

文章编号:1005-1538(2019)05-0130-11

· 知识介绍 ·

古旧木材保存状况多参数检测研究进展

米晓琛, 李铁英

(太原理工大学建筑与土木工程学院, 山西太原 030024)

摘要: 作为人类文化遗产的重要组成部分,古旧木材保存状态的评价及保护至关重要。为了推进对古木材保存评价的深入研究,通过对多参数检测(微形态学、物理学、化学)在微观尺度下评价古旧木材保存状况及腐蚀机理的研究成果进行了综述,在介绍了从木材细胞形态、物理孔隙结构、化学组分含量、分子结构、分子量分布等方面对古旧木材进行评价的基础上,较为全面地阐述了检测各参数的不同表征方法,包括扫描电镜法、氮气吸附法、高效液相色谱法、气相色谱/质谱联用法等,具体分析了不同表征方法间的优缺点,说明了多参数检测古旧木材保存状况的可行性及重要性,并希望以此为切入点探讨古旧木材的宏观力学性能。研究结果在木质文化遗产和历史木构建筑的保护方面具有极大价值。

关键词: 古旧木材;多参数检测;木材细胞形态;细胞壁化学组分

中图分类号: K85 **文献标识码:** A

0 引言

古木文物及建筑广泛存世,但易受细菌、昆虫、紫外线辐射、水、腐蚀性介质环境、防腐材料等的侵蚀,导致古旧木材变色腐朽、材性和功能降低,保护条件也因此变得更为苛刻。木材的材性主要取决于其细胞壁物质^[1],其宏观的各类损伤和力学性能的降低,归根于木材微观尺度上的物理和化学性能的衰减。国内外学者主要针对考古发掘木材^[2]、饱水古木材(沉船)^[3]、古旧木制艺术品(雕塑、画板)^[4]、木构古建筑^[5]、木质生产工具和生活用具(木犁、木铎、木杵、棺槨)^[6]等,通过生物、化学和物理分析对木材的腐蚀机制、影响因素、保存状态进行了研究。由于古旧木材腐蚀降解的复杂性,使用单一手段很难对其进行全面表征,有学者就多学科综合表征浸水考古木材的保存状态^[4,7]进行初步尝试。为了推进对古木材保存评价的深入研究,本文从微形态学、物理和化学等角度,加入新兴表征技术,对古旧木材保存状况的多参数表征方法进行了总结。

1 微形态学检测

1.1 树种鉴定

树种鉴定是一种根据木材自身细胞形态,同标准木材图谱对比,对木材进行树种识别的一种检测。木材识别方法分为宏观法和显微识别法,鉴于宏观观察操作简单但准确性较差的特点,古旧木材多采用显微识别。Fiavé 地点的 81 个浸水古建筑桩,通过样品切片鉴定后发现,其中共有 38 个落叶松、24 个云杉、19 个银杉^[8]。树种鉴定检测应用于古旧木材中,首先可以查明健康树种为其下一步保存状态评价做准备,其次可以对古代木材的材料特性有一定认识,最后可以对古代人类生产文化水平进行了解。

1.2 微观观察

古旧木材在生物攻击、机械损伤等因素影响下细胞形态发生损坏,通过微观观察,运用光学显微镜、扫描电镜、透射电镜等表征手段将木材切片观察,从微观尺度直接评价木材的保存状况。

1.2.1 光学显微镜 一种观察材料形貌的常用仪

收稿日期:2018-04-08;修回日期:2019-05-06

作者简介:米晓琛(1991—),女,博士研究生,研究方向为古建筑木结构材料性能评价与修复,E-mail: mixiaochen1234@163.com

通讯作者:李铁英(1968—),男,教授,博导,研究方向为古建筑木结构材料性能,E-mail: lty680412@163.com

器,可以直观观察木材的细胞形态,在古旧木材检测中具有一定适用性。将样品切片,染色,置于光学显微镜下观察,若古旧木材细胞壁存在坍塌等现象,则认为古旧木材发生降解。此外,根据样品中微生物腐蚀痕迹还可以分辨生物攻击的类型。

古旧木材发生腐蚀的主要原因是细菌和真菌的攻击^[2],不同的生物攻击,可以观察出不同的细胞降解形态。木材在潮湿环境下易滋生木腐真菌,其将木材细胞壁外层转化为一些“软性材料”^[9],这些真菌分为软腐菌、褐腐菌、白腐菌。通过光学显微镜观察古旧木材细胞壁发现,细胞壁腐蚀初期时形成几个孤立的孔洞,当高度腐蚀时孔洞贯通,并产生孢子填充管腔,在径向截面沿着细胞壁微纤丝角形成锥型槽^[10],这可能是由软腐菌腐蚀所致。褐腐菌优先降解含有较多半纤维素和少量纤维素的复合胞层,随后分解含有大量纤维素的次生壁^[11]。白腐菌主要是降解木质素,在光学显微镜下管胞细胞腐蚀初期形态完整,随后管胞破损面积逐渐变大,菌丝分布围绕纹孔,通过纹孔侵蚀相邻细胞^[12]。此外,侵蚀细菌作为古旧木材细菌性病害的主要病原体,在光学显微镜下,侵蚀细菌呈典型的短杆状^[13],腐蚀后的古旧木材细胞壁没有菌丝等代谢产物存留,贮藏养分的射线细胞和薄壁细胞腐蚀严重^[14],其从S3移动到S2层沿着纤维素微纤维的排列方向降解细胞壁形成侵蚀沟槽^[15]。光学显微镜的优点在于应用普遍,但其成像清晰度低,难以观察精细结构。

1.2.2 电子显微镜 采用电子束照明,其图像观察属于纳米级分析,可以直接观察到古旧木材细胞的表面相貌及内部结构,主要包括扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)等电镜技术。在高放大倍数下,电镜技术可以更加清楚地看出由于生物腐蚀细胞壁而形成的多孔材料^[4]。埋藏于意大利南部的圣女殿中雕塑、宝座的碎片样品在扫描电镜下发现,样品中存在木材导管及射线细胞发生切线方向坍塌及变形的现象,可能导致木材宏观上发生断裂^[2]。虽然电镜技术能够看到细微结构,图像清晰度高,但电镜技术存在分辨率易受外界影响、样品制备步骤繁琐等问题。

1.3 分级评价

由于单一显微镜技术观察产生的描述性结果通常难以直接与物理和化学分析产生的数值结果进行比较,因此可采用分级评价体系——根据其微观尺度下细胞形态保存的完整程度进行主观划分等级,当古旧木材细胞形态基本完整则认定为保存最好的

一级,其他次之。Macchioni 等通过分级方法将 239 个浸水(沼泽)古代建筑的桩样品分为 5 级,即 0~5 级,结果发现样品中落叶松样品保存最好。而涉及到单一样品时,在位置方面,样品表面的保存状况差,内部反之^[8]。分级方法是在原有观察分析的基础上,建立分级体系,更加系统、直观地评价样品保存程度,提供木材保存的数值结果。

对于理解木材的保存状态是否受生物因素影响,微形态学检测非常重要。但是,由于其判定标准是从主观角度分级,而相关分级参考则较为片面,在缺少其他方法协同分析的情况下,难以作为独立依据对结果进行分析。

2 物理参数检测

2.1 常规参数检测

对于古旧木材而言,了解其保存状况,首先要通过检测基本物理参数来了解木材物理结构是否发生变化。古旧木材的物理表征通常测量以下参数:最大含水量(MWC,%)、基本密度(Bd, g/cm³)、残留基本密度(RBd,%)^[16]。

最大含水量可以间接评估古木材中残留的孔隙率,是表征考古木材腐烂的最主要的物理参数^[17]。但是,不同于常规标准中含水率的测定,最大含水量的检测是将木材置于水中,通过水对因生物攻击损耗木材碳水化合物而产生的多孔进行填充,随着腐蚀空隙增多,该值越高,即与古木腐蚀程度成正比^[8]。Macchioni 等在实验中发现,在真空中向腐朽木材填充过量的水会造成细胞的坍塌^[4]。

基本密度同样可以评估木材的腐烂程度,随着腐蚀程度增加,木材绝干质量的减少而导致基本密度也降低^[4]。残留基本密度是古旧木材得到的基本密度同从文献中得到同属健康木材平均密度的比率^[18]。通常,残留基本密度值低于 65%~70% 时,则认为样品发生了降解,而若该值低于 40%,则认为样品已经严重降解^[19]。

Sandak 等通过观察了 5 个从沼泽、湖底等打捞出来的浸水古木材及现代同属木材,发现:浸水古木材的最大含水量约在 43%~189% 范围内,该值显著高于参考样品的 61% 参考值;基本密度参考样品值为 617,其余 5 个古木材却在 480 以下,这与最大含水量所得到的结论一致,进一步证明浸水古木材已经发生腐烂^[20]。Zoia 等通过实验发现 *Riksapplet* 沉船中橡木遗骸的最大含水量值同参考样品的没有明显差别,表明保存状态良好^[21]。相似的结论也出

现在 Macchioni 等的研究^[4]。

为了将物理参数数据同化学分析数据相联系, Macchioni 等尝试根据最大含水量值的大小将 239 个样品进行分级^[8]。此外,将意大利附近挖掘出基础桩的物理参数同化学组分定量表征对比时,发现通过古旧木材的最大含水量评价同纤维素/木质素比率评价的结果相反,造成结论矛盾的原因在于部分细胞老化坍塌,无法储存水,影响最大含水量的准确性^[4]。常规物理参数检测操作简单,对于古旧木材检测而言不受地域限制并且认可度高,但是样品保存状态会影响实验可靠性。

2.2 孔隙结构检测

由于木材中组织结构、细胞及细胞壁微纤维排列等都可以产生孔隙,这也使得木材孔隙结构呈多尺度分布^[22]。有学者将木材孔隙分为微观孔隙($< 2\text{ nm}$)、介观孔隙($2 \sim 50\text{ nm}$)和宏观孔隙($> 50\text{ nm}$)^[23-24],孔隙结构可通过孔隙率或比表面积、孔隙形貌、孔隙直径与分布、孔体积等参数来表征。表征技术有压汞法、气体吸附法、溶质排斥法、原子力显微镜法等^[25]。

以氮气吸附法检测为例,氮气吸附法是通过解析等温吸脱附特性曲线获得木材孔隙结构信息。由于其在不改变样品原始特性的基础上,得到古旧木材的比表面积、孔隙率及孔径分布等特征数据,且样品需求量少,适用于古旧木材的检测。生物攻击后古旧木材残留的孔隙结构会发生变化,若古旧木材的比表面积、孔隙率等参数高于参考木材,则表明木材发生降解。Popescu 等^[26]在液氮气氛下,将三个不同年代(已有 150 年、180 年、270 年)的雕像及装饰榫木样品进行等温吸附,并采用 BET 多层吸附理论^[27]、t 图法^[28]分别对比表面积、孔体积进行了计算,指出古旧木材比表面积及总孔体积值增加,表明古木材发生腐烂。同时通过计算不同孔径区间的孔半径发现,150 年古木材样品中大孔比例最高,并伴随着小孔增加,证明样品物理密度降低,木材半纤维素发生了降解。氮气吸附法测定古旧木材的优点在于样品可回收,准确度高,但是温度、压力、样品保存状态等条件均会影响结果。

2.3 物理力学性能检测

2.3.1 传统检测法 通过对古旧木材制备试件采用尺寸测量、称重、万能实验机等方法或仪器进行测量及破坏性试验。通过这种检测方法可以获得古旧木材的力学强度参数,并可以进一步同力学性能相联系。其中,含水率、干缩率、弹性模量和顺纹抗压

强度等指标是其主要的检测参数。当古旧木材的这些参数低于健康木材,则表明其发生腐朽,整个材料就会产生弯曲、折断等危险。陈国莹等对晋祠内替换下木材构件进行力学性能检测,同参考木材相比其大部分力学性能参数均不同程度地降低,表明古旧木材发生腐朽^[29]。在洛阳偃师古沉船中发现相似的结论^[30]。虽然传统检测方法可以直接获得实验数据,但是对样品破坏性大。

2.3.2 无损检测法 这是近年来新兴的一种检测方法,广泛应用于各个领域。目前,无损检测可以在不损坏珍贵文物的情况下,准确地了解木材的密度、内部缺陷和力学性能,对评价古旧木材的保存状况提供有力条件。无损检测针对古旧木材多是定性检测,当上述参数低于参考木材时,则可判断木材保存状况不佳。无损检测方法主要有应力波、超声波、振动检测、皮罗钉及阻力仪检测等。

以应力波为例,古旧木材的应力波检测是通过仪器对木材受到撞击之后内部产生应力波形成图像的检测,可以较直观反映古旧木材的内部缺陷情况,其中绿色表示古旧木材健康,黄、红色则表示腐朽及严重腐朽。戴俭等使用应力波对山西省长子县成汤王庙进行无损检测,结果表明汤王庙的 B2 柱体基本健康,只存在表面劈裂现象^[31]。针对 Papa 的巴洛克式宫殿的天花板,Divos 等采用应力波法,也证明其是预测单个木构件强度的有力工具^[32]。应力波等一系列无损检测法对古旧木材的检测基本做到没有损伤,但是目前对无损检测方法的应用仍处于早期探索中,还需进一步的研究。

2.3.3 微观力学表征法 从微(纳)米级尺度表征材料的力学性能的技术手段,已被广泛应用于材料、化学和生物等多学科研究。木材的微观力学研究是以木材的细胞壁为主要研究对象,通过不同实验手段检测其细胞壁的弹性模量、强度、断裂伸长率、硬度等重要指标。微观力学表征技术主要包括零距离拉伸技术、单根纤维拉伸技术、微薄片纤维拉伸技术、纳米力学检测技术等。

以最近兴起的纳米力学检测技术为例,其包括准静态纳米压痕技术、动态纳米压痕技术等。纳米力学检测技术的主要原理是将金刚石微小压针压入木材表面,记录加卸载过程中荷载、压痕深度,从而获得木材的硬度和模量指标。Wimmer 等开创了运用纳米压痕技术在木材领域的应用,比较了其细胞次生壁和胞间层的力学差异^[33]。上官蔚蔚等用白腐菌腐蚀的木材为研究对象,通过纳米压痕技术对

腐蚀前后木材进行试验,结果表明腐蚀后的木材弹性模量、硬度均下降^[12]。纳米压痕技术仅在微损的情况下(压痕约在0.1~100 nm)对古旧木材中具有主要承载功能的细胞壁进行力学性能的特征,但目前研究尚处于早期阶段,其微观力学和宏观力学的联系也未完全建立,仍需多种测试进行联合表征。

综上所述,物理学表征的优点在于其所得结果是一个受到普遍认可的参数,并且可以在不破坏木材的基础上测定得到,操作简单,可以定量评估木材保存状况。但是由于所测样品中有矿物夹杂物或塌陷材料的存在,因此单独测定容易获得误导的结果。

3 化学参数表征

在古旧木材缓慢的降解过程中,构成木材细胞壁的高分子聚合物会发生选择性消耗。因此定性、定量测量细胞壁的残留化学组分,并将所得数据同参考健康木材的类似值进行比较,可以探测、评估、量化古本文物的腐蚀机理及程度^[34]。

3.1 化学组分定量分析

木材是由木质素、纤维素、半纤维素等天然高分子化合物构成的有机复合体,此外,还含有次要组分诸如包括灰分、油脂、淀粉等抽提物^[1]。

3.1.1 湿化学法 用化学试剂隔离、纯化、提取化学组分,然后通过化学重量的差值定量化学组分^[35],主要测定内容为水分、提取物、灰分、综纤维素(纤维素、半纤维素)及木质素的含量。针对于古旧木材,湿化学法由于其应用广泛,成为定量古旧木材化学组分最普遍的表征手段。通过湿化学法测定,若古旧木材测定化学组分含量低于参考木材,则表明木材发生降解,并且减少的越多则降解越严重。

作为经典表征手段,湿化学法在各国各领域均形成相应的标准,考古和历史木制品研究多采用纸浆和造纸工业标准测定组分^[10]。国外学者一般采用美国纸浆与造纸工业技术协会(TAPPI)或美国材料实验协会(ASTM)制定的系列分析标准,国内则采用中国国家标准造纸系列^[36]。国内外标准均是使用化学试剂准确测定木材原料化学组分,其原理、操作过程和分析方法较为相似。

针对古旧木材,国外学者对木材苯醇提取物、灰分、综纤维素及木质素含量进行了测定。在波兰沼泽地区挖掘出2700年前的古橡木,通过湿化学方法测量后发现,同健康样品相比,综纤维素含量减少约30%,而木质素含量却大幅增加^[20]。原因是综纤维素由于其多糖结构易被生物攻击,而醚键和

碳-碳键的存在使得木质素仅经历轻微的氧化降解,但木质素百分含量却因多糖结构的大量损失而相对增加。类似的结论也出现在 Pizzo 和 Narayanamurti 等^[35,37]的研究中。相反,暴露在阳光下的古旧木材,由于受紫外线辐射影响^[38],会引起木质素大分子氧化降解^[39],形成对醌、邻醌等发色基团及甲氧基甲醛、松柏醛等可溶性小分子,木质素含量明显降低^[40]。Kačík 和 Borgin 等^[41-42]针对干燥空气下的老化针叶木样品的测试结果中,均发现了木质素有降解的现象。

国内学者研究的不同之处是在上述基础上再测定木材的冷、热水提取物和1%氢氧化钠提取物。冷、热水抽提物是指木材用水溶剂浸提出来的物质,包含糖类、淀粉、果胶等物质^[43]。1%氢氧化钠提取物除水溶物外,还有木材受到光照、热损伤、氧化或微生物腐蚀时主要成分降解的小分子木素、聚戊糖、树脂酸、糖醛等^[44]。刘文斌等^[45]以故宫武英殿的几种木构件为研究对象,将不同腐朽程度腐朽材分类,测定样品的冷、热水和1%氢氧化钠提取物,结果表明试样腐朽程度同试样的热水抽出物、1%氢氧化钠提取物含量成正比。由此说明木材的冷、热水提取物、1%氢氧化钠提取物可以一定程度上表征木材的腐朽程度。

综纤维素是纤维素和半纤维素的统称,分别定量纤维素、半纤维素可以进一步表征古旧木材腐蚀程度^[46]。Erhardt 等^[47]在300~400年老化欧洲赤松和 Yonenobu 等^[48]在1250年日本扁柏中均观察到半纤维素的水解。但纤维素、半纤维素分子间通过化学键相互结合,通过化学方法很难完全分离。造纸标准中没有提及对纤维素含量的测定,半纤维素也只能局限于多戊糖(半纤维素中部分糖)的测定^[49]。目前文献中测定纤维素的方法有很多,分为直接法和间接法,如浓酸水解定糖法、硝酸-乙醇法、Van Soest 法、王玉万法、Seifert 法等,但尚无令人完全满意的测定方法,其中硝酸-乙醇法和 Seifert 法操作简单,应用广泛^[50-52]。半纤维素是几种不同类型的单糖构成的共聚体,多数学者运用差值法间接测定,难以找到一种可以测出包含较全单糖类型的半纤维素定量方法。崔红艳^[53]采用将半纤维素多糖分离抽提的方法,其原理是根据纤维素和不同单糖在水、乙醇、氢氧化钡、浓碱硼酸等溶液的溶解性不同,实现化学分离。半纤维素多糖分离抽提的方法主要有浓碱溶解硼酸络合分级抽提法^[54]、逐步增加碱液浓度分级抽提法^[55]、氢氧化钡选择性分离

抽提法^[53]和氢氧化钾抽提法^[56]等。这些方法的优点是较全面测定半纤维素含量,但实验过程耗时长,步骤繁琐。

湿化学法认可度高,操作简单,实验结果重复性好。但该方法不能完全测定各组分,所有组分权重之和达不到 100%。另外,其实验周期长,过程中不可控因素多,并且只能单独测定各个成分,而不能流水程序测定,实验耗损样品量大。

3.1.2 高效液相色谱法(HPLC) 以高压下的液体为流动相,将混合溶剂通过装有固定相的色谱柱,从而获得被分离后各组分的一种检测方法。木材通过其检测可以得到各个单糖的含量,将其相加得到木材总纤维素的含量。高效液相色谱法应用于古旧木材的检测主要是由于其所需样品少,实验周期短,可批量检测。若老化木材中各单糖的总和含量低于参考木材,则认为木材发生降解。高效液相色谱法测定多糖目前已有较多研究^[36]。2008 年,美国可再生能源实验室(NREL)在此基础上提出用高效液相色谱法测定结构性碳水化合物和木质素^[57]。该方法用 72% 浓硫酸、4% 稀硫酸两步水解后将木质素脱去,结构性多糖水解成可用高效液相色谱法定量的各种单糖,通过单糖标品峰值对比进而计算半纤维素、纤维素含量,木质素则采用灼烧残渣差量法测定。

张红漫等^[58]通过 NREL 法测定玉米秸秆中的纤维素、半纤维素及木质素的含量分别为 $(33.90 \pm 1.36)\%$ 、 $(23.89 \pm 1.34)\%$ 和 $(15.8 \pm 1.77)\%$,同湿化学法测定纤维素 $(35.66 \pm 0.26)\%$ 、半纤维素 $(23.64 \pm 1.21)\%$ 、木质素 $(16.97 \pm 1.00)\%$ 结果相比基本一致。针对自然老化木质文物,一些学者开始采用高效液相色谱法通过分析组成多糖的各个单糖含量变化,进一步了解木材的腐蚀机理。Kačík 等^[41]发现随着杉木老化程度增加,木聚糖和半乳糖含量下降,甘露聚糖则更加稳定。

高效液相色谱法主要分析木材内构成多糖的各种单糖含量,测定结果误差较小,但不能直接分析组成木材细胞壁的多糖聚合物。

3.2 化学组分结构变化表征

3.2.1 木材组分分子结构 木材主要化学组分分子结构包括其基本结构单元、各单元连接方式、功能基(官能团)、空间立构等^[1]。当古旧木材遭遇外界因素影响时,分子结构发生功能基替换、链接方式即行断裂,引起化学组分大分子降解,他们对木材宏观力学性能的改变有着基础性的影响。下文介绍新近

出现的一些分析表征,如:热裂解法^[59]、热重法^[60]等。

(1) 热裂解-气相色谱/质谱联用法(Py-GC/MS)。分析型热裂解-气相色谱/质谱联用法是样品经过 450~600℃ 加热后,木材大分子裂解产生碎片,在气相色谱分离后通过质谱识别热解产物。古旧木材通过分析其热解产物的不同可以一定程度表征样品化学组分分子结构的变化。热解产物中 75%~80% 为碳水化合物衍生物(脂族化合物),愈创木酚(G)、丁香型酚(S)则对应木质素主要结构单元愈创木基、紫丁香基^[61]。将古旧木材中对应化学组分的热解产物含量相加,若其总量低于参考木材,则代表相对应的化学组分发生降解,而当某个热解产物含量发生变化,还可讨论化学组分的降解机理。

Popescu 等^[26]通过热裂解-色谱/质谱联用仪(Py-GC/MS)检测 150 年以上的椴木绘画雕像碎片样品,同参考样品相比,释放产物仅是数量存在差异,总纤维素热解产物含量明显减少,其中木聚糖脱乙酰化的热解产物乙酸含量下降最多,即半纤维素较纤维素先降解,木聚糖的 O-乙酰基发生水解^[62]。纤维素热解产物左旋葡聚糖的增加则源于老化过程乙酸的释放,酸性催化剂促使纤维素大分子结构中结晶区增加^[63]。将意大利 31 艘古沉船样品和同属参考样品对比发现,松柏醇不同酚官能团衍生物比率为 0.2,仅为参考样品的四分之一^[59],证实老化木材木质素经历了部分解聚,酚醚键断裂,游离酚基团增加^[64]。此外,丁香型酚中 E-芥子醇-TMS 产量的增长说明老化木材木质素发生了氧化反应^[59]。热裂解-气相色谱/质谱联用法的优点是样品需求量少,准确性高,但其只能半定量表征古旧木材化学组分,不能单一检测。

(2) 热重法。与上述几种方法通过特征峰或产物分析获得木材组分分子结构降解信息不同,热重法最早是在程序控制温度下测定试样重量随温度变化的一种技术,通过重量损失、重量变化速率、热动力学参数等分析材料的热稳定性和组分。目前,热重法主要用于古旧木材在各个降解阶段参数变化的检测,若古旧木材在某一阶段的重量损失量及速率高于参考木材,就可确定古旧木材化学组分发生降解。热重分析一般分为动态法和静态法两种分析,而其中动态法应用广泛,主要包括热重分析(TG)、微商热重分析(DTG)^[10]。

Sandu 和阎昊鹏等^[65-66]通过热重分析研究认

为木材在非等温降解中经历3个阶段:1)温度范围在130℃以下,木材经历脱水阶段,包括游离水、物理吸附水和分子中的结晶水;2)温度在160~390℃之间,木材大分子结构降解,其中纤维素和半纤维素分解失重最为激烈;3)温度在380~470℃之间,多糖较前一阶段热解产物进一步热氧化,降解速度变慢,木质素具有高热稳定性,分解过程均匀缓慢。第三阶段木材基本碳化形成残余焦炭,同时释放挥发性化合物,如 CO_2 、CO等。

来自13世纪和18世纪的教堂木材及二百万年前化石木材样品(杉木、落叶松、云杉)同参考木材相比,热重参数第一阶段损失重量、第一和第二阶段重量损失比率、第一阶段最大速率均随着老化程度增加而下降,表明老化木材纤维素连接键断裂和发生氧化反应^[67]。Campanella和Emandi等^[60,68]进一步证明热重法可以快速准确测定水分、多糖、木质素等化学组分的残留量。

热解动力学参数可以洞察木材的热解行为,可作为另一个表征老化木材降解程度的指标。一般计算热解动力学参数基于非等温动力学原理并结合Arrhenius方程,根据上述方程采用不同计算方法,如Kissinger法、FWO法、MKN法等,求得指前因子 A 、活化能 E 、动力学模型函数 $f(a)$ ^[69-70]。通过Sandu等^[65]的实验发现,古木文物榫木底板、框架、装饰等样品在第二阶段过程中,保存状况最好的样品,其活化能 E 最高,其余样品活化能 E 随着样品老化程度增加而降低,说明老化期间形成的氧化结构可能更容易分解。但Cavallaro等^[69]则认为降解的组分会随时间推移消失,剩余的有机物质作为最稳定的组分可能更不易热解,导致其实验中考古木材较参考木材活化能 E 值大。热重法可以探求古旧木材热稳定性及判定是否发生降解,但是目前应用此法对古旧木材的研究不够完全,还需进一步探索。

3.2.2 化学分子量检测 木材高分子聚合物的分子量分布(MWD)是研究高聚物链结构参数之一,对其弹性模量、硬度等力学性能有重要影响^[71]。化学分子量的检测最早对高聚物的结构研究,后逐渐扩大到生物、化学等领域,现已开始成为研究古旧木材化学组分分子量的手段。若古旧木材化学组分分子量参数降低,则可以认为古旧木材相应化学组分发生降解,为建立同力学性能的相关性提供基础。通过文献可以确定当古旧木材主要化学组分腐烂发生降解时,其分子链断裂成更短的链条,相对分子量降

低,其分布曲线从高分子区域向低分子区域移动^[10]。Bjurhager等^[72]认为橡木整体分子量分布同木材的抗拉强度有关。分子量分布通常运用凝胶渗透色谱(GPC)或尺寸排阻色谱(SEC)进行表征分析,一般由分布指数和分子量曲线两种方法表示。

所有聚合物都具有多分散性,单一参数不足以表征,通常聚合物分子量用不同参数描述,具体有数均分子量 M_n 、重均分子量 M_w 、Z均分子量 M_z 、峰分子量 M_p 及多分散指数 $PD = M_w/M_n$ 等^[73]。对五个年代不同的古木质杉木大梁样品测定,发现随着年代增加,木材半纤维素重均分子量明显降低,多分散指数轻微下降^[41],木质素发生缩合反应^[74],数均分子量 M_n 、重均分子量 M_w 值增加了近一倍。

虽然古旧木材中化学组分分子量的检测所用样品量少,对了解降解机制及力学性能的相关性研究有推动作用,但存在样品制备繁琐,计算参数多等问题。

3.3 化学元素检测

古旧木材除了易遭受生物攻击和物理损害外,还受化学腐蚀的危害,包括出水文物的难溶盐影响、出土文物的酸碱埋藏环境等,导致其所含微量无机元素,如硅、铁、硫等含量及化学价态发生变化。若古旧木材的无机元素含量高于参考木材时,则表明木材受到了化学腐蚀。以同步辐射光源为基础的X射线吸收近边结构光谱(XANES)、高能X射线电子能谱(XPS)、X射线荧光光谱(XRF)等方法可以对无机元素进行定性半定量分析。

以X射线吸收近边结构光谱为例,其对探测硫的不同氧化态以及相邻配位原子的空间构型非常敏感,可以作为硫不同形态(包括氧化态及官能团)的指纹谱,广泛运用于材料、化学等领域。Sandström等^[75]通过这种技术对17世纪的瑞典军舰Vasa号中橡木甲板表征,结果表明其中硫元素被逐渐氧化,将单质硫氧化为硫酸根离子,形成难溶硫酸盐。Mary Rose号沉船检测也证实硫元素的积累会在木材中产生大量硫酸进而使得木材中碳水化合物发生水解^[76]。无机元素的表征从化学腐蚀的角度进行分析,加深对古旧木材腐蚀机理的理解,但是目前仍处于早期探索并未广泛应用于古旧文物的检测。

4 多参数检测表征技术比较

通过前文对木材保存状况研究及测试方法的综述,将多参数检测表征技术进行了总结,结果见表1。

表 1 多参数检测表征技术比较
Table 1 Comparison of multi-parameter detection and characterization techniques

检测项目	检测参数	表征技术	优点	缺点
微形态学检测	木材种属、生物攻击类型、木材细胞形貌	光学显微镜法 (OM)	操作简单;仪器要求不高;应用普遍	成像清晰度低;分辨率低,微米级分析,难以观察精细结构;定性分析,主观性强
	木材表面细胞形貌、机械损伤	扫描电镜法 (SEM)	样品需求量少;成像高清;3D 图像;放大倍数高,纳米级分析;直接观察样品表面结构,无需切成薄片	古旧木材制备需脱水、涂金;仪器昂贵;只能获得样品表面信息;清晰度取决于表面特征和制备;定性分析,主观性强
	木材内部细胞结构、晶体结构形貌	透射电镜法 (TEM)	样品需求量少;成像高清;获取细胞内部精细结构;分辨率高;观察晶体结构	样品制备(包埋和切片)复杂,耗时长;切片要求 50 ~ 100 nm 厚度;仪器昂贵;定性分析,主观性强
物理检测	最大含水量 (MWC)、基本密度 (Bd)、残留基本密度 (RBd)	常规参数检测法	普遍认可;定量评估;设备简单;现场可检测	矿物或塌陷材料影响结果;样品含水饱和度要求高;参考文献获得健全木材基本密度不够准确
	孔隙率、比表面积、总孔体积、孔隙直径与分布	氮气吸附法 (BET)	操作简单;样品可回收;准确度高	样品需要干燥;温度、压力、样品保存状态条件影响结果;测定时间长
	含水率、干缩率、弹性模量、抗压强度	传统检测法	操作简单;直接获得实验数据	实验稳定性差;对样品破化性大;只能在实验室进行
	密度、内部缺陷、力学性能	无损检测法	无损检测;便于携带;有效评估内部缺陷	只能定性检测;需要处理大量数据
	硬度、弹性模量、断裂伸长率、强度	微观力学检测法	微损检测;从微观尺度直接检测力学性能	尚未建立微观和宏观力学关联;需多种检测联用
化学检测 - 化学组分含量	水分、提取物、灰分、综纤维素 (纤维素、半纤维素)、木质素的含量	湿化学法	认可度高;分析相对容易,操作简单;实验结果重复性好	不能完整测定各组分;实验周期长;实验不可控因素多;只能单独测定各个成分;耗损样品量大
	测定纤维素、半纤维含量;葡萄糖、阿拉伯糖、木糖、半乳糖、甘露糖含量	高效液相色谱法 (HPLC)	测定各种单糖含量;结果误差较小	不能直接分析组成木材细胞壁的多糖聚合物;制备繁琐
化学检测 - 化学组分结构变化	测定热解产物:如脂族化合物愈创木酚 (G)、丁香型酚 (S)	热裂解 - 气相色谱/质谱联用法 (Py - GC/MS)	样品需求量少;结果误差较小;样品无需制备;实验速度快	间接表征木材主要组分化学分子结构;样品不可回收
	重量损失、重量变化速率、热动力学参数	热重法 (TG)	样品需求量少;操作简单;样品无需制备;获得热动力学参数	间接表征分子结构;样品不可回收;处理数据,计算参数
	分子量分布 (MWD)、数均分子量 M_n 、重均分子量 M_w 、Z 均分子量 M_i 、峰分子量 M_p	凝胶渗透色谱 (GPC) 或尺寸排阻色谱法 (SEC)	分离时间短,易检测;定性表征分子量;可连续进样	样品制备繁琐;实验耗时长;计算参数多样
化学无机元素检测	如硫、钙、硅、铁等无机元素的含量及价态	X 射线吸收近边结构光谱 (XANES)、高能 X 射线电子能谱 (XPS)、X 射线荧光光谱 (XRF)	准确性高;定性分析无机元素;制备简单	半定量分析无机元素含量

5 结 语

作为人类文化遗产的重要组成部分,古旧木材保存状态的评价及保护至关重要,传统片面的单一

评价方式已不适用于文物保护。本文提供了一个从微形态学、物理学和化学三个方面综合评价的新思路,借助多种表征技术可以准确了解木材微观尺度下的保存状况及腐蚀机理,进一步同其宏观力学性

能相联系,对古木文物的后续保护具有重要意义。在以后的工作中相关研究重点和突破点还应该放在以下几个方面:

1) 微形态学、物理学参数检测具有直观、易于理解等优点,但受木材所处状态不同可能会产生误导性评估,不能单一应用。同时随着现代技术的高速发展,可以从木材化学组分含量、分子结构、分子量分布、结晶结构及化学元素方面进行评价,运用辐射、色谱等多种高科技手段进行表征,数据客观、全面。因此可以着重进行古旧木材化学评价的研究,将传统方法同新兴的表征方法相结合。

2) 木材化学组分定量分析的表征技术很多,经典湿化学法结果准确,但实验耗时。现代技术简单快速,但是发展不够成熟,不便于批量进行。因此,可以根据具体情况选择表征方法,并且有待学者进一步寻找出更适宜的表征方法。

3) 目前,微观尺度评价古旧木材保存状态的研究已取得一些进展,可作为木材宏观力学性质研究的切入点,深挖寻找两者联系,这将有助于全面了解古木文物宏观腐朽机制并为其修复保护提供研究基础。

4) 前人研究中古旧木材的评价主要涉及家具、艺术品、木船等木质文物,有关木结构历史建筑的研究和报道相对较少。我国拥有丰富的木构历史建筑,大量古建筑亟需保护处理,对其木材评价和修复的研究更具有现实意义,可为我国历史建筑保护工作的开展提供理论依据和指导。

参考文献:

- [1] 葛明裕. 木材加工化学[M]. 哈尔滨:东北林业大学出版社, 1985:1-3.
GE Mingyu. Chemistry of wood processing[M]. Harbin: Publishing House of Northeast Forestry University, 1985:1-3.
- [2] CAPANO M, PIGNATELLI O, CAPRETTI C, *et al.* Anatomical and chemical analyses on wooden artifacts from a Samnite sanctuary in Hirpinia (Southern Italy) [J]. *Journal of Archaeological Science*, 2015, **57**(24):370-379.
- [3] 金涛. 海洋条件下的水下文物埋藏环境概述[J]. *文物保护与考古科学*, 2017, **29**(1):98-107.
JIN Tao. A review of underwater marine burial environment [J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2017, **29**(1):98-107.
- [4] MACCHIONI N, PIZZO B, CAPRETTI C, *et al.* How an integrated diagnostic approach can help in a correct evaluation of the state of preservation of waterlogged archaeological wooden artefacts [J]. *Journal of Archaeological Science*, 2012, **39**(10):3255-3263.
- [5] TSUCHIKAWA S, YONENOBU H, SIESLER H W. Near-infrared spectroscopic observation of the ageing process in archaeological wood using a deuterium exchange method [J]. *The Analyst*, 2005, **130**(3):379-384.
- [6] 陈庚龄. 甘肃出土糟朽木器的形态与结构分析[J]. *文物保护与考古科学*, 2012, **24**(1):87-94.
CHEN Gengling. Study on shape and structure of rotten wooden artifacts excavated in Gansu, China [J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2012, **24**(1):87-94.
- [7] BRUNNING R, HOGAN D, JONES J, *et al.* Saving the Sweet Track: the preservation of a Neolithic wooden trackway, Somerset, UK [J]. *Conservation & Management of Archaeological Sites*, 2013 (1):3-20.
- [8] MACCHIONI N, CAPRETTI C, SOZZI L, *et al.* Grading the decay of waterlogged archaeological wood according to anatomical characterisation. The case of the Fiavé site (N-E Italy) [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2013, **84**(84):54-64.
- [9] EATON R A, HALE M D C. Wood: decay, pests and protection [M]. London: Chapman & Hall, 1993.
- [10] BJÖRDAL C G. Microbial degradation of waterlogged archaeological wood [J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2012, **13**(3):118-122.
- [11] HIGHLEY T L, MURMANIS L, PALMER J G. Micromorphology of degradation in western hemlock and sweetgum by the brown-rot fungus *Poria placenta* [J]. *Holzforschung - International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 1985, **39**(2):73-78.
- [12] 上官蔚蔚. 白腐对落叶松木材微观和微观力学性能的影响 [D]. 北京:中国林业科学研究院, 2012:41-44.
SHANGGUAN Weiwei. The influence of white rot on the properties of larch wood at meso and micro-mechanical level [D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2012:41-44.
- [13] 徐润林. 饱水木质文物的细菌病害及其诊断技术的进展 [J]. *文物保护与考古科学*, 2013, **25**(3):104-110.
XU Runlin. Research on bacteria causing damage in water-saturated archaeological wood and their identification [J]. *Sciences of Conservation and Archaeology*, 2013, **25**(3):104-110.
- [14] ROSSELL S E, ABBOT E G M, LEVY J F. Bacteria and wood: a review of the literature relating to the presence, action and interaction of bacteria in wood [J]. *Inst Wood Sci J*, 1973, **6**:28-35.
- [15] HOLT D M. Bacterial degradation of lignified wood cell walls in aerobic aquatic habitats: decay patterns and mechanisms proposed to account for their formation [J]. *Journal of the Institute of Wood Science*, 1983, **9**(5):212-223.
- [16] JENSEN P, GREGORY D J. Selected physical parameters to characterize the state of preservation of waterlogged archaeological wood: a practical guide for their determination [J]. *Journal of Archaeological Science*, 2006, **33**(4):551-559.
- [17] SCHNIEWIND A P. Physical and mechanical properties of archaeological wood [C]//American Chemical Society. *Archaeological Wood: Properties, Chemistry and Preservation*. Washington: American Chemical Society, 1990:87-109.
- [18] GRATAN D W, CLARKE R W. 9 - Conservation of waterlogged wood [J]. *Conservation of Marine Archaeological Objects*, 1987 (458):164-206.

- [19] MACCHIONI N. Physical characteristics of the wood from the excavations of the ancient port of Pisa[J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2003, **4**(2): 85–89.
- [20] SANDAK A, SANDAK J, ZBOROWSKA M, *et al.* Near infrared spectroscopy as a tool for archaeological wood characterization[J]. *Journal of Archaeological Science*, 2010, **37**(9): 2093–2101.
- [21] ZOIA L, SALANTI A, ORLANDI M. Chemical characterization of archaeological wood: softwood Vasa and hardwood Riksapplet case studies[J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2015, **16**(4): 428–437.
- [22] 王哲, 王喜明. 木材多尺度孔隙结构及表征方法研究进展[J]. *林业科学*, 2014, **50**(10): 123–133.
WANG Zhe, WANG Ximing. Research progress of multi-scale pore structure and characterization methods of wood[J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 2014, **50**(10): 123–133.
- [23] STAMM A J. *Wood and cellulose science*[M]. New York: Ronald Press Co., 1900.
- [24] 赵广杰. 木材中的纳米尺度、纳米木材及木材-无机纳米复合材料[J]. *北京林业大学学报*, 2002, **24**(5–6): 204–207.
ZHAO Guangjie. Nano-dimensions in wood, nano-wood, wood and inorganic nano-composites[J]. *Journal of Beijing Forestry University*, 2002, **24**(5–6): 204–207.
- [25] NOTLEY S M, WÄGBERG L. Morphology of modified regenerated model cellulose II surfaces studied by atomic force microscopy: effect of carboxymethylation and heat treatment[J]. *Biomacromolecules*, 2005, **6**(3): 1586.
- [26] POPESCU C M, DOBELE G, ROSSINSKAJA G, *et al.* Degradation of lime wood painting supports: evaluation of changes in the structure of aged lime wood by different physico-chemical methods[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, **79**(1–2): 71–77.
- [27] SING K S W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, **57**(4): 603–619.
- [28] GREGG S J, SING K S W. *Adsorption, surface area, and porosity*[M]. New York: Academic Press, 1982.
- [29] 陈国莹. 古建筑旧木材材质变化及影响建筑形变的研究[J]. *古建园林技术*, 2003(3): 49–52.
CHEN Guoying. Study on the changes of old wood materials and the influence of building deformation in ancient buildings[J]. *Traditional Chinese Architecture and Gardens*, 2003(3): 49–52.
- [30] 赵西平, 王磊, 艾培炎, 等. 洛阳偃师古沉船木材识别及材性分析[J]. *西北林学院学报*, 2016, **31**(1): 276–279.
ZHAO Xiping, WANG Lei, AI Peiyan, *et al.* Wood identification and properties of the unearthed archeological ship in Yanshi of Luoyang[J]. *Journal of Northwest Forestry University*, 2016, **31**(1): 276–279.
- [31] 戴俭, 常丽红, 钱威, 等. 古建筑木结构无损检测方法 & 残损修缮研究[C]//中国老教授协会土木建筑专业委员会, 中国土木工程学会工程质量分会. 第十届建筑物改造与病害处理学术研讨会暨第五届工程质量学术会议. 北京: 施工技术杂志社, 2014: 55–59.
- DAI Jian, CHANG Lihong, QIAN Wei, *et al.* Research of non-destructive testing methods and the damage repairing for wood structure of ancient architectures[C]//Academic Quality Conference of Civil Engineering Committee of China Association of Old Professors, Engineering Quality Branch of China Civil Engineering Society. Proceedings of the 10th Symposium on Building Reconstruction and Disease Treatment, the 5th Engineering Quality Conference. Beijing: Construction Technology, 2014: 55–59.
- [32] DIVOS F, NEMETH L, BEJO L. Evaluation of the wooden structures of a Baroque palace in Papa, Hungary[C]//Washington State University, USDA Forest Products Laboratory. Proceedings of the 11th International Symposium on Nondestructive Testing of Wood, Hungary. Madison, Wisconsin: The Forest Products Society, 1999: 153–160.
- [33] WIMMER R, LUCAS B N, OLIVER W C, *et al.* Longitudinal hardness and Young's modulus of spruce tracheid secondary walls using indentation technique[J]. *Wood Science and Technology*, 1997, **31**(2): 131–141.
- [34] PIZZO B, PECORARO E, MACCHIONI N. A new method to quantitatively evaluate the chemical composition of waterlogged wood by means of attenuated total reflectance Fourier transform infrared (ATR FT-IR) measurements carried out on wet material[J]. *Applied spectroscopy*, 2013, **67**(5): 553–562.
- [35] PIZZO B, GIACHI G, FIORENTINO L. Evaluation of the applicability of conventional methods for the chemical characterization of waterlogged archaeological wood[J]. *Archaeometry*, 2009, **52**(4): 656–667.
- [36] 姜伟. 植物纤维原料化学定量方法研究及其近红外预测模型构建[D]. 上海: 东华大学, 2013: 24–25.
JIANG Wei. Quantitative determination of fibrous materials chemical composition and near infrared model construction[D]. Shanghai: Donghua University, 2013: 24–25.
- [37] NARAYANAMURTI D, PRASAD B N, VERMA G M. Examination of old timbers—part III: old Pterocarpus specimen from Tirupathi[J]. *Holz Roh Werkst*, 1961, **19**(2): 47–50.
- [38] KUO M L, HU N. Ultrastructural changes of photodegradation of wood surfaces exposed to UV[J]. *Holzforchung – International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 1991, **45**(5): 347–353.
- [39] NORRSTR M H. Light absorbing properties of pulp and pulp components[J]. *Svensk Papperstidn*, 1969, **72**: 25–38.
- [40] 于海霞, 方崇荣, 于文吉. 木质素光降解机理研究进展[J]. *西南林业大学学报*, 2015, **35**(1): 104–110.
YU Haixia, FANG Chongrong, YU Wenji. Research progress on lignin photo degradation mechanism[J]. *Journal of Southwest Forestry University*, 2015, **35**(1): 104–110.
- [41] KAČÍK F, ŠMÍRA P, KAČÍKOVÁ D, *et al.* Chemical changes in fir wood from old buildings due to ageing[J]. *Cellulose Chemistry & Technology*, 2014, **48**(1–2): 79–88.
- [42] BORGIN K, FAIX O, SCHWEERS W. The effect of aging on lignins of wood[J]. *Wood Science & Technology*, 1975, **9**(3): 207–211.

- [43] 国家技术监督局. 造纸原料水抽出物含量的测定:GB/T 2677. 4—1993[S]. 北京:中国标准出版社,1993.
State Bureau of Technical Supervision. Fibrous raw material – Determination of watersolubility: GB/T 2677. 4—1993 [S]. Beijing: Standards Press of China,1993.
- [44] 金涛,李乃胜. 宁波“小白礁 I 号”船体病害调查和现状评估[J]. 文物保护与考古科学,2016,28(2):92–100.
JIN Tao, LI Naisheng. Investigation of the deterioration and evaluation of the status of the hull of the Xiaobaijiao I shipwreck, Ningbo[J]. Sciences of conservation and archaeology,2016,28(2):92–100.
- [45] 刘文斌. 故宫古建筑木构件化学成分及抗弯强度的变化与腐朽的相关性研究[D]. 北京:北京林业大学,2006:24–33.
LIU Wenbin. Study on relationship of molder condition between variations of chemic ingredients and bending strength of ancient wood structure in the Imperial Palace [D]. Beijing: Beijing Forestry University,2006:24–33.
- [46] KRÁNITZ K, SONDEREGGER W, BUES C T, *et al.* Effects of aging on wood: a literature review[J]. Wood Science & Technology, 2016,50(1):7–22.
- [47] ERHARDT D M M, TUMOSA C S, OLSTAD T M. New versus old wood: differences and similarities in physical, mechanical, and chemical properties[C]//International Council of Museums. International Council of Museums Committee for Conservation 11th Triennial Meeting. Edinburgh: International Council of Museums, 1996:903–910.
- [48] YONENOBU H, TSUCHIKAWA S. Near – infrared spectroscopic comparison of antique and modern wood[J]. Applied Spectroscopy, 2003,57(11):1451.
- [49] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 纸浆多戊糖的测定:GB/T 745—2003[S]. 北京:中国标准出版社,2003.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People’s Republic of China. Fibrous raw material – Determination of pentosan: GB/T 745—2003 [S]. Beijing: Standards Press of China,2003.
- [50] 王林凤,程远超. 硝酸乙醇法测定纤维素含量[J]. 化学研究, 2011,22(4):52–55.
WANG Linfeng, CHENG Yuanchao. Determination the content of cellulose by nitric acid – ethanol method[J]. Chemical research, 2011,22(4):52–55.
- [51] 范佩琳,周乃锋,张军斌,等. 松木屑硝酸 – 乙醇法纤维素含量测定工艺的优化[J]. 现代纺织技术,2013,21(6):1–5.
FAN Peilin, ZHOU Naifeng, ZHANG Junyi, *et al.* Optimization of determination process of cellulose content with pine sawdust and nitric acid – ethanol method[J]. Advanced Textile Technology, 2013,21(6):1–5.
- [52] BROWNING B L. The chemistry of wood[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc.,1963.
- [53] 崔红艳. 半纤维素的分离和分析方法及其应用研究进展[J]. 黑龙江造纸,2011,39(1):46–49.
CUI Hongyan. Immobilization of laccase and its application to paper wastewater treatment[J]. Heilongjiang Pulp & Paper,2011,39(1):46–49.
- [54] 黎征帆. 苧麻半纤维素组分研究[D]. 上海:东华大学,2015:9–10.
LI Zhengfan. Reseach on ramie hemicellulose component [D]. Shanghai: Donghua University,2015:9–10.
- [55] 张宏书,杨精干,李筱华,等. 蔗渣半纤维素的分级抽提和分析[J]. 广州化学,1985(4):47–49.
ZHANG Hongshu, YANG Jinggan, LI Xiaohua, *et al.* Graded extraction and analysis of bagasse hemicellulose[J]. Guangzhou Chemistry,1985(4):47–49.
- [56] BENDAHO A, DUFRESNE A, KADDAMI H, *et al.* Isolation and structural characterization of hemicelluloses from palm of Phoenix dactylifera L[J]. Carbohydrate Polymers,2007,68(3):601–608.
- [57] SLUITER A, HAMES B, RUIH R, *et al.* Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass [R]. Golden: National Renewable Energy Laboratory,2004.
- [58] 张红漫,郑荣平,陈敬文,等. NREL 法测定木质纤维素原料组分的含量[J]. 分析试验室,2010,29(11):15–18.
ZHANG Hongman, ZHENG Rongping, CHEN Jingwen, *et al.* Investigation on the determination of lignocellulosics components by NREL method[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory,2010,29(11):15–18.
- [59] COLOMBINI M P, LUCEJKO J J, MODUGNO F, *et al.* A multi – analytical study of degradation of lignin in archaeological waterlogged wood[J]. Talanta,2009,80(1):61–70.
- [60] CAMPANELLA L, TOMASSETTI M, TOMELLINI R. Thermoanalysis of ancient, fresh and waterlogged woods[J]. Journal of Thermal Analysis,1991,37(8):1923–1932.
- [61] LUCEJKO J J, ZBOROWSKA M, MODUGNO F, *et al.* Analytical pyrolysis vs. classical wet chemical analysis to assess the decay of archaeological waterlogged wood [J]. Analytica chimica acta, 2012,745(10):70–77.
- [62] MARQUES A V, PEREIRA H, MEIER D, *et al.* Quantitative analysis of cork (Quercus suber L.) and milled cork lignin by FTIR spectroscopy, analytical pyrolysis, and total hydrolysis[J]. Holzforschung,1994,48(Suppl 1):43–50.
- [63] GRANATA A, ARGYOPOULOS D S. 2 – chloro – 4,4,5,5 – tetramethyl – 1,3,2 – dioxaphospholane, a reagent for the accurate determination of the uncondensed and condensed phenolic moieties in lignins[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry,1995,43(6):1538–1544.
- [64] KURODA K I. Pyrolysis – trimethylsilylation analysis of lignin: preferential formation of cinnamyl alcohol derivatives[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis,2000,56(1):79–87.
- [65] SANDU I C A, BREBU M, LUCA C, *et al.* Thermogravimetric study on the ageing of lime wood supports of old paintings[J]. Polymer Degradation & Stability,2003,80(1):83–91.
- [66] 阎昊鹏,陆熙娴,秦特夫. 热重法研究木材热解反应动力学[J]. 木材工业,1997,11(2):14–18.
YAN Haopeng, LU Xixian, QIN Tefu. Study on chemical kinetics of wood pyrolysis by thermogravimetric analysis[J]. China wood industry,1997,11(2):14–18.
- [67] BUDRUGEAC P, EMANDI A. The use of thermal analysis methods

- for conservation state determination of historical and/or cultural objects manufactured from lime tree wood[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2010, **101**(3): 881–886.
- [68] EMANDI A, VASILIU C I, BUDRUGEAC P, *et al.* Quantitative investigation of wood composition by integrated FT – IR and thermogravimetric methods[J]. *Cellulose Chemistry & Technology*, 2011, **45**(9): 579–584.
- [69] CAVALLARO G, DONATO D I, LAZZARA G, *et al.* A comparative thermogravimetric study of waterlogged archaeological and sound woods[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2011, **104**(2): 451–457.
- [70] 张翔, 覃文清, 李风. 古建筑木材的热稳定性及热解动力学研究[J]. *消防科学与技术*, 2008, **27**(9): 636–639.
- ZHANG Xiang, QIN Wenqing, LI Feng. Fire risk evaluation of EPS sandwich board[J]. *Fire Science and Technology*, 2008, **27**(9): 636–639.
- [71] 刘能盛, 李波平, 余银浩, 等. 分子量及分布与高分子材料性能之间的联系[J]. *广东化工*, 2014, **41**(5): 45.
- LIU Nengsheng, LI Boping, YU Yinhao, *et al.* Relationship between relative molecular mass and its distribution and properties of polymer[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2014, **41**(5): 45.
- [72] BJURHAGER I, HALONEN H, LINDFORS E L, *et al.* State of degradation in archeological oak from the 17th century Vasa ship: substantial strength loss correlates with reduction in (holo) cellulose molecular weight[J]. *Biomacromolecules*, 2012, **13**(8): 2521.
- [73] 鲁红. 凝胶渗透色谱仪及其使用[J]. *分析仪器*, 2010(3): 65–69.
- LU Hong. Gel permeation chromatograph and its application[J]. *Analytical Instrumentation*, 2010(3): 65–69.
- [74] COLOMBINI M P, ORLANDI M, MODUGNO F, *et al.* Archaeological wood characterisation by PY/GC/MS, GC/MS, NMR and GPC techniques[J]. *Microchemical Journal*, 2007, **85**(1): 164–173.
- [75] SANDSTRÖM M, JALILEHVAND F, PERSSON I, *et al.* The sulfur threat to marine archaeological artefacts: acid and iron removal from the Vasa[C]//Department of Analytical Chemistry, Department of Chemistry. Conservation Science 2002: Papers from the Conference Held in Edinburgh, Scotland. London: Archetype, 2003: 79–87.
- [76] SANDSTRÖM M, JALILEHVAND F, DAMIAN E, *et al.* Sulfur accumulation in the timbers of King Henry VIII's warship Mary Rose: a pathway in the sulfur cycle of conservation concern[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2005, **102**(40): 14165–14170.

Multi – parameter detection for characterizing the status of preservation of archaeological wood

MI Xiaochen, LI Tiejing

(College of Architecture and Civil Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: As an important part of human cultural heritages, archaeological wood is considered to be extremely valuable; it therefore requires careful attention, conservation and study. In this paper, we discuss research results of multi – parameter detection (morphology, physics, chemistry) applied to evaluate the state of preservation and the mechanism of corrosion of archaeological wood on a microscopic scale. Then we introduce the evaluation of archaeological wood in terms of cell morphology, physical pore structure, chemical components, molecular structure and molecular weight. We also comprehensively describe various characterization methods for detecting these parameters, including scanning electron microscopy (SEM), nitrogen adsorption, high performance liquid chromatography (HPLC) and gas chromatography – mass spectrometry (GC – MS), etc. In addition, we analyze both the advantages and disadvantages of the different characterization methods in detail, and demonstrate the feasibility and importance of multi – parameter detection for characterizing the preservation status of archaeological wood. We hope that the macroscopic mechanical properties of wood could be explored on the basis of wood microscopic structure, which will be of great value in the protection of wooden cultural heritage objects and historical wooden buildings.

Key words: Archaeological wood; Multi – parameter detection; Wood cell morphology; Cell – wall chemical components

(责任编辑 潘小伦)