北京林业大学学报
JOURNAL OF BEIJING FORESTRY UNIVERSITY

水分对木材细胞壁孔隙结构影响研究进展

马尔妮 王瑜瑶 李京予 仲翔

Research progress on the effect of water on pore structure of wood cell wall

Ma Erni, Wang Yuyao, Li Jingyu, Zhong Xiang

引用本文:
马尔妮, 王瑜瑶, 李京予, 仲翔. 水分对木材细胞壁孔隙结构影响研究进展[J]. 北京林业大学学报, 2024, 46(2):1−8. doi: 10.12171/j.1000−1522.20230243
Ma Erni, Wang Yuyao, Li Jingyu, Zhong Xiang. Research progress on the effect of water on pore structure of wood cell wall[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2024, 46(2):1−8. doi: 10.12171/j.1000−1522.20230243

在线阅读 View online: https://doi.org/10.12171/j.1000−1522.20230243

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

不同含水率状态下木材细胞壁孔径分布变化
Variation in pore size distribution of wood cell wall under different moisture states
北京林业大学学报, 2021, 43(11): 128−136. https://doi.org/10.12171/j.1000−1522.20210260

土壤大孔隙结构对饱和导水率的影响
Influence of soil macropore structure on saturated hydraulic conductivity
北京林业大学学报, 2021, 43(2): 102−112. https://doi.org/10.12171/j.1000−1522.20190429

土壤大孔隙三维特征影响因素和测定方法研究进展
Research progress in influencing factors and measuring methods of three−dimensional characteristics of soil macropores
北京林业大学学报, 2020, 42(11): 9−16. https://doi.org/10.12171/j.1000−1522.20190158

不同树种多层透明木材的制备与表征
Fabrication and characterization of multilayer transparent wood of different species
北京林业大学学报, 2018, 40(7): 113−120. https://doi.org/10.13332/j.1000−1522.20180137

印楝提取物制备的微囊防腐剂在木材中的固化规律
Curing rule of microcapsules preservatives prepared from neem extracts in wood
北京林业大学学报, 2018, 40(4): 117−124. https://doi.org/10.13332/j.1000−1522.20170447

蒙脱土/聚乙二醇/超支化聚丙烯酸酯乳液改性木材的力学性能
Mechanical properties of wood modified by montmorillonite/poly(ethyl glycol)/hyperbranched polyacrylate emulsion
北京林业大学学报, 2020, 42(12): 135−141. https://doi.org/10.12171/j.1000−1522.20200311

DOI:10.12171/j.1000−1522.20230243

水分对木材细胞壁孔隙结构影响研究进展

马尔妮　王瑜瑶　李京予　仲　翔
（北京林业大学木材科学与工程北京市重点实验室，北京 100083）

摘要:木材是一种具有多级孔隙结构的天然可再生资源，其孔隙构造尤其是细胞壁孔隙结构至关重要。细胞壁孔隙结构的研究是木材加工的理论基础，对于提高木材综合利用率具有重要的现实意义。本文简要介绍了木材孔隙的种类及其表征技术，在此基础上梳理了水分对木材细胞壁孔隙结构影响的相关研究成果，总结了目前由水分引发的木材细胞壁孔隙结构变化领域仍存在的一些问题与挑战，对未来的发展方向及其前景进行展望，以期为深入揭示木材与水分的相互作用提供参考。

关键词：木材孔隙；细胞壁；木材水分；孔隙结构；孔隙表征
中图分类号：S781　**文献标志码：**A　**文章编号：**1000−1522(2024)02−0001−08
引文格式：马尔妮，王瑜瑶，李京予，等. 水分对木材细胞壁孔隙结构影响研究进展［J］. 北京林业大学学报，2024，46(2)：1−8. Ma Erni, Wang Yuyao, Li Jingyu, et al. Research progress on the effect of water on pore structure of wood cell wall［J］. Journal of Beijing Forestry University, 2024, 46(2): 1−8.

Research progress on the effect of water on pore structure of wood cell wall

Ma Erni　Wang Yuyao　Li Jingyu　Zhong Xiang
(Beijing Key Laboratory of Wood Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: Wood is a kind of natural renewable resource with multi-pore structure. Its pore structure, especially the cell wall pore structure, is highly important, which is a fundamental scientific issue in wood processing, with practical significance for improving the comprehensive utilization rate of wood. In this paper, the types of pores in wood and their characterization techniques were briefly introduced. On this basis, research progress concerning the effect of water on the pore structure of wood cell wall was reviewed. Existing problems and challenges in the field of pore structure changes of wood cell wall induced by water were summarized, and the future work and prospects were prospected, with the wish of providing new insights and deep understanding for revealing the interaction between wood and water.

Key words: wood pore; cell wall; wood water; pore structure; pore characterization

木材是一种具有多级孔隙结构的天然高分子材料，其孔隙效应在赋予木材高强重比、良好的热学和声学性能等优势的同时，也为水分提供了容纳空间，造成木材吸水性、吸湿性的增大以及尺寸不稳定性等问题。含水率改变时，水分子进入或离开木材通过影响细胞壁内部的孔隙，与木材实质发生相互作用，实现了外界水分与细胞壁结合水之间的不断转换。在这一双向的过程中，以往研究更多关注了木材所赋予水分的状态，而对水分所引发的木材细胞壁孔隙结构变化知之甚少。在解读木材的宏观物理、力学性质随含水率变化的机理时，若简单归结为由结合水的增减所致，而忽略了水分造成的木材微纳结构变化，则难以建立对含水木材构效关系的全面理解。因此，由水分所引发的木材细胞壁孔隙结构变化规律与机制具有重要的理论意义与研究价值。基于水分调控木材细胞壁的精细结构，直接关

收稿日期: 2023−09−21　**修回日期:** 2024−01−12
基金项目: 国家重点研发计划课题(2023YFD2200501)。
第一作者: 马尔妮，教授，博士生导师。主要研究方向：木材物理、木材保护与改性。Email: maerni@bjfu.edu.cn　地址：100083 北京市海淀区清华东路 35 号北京林业大学材料科学与技术学院。
本刊网址: http://j.bjfu.edu.cn; http://journal.bjfu.edu.cn

系到木材功能化改良的提质增效与新型木基功能材料的研发，是发掘木材应用潜力的关键，并有利于实现木材的高效、高值化利用，支撑木材产业的高质量发展。

1 木材中孔隙的种类

木材的孔隙主要来自于细胞腔、细胞间隙和细胞壁空隙等。木材中的孔隙并非固定不变，在干燥过程中，木材细胞壁中的一些孔隙会发生闭合，使细胞壁的孔隙直径和比表面积减小；而在润湿过程中，部分闭合的孔隙又会再次打开，使孔径和比表面积有所恢复。因此，中户莞二[1]将木材中的空隙分为永久空隙（也称为固有空隙，permanent void）和瞬时空隙（instantaneous void）。其中，永久空隙是指在干燥或湿润状态下大小、形状几乎保持不变的空隙，如细胞腔、纹孔室等；瞬时空隙指由于润胀剂的作用而暂时形成，干燥后消失的空隙，如细胞壁中的部分空隙。

赵广杰[2]进一步将木材中的永久空隙根据尺度大小划分为宏观空隙、微观空隙和介观空隙。其中，宏观空隙是指用肉眼能够观察到的空隙，如以树脂道、导管、细胞腔为下限的空隙；微观空隙是指以分子链断面数量级为最大起点的空隙，如纤维素分子链断面数量级的空隙等；介观空隙则处于二者之间，指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围（1 ~ 100 nm）的空隙，也称为纳米空隙，该尺度通常可以用电子显微镜观察到。表 1 归纳了木材中介观空隙的直径大小。可以发现，除细胞壁特征结构纹孔上的小孔外，介观空隙主要存在于干燥或湿润状态下木材细胞壁空隙和润胀状态下微纤丝间隙之中，其中微纤丝间隙尺度最小。这意味着木材细胞壁的空隙结构对水分敏感而易受影响。

表 1 木材中介观空隙的直径大小

Tab. 1 Diameter size of mesoscopic voids in wood

空隙种类 Type of void	直径 Diameter/nm
具缘纹孔塞缘小孔（针叶材）Small pores in the margo of bordered pit (softwood)	20 ~ 8 000
单纹孔纹孔膜小孔（针叶材）Small pores in the membrane of single pit (softwood)	50 ~ 300
细胞壁中空隙（干燥状态）Voids in the cell wall (dry state)	2 ~ 10
细胞壁中空隙（湿润状态）Voids in the cell wall (wet state)	1 ~ 10
微纤丝间隙（润胀状态）Microfibril gaps (swollen state)	2.0 ~ 4.5

注：引自文献[3]。Note: cited from reference [3].

另一方面，根据国际纯粹与应用化学联合会（International Union of Pure and Applied Chemistry，IUPAC）的分类，将孔径在 50 nm 以上的孔隙定义为大孔（macropore），孔径在 2 ~ 50 nm 为中孔（mesopore），孔径小于 2 nm 为微孔（micropore）[4]。为了避免歧义，本文所提及的孔隙类型均以 IUPAC 的界定为依据。此外，关于“空隙”与“孔隙”在现有的文献中表述不一致，有学者认为“空隙”包含木材中的全部未填充的空间，故其范围大于“孔隙”，鉴于目前的测量技术通常假设木材中的孔隙呈圆柱形，故后文均以“孔隙”称谓。

2 木材孔隙的表征技术

木材孔隙的结构特性可以通过孔隙直径与分布、比表面积、孔体积、孔隙度、孔隙形状等参数来表征，并具有多元化的测量方法。如：经典的压汞法、气体吸附法、溶质排斥法等，以及近年新兴的差示扫描热孔计法和核磁共振冷孔计法等。不同表征方法适用于不同的孔径测量范围（表 2）。

2.1 绝干木材孔隙结构的测量方法

压汞法是测量绝干木材孔隙结构的经典方法。由于汞对木材具有非润湿性，需借助外加压力才能进入木材孔隙中，汞压入的孔隙半径与所受外压力成反比，压力越大，汞能进入的孔隙半径越小，通过测量不同压力下进入孔隙中汞的量，即可获知不同孔径相应的孔隙体积。根据压汞法测量原理，越小的孔需要越高的压力，但是极高的汞压力极有可能会导致纳米级孔隙的塌陷，当压力达到 200 MPa 时，

表 2 不同孔隙表征方法的适测孔径范围

Tab. 2 Range of suitable pore sizes for different pore characterisation methods

项目 Item	压汞法 Mercury intrusion porosimetry	气体吸附法 Gas adsorption isotherms	溶质排斥法 Solute exclusion	差示扫描热孔计法 Differential scanning calorimetry thermoporosimetry	核磁共振冷孔计法 Nuclear magnetic resonance cryoporometry
孔径范围 Pore diameter range/nm	50 ~ 5 000	0.3 ~ 300.0	0.8 ~ 586.0	3.9 ~ 582.0	2.6 ~ 396.0

注：引自文献[5]。Note: cited from reference [5].

细胞壁的微孔即被压溃，造成测量结果的偏差[6]，因此压汞法仅适用于较大孔隙的测量。气体吸附法同样用于绝干木材孔隙的测量，而该法通过分析吸脱附等温线，可在保持材料原有特性的基础上对木材的比表面积以及孔隙体积等孔隙特征进行测量[7−8]。由于使用气体测量，避免了过高压力对于木材细胞壁结构的影响，从而保证了结果的可靠性。

2.2　含水木材孔隙结构的测量方法

对于含水木材的孔隙，溶质排斥法是传统的测量方法，其通过测量不同尺寸的溶质分子（探针分子）在水分饱和试材中的渗透情况来确定细胞壁孔隙尺寸分布。由于测试过程需要将试样整体浸泡于不同的溶液中，待溶质完全渗透，故该法仅适用于饱水状态的样品，且测量过程耗时长。

差示扫描热孔计（differential scanning calorimetry thermoporosimetry，DSCT）法是近年来备受关注的孔隙测量技术，满足了不同含水率下的木材孔隙的表征需求，并且缩短了测量时间。由于毛细管内空腔的弯曲界面处压力较低，多孔材料内的液体在该处发生冰点降低（freezing point depression）现象，并且冰点的降低程度与孔径具有倒数关系，故能够用于评估孔径分布[9]。基于该原理，木材细胞壁中的结合水可以进一步分为非冻结结合水（nonfreezing bound water）和可冻结结合水（freezing bound water）。前者因与木材内部的吸着基团形成 1 ~ 2 层氢键结合而所受束缚较强，故其运动被限制，不能发生冻结行为；而后者则约在−10 ~ −20 ℃ 发生冻结，表现出冰点降低[10]。与上述方法不同，DSCT 法对于样本的含水率要求不局限于绝干或饱水状态，此外还可以实现对闭孔的表征。测量时通常样本取 5 ~ 15 mg，厚度 1 mm，直径 3 ~ 4 mm 的圆片，将含水样本冷却至 0 ℃ 以下，然后以恒定的升温速度连续升温至水的冰点之上。毛细管内冰晶的融化温度降低与孔隙直径的关系可以通过吉布斯–汤姆逊（Gibbs-Thomson）方程获得[11]，据此可以推导出孔隙直径 D 的计算公式（1）。

$$\Delta T = T_0 - T_{\mathrm{m}}(D) = \frac{-4T_0\gamma\cos\theta}{D\rho_0 H_{\mathrm{f}}} \tag{1}$$

式中：ΔT 为孔隙中的冻结水融化温度下降值（K）；T_0 为液态水的融化温度，取 273.15 K；$T_{\mathrm{m}}(D)$ 为直径为 D 的孔隙中冰晶的融化温度（K）；γ 为冰–水界面表面能，取 12.1 mJ/m^2；θ 为冻结水与孔壁的接触角，取 180°；ρ_0 为可冻结结合水密度，取 1 000 kg/m^3；H_{f} 为可冻结水融化比热，取 333.6 J/g。

木材中孔隙直径的分布可以通过每个径级的可冻结结合水占样品中全部水分（样品含水率）的百分比来表示。可冻结结合水的质量则可以通过对放热曲线（降温过程）或吸热曲线（升温过程）进行积分而获得，其计算方法见式（2）。

$$m_{\mathrm{FW}} = \frac{\Delta H_{\mathrm{peak}} m}{H_{\mathrm{f}}} \tag{2}$$

式中：m_{FW} 为可冻结结合水质量（mg）；ΔH_{peak} 为峰积分面积，即熔融焓（J/g）；m 为样品质量（mg）。

需要注意的是，DSCT 法假设可冻结结合水的密度和比热与液态水相同，但细胞壁中还存在不可冻结结合水，其热力学行为与液态水截然不同。不可冻结结合水检测不到吸/放热曲线，所以造成该法对孔体积的低估。另一方面，以往 DSCT 法基于等温过程的测量方法实际上无法获得真正的孔径微分分布，而只能得到一段孔径范围内的孔体积数值；此外，孔径分布的计算精度以及测量耗时均取决于等温过程的设置，为了获得高精度的结果，将大幅延长测试周期。Zhong 等[12]提出了基于吸热相变微分方程的孔径分布计算分析方法，该法不依赖于等温过程和额外的假设，可在缩短测试时间 50% 的同时获得更为可靠的计算结果，并得到近似连续的孔径分布。

核磁共振冷孔计（nuclear magnetic resonance cryoporometry，NMRC）法同样是基于吉布斯–汤姆逊方程建立孔径与孔内液体的冰点之间的关系研究细胞壁孔隙结构。与 DSCT 法相比，NMRC 法同样不受限于样本的含水率状态以及其孔隙连通性，但由于孔隙内液体或固体的相变行为非常复杂，DSCT 法测定的是瞬时热流，对测量精度有较高的要求，而 NMRC 法返回的是纯信号，可以有足够的时间完成测量，因而测量结果更为精确[13]。

DSCT 法和 NMRC 法两者在实际应用中受限于仪器设备对温度的控制，在原理上遵从吉布斯–汤姆逊方程温度和孔径的一一对应关系，因此在计算孔径分布时，常用于分析一段孔径范围内的孔体积数值。

时域核磁共振技术在搭配温控设备实现冷孔计法的用途之外，可在常温条件下直接利用水分子为探针，结合基于弛豫时间的快速交换模型[14]，将弛豫时间转化为孔径分布，进而用于含水状态下木材孔径分布的分析。具体而言，受限空间内的水分弛豫行为可通过基于自旋–自旋弛豫时间的快速交换模型来描述。模型认为受限空间内水分体系包含本体弛豫、表面弛豫与扩散弛豫，由于水分子在本体和表面之间交换速率极快，可将扩散弛豫忽略不计，弛豫速率可视为本体弛豫和表面弛豫基于含水量的加权平均。

$$\frac{1}{T_2}=\frac{V-\delta S}{V}\cdot\frac{1}{T_{2B}}+\frac{\delta S}{V}\cdot\frac{1}{T_{2S}} \tag{3}$$

式中：T_2 为表观弛豫时间，T_{2B} 和 T_{2S} 分别为本体弛豫时间和表面弛豫时间；S/V 为孔隙的比表面积；δ为表面弛豫作用距离，可认为是单个或数个水分子层厚度。

由于本体弛豫时间远大于表面弛豫时间，因此表观弛豫时间主要由表面弛豫贡献，且表面弛豫可由表面弛豫效率 ρ 和比表面积表示。

$$\rho=\frac{\delta}{T_{2S}} \tag{4}$$

其关系式可简化为

$$\frac{1}{T_2}\approx\rho\cdot\frac{S}{V} \tag{5}$$

其中比表面积可通过假设孔隙形状和孔隙半径 d 进行转换（即 $\frac{S}{V}=\frac{F_s}{d}$）。一般木材细胞壁孔隙常假设为圆柱形孔，孔隙因子 $F_s=2$，因此弛豫时间与孔径之间的关系可表达为

$$T_2\approx\frac{d}{2\rho} \tag{6}$$

该公式是利用弛豫时间表征孔结构最常用的理论模型。其中表面弛豫效率 ρ 可通过定标法[15]、比表面积测量法[16]等方法确定。

2.3 其他木材孔隙结构测量方法

除上述几种孔隙测量方法，还有一些表征技术常用于研究木材细胞壁孔隙结构，如扫描电镜、小角度 X 射线散射[17]、原子力显微镜[18]等。扫描电镜法能够直接得到细胞壁微观图像，可提供直观的孔隙形貌信息，但由于其视野较小，只能获得局部信息，且样品制备较为复杂，故常作为辅助分析或验证手段。小角度 X 射线散射法的样品制备简单便捷，并可测得孔径分布、比表面积、孔隙形貌等多种结构信息，但该技术对探测器的动态范围要求较高，且细胞微观结构产生的干涉效应难以处理，数据分析方法尚不够完善，这些原因限制了其应用。原子力显微镜法无须对样品进行特殊处理即可获得较为真实的高分辨率细胞壁三维形貌，但对样品的平整度和针尖的质量要求较高，同时也存在成像范围小、扫描速度慢、图像信息分析难度大等问题。

2.4 孔隙结构测量方法小结

传统的检测方法（如压汞法、溶质排斥法等）对样本含水率有一定的要求，且部分检测技术以破坏性的方式进行。例如：压汞法填充孔隙所需的压力过高，并且随着压力的增加，该方法的准确性降低；扫描电镜法切割样品时，孔隙结构可能随之发生改变。而差示扫描热孔计法和核磁共振冷孔计法对样本含水率无明确限制，在木材孔隙的连续表征方面可作为优势研究方法。但需注意的是，木材本身孔隙结构的复杂，使得这些方法的测定结果可能存在一定的偏差。因此在研究时应注意结合各种方法的优势，从多角度对孔隙结构进行表征，同时进行数据验证，提高结论的可靠性与科学性，避免由于单一方法而产生的片面性结果。

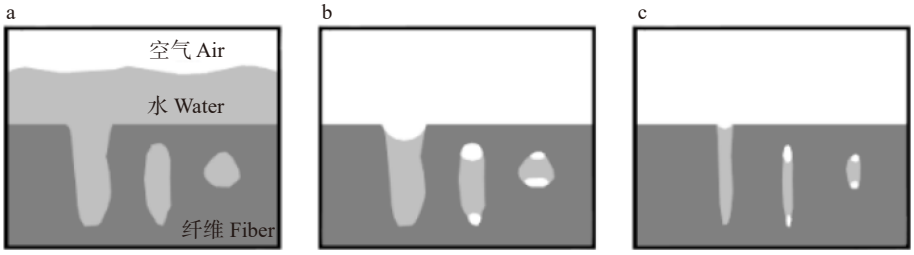
3 水分对木材细胞壁孔隙的影响

近年来，得益于检测技术的飞速发展，可测量的孔隙范围得到了极大的拓宽，越来越多的学者将木材中的孔隙研究从细胞腔等较大孔隙转向细胞壁孔隙，发现不同含水率下细胞壁孔隙结构存在明显差异[19]，并提出木材的细胞壁孔隙是结合水存在的物理环境[20]。

研究表明：绝干木材细胞壁中孔径约在 1 ~ 30 nm 范围内，以 10 nm 以下的孔隙为主，平均孔径在 8 nm 左右；木材细胞壁润湿后，其孔隙直径分布与绝干状态相似，但直径 2 ~ 10 nm 的孔隙占比显著升高[21−24]。在比表面积方面，湿润使木材细胞壁孔隙的比表面积大幅度增加。绝干木材细胞壁中 100 nm 以下的孔隙比表面积为 0.20 ~ 1.13 m^2/g，而在湿润状态下，该值为 180 ~ 420 m^2/g[25]。具体而言，含水率为 30% ~ 160% 的范围内，含水率每降低 1%，木浆纤维孔隙的比表面积减少 1.069 m^2/g；含水率为 0 ~ 30% 的范围内，含水率每降低 1%，孔隙的比表面积减少 1.57 m^2/g[26]。从未干燥过的和干燥后重新湿润的云杉（*Picea asperata*）木材的孔隙比表面积分别为 25 m^2/g 和 3 ~ 6 m^2/g[26]。值得注意的是，水分对木材细胞壁孔隙的影响是部分可逆的，干燥后的木材经过复湿可使细胞壁中的孔径和比表面积得到不同程度的回升，这是因为复湿过程中部分塌陷或闭合的孔隙得以恢复[27]。

除了孔隙的尺寸与比表面积，其复杂度也随木材含水率的不同而存在较大差异。费本华等[28]采用分形理论的分析方法探讨了银杏（*Ginkgo biloba*）和板栗（*Castanea mollissima*）木材在干燥过程中内部孔隙复杂度的变化，结果显示：从气干到绝干状态，两种试材内部孔隙变得更为复杂，分形维数也随之增大，在干燥过程中，银杏的分形维数变化在 2.105 7 ~ 2.875 7 之间，板栗的分形维数在 2.008 0 ~ 2.923 8 之间，即在同样的干燥条件下银杏的内部孔隙度的分形维数变化范围小于板栗，这表明干燥过程中水分移动与蒸发导致的银杏内部孔隙变化的复杂程度比板栗低，干燥银杏木材比干燥板栗木材相对容易，干燥时缺陷产生的可能性小。

长期以来，受限于木材细胞壁孔隙结构表征技术对样品含水率的限制，多数研究聚焦于绝干、湿润两个较为极端的水分状态，缺乏对全含水率范围内水分变化过程中木材细胞壁瞬时孔隙的系统考察。而 DSCT 法的应用突破了该技术瓶颈。Grigsby 等[29]使用 DSCT 法研究了辐射松（*Pinus radiata*）生材边材经不同干燥处理后的孔径分布，结果表明：辐射松生材的孔隙主要分布在径级小于 40 nm 的范围内，超临界干燥至纤维饱和点时的孔隙主要分布于径级小于 20 nm 的范围内，且以径级小于 10 nm 的孔隙为主。相关研究[30−31]指出：干燥过程中随着含水率的降低，毛细管张力增大使得细胞壁孔径减小，孔隙结构发生塌陷（图 1）。Aarne 等[32]采用 DSCT 法探究纤维的孔径分布，研究发现：当纤维素纤维干燥时，纤维素纤维之间的水分被去除，使得大部分孔隙在干燥时发生了不可逆的闭合。



引自文献 [30]。Cited from reference [30].

图 1　干燥过程（a→b→c）中细胞壁孔隙闭合示意图

Fig. 1　Schematic diagram of cell wall pore closure during drying process (a→b→c)

仲翔等[33]以杨木和杉木为研究对象，基于 DSCT 技术考察了绝干、气干、纤维饱和、饱水这 4 种典型水分状态下木材细胞壁孔隙结构的差异，研究表明：在由绝干状态逐渐吸湿，以及吸水至饱水状态的过程中，木材细胞壁孔隙体积明显增大；从气干状态到纤维饱和状态，杨木和杉木的孔径分布最大值分别增加了 52.73% 和 58.62%，而从纤维饱和状态到饱水状态，两者分别增加了 435.24% 和 470.43%。在此基础上，研究以纤维饱和点为界，针对不同含水率区域分别建立了含水率与细胞壁孔隙结构的连续数学关系，揭示了吸水和吸湿范围内，孔体积与含水率分别呈线性和对数关系[34]。

高鑫等[35]采用 NMRC 法测量了杉木与杨木的细胞壁饱水状态吸着水含量与孔隙分布情况，两种速生材试样细胞壁润胀状态孔径在 1.59 nm 以下的孔隙占比约为 75%，仅不超过 6% 的孔隙孔径大于 4.56 nm，该结论与溶剂排出法结果相符。在此基础上，Li 等[36]利用 NMRC 法发现：南方松（*Pinus* spp.）在细胞壁饱和状态下，27.0% 的水分含量位于孔径小于 1.73 nm 的孔隙中，约占细胞壁孔体积的 70.3%；11.4% 的水分含量位于孔径在 1.73 ~ 13.8 nm 的纹孔膜和微纤丝间隙的孔隙中，该状态下木材细胞壁中瞬时孔隙达到极限。Östlund 等[37]采用 NMRC 法研究了水分流失对纤维细胞壁孔隙率的影响，当孔隙半径小于 100 nm 时，能够检测到纤维细胞壁内孔隙率的减少，这是由于干燥过程中纤维细胞壁结构出现了不可逆塌陷。

周云洁[38]通过时域核磁共振探究了干燥过程中木材孔隙结构变化，发现干燥后木纤维孔隙的平均孔径变小，孔径分布范围变小；红橡（*Quercus rubra*）心材由生材状态干燥至绝干过程中，孔径分布由 0.005 ~ 0.056 μm 减小至 0.001 ~ 0.006 μm。李新宇[39]进一步采用时域核磁共振技术探究了多种湿度下的木材干燥/吸湿过程的水分迁移和孔径动态变化，研究指出：从饱水状态干燥至平衡时细胞壁平均孔径是复湿至平衡时的 2.4 倍，在干燥过程中木材细胞壁孔隙的孔径缩小，且部分孔隙闭合，复湿后这些闭合的孔隙无法完全打开，因此再次达到吸湿平衡态后的孔隙孔径小于其初始孔径。

可见，水分增减引发木材细胞壁孔隙结构变化呈现一定规律。有关木材细胞壁孔隙结构变化的机制，Bailey 等[40]认为：在不同的湿润条件下，细胞壁孔隙构造的变化是孔隙直径的变化；在纤维饱和点以下，随着含水率的降低，孔隙直径减小；在含水率为 6% ~ 9% 以下时孔隙闭合。而 Stone[26]和沢辺攻[23]认为：在不同的湿润程度下，细胞壁孔隙的直径保持不变，只是孔隙的数量发生变化。基于此，王瑜瑶等[41]探究了水分对木材细胞壁孔隙结构的影响机理，揭示了水分作用下杨木试材在微、介孔范围内形成新的孔隙（造孔），且存在孔径增大（扩孔）现象；而对杉木进行水分处理，首先会在微孔范围出现扩孔现象，随着处理时间增加还会出现造孔现象，故提出水分具有调控细胞壁孔隙结构的潜力。

需要强调的是，上述结果均由实验直接测得，但除此以外，关于木材孔隙的信息亦可由模拟计算的方法间接得出。Shi 等[42−45]通过建立物理模型定量

探讨了水分吸着与木材细胞壁纳米孔结构之间的关系。细胞壁孔隙主要是由纤维素微纤丝之间未被木质素、半纤维素和抽提物的部分形成的[46]，因此该物理模型定义了 3 种理想类型的细胞壁孔，即完全存在于半纤维素中的孔隙（pores associated with hemicelluloses，PAH）、完全存在于纤维素中的孔隙（pores associated with celluloses，PAC）和完全存在于木质素中孔隙（pores associated with lignin，PAL），其中 PAH 与 PAC 具有较多的吸附位点（即可及羟基和其他极性基团），因而与水分具有较强的相互作用，而 PAL 则相反。作者采用巨正则蒙特卡罗（grand canonical Monte Carlo，GCMC）模拟具有特定孔径的介孔吸附等温线，揭示了在高含水率下，木材细胞壁孔隙增大，孔径峰的数量减少，峰形变宽[45]，这与溶质排斥法测量的结果基本一致。

Kulasinski[47]通过分子动力学模拟技术，建立了结晶纤维素、无定形纤维素、半乳葡甘露聚糖（半纤维素）、木质素、微纤丝和微纤丝聚集体的模型结构，分别对各结构从干燥到完全饱和状态的水分含量的增加过程进行了研究。研究表明：各组分的孔隙率会随着水分含量的增加而不断增加，当水分将初始的固有孔隙全部占据后，总孔隙率开始随含水率增加呈线性增加的趋势。进一步将分子动力学模拟与 X 射线散射技术结合，研究发现：木材在接近干燥状态时，纤维素微纤丝紧密堆积，并且与相邻的基质相互作用使结晶区产生变形，此时木材细胞壁孔隙以固有孔隙为主；当含水率增加至 10% ~ 15% 时，水分子团簇开始聚集，占据更多的细胞壁孔隙；当含水率超过 15% 时，随着基质进一步软化，微纤丝束膨胀而微纤丝间距增加，可以容纳更多的水分子，由水分所引发的木材细胞壁孔隙明显增加[48]。

4 总结与展望

木材的宏观、介观和微观多尺度孔隙结构，对其加工利用具有直接影响。而其孔隙结构会也受到自身及外界多种因素的影响而发生改变，其中水分对木材细胞壁孔隙的作用至关重要，深入理解木材细胞壁孔隙结构随水分的变化规律与机制将为木材的热质转移与干燥、木材的渗透性与改性提供理论指导，为木制品的高效加工与利用提供科学依据。

现有关于木材细胞壁孔隙的表征途径大致分为实验测量与模型计算。目前多数研究采用前者进行探索，实验法简单且直接，但其测量范围以及结果的准确性往往受到技术条件、实验设备等诸多现实因素的限制。模型计算则通过建立物理模型的方式模拟木材细胞壁孔隙变化规律，避免了实验因素的制约，但在目前的研究中，模型假设尚过于理想，且模拟的孔径有限，仍需进一步完善。

水分对于木材细胞壁孔隙的造孔、扩孔或二者兼具的调控机理尚不清晰，有待融合现代表征技术（X 射线散射和中子散射等）与分子动力学模拟手段，从木材高分子聚集态对水分响应的角度揭示细胞壁孔隙的分子调控机制。同时，也可以改性剂为探针，利用物理、化学改性改变细胞壁水分存在的环境，反向探究水分与细胞壁孔隙的相互作用[49]。

参 考 文 献

[1] 中户莞二. 木材の空隙構造 [J]. 材料 (日), 1973, 22(241): 903−907.
Kanji N. Pore structure of wood[J]. Materials, 1973, 22(241): 903−907.

[2] 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 G J. Nano-dimensions in wood, nano-wood, wood and inorganic nano-composites[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2002, 24(5/6): 204−207.

[3] 马尔妮, 赵广杰. 木材物理学专论 [M]. 北京: 中国林业出版社, 2012.
Ma E N, Zhao G J. Special topics on wood physics[M]. Beijing: China Forestry Publishing House, 2012.

[4] Everett D H. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix II: definitions, terminology and symbols in colloid and surface[J]. Chemistry Pure and Applied Chemistry, 1972, 31(4): 577−638.

[5] 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 Z, Wang X M. Research progress of multi-scale pore structure and characterization methods of wood[J]. Scientia Silvae Sinicae, 2014, 50(10): 123−133.

[6] Pfriem A, Zauer M, André W. Alteration of the pore structure of spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) and maple (*Acer pseudoplatanus* L.) due to thermal treatment as determined by helium pycnometry and mercury intrusion porosimetry[J]. Holzforschung, 2009, 63(1): 94−98.

[7] Chang S S, Bruno C, Julien R, et al. Mesoporosity as a new parameter for understanding tension stress generation in trees[J]. Journal of Experimental Botany, 2009, 60(11): 3023−3030.

[8] 苌姗姗, 胡进波, Clair Bruno, 等. 氮气吸附法表征杨木应拉木的孔隙结构 [J]. 林业科学, 2011, 47(10): 137−143.
Chang S S, Hu J B, Bruno C, et al. Pore structure characterization of poplar tension wood by nitrogen adsorption-desorption method[J]. Scientia Silvae Sinicae, 2011, 47(10): 137−143.

[9] Burghoff H G, Pusch W. Characterization of water structure in cellulose acetate membranes by calorimetric measurements[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1979, 23(2): 473−484.

[10] Berthold J, Rinaudo M, Salme´n L. Association of water to polar groups-estimations by an adsorption model for ligno-cellulosic materials[J]. Colloids and Surfaces A, 1996, 112(2−3): 117−129.

[11] Zauer M, Kretzschmar J, Grossmann L. Analysis of the pore-size distribution and fiber saturation point of native and thermally modified wood using differential scanning calorimetry[J]. Wood Science and Technology, 2014, 48: 177−193.

[12] Zhong X, Ma E N. A novel approach for characterizing pore size distribution of wood cell wall using differential scanning calorimetry thermoporosimetry[J]. Thermochimica Acta, 2022, 718(179380): 1−6.

[13] Li J Y, Ma E N. Characterization of water in wood by time-domain nuclear magnetic resonance spectroscopy (TD-NMR): a review[J]. Forests, 2021, 12: 886.

[14] 李文郁, 尹健昊, 王健, 等. 低场核磁共振技术在水泥基材料中的理论模型及应用 [J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(11): 2992−3008.
Li W Y, Yin J H, Wang J, et al. Principles and applications of low-field nuclear magnetic resonance in cementitious materials[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2022, 50(11): 2992−3008.

[15] Li X, Zhao Z. Time domain-NMR studies of average pore size of wood cell walls during drying and moisture adsorption[J]. Wood Science and Technology, 2020, 54(5): 1241−1251.

[16] Ge X, Myers M T, Liu J, et al. Determining the transverse surface relaxivity of reservoir rocks: a critical review and perspective[J]. Marine and Petroleum Geology, 2021, 126: 104934.

[17] Kalliat M, Kwak C Y, Schmidt P W, et al. Small angle X-ray scattering measurement of porosity in wood following pyrolysis[J]. Wood Science and Technology, 1983, 17(4): 241−257.

[18] Felhofer M, Bock P, Singh A, et al. Wood deformation leads to rearrangement of molecules at the nanoscale[J]. Nano Letters, 2020, 20(4): 2647−2653.

[19] Fengel D. The ultrastructure of cellulose from wood-part 2: problems of the isolation of cellulose[J]. Wood Science and Technology, 1970, 4: 15−35.

[20] Li J Y, Ma E N. 2D time-domain nuclear magnetic resonance (2D TD-NMR) characterization of cell wall water of *Fagus sylvatica* and *Pinus taeda* L.[J]. Cellulose, 2022, 29: 8491−8508.

[21] Stone J E, Scallan A M, Aberson G M A. A study of cell wall structure by nitrogen adsorption[J]. Pulp and Paper Magazine of Canada, 1965, 66: 407−414.

[22] 沢辺攻, 森和雄, 武内保. 木材細胞膜の微細空隙構造 [J]. 木材学会志, 1973, 19(2): 55−62.
Osamu S, Kazuo M, Tamotsu T. Micro-pore structure in cell wall of wood[J]. Journal of the Japan Wood Research Society, 1973, 19(2): 55−62.

[23] 沢辺攻. 溶媒置換乾燥した木材およびセルロースのポロシティと空隙構造 (第 2 報)[J]. 木材学会志, 1978, 24(11): 828−832.
Osamu S. Porosity and pore structure of wood and cellulose dried after solvent-replacement II[J]. Journal of the Japan Wood Research Society, 1978, 24(11): 828−832.

[24] 沢辺攻. 膨潤木綿セルロース繊維の空隙構造 [J]. 木材学会志, 1980, 26(4): 262−267.
Osamu S. Pore structure in swollen cotton cellulose fibers: effects of treatment with sodium hydroxide[J]. Journal of the Japan Wood Research Society, 1980, 26(4): 262−267.

[25] 罗文圣, 赵广杰. 木材细胞壁的空隙构造及物质的输运过程 [J]. 北京林业大学学报, 2001, 23(2): 85−89.
Luo W S, Zhao G J. Pore structure of cell wall of wood and transport processes of substance[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2001, 23(2): 85−89.

[26] Stone J E. The porous of wood and fibers[J]. Pulp and Paper Magazine of Canada, 1964, 65(1): 3−12.

[27] Hui L, Liu Z, Ni Y. Characterization of high-yield pulp (HYP) by the solute exclusion technique[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(24): 6630−6634.

[28] 费本华, 赵勇, 侯祝强, 等. 干燥过程中木材内部孔隙度变化的初步研究 [J]. 北京林业大学学报, 2005, 27(增刊 1): 1−4.
Fei B H, Zhao Y, Hou Z Q, et al. Changes of wood interior porosity during the drying process[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2005, 27(Suppl. 1): 1−4.

[29] Grigsby W J, Kroese H, Dunningham E A. Characterisation of pore size distributions in variously dried *Pinus radiata*: analysis by thermoporosimetry[J]. Wood Science and Technology, 2013, 47(4): 737−747.

[30] Park S, Venditti R A, Jameel H, et al. Changes in pore size distribution during the drying of cellulose fibers as measured by differential scanning calorimetry[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 66(1): 97−103.

[31] Borrega M, Karenlämpi P P. Cell wall porosity in Norway spruce wood as affected by high-temperature drying[J]. Wood and Fiber Science, 2011, 43(2): 206−214.

[32] Aarne N, Kontturi E, Laine J. Influence of adsorbed polyelectrolytes on pore size distribution of a water-swollen biomaterial[J]. Soft Matter, 2012, 8(17): 4740−4749.

[33] 仲翔, 张少军, 马尔妮. 不同含水率状态下木材细胞壁孔径分布变化 [J]. 北京林业大学学报, 2021, 43(11): 128−136.
Zhong X, Zhang S J, Ma E N. Variation in pore size distribution of wood cell wall under different moisture states[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2021, 43(11): 128−136.

[34] 仲翔. 全含水率范围内水分引发的木材细胞壁孔隙结构变化研究 [D]. 北京: 北京林业大学, 2022.
Zhong X. Study on structural changes in cell wall pores of wood induced by water within full moisture content range [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2022.

[35] 高鑫, 蔡家斌, 金菊婉, 等. 利用核磁共振测定木材润胀细胞壁的水分含量与孔径分布 [J]. 南京林业大学学报: 自然科学版, 2017, 41(2): 150−156.
Gao X, Cai J B, Jin J W, et al. Bound water content and pore size diameter distribution in swollen cell walls determined by NMR cryoporometry[J]. Journal of Nanjing Forestry University: Natural Sciences Edition, 2017, 41(2): 150−156.

[36] Li J Y, Ma E N, Yang T, et al. Differences between hygroscopicity limit and cell wall saturation investigated by LF-NMR on southern pine (*Pinus* spp.)[J]. Holzforschung, 2019, 73(10): 911−921.

[37] Östlund Å, Köhnke T, Nordstierna L, et al. NMR cryoporometry to study the fiber wall structure and the effect of drying[J]. Cellulose, 2010, 17: 321−328.

[38] 周云洁. 基于时域核磁共振技术的木材孔径分布研究 [D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2015.
Zhou Y J. Study of wood pore size distribution based on time-domain nuclear magnetic resonance [D]. Hohhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2015.

[39] 李新宇. 利用时域核磁共振技术研究木材孔隙分布及水分运动 [D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2017.
Li X Y. The pore distribution and water movement in wood studied by time domain nuclear magnetic resonance technique [D]. Hohhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2017.

[40] Bailey P J, Preston R D. Some aspects of softwood permeability[J]. Holzforschung, 1969, 23(4): 113−120.

[41] 王瑜瑶, 马尔妮. 不同预处理方法对木材细胞壁孔隙结构影响研究 [J]. 北京林业大学学报, 2023, 45(11): 140−151.
Wang Y Y, Ma E N. Study on the effect of different pretreatment methods on the pore structure of wood cell wall[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2023, 45(11): 140−151.

[42] Shi J, Avramidis S. Water sorption hysteresis in wood (Ⅱ): mathematical modeling-functions beyond data fitting[J]. Holzforschung, 2017, 71(9): 317−326.

[43] Shi J, Avramidis S. Water sorption hysteresis in wood Ⅲ physical modeling by molecular simulation[J]. Holzforschung, 2017, 71(9): 733−741.

[44] Shi J, Avramidis S. Dried cell wall nanopore configuration of douglas-fir, western red cedar and aspen heartwoods[J]. Wood Science and Technology, 2018, 52(4): 1025−1037.

[45] Shi J, Avramidis S. Evolution of wood cell wall nanopore size distribution in the hygroscopic range[J]. Holzforschung, 2019, 73(10): 899−910.

[46] Papadopoulos A N, Hill C A S, Gkaraveli A. Determination of surface area and pore volume of holocellulose and chemically modified wood flour using the nitrogen adsorption technique[J]. Holz als Roh-und Werkstoff, 2003, 61(6): 453−456.

[47] Kulasinski K. Physical and mechanical aspects of moisture adsorption in wood biopolymers investigated with atomistic simulations[D]. Zurich: Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 2015.

[48] Paajanen A, Zitting A, Rautkari L, et al. Nanoscale mechanism of moisture-induced swelling in wood microfibril bundles[J]. Nano Letters, 2022, 22: 5143−5150.

[49] 王凯清, 周子懿, 马尔妮. 基于糠醇改性的木材细胞壁孔隙变化对水分的影响研究 [J]. 北京林业大学学报, 2023, 45(9): 127−136.
Wang K Q, Zhou Z Y, Ma E N. Study on the effect of cell wall pore changes on water of wood modified by furfuryl alcohol[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2023, 45(9): 127−136.

（责任编辑 吴 娟
责任编委 曹金珍）