} 处形成了强度相近的较小的“W”型双峰,其强度明显弱于相邻的 1 425 cm^{-1} 处吸收峰,南方红豆杉中 1 463 cm^{-1} 处只有 1 个强度和 1 427 cm^{-1} 接近的吸收峰。在纤维素 C—H 的弯曲振动特征峰区域,罗汉松在 2 923 cm^{-1} 处有 1 个显著吸收峰,南方红豆杉在 2 896 cm^{-1} 附近的 2 933 cm^{-1} 处有较小的肩峰。以上吸收峰形、峰位的差异,可以用于识别与鉴定以上 2 种木材。罗汉松多数吸收峰的透过率明显低于南方红豆杉,其红外吸收强度普遍高于南方红豆杉。罗汉松、南方红豆杉的 $D_{1\,510\text{ cm}^{-1}}/D_{1\,605\text{ cm}^{-1}}$ 分别为 1.587 4、1.496 6,均大于 1.49,反映

2 种木材的愈疮木基木质素作用较强,其中罗汉松木质素中的愈疮木基比例较高。选择反映木材构造中综纤维素、纤维素、半纤维素、木质素的代表吸收峰,以木质素的骨架振动特征峰波数 1 510 cm^{-1} 为内标峰分别进行比较,结果表明,南方红豆杉木材中综纤维素含量略高于罗汉松,罗汉松木材木质素中愈疮木基含量略高于南方红豆杉。

参考文献:

[1]李 坚,王清文,方桂珍,等. 木材波谱学[M]. 北京:科学出版社,2003:86—121.

[2]李 强,张荣强. 仙鹤草原药材及提取物的红外光谱的分析与鉴定[J]. 北方药学,2011,8(6):4—5.

[3]周继国,刘 刚,时有明,等. 几种花粉的傅里叶变换红外光谱研究[J]. 光谱实验室,2008,25(2):132—135.

[4]杨永安,李家旺,司民真. 野生铁核桃叶和花的红外光谱分析[J]. 光散射学报,2011,23(2):172—176.

[5]郭海涛,薛晓明,侯森林. 红外光谱分析在野生动物毛发鉴定中的应用[J]. 江苏农业科学,2011,39(6):495—497.

[6]朱 莉,石江涛. 红松应力木木材形成组织的化学组成特征分析[J]. 植物研究,2012,32(2):232—236.

[7]胡爱华,邢世岩,巩其亮. 基于 FTIR 的针阔叶材木质素和纤维素特性[J]. 东北林业大学学报,2009,37(9):79—81,90.

[8]邓启平,李大纲,张金萍. FTIR 法研究出土木材化学结构及化学成分的变化[J]. 西北林学院学报,2008,23(2):149—153.

[9]李改云,黄安民,秦特夫,等. 马尾松木材褐腐降解的红外光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析,2010,30(8):2133—2136.

[10]李改云,任海青,秦特夫,等. 茯苓褐腐过程中木材化学成分的变化[J]. 林业科学研究,2009,22(4):592—596.

[11]刘喜明,于再君,沈洁梅. 交趾黄檀与古夷苏木的 FTIR 分析比较[J]. 木工机床,2013(1):29—31.

[12]胡爱华,邢世岩,巩其亮. 基于 FTIR 的银杏木材鉴别研究[J]. 中国农学通报,2009,25(4):88—92.

[13]杨燕平,陈坤华,王光野. 冷杉和臭冷杉木材解剖观察[J]. 江苏农业科学,2013,41(4):181—183.

[14]伏建国,刘金良,杨晓军,等. 进口黄檀属木材 DNA 提取与分子鉴定方法初步研究[J]. 浙江农林大学学报,2013,30(4):627—632.

[15]伏建国,刘金良,杨晓军,等. 分子生物学技术应用于木材识别的研究进展[J]. 浙江农林大学学报,2013,30(3):438—443.

[16]余 敏,张 浩,周 亮,等. 降香黄檀木材 DNA 提取方法的研究[J]. 安徽农业大学学报,2013,40(4):603—607.

[17]陈 方,陈嘉翔. 桉木木素的付立叶变换红外光谱研究[J]. 纤维素科学与技术,1994,2(2):14—20.

[18]孔德鑫,黄夕洋,李 锋,等. 基于 FTIR 的曼地亚和南方红豆杉不同部位紫杉醇含量分析与评价[J]. 光谱学与光谱分析,2011,31(3):656—660.

[19]李林轩,孔德鑫,黄夕洋,等. FTIR 结合 HPLC 研究不同施肥措施对曼地亚红豆杉紫杉醇含量的影响[J]. 光散射学报,2010,22(4):367—372.

[20]秦特夫,黄洛华,周 勤. 杉木幼龄材与成熟材木质素的化学官能团和化学键特征研究[J]. 林业科学,2004,40(2):137—141.

[21]邵艇生. 重阳木木质素的研究 I. 重阳木木质素的特性与分类[J]. 南京林业大学学报:自然科学版,1985(4):63—70.