

SEM-EDXA 法分析山油柑木材中硅元素的分布

邱 坚, 杨 燕*

(西南林学院 木质科学与装饰工程学院, 云南 昆明 650224)

摘 要:采用 SEM-EDXA 法对山油柑(*Acronychia pedunculata*)木材轴向分布、径向分布中硅石的分布、形态、纳米结构以及硅元素含量进行了分析。结果表明:(1)山油柑木材中硅石主要分布在木射线细胞、导管细胞以及轴向薄壁细胞,呈圆形、椭圆形;(2)硅石中硅元素含量达 30% 以上,且随着树干高度的增加,硅石中硅元素的含量呈递减趋势。树干基部硅元素含量为 30.20%,1.3 m 处硅元素含量为 28.69%,树梢处硅元素含量为 20.34%;(3)硅石直径为 200~350 nm,其中树干基部 1.3 m 处和树梢处硅石直径分别为 217、203、179 nm 左右。

关键词:硅石;山油柑木材;扫描电镜-X-ray 能谱法;形态;分布;含量

中图分类号:S781.41

文献标识码:A

文章编号:1001-7461(2007)03-0148-04

The Distribution of Silicon in *Acronychia pedunculata* Analysed by SEM-EDXA

QIU Jian, YANG Yan

(Faculty of Wood Science and Decoration Engineering, Southwest Forestry College, Kunming, Yunnan 650224, China)

Abstract: The distribution, morphological, content and nanostructure of silica in different axial and radial distributions in the timber of *Acronychia pedunculata* were investigated. The results were as follow: (1) Silica were deposited in the ray cell, vessel axial parenchyma with circular or oval shape; (2) The content of silicon accounted for over 30% of all the elements in silica, and it decreased with the increase of tree height. The Si contents in the base of *A. pedunculata* wood was 30.20%, 28.69% in the 1.3 m part of *A. pedunculata* wood and 20.34% in the middle part of *A. pedunculata* wood; (3) The nanostructure of silica was between 200 nm to 350 nm. The silica nanostructure in the base of *A. pedunculata* wood was 217 nm, 203 nm in the 1.3 m part of *A. pedunculata* wood and 179 nm in the middle part of *A. pedunculata* wood.

Key words: silicon; *Acronychia pedunculata*; SEM-EDXA; morphological; distribution; content

很多木材细胞中含有少量的二氧化硅、草酸钙、碳酸钙等无机晶体,它们在木材中起到提高木材机械强度、物理强度的作用,具有克服木材自身缺陷(如易腐性、易燃性、尺寸不稳定性、各向异性、变异性等)的优点。在结构上,这些无机物质与其木材本身构成了一种复合材料,即木材—无机质复合材料。随着材料科学的发展,材料复合化已成为当代材料科学发展的前沿。生物矿化采用有生命的活立木为研究对象,将研究对象从“死”细胞变为“活”材料,为木材传统改性向木材生物改性发展找到了一个切入点。要实现木材—无机质生物矿化复合材料的人工模拟,大量开发该新型材料,其关键是探讨木材中无

机硅石的相关情况,从而获取生物矿化所形成的木材—无机质结构复合材料的形成机理,以此指导木材的生物改性或木材—无机复合材的仿生模拟。本研究主要对生物矿化木材中硅石分布进行分析,以便成功地进行木材—二氧化硅复合材生物矿化的人工模拟。

1 材料与方法

1.1 材料

试验材料为 10 a 生山油柑(*Acronychia pedunculata*)木材(表 1,表 2),采自云南省景洪市勐海县。

收稿日期:2006-10-30 修回日期:2006-12-22

基金项目:国家自然科学基金(30471357);云南省自然科学基金(2003C0050M);生物质材料科学与技术教育部重点实验室 2004 年度开放课题基金(2004 年);中国博士后基金(2006 年,第 39 批一等资助)

作者简介:邱坚(1965-),男,浙江湖州人,教授,主要从事木材学与木材功能性改良研究。

* 通讯作者:杨燕(1979-),女,河南南阳人,硕士研究生,主要从事木材学及木材功能性改良研究。

表 1 山油柑树种野外采集信息表
Table 1 Basic information of *Acronychia pedunculata* in the field

胸高直径/cm		年轮数/个	树龄/a	树高/m		试 材				
最大	最小			全高	枝下高	编号	试样个数 /个	截取高度	长度 /cm	小头去皮直径/cm 最大 最小
10	9	10	10	7	4	B ₁	8	基部	30	8.2 8.5
						B ₂	8	1.3 m	30	7.2 6.2
						B ₃	8	1/2 高 /(即枝下高)	30	4.2 4.2

表 2 材料的制备
Table 2 Preparation of materials

高度	径向分布	试样个数/个	备注
B ₁ (基部)	B ₁₋₁ —B ₁₋₃	8	从边材向心 材开始编号
B ₂ (1.3 m)	B ₂₋₁ —B ₂₋₃	8	
B ₃ (枝下高)		8	

1.2 方法

研究采用的扫描电镜(加 SEM)为日本 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜,加速电压 6~20 kV,束流 300~500 Pa,成像方式为二次电子成像,放大倍数 10~10 000 倍。X-射线能量分散谱仪(EDXA)为英国牛津 Oxford-INCA,照射电流 0.5×10⁻⁹Am,电压 15 kV,时间常数 51.2 us,计数率 2 000~2 500,在这些条件下,对样品进行扫描得到 Si-Ka、C-Ka、O-Ka 的 X-射线能谱图。

将待测标本采用劈开的方法制成扫描电子显微镜(SEM)标准试件,用导电胶粘贴在样品台上,放入扫描电子显微镜(SEM)喷金器中,对样品抽真空,然后进行表面喷金处理,取出样品放入扫描电镜载物台上,调整各参数,对样品进行测定。

2 结果与分析

2.1 山油柑木材中硅石形态及分布特点

硅石在木材中主要分布在木射线细胞和轴向薄壁细胞中,以木射线细胞中分布最普遍,在木纤维、管胞、导管及侵填体中偶尔也能发现。Richter(1980)分析了樟科植物 750 多种木材,约有 400 多种木材含有无机晶体颗粒,其中 140 种含有硅石,在木材的射线薄壁细胞、轴向薄壁细胞、管胞、纤维中均有分布。大部分的晶体存在于射线薄壁细胞中,木射线细胞中存在着大量的硅石,只有少部分硅石存在于轴向薄壁细胞中^[1]。

填充于高等植物细胞组织中的非晶质二氧化硅(SiO₂·nH₂O)称为硅石。图 1 为山油柑木材轴向、径向分布中晶体的 SEM 图,通过不同放大倍数可看到硅石及晶体在射线细胞中的存在、分布情况。山油柑木材中硅石形态大部分呈圆形至椭圆形,形如菜花状。

由 EDXA 图可以看出,植物硅石中不仅含有 Si,而且含有大量的 C、O 以及少量的 Ca。山油柑木材中 Si 元素含量可达 30.20%,Ca 元素的含量最高只有 0.78%。

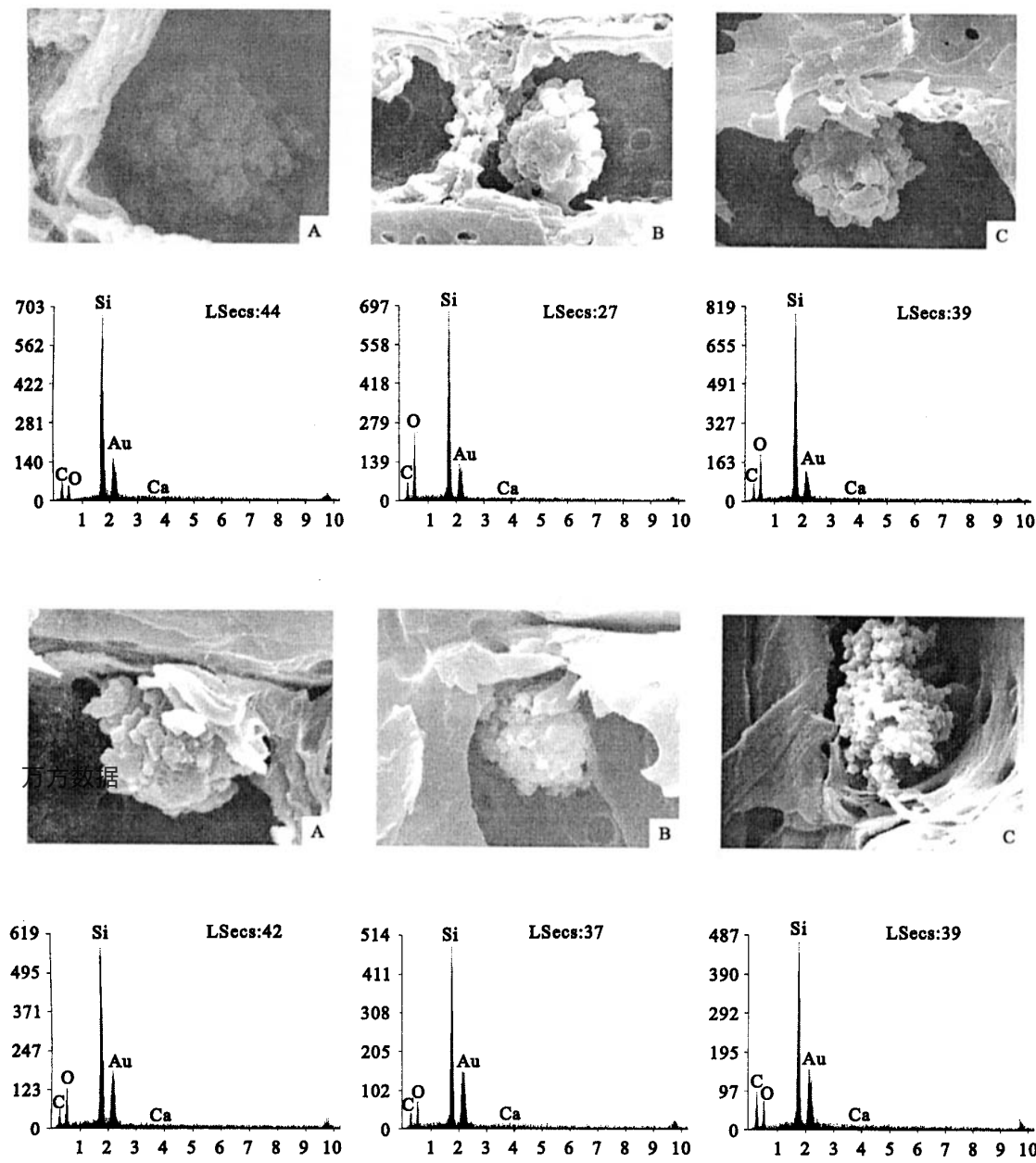
EDXA 图中,1.74eV 处出现 Si(Ka)的典型谱图,说明以上几处为 SiO₂ 的沉淀物。从模板化学和纳米生物学观点来看,生物矿化 SiO₂ 是通过分子间相互作用力,即 Si(OH)₄ 中—OH 与叶细胞壁上多糖羟基作用,自组装合成纳米尺寸的 SiO₂。氧化硅沉积大多发生于细胞壁、细胞间隙和细胞导管内。因这些部位有各种亲水性介质,如细胞膜亲水表面和细胞壁多羟基体系及各种糖蛋白亲水基团在硅蛋白酶催化诱导下通过一系列分子识别反应,成核形成多种纳米结构体。

2.2 木材—二氧化硅生物矿化复合材中硅石的纳米结构

通过扫描电子显微镜以及数码显微镜对山油柑木材中硅石的大小进行测量,得出硅石直径平均 200~350 nm。其中,山油柑树干基部硅石直径约 217 nm,1.3 m 处约 203 nm,树梢处约 179 nm。

3 结论与讨论

很多学者对木材中二氧化硅以及其他无机物质的含量进行了研究。Torelli 等(1995)研究表明,有些树种的 SiO₂ 含量仅为 0.000 1%或根本不含有,而有些树种的 SiO₂ 含量可达 1.4%^[2]。张耀丽等(2003)采用重量法定量测定了 21 种苏里南商用木材的灰分及 SiO₂ 含量,结果表明,铁线子(*Manilkara* sp.)、双柱苏木(*Dicorynia* sp.)、上位独蕊木(*Qualea* sp.)、圭亚那双柱苏木(*Dicorynia guianensis*)等树种的硅含量较高,分别为 0.934%、0.759%、0.740%和 0.698%;李叶苏木(*Hymenaea* sp.)、尾状绿心樟(*Ocotea caudata*)、红色绿心樟(*Ocotea rubra*)等树种的硅含量较低,分别为 0.026%、0.035%和 0.040%;蚁木(*Tabebuia* sp.)和小花马蒂奥豆(*Martiodendron parvilorum*)的硅含量分别为 0.006%和 0.007%^[3]。国内学者周崑等(1994)采



A: B₁-1处 B: B₁-3处 C: B₂-1处 D: B₂-2处 E: B₂-3处 F: 树梢处

图1 山油柑木材的SEM-EDXA图

Fig. 1 Silicon SEM-EDXA photographs of *Acronychia pedunculata*

用 EDXA 研究发现紫果冷杉(*Abies recurvata*) 木材细胞中含有硅的沉积物,该硅石在光学显微镜下是透明的,直径 2~5 μm ,半定量的分析结果表明,硅元素的含量为 93.75%,钠 1.80%,钾 0.87%,铝 1.42%,钙 2.30%^[4]. 1983 年, Saka 等利用 TEM-EDXA 法对黑云杉(*Picea mariana*)的研究表明,有 S、Cl、K、Ca、Na、Mg、Al、Cr、Fe、Ni、Si、Cu、Zn 等 15 种无机物元素存在于半具缘纹孔膜内,其中 S、Cl、K、Ca 4 种元素存在于管胞、射线管胞和射线薄壁细

胞中,在黑云杉中元素总的含量在不同细胞壁中有差异,以纹孔塞(2%)、半具缘纹孔壁(1%)、射线薄壁细胞壁(0.3%)、管胞次生壁(0.1%~0.15%)的顺序减少^[6]. 1994 年 Saka 等利用 SEM-EDXA 法对日本白桦(*Betula platyphylla* var. *japonica*)的纤维、导管、射线薄壁组织的 6 个不同部位研究发现了 11 种元素(Na、Mg、Si、P、S、Cl、K、Ca、Fe、Zn),其中,纤维、导管、射线薄壁组织的次生壁中只含有 3 种元素(S、Cl、Ca),射线薄壁细胞、射线薄壁组织和

导管之间的纹孔膜的无定形区中存在 11 种无机元素,胞间层中无机物的含量比次生壁中无机物的含量要多的多,射线薄壁组织和导管之间的纹孔膜的无定形区无机物的含量为 0.68%,木纤维的胞间层中无机物含量为 0.54%,导管的胞间层中无机物的量为 0.48%,射线薄壁细胞为 0.15%,木纤维次生壁为 0.14%,导管次生壁为 0.10%。表明胞间层中无机物的含量高于次生壁^[6]。

采用 SEM-EDXA 法对山油柑木材的分析表明,山油柑木材中硅石主要分布在木射线细胞、导管以及轴向薄壁细胞,呈圆形至椭圆形。

山油柑木材硅石中硅元素含量可达 30% 以上。随着树干高度的增加,硅石中硅元素的含量呈递减趋势。山油柑木材中硅石的直径为 200~350 nm。

日本学者 Matsunaga 等对日本雪松(*Cedrus deodara* var. *japonica*)进行了研究,发现在早材和晚材的管胞中,无机元素铜在胞间层和初生壁的分布比次生壁中的多,铜还集中分布在管胞的纹孔塞中^[7]。许多植物中都含有细胞状的棱晶形草酸钙晶体,通常集中在叶子部位,如大黄属植物叶子中草酸钙晶体的含量占其绝干重的 15%^[8],苔藓类植物中草酸钙晶体的量占其绝干重的 60% 以上^[9],仙人掌植物中草酸钙的含量占其绝干重的 85% 以上^[10]。Ellis 采用光谱法对冷杉(*Abies fabri*)进行了研究,发现冷杉中含无机元素达 32 种^[11]。

参考文献:

- [1] Richter H G. Occurrence, morphology and taxonomic implication of crystalline and siliceous inclusions in the secondary xylem of the Lauraceae and related families[J]. Wood Science and Technology, 1980, 14: 35-44.
- [2] Torelli N, Cufur K. Mexican tropical hard woods comparative study of ash silica content[J]. Holzals Roh-und werkstoff, 1995, 53(1): 61-62.
- [3] 张耀丽,徐永吉,陈亚飞. 苏里南商用木材的灰分及二氧化硅含量分析[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2003, 27(4): 85-86.
- [4] 周崑,姜笑梅. 中国裸子植物的木材解剖学及超微构造[M]. 北京: 中国林业出版社, 1994.
- [5] Saka G. The distribution of inorganic constituents in black spruce wood as determined by TEM-EDXA [J]. Mokuzai Gakkaishi, 1983, 29(10): 648-656.
- [6] Saka M. The distribution of constituents in white birch wood as determined by SEM-EDXA[J]. Mokuzai Gakkaishi, 1994, 40(1): 88-94.
- [7] Hiroshi M, Junjt M, Kazuyuki O, et al. Microdistribution of copper in *Cryptomeria japonica* sapwood treated with CuAz preservative[J]. 木材学会志, 2002, 48(3): 199-206.
- [8] Canti M G. Aspects of the chemical and microscopic characteristics of plant ashes found in archaeological souls[J]. Catena, 2003, 54: 339-361.
- [9] Syers J K, Birnie A C, Mitchell B D. The calcium oxalate content of some lichens growing on limestone[J]. Lichenologist, 1967, 3: 409-414.
- [10] Cheavin W H S. The crystals and cystoliths found in plant cells [J]. The Microscope, 1938, 2: 155-158.
- [11] Willis. Cellular ultrastructure of woody plants[M]. W. A. Cote Jred. Syracuse University Press, 1965. 181-189.

(上接第 99 页)

3 结论

N、P、K3 种植物生长营养元素均对俄罗斯大果沙棘的苗木生长具有明显的影响。其中,苗高影响效应为: N>P>K,地径为 N>K>P。

P、N、K 对俄罗斯大果沙棘苗高增长具有较为明显的交互影响, P、K 交互作用不显著。

在该土壤肥力条件下,俄罗斯大果沙棘嫩枝扦插苗的最适施肥范围为 N: 253.8~303.17 kg·hm⁻², P: 153.23~194.57 kg·hm⁻², K: 140.13~144.28 kg·hm⁻², 苗高可达 85.88 cm, 地径可达 7.01 mm, 可显著提高苗木的质量。

参考文献:

- [1] 马正谭. 沙棘栽培技术讲座[J]. 北方园艺, 1994(1): 61.
- [2] 阮成江, 谢庆良, 李代琼. 沙棘改善黄土高原生态环境的功能与效益[J]. 环境保护, 2000(5): 30-31.
- [3] 孙荣军, 白丽杉, 吴克汶. 中国沙棘与俄罗斯大果沙棘叶总黄酮含量的比较[J]. 2003, 6(4): 33-34.
- [4] 骆进仁, 丁连生. 甘肃省不同类型区还草、还林与种植粮食作物经济效益比较[J]. 草业科学, 2004, 21(4): 39-43.
- [5] 王兴仁, 张福锁. 现代肥料试验设计[M]. 北京: 中国农业出版社, 1996.
- [6] 袁志发, 周静学. 试验设计与分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000.
- [7] 武占会, 申书兴, 王惠英, 等. 天鹰椒氮磷钾高产施肥模型研究[J]. 河北农业大学学报, 2004, 27(6): 26-29.
- [8] 马斯纳 H. 高等植物矿质营养[M]. 北京: 农业大学出版社, 1991. 98-105.