

X 射线衍射法研究毛竹微纤丝角的变异规律¹⁾

余 雁 王 戈 覃道春 张 波

(国际竹藤网络中心,北京,100102)

(中国林业科学研究院)

摘 要 应用 X 射线衍射技术对毛竹微纤丝角的变异规律进行了系统的研究。研究表明,毛竹微纤丝角在径向的变异幅度很小,并且没有稳定的变化规律。微纤丝角随竹材高度的增大而减小。虽然不同高度之间微纤丝角绝对值的差异小于 1°,但方差分析表明,1 m 处竹材的微纤丝角与 3 m 处之间存在显著差异,而 3 m 和 5 m 处之间的差异则不显著。微纤丝角随竹龄增大有增大的趋势,但绝对值差异也小于 1°。同时方差分析表明,2、4、6 年生毛竹之间的微纤丝角均存在显著差异,并且 2 年生与 4 年生之间的差异程度要大于 4 年生与 6 年生之间的差异程度。总体说来,毛竹微纤丝角在各方面的变异程度都比木材小得多,说明微纤丝角可能不是决定毛竹物理力学性能变异的主要因子。

关键词 毛竹;微纤丝角;X 射线衍射

分类号 S795.7

Variation in Microfibril Angle of Moso Bamboo by X-ray Diffraction / Yu Yan, Wang Ge, Qin Daochun (International Center for Bamboo and Rattan, Beijing 100102, P. R. China); Zhang Bo (Chinese Academy of Forestry) // Journal of Northeast Forestry University - 2007, 35 (8). - 28 ~ 29, 51

X-ray diffraction was used to study the variation of Microfibril Angle (MFA) in moso bamboo. Results indicate that MFA has little difference in radial with an unstable variation, and decreases with bamboo height increasing. Although the difference of MFA between three selected bamboo heights is less than 1 degree, analysis of variation shows a significant difference in MFA between 1 m and 3 m and an insignificant difference between 3 m and 5 m. There is a positive correlation between MFA and bamboo age, but the difference of MFA between the three selected ages is also less than 1 degree. There is a distinct variation in MFA between different bamboo ages, but the difference between 2-year and 4-year is larger than that between 4-year and 6-year. As a whole, the variation of absolute value in MFA of moso bamboo is much less than that of wood, which implies MFA may not be a dominant factor on variation in physico-mechanical properties of bamboo.

Key words Moso bamboo; Microfibril angle; X-ray diffraction

有关木材细胞壁 S₂ 层微纤丝角及其对木材物理、力学性能的影响的研究已经十分广泛和深入。到目前为止,木材内微纤丝角的一般变异规律已经非常明确。一般说来,从幼龄材到成熟材,微纤丝角一般呈现出递减趋势^[1],而树木基部的微纤丝角一般明显大于胸高以上部位^[2],当然由于树种和生长环境的差异,在具体的变异细节上还可能存在着差异。就微纤丝角测量方法而言,如果从测试手段上分类,大体可以分为普通光学显微镜法(包括偏光法、纹孔法、超声波法、碘结晶法等各种衍生方法)、X 射线衍射法、电镜法等。原子力显微镜^[3]、激光共聚焦显微镜^[4]、小角 X 射线散射^[5]也被用于木材微纤丝角的研究。其中普通光学显微镜和 X 射线技术(包括衍射和散射)主要用于研究微纤丝角的变异规律,其他方法则主要用于细胞局部区域微纤丝取向的精细表征。X 射线衍射法由于在测量速度、数据统计意义方面的独特优势,以及相关测试仪器的日益普及,近年来在国外尤为得到关注^[6]。

相对于木材,竹材微纤丝角及其变异规律的研究在国内外都非常少见,这可能是由于普通光学显微镜测量竹材微纤丝角比木材存在更多的困难,并且 X 射线衍射仪在国内林业科学界的使用仍不普遍。而国外由于资源方面的原因,对竹材微纤丝角的研究不太重视。尽管如此,到目前为止仍有一些研究成果已见报道。江泽慧等已经尝试了利用 X 射线衍射技术研究竹材微纤丝角的径向变异,特别是竹节长度与微纤丝角之间的关系^[7],王朝晖和也曾进行过类似的研究^[8]。除了 X 射线衍射法外,也有使用光学显微镜法研究竹材微纤

丝角径向变异的报道^[9]。笔者在前人研究的基础上,利用 X 射线衍射技术系统研究了毛竹微纤丝角的径向、纵向变异规律,以及竹龄对微纤丝角的影响。在研究中,我们充分考虑了样本数、样品代表性在得到可靠统计结果方面的重要性,并采用计算机软件对衍射强度曲线进行高斯函数拟和求解微纤丝角,力图避免前人使用手工绘制衍射强度曲线的拐点切线而产生的人为误差。

1 材料与与方法

毛竹 (*Phyllostachys pubescens* Mazei ex H. de Lebaie) 采自浙江省杭州市萧山区。竹林位于低山丘陵坡地(东北坡),海拔在 500 ~ 600 m,红壤土,竹杉混交林。选择有代表性的 2、4、6 年生毛竹各 11 株。从每株的 1、3、5 m 处各取 1 个圆盘,共 99 个圆盘。其中 9 个圆盘(每个竹龄各 1 株,上中下 3 个部位各取 1 个圆盘)用于研究微纤丝角的径向变异,另外 90 个圆盘用于研究微纤丝角的纵向变异,以及竹龄对微纤丝角的影响。在研究径向变异时,为了得到尽可能多的试样,弦切片试样的厚度约 0.8 mm,其余试样的厚度均为 1.2 ~ 1.5 mm。从每个圆盘的外、中、内 3 个区域分别制取 1 片。样品总数为每个竹龄 90 个,共 270 个。所有试样的长为 30 mm,宽为 10 mm。

测试仪器为美国 Panalytical 公司 X'Pert Pro 粉末 X 射线衍射仪。样品不需做任何预处理直接用双面胶垂直固定在旋转样品台上。采用点聚焦光源,透射衍射模式。入射光路与试样弦面垂直,接收光路与入射光路的夹角为 22.4°。主要扫描参数如下:管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描步进 0.5°;样品台旋转范围 0 ~ 360°;计算机自动采集数据。得到的扫描强度曲线数据导入 Origin 数据处理软件,应用高斯函数拟和。拟和函数为:

$$y = a + b_1 \cdot \exp\left[\frac{-(x-u)^2}{2\sigma_1^2}\right] + b_2 \cdot \exp\left[\frac{-(x-u-180)^2}{2\sigma_2^2}\right] \quad (1)$$

1) 国家林业局 948 引进项目(2002-45, 2003-4-27)、国家自然科学基金项目(30400337)。

第一作者简介:余雁,男,1975 年 8 月生,国际竹藤网络中心,助理研究员。

收稿日期:2006 年 9 月 13 日。

责任编辑:戴芳天。

式中: a 是常数, u 和 $u + 180$ 是峰值所对应的中心, b_1 和 b_2 是半峰宽, b_1 和 b_2 是峰高。此时 $T = b_1 + b_2$, 微纤丝角为 T 值的 0.6 倍^[10]; 图 1 为毛竹典型的 Phi 扫描强度曲线及高斯函数拟和情况, 通常拟和系数都在 0.99 以上。通过拟和函数, 我们可以得到 b_1 和 b_2 , 由此得到 MFA。

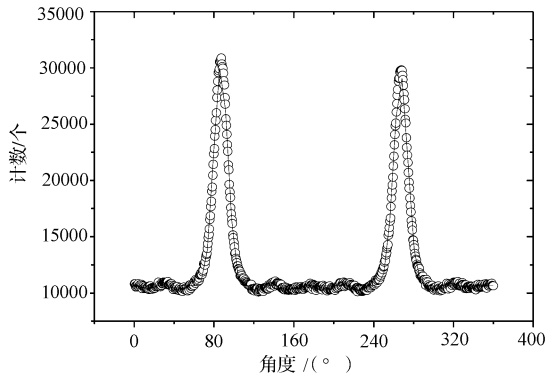


图 1 Phi扫描强度分布曲线

2 结果与分析

2.1 径向变异

图 2 表明, 越靠近竹青的样品其衍射强度越大, 峰型越好, 这是因为越靠近竹青, 竹材的维管束越密集, 密度越大^[11], 参与衍射的细胞壁物质越多。样品 7 由于靠近竹黄, 竹纤维的含量较少, 密度较低, 其衍射强度很低, 此时其背景具有明显的鼓包。对于这种曲线, 为了提高拟和精度, 可以采取单峰拟和, 并且限制波峰两端的取值区域, 便可以得到较好的拟和效果。

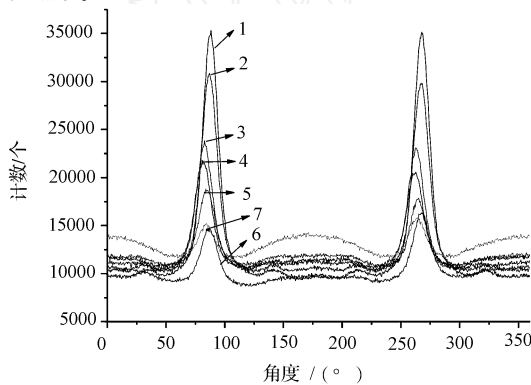


图 2 径向不同位置样品的 Phi扫描强度分布曲线
注: 数字越小表示样品越靠近竹青

图 3 列出了 3 种竹龄, 3 个高度方向的微纤丝角的 9 个径向变异。从图中可知毛竹微纤丝角方向的差异不大, 只在 $8^\circ \sim 10^\circ$ 的范围波动, 并且没有稳定的变化规律。江泽慧等^[7]的研究认为, 毛竹微纤丝角从竹青到竹黄略有增大, 但就绝对值而言则差异不大。由此可见, 毛竹微纤丝角径向变化幅度不大, 一般最大值和最小值之间的差异小于 3° 。这种变异规律和木材微纤丝角的径向变异规律是完全不同的。大量研究已经表明, 木材微纤丝角径向的变异一般模式为: 在幼龄材区域从内向外显著降低, 到成熟材区域则趋于稳定^[12]。例如我国的人工林杉木, 微纤丝角通常从幼龄材的 20° 左右迅速下降到成熟材的 10° 左右, 变异幅度一般在 10° 左右^[13]。

2.2 纵向变异

图 4 反映了竹材微纤丝角沿高度方向的变异。图中直线两端箭头分别代表最大值和最小值。“-”代表平均值, 长方

型的上下两条边代表标准偏差, N 为样本数。每个高度中的 90 个样本均匀取自不同竹龄共 30 株竹的内、中、外 3 个位置, 从而保证了试样的代表性。统计结果表明, 1、3、5 m 处竹材微纤丝角的平均值分别为 9.44° 、 8.82° 和 8.78° 。尽管从平均值来说三者之间的差异不大, 但方差分析表明, 1 m 处竹材的微纤丝角与 3 m 处之间存在显著差异, 而 3 m 和 5 m 处竹材微纤丝角之间的差异不显著 (见表 1)。

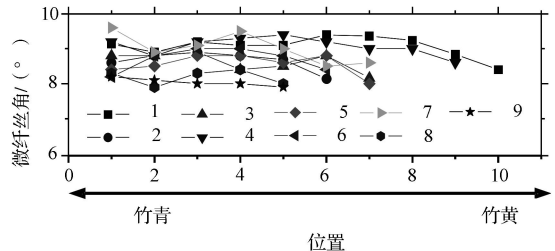


图 3 竹材微纤丝角的径向变异
注: 数字越小表示样品越靠近竹青

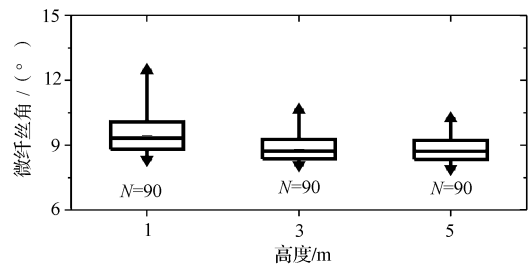


图 4 竹材微纤丝角高度方向变异

2.3 竹龄对微纤丝角的影响

图 5 反映了竹材年龄对微纤丝角的影响。统计表明, 2、4、6 年生竹材微纤丝角的平均值分别为 8.78° 、 9.04° 和 9.19° ; 表明竹材微纤丝角随竹龄的增大有增大的趋势。尽管从平均值来说三者之间的差异不大, 但方差分析表明, 三者之间均存在显著差异 (见表 1), 并且 2 年生与 4 年生之间的差异程度要大于 4 年生与 6 年生之间的差异程度。这表明随着竹龄的增长, 毛竹的微纤丝角变得更加稳定。

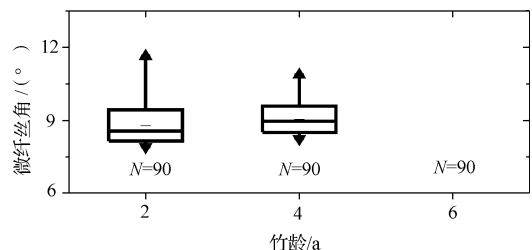


图 5 竹材年龄对微纤丝角的影响

2.4 竹材微纤丝角变异模式的意义

最后对所有的测试数据进行了统计分析, 结果表明毛竹微纤丝角的平均值为 9.02° , 变异系数为 6.7%。而人工林木材微纤丝角的变异系数一般在 10% 以上。这表明与木材相比, 毛材微纤丝角的变异范围很小。其绝对值不论是在竹高、径向, 还是竹龄方面都差异不大。这个结果有两点有益的启示: 一是在竹纤维的利用方面, 由于微纤丝角是决定竹纤维力学性能的决定性因子, 因此与木材纤维相比, 竹纤维的力学性能变异小, 这对提高纤维类产品性能的稳定性的有利的; 二是表明毛竹的微纤丝角不是决定其物理力学性能变异的主要因子, 密度以及化学组成等信息可能是更值得我们关注的指标。(下转 51 页)

3 结论

通过以上实验结果,得知种狐的年龄对产仔数有比较大的影响。1、2龄种狐的产仔数较 3、4龄种狐高,最高为 2龄种狐。3龄以前母狐随年龄增加,仔狐成活率也随之增加,但是仔狐成活率以 3龄母狐最高。一般认为随着母狐年龄的增加,其抚育仔狐的经验也会增加^[13-14],但是高龄雌狐的体质质量一般较大,通过观察发现造成哺乳期仔狐死亡的主要原因是母狐肥胖,母性不强,其授乳时主要以腹卧为主,对哺乳仔狐形成挤压,使仔狐窒息死亡,所以 4龄母狐的仔狐成活率反而最低。可见,北极狐选种对母狐而言,以 2、3龄为最佳,公狐选种从年龄上不如母狐严格,但也应以 2、3龄个体为宜。

致谢:在实验过程中得到黑龙江省茂兴湖水产养殖场沈忠远高级工程师、卢振民高级工程师的大力帮助,在此表示真诚的感谢。

参 考 文 献

- [1] 朴厚坤,张南奎. 毛皮动物的饲养与管理 [M]. 北京:中国农业出版社,1986.
- [2] 邹兴淮,刘玉桓,周远程,等. 珍贵毛皮动物养殖月历 [M]. 北京:中国林业出版社,1991.
- [3] 张培玉,张洪海,王转斌,等. 中国狐狸饲养与繁殖研究现状

- [J]. 曲阜师范大学学报:自然科学版,1999,25(2):73-75.
- [4] 孟庆江. 北极狐妊娠期的饲养管理 [J]. 中国农村科技,1999(5):23.
- [5] 孟庆江. 北极狐产仔哺乳期的饲养管理 [J]. 中国农村科技,1999(6):23-24.
- [6] 孟庆江. 北极狐育成期的饲养管理 [J]. 中国农村科技,1999(7):24.
- [7] 华树芳. 北极狐的配种期管理及其育种 [J]. 特种经济动物,2001(1):3,16.
- [8] 周起东. 笼养银狐产仔哺乳期的饲养管理 [J]. 上海畜牧兽医通讯,1994(6):25.
- [9] Dfield J E O. Nutrint Reaurement 7th of Domestic aninle [J]. Nutrient Requirements of Mink and Foxes,1982.
- [10] 佟煜人. 芬兰北极狐与地产北极狐杂交改良应注意的问题 [J]. 农村养殖技术,1999(4):14-15.
- [11] 肖寿明,刘桂荣. 英系北极狐繁殖问题探讨 [J]. 经济动物学报,1995(1):24-27.
- [12] 向前,张秀江,刘玉婵. 北极狐的选种 [J]. 河南农业科学,1997(12):32.
- [13] 张冠相. 蓝狐交配时间、产仔时间及幼仔死亡规律的研究 [J]. 经济动物学报,1995(1):19-21.
- [14] 肖寿明,丁庆东,李元刚,等. 降低仔狐早期死亡率的研究 [J]. 经济动物学报,1998,2(3):13-15.

(上接 29页)

表 1 竹材不同高度和不同竹龄微纤丝角差异显著性分析

生长性状	差异源	S_s	d_f	M_s	F	P	F_{crit}	显著性
高度	1m处与 3m处	19.221960	1	19.221960	63.618810	1.28E-13	3.889838	显著
	3m处与 5m处	0.073364	1	0.073364	0.369915	0.543762	3.889838	不显著
	1m处与 5m处	21.670360	1	21.670360	72.623580	4.35E-15	3.889838	显著
竹龄	2年生与 4年生	3.177639	1	3.177639	8.967318	0.003140	3.894229	显著
	4年生与 6年生	1.449373	1	1.449373	4.675207	0.031936	3.894229	显著
	2年生与 6年生	8.919137	1	8.919137	24.311030	1.87E-06	3.894229	显著

3 结论

利用 X射线衍射技术对毛竹微纤丝角的变异规律进行了比较细致的研究。在研究中,我们充分强调了样本数及试样的代表性,并尽量设法减少人为误差可能对实验结果带来的干扰。研究结果如下。

毛竹微纤丝角在径向的差异不大,并且没有稳定的变化规律。毛竹微纤丝角随竹高的增大而减小,但绝对值差异不大($<1^\circ$);方差分析表明,1m处竹材的微纤丝角与 3m处之间存在显著差异,而 3m和 5m处竹材微纤丝角之间的差异则不显著。竹材微纤丝角随竹龄的增大有增大的趋势,但绝对值差异不大($<1^\circ$);方差分析表明,2、4、6年生毛竹之间的微纤丝角之间均存在显著差异,并且 2年生与 4年生之间的差异程度要大于 4年生与 6年生之间的差异程度。

总体说来,毛竹微纤丝角在各方面的变异程度都比木材小得多,说明微纤丝角不是决定毛竹物理学性能的主要因子。

参 考 文 献

- [1] Megraw R A. Wood quality factors in loblolly pine [M]. Atlanta: Georgia: TAPPI Press,1985.
- [2] Donaldson L A. Variation in microfibril angle among three genetic groups of *Pinus radiata* trees [J]. New Zealand Journal of Forest Science,1993,23(1):90-100.
- [3] Hanley S J, Gray D G. Atomic force microscope images of cellulose microfibrils: comparison with transmission electron microscopy [J].

- Polymer,1991,33(21):4639-4642.
- [4] Jang H F. Measurement of fibril angle in wood fibers with polarization confocal microscopy [J]. J Pulp Pap Sci,1998,24(7):224-230.
- [5] Lichtenegger H, Reiterer A, Tschegg S, et al. Determination of spiral angles of elementary fibrils in wood cell wall: comparison of small angle X-ray scattering and wide angle X-ray diffraction [C] // Butterfield B G. Microfibril angle in wood: proceedings of the IAWA/UFRO International Workshop on the Significance of Microfibril Angle to Wood Quality. Canterbury N Z: University of Canterbury Press,1998:140-156.
- [6] Cave I, Robinson W. Measuring microfibril angle distribution in the cell wall by means of x-ray diffraction [C] // Butterfield B G. Microfibril angle in wood: proceedings of the IAWA/UFRO International Workshop on the Significance of Microfibril Angle to Wood Quality. Canterbury N Z: University of Canterbury Press,1998:94-107.
- [7] 江泽慧,邹惠渝,阮锡根,等. 应用 X射线衍射技术研究竹材超微结构 I 竹材纤丝角 [J]. 林业科学,2000,36(3):122-125.
- [8] 王朝晖. 竹材材性变异规律与加工利用研究 [D]. 北京:中国林业科学研究院,2001.
- [9] 黄盛霞,马丽娜,邵卓平,等. 毛竹微观构造特性与力学性质关系的研究 [J]. 安徽农业大学学报,2005,32(2):203-206.
- [10] Cave ID. Theory of X-ray measurement of microfibril angle in wood [J]. Forest Prod J,1966,16(10):37-42.
- [11] 江泽慧. 世界竹藤 [M]. 济南:辽宁科学技术出版社,2002.
- [12] Zobel B J, Buijtenen J P. Wood variation: its causes and control [M]. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag,1989.
- [13] 鲍甫成,江泽慧. 中国主要人工林树种木材性质 [M]. 北京:中国林业出版社,1998.