

制浆造纸的生物技术

谢来苏 主编



化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

制浆造纸的生物技术

谢来苏 主编

化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

制浆造纸的生物技术/谢来苏主编. —北京: 化学工业出版社, 2003.4

ISBN 7-5025-4230-2

I. 制… II. 谢… III. 生物技术-应用-造纸工业 IV. TS7-39

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 027223 号

制浆造纸的生物技术

谢来苏 主编

责任编辑: 王秀鸾

文字编辑: 周 侗

责任校对: 李 林

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社出版发行
环境科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京管庄永胜印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 20 $\frac{3}{4}$ 字数 517 千字

2003 年 6 月第 1 版 2003 年 6 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4230-2/Q·52

定 价: 36.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前言

纸和纸板是人类文化与信息的载体,也是工业、农业、科学、生活和卫生等方面的重要材料,是公认的自然界易于再生的绿色材料。制浆造纸工业,是国民经济重要支柱产业之一,其生产和消费与国民生产总值有密切关系。现代制浆造纸的原料,以植物纤维为主,其中木材占 90% 以上,但木材资源不足的国家,则较多地利用本国的非木材植物纤维原料,与木材原料相比,非木材植物纤维原料在加工过程和成品质量方面,有更多的问题等待解决。二次纤维(废纸回用)已日益引起重视,我国的制浆原料,尚以草类等非木材原料为主,逐步增加木材比例是我国造纸工业的原料方针。

21 世纪人类将更加重视生存的环境,由于人口增加,要求农林产品相应地增加,除用于造纸外,还有很多其他用途。为了提高土地的林、草覆盖率,避免过度砍伐,在 21 世纪,如何使单位土地面积的植物增加对太阳能的吸收,以生产更多的木材与非木材、更多的食物、燃料和纤维,使造林、种草和农业残渣的利用,成为具有社会效益、经济效益、环境保护意义的主要产业。过去解决这些问题主要集中在社会、政治或经济的调整,但那是不够的;不过,植物生物学已进步到可以用生物技术解决某些很难处理的种植问题。

根据环保、市场和法律的要求,需要开发更多新的制浆造纸技术,以改善制浆、漂白和废水处理来降低对环境的污染。近 30 年,生物技术受到更多的注意,因为它可以减少对环境的破坏、节省能源、提高产品质量。造纸工业的原料主要是植物纤维,生物技术最主要的应用就是它可以在自然生态环境下降解木质纤维材料成为 CO_2 、 H_2O 等物质的性能,人们努力在制浆造纸工业中应用微生物和酶去取代或补充传统的化学药品,由于纤维细胞的结构和组分,在这方面成功地应用生物技术尚需做很多的工作。因此,需要对其底物(植物纤维材料)的分子结构、酶活机理和纤维细胞壁各种物质的降解方法,进行充分的研究,更深入地了解各种植物纤维的组成,了解可供应用的微生物和酶,了解生物降解与改性的技术。本书就是为了适应这一趋势而编写的。全书由谢来苏、管斌、王高升、李友森共同编写,谢来苏主编。

书中牵涉到很多菌种和植物种属,为了便于读者阅读,凡是能用中文名称的,基本上都用中文名称,做不到的仍用拉丁文原来的名称,对其中频繁出现者,用括号标注该拉丁文的中文意思。

本书可供相关领域的科技工作者、教师、本科生、研究生参考,由于编者水平有限,不足之处,在所难免,恳请读者阅后多提宝贵意见。

编者

2003 年 1 月

内 容 提 要

本书介绍了培植植物纤维的生物技术、降解植物细胞壁的生物技术、生物法制浆技术、树脂沉积的生物控制技术、生物漂白和纤维的酶改性技术、制浆造纸过程中的浆控制技术,以及生物技术在废纸循环过程中和制浆造纸过程中产生的废水、废渣、废料处理时的应用。本书内容翔实,技术理念先进,数据、图表、公式详细严谨。

本书可供造纸和环保专业的技术人员、科研及管理人员使用,也可供大专院校师生参考。

目 录

第一章 绪论	1
第一节 制浆造纸工业的发展概况	1
第二节 造纸用植物纤维	2
一、植物纤维的化学组成	2
二、植物细胞壁的结构和组成	3
第三节 微生物的分类和某些特征	9
一、真菌	9
二、裂殖菌	10
第四节 生物技术在制浆造纸工业的应用现状和前景	12
第二章 培植植物纤维原料的生物技术	14
第一节 关键问题	14
一、植物纤维原料和纸制品	14
二、繁殖和再生周期	15
三、人类和环境	15
第二节 繁殖	16
一、林木的细胞和组织培养	16
二、试管繁殖技术	16
三、腋芽增殖	17
四、生成器官	17
五、生成体胚胎	18
六、原生质体培育	18
七、在试管中筛选和肢体克隆变异	19
八、低温贮藏	19
九、人工种子	19
第三节 遗传工程	19
一、组织培养的考虑	20
二、生物法转基因(土壤杆菌中介转基因)	20
三、物理法转基因	21
四、选择系统、启动子和调节要素	22
五、在林木中推广基因工程的现状和将来目标	23
六、调控的考虑	24
第四节 分子育种	25
一、脱氧核糖核酸(DNA)标志技术	25
二、在林木研究中应用DNA标志物	27
三、DNA标志物的其他应用	28

第五节 电子与计算机的资源	29
第六节 结论	30
第三章 降解植物纤维细胞壁的微生物和酶	31
第一节 概述	31
一、降解植物纤维细胞壁的微生物	31
二、降解植物纤维细胞壁的酶	40
第二节 纤维素的降解	42
一、生产纤维素降解酶的微生物	42
二、纤维素降解酶	45
三、纤维素降解酶的分析	54
四、纤维素降解酶用于生物技术的前景	55
第三节 半纤维素的降解	57
一、生产半纤维素降解酶的微生物	57
二、半纤维素降解酶	58
三、半纤维素酶的分析	62
四、半纤维素降解酶用于生物技术的前景	63
第四节 木素的降解	65
一、降解木素的微生物	65
二、木素降解酶及其酶作用机制	67
三、木素降解酶产生菌的培养及酶的形成	88
四、木素降解酶活力的分析	95
五、木素降解酶用于生物技术的前景	96
第四章 生物法制浆	99
第一节 生物机械法制浆	99
一、筛选真菌	99
二、评价在生物制浆法中选择的真菌	102
三、生物法制浆的优化	103
四、用显微镜研究	106
五、工程和经济方面的研究	108
六、生物制浆的产业化前景	111
第二节 生物预处理化学浆	112
一、由白腐菌变异株 IZO-154 进行生物预处理化学制浆的研究	112
二、白腐菌对稻草的生物降解及其在生物预处理化学浆的应用	113
第三节 韧皮纤维原料的生物制浆	113
一、韧皮纤维的生物制浆	114
二、浸渍法对纸浆及纸张性质的影响	115
第四节 生物制浆存在的问题	116
一、木素的存在状况	116
二、生物制浆过程存在的主要障碍	116
第五章 树脂沉积的生物控制	120

第一节 自然存放时木材抽提物的降解	120
第二节 利用真菌 (Fungi) 降解木材抽出物	121
一、霉菌 (molds)	121
二、担子菌类	121
三、蓝变菌	122
四、工业应用	125
第三节 利用脂肪酶水解纸浆中的甘油三酸酯	126
一、脂肪酶的特性及控制树脂沉积的机理	126
二、影响脂肪酶生物控制效果的因素	127
三、利用脂肪酶控制树脂沉积的生产实践及其效果	129
第六章 生物漂白与纤维酶改性	133
第一节 生物漂白	133
一、利用白腐菌的生物漂白	133
二、利用木素降解酶的生物漂白	134
第二节 木聚糖酶的辅助漂白作用	145
一、原料和纸浆中的半纤维素	146
二、木聚糖酶在去除 LCC 过程中辅助作用的机制	146
三、木聚糖酶辅助脱木素的机理模型	148
四、木聚糖酶在生物漂白过程中的效能	149
五、木聚糖酶产生菌	150
六、生物漂白过程	152
七、生物辅助漂白工艺	153
第三节 原浆纤维的酶改性	153
一、机械浆的酶改性	154
二、化学浆酶改性	167
三、酶促打浆	169
四、机械浆返黄的生物抑制法	170
第七章 废纸循环利用过程中的生物技术	172
第一节 废纸循环利用过程中常用的酶制剂	172
一、脂肪酶和酯酶	172
二、木素降解酶	172
三、纤维素酶	172
四、半纤维素酶	173
第二节 生物技术改良废纸性能	174
一、酶处理废纸浆的影响因素	174
二、酶处理对纸浆机械强度的影响	176
三、酶处理与打浆的组合方式对二次纤维性能的影响	176
四、酶改善纸浆滤水性能的机理	178
第三节 印刷废纸酶促脱墨	181
一、传统脱墨工艺	181

二、酶促脱墨工艺	184
三、酶促脱墨机理	190
第八章 制浆造纸过程的生物环境及腐浆控制	193
第一节 生物黏膜	193
一、多糖-蛋白复合物(细胞被膜)	193
二、微生物的胞外多糖	193
三、生物黏膜的结构	194
四、黏液中的微生物	194
第二节 黏液控制	195
一、灭菌剂	195
二、清洗	200
第三节 解决黏液问题的新研究	200
一、表面活性剂用于控制黏液	201
二、无灭菌剂的控制方法	201
三、生物平衡	203
四、微生物分散剂	204
五、前景	204
第九章 制浆造纸过程中的废水废渣的生物处理及利用	205
第一节 水污染的定义及其测定	205
一、污染物的定义	205
二、需氧物	205
三、致病物	208
四、有机化合物	208
五、植物营养物	209
六、无机化学品和矿物质	209
七、沉积物	210
八、热污染	210
九、小结	210
第二节 制浆造纸厂排水的生物法处理	211
一、概述	211
二、厌氧法处理制浆造纸废水与沼气能源回收	223
三、厌氧混合处理碱法蒸煮黑液和酸性有机废液	235
四、UASB与软性填料串联处理石灰法草浆废液	241
五、上流式厌氧滤池污泥床(UASFB)反应器处理石灰法草浆蒸煮废液	248
第三节 亚硫酸盐法废液制造酒精和酵母	260
一、糖的酒精发酵	261
二、亚硫酸盐法废液发酵生产蛋白质	263
三、亚硫酸铵法非木材制浆废液培植单细胞蛋白(SCP)	264
第四节 光合细菌处理烧碱蒽醌法麦草浆蒸煮黑液的研究	266
一、概述	266

二、烧碱蒽醌法麦草浆蒸煮黑液及特性	268
三、光合细菌处理麦草浆废水	270
四、结果与讨论	272
第五节 漂白废水有机氯化物的生物法处理	283
一、引言	283
二、有机氯化物对环境的危害	286
三、减少有机氯化物的产生	289
四、漂白车间废水的处理	294
五、结论	301
第十章 纤维性废料的利用或生物降解	302
第一节 制浆造纸厂纤维性废渣(草浆杂细胞等纤维素物料)的一步乙醇发酵	302
一、引言	302
二、材料与方法	302
三、菌种抗阻遏突变株 C ₈₈ 的选育	303
四、结果与讨论	307
五、结论	310
第二节 纸质材料在自然界中的降解	310
一、引言	310
二、土壤中产纤维素酶的微生物	318
三、纸质材料在土壤中的降解	320
四、结论	321
主要参考文献	322

第一章 绪 论

第一节 制浆造纸工业的发展概况

纸和纸板是人类文化与信息的载体，也是工业、农业、科学、生活和卫生等方面的重要材料，是公认的天自然界易于再生的绿色材料。古代在纸发明以前，我国曾结绳记事，后在骨、石、木、竹上刻字或漆字，到了春秋末年，又在缣帛上书写；埃及人则用尼罗河畔的纸草，印度人用树叶，巴比伦人用泥砖，希腊人用陶器等作为书写材料。到我国东汉时，蔡伦总结了前人的经验，明确提出用树皮、麻头、破布和渔网作为原料制浆造纸。现代的制浆造纸工业，是国民经济重要支柱产业之一，其生产与消费和国民经济高度正相关。2001年，全世界纸和纸板产量31 814.7万吨，消费量为31 801.8万吨，人均51.8 kg。2001年，中国生产纸和纸板3340万吨，居世界第二；消费量为3758.1万吨，也居世界第二；人均29 kg，约为世界人均纸和纸板占有量的55.98%。见图1-1、图1-2、图1-3。

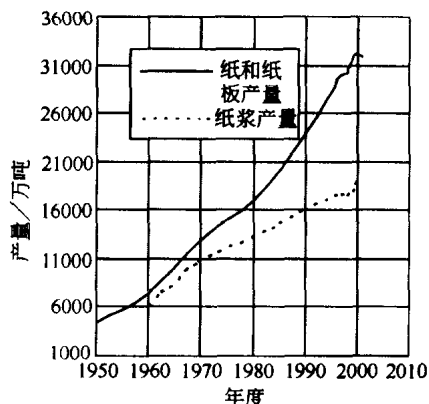


图 1-1 世界纸和纸板、纸浆产量的变化

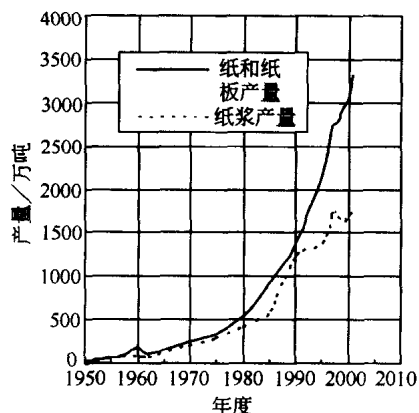


图 1-2 中国纸和纸板、纸浆产量的变化

制浆造纸的原料，以植物纤维为主。2001年，全世界共生产新纸浆17 937.4万吨，其中木浆占90%以上，而阔叶材和速生材浆所占比例日见增长；但木材资源不足的国家，则较多地利用本国的非木材植物纤维原料，2000年，亚洲纸浆产量中，非木材浆占34.39%。二次纤维（废纸回用）已日益引起重视，2001年，全世界废纸回收14 591.5万吨，为当年纸和纸板消费量的45.88%。

直径1.5 m的烘缸已逐渐被1.8 m的代替，并内设挠流棒。根据车速及纸种的不同，烘干部采用全部单排排列或第一组烘缸单排排列，下面设真空辊，成为一种趋势。

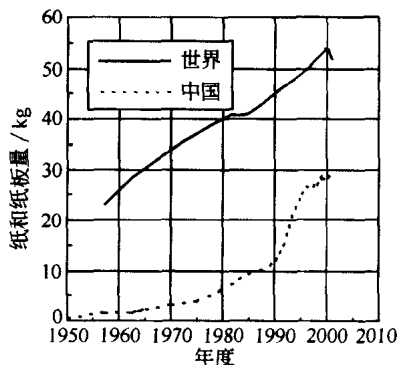


图 1-3 中国年人均纸和纸板占有量

高速施胶机的采用,既可进行一般的施胶,也可进行轻量涂布。随着车速及质量要求的提高,涂布头已主要采用刮刀方式。

硬辊压光机倾向于较少辊数,并使用加热辊。软压光机将得到广泛采用。

自动换轴的卷纸机和有效控制张力、紧度的复卷机。自动输送及包装技术。

控制技术越来越被重视,以保证产品质量及生产安全,提高运转率及成品率,水分定量自控系统及数字控制系统(DCS)等已广泛用于大型纸机,全面质量控制系统(QCS)、纸病检测技术得到广泛采用,同时,越来越趋向全面集成。

纸机的交流变频传动也成为趋势。

环境保护方面,逐步采用无硫蒸煮和其他无污染制浆法。有些硫酸盐浆厂中为降低臭味,采用蒸煮放汽收集、黑液氧化,以及黑液在燃烧前用间接加热蒸发等方法,改进了化学回收的效果。将流化床技术用于半化学法和亚硫酸盐法的化学药品回收,有助于消除含有亚硫酸盐的排放物。亚硫酸盐法制浆使用可溶性盐基,使其化学药品的回收成为可能。建立废水的二级处理,以降低废水生物耗氧量,合理利用生成的淤泥状固体废物。进一步研究尚待解决的草浆废液提取与回收的问题。研究制浆副产品的综合利用。

制浆厂及造纸厂封闭用水系统。采用逆流式的漂白浆洗涤系统,最终洗涤液送到黑液回收系统,与黑液共同燃烧。研究引起设备腐蚀的问题。

推广各种节能的新技术,如使用备料废渣作燃料,在间歇蒸煮者采用间接蒸汽加热,回收喷放和闪急蒸发的热,回收冷凝水,降低蒸煮液比,采用可相对节能的R.D.H法制浆,把机械浆掺用于化学浆,合并一些操作,洗浆循环用水,将溢流水回用,采用扩散法洗浆。在黑液蒸发车间,控制好各段蒸发,及时煮洗除垢,以提高真空蒸发的效率。间接加热黑液,黑液降黏,提高送燃烧炉前的黑液固形物含量,防止降温,废热利用。在苛化段,进行热回收,降低用水量,在石灰窑尽量节约燃料。

现在新建厂用于环境保护所需费用,高达总投资额的10%~15%。

制浆造纸厂的经济规模,已超过日产1 000 t,尽可能实施有助于降低成本的产品专业化。

第二节 造纸用植物纤维

制浆造纸的原料主要是植物纤维(包括木材与非木材),由于纤维细胞的吸收性差、空隙度低、孔径小,限制了酶对木材和纤维的作用。另外,植物纤维细胞壁的各种组分的分子结构,纤维素、半纤维素和木素等组合成木质纤维复合体(LCC),也限制了微生物和酶对木材和它的纤维组分的作用。因此,恰当地在制浆造纸工业中应用微生物和酶,就需要对其底物的分子结构、酶活机理和纤维细胞壁各种物质特殊的降解方法进行充分的研究。

一、植物纤维的化学组成

木材和农业废料中的木质纤维素,实际是用之不尽的光合作用产物,占总生物量的60%,全世界年产量约为155亿吨。木质纤维素物料主要包含着纤维素、半纤维素和木素,表1-1列出某些针叶树、阔叶树和非木材植物的组成,其中阔叶树和针叶树明显不同。针叶树的木素一般多于阔叶树,而半纤维素则阔叶树多于针叶树。除少量例外,草类在组成上比木材更均匀,但其纤维素含量一般低于木材,不过,其综纤维素(纤维素+半纤维素)和木材近似。

表 1-1 某些针叶树、阔叶树和非木材植物的组成

植 物		干 重/%			
		己糖	戊糖	木素	灰分
针 叶 树	花旗松	57	8	24	0.4
	东方铁杉	43	10	32	0.4
	白松	44	11	28	0.1
	红松	43	12	27	0.2
	马尾松(广西产)	46	10	26	0.3
	白云杉	44	10	27	0.3
阔 叶 树	山杨木	50	28	15	0.3
	桦木	47	20	23	0.2
	桦木	41	26	25	1.0
	尾叶桉(雷州半岛六年生)	48	21	29	0.3
	栎木	48	18	28	0.4
	杨木	45	19	20	0.1
	红槭木	39	33	23	1.0
非 木 材 植 物	毛竹(福建产)	44	25	31	1.1
	棉杆	42	12	15	6
	甘蔗渣	33	30	29	4
	小麦草(河北产)	40	26	22	3.8
	大麦草	40	30	15	11
	燕麦草	41	16	11	12
	高粱秆(山西产)	37	21	14	6
	稻草(四川产)	38	21	11	15
	芦苇(辽宁产)	42	25	19	6
	荻子(湖北产)	49	22	19	2.8
	龙须草(湖北产)	56	21	14	5

二、植物细胞壁的结构和组成

木材主要由纤维细胞构成，成熟树干有外皮（韧皮部）与木质部，为一薄层（形成层）所分离。

形成层生成管胞（木纤维），纤维在有液体的环境中产生而以十分润胀的状态存在于活木中，早材生成大直径的薄壁纤维，晚材则生成细的厚壁纤维，早材的薄壁纤维比晚材的厚壁纤维柔韧得多。木材是多孔物质，由细胞壁和空隙的点阵构成，空隙多数为细胞腔，而细胞壁的空隙则很少。木纤维细胞壁由三种主要成分组成：纤维素、半纤维素和木素。树龄、心材/边材的比例、木材密度和纤维长度是制浆造纸工业至关重要的因素。

木材分为两大类，裸子植物纲的针叶树（松树、云杉和落叶松等）和被子植物纲的阔叶树（桦、杨、桦、栎、槭等），其细胞类型有很大的差异。针叶树主要有两种细胞，长度为2~5 mm的管胞，它给木材以强度并垂直输送水分；射线细胞较小，它横向输送水分。另外，在水平和垂直方向还有树脂道。针叶树管胞由具缘纹孔相互连接。

阔叶树的细胞有更多不同类型，其年轮由导管、纤维和射线薄壁细胞以不同的排列方式构成，这些细胞起输送水分、支撑强度和输送与贮存养分的作用。厚壁纤维细胞和韧皮纤维（纤维长0.64~2.30 mm）围绕导管并通过具缘纹孔和单纹孔与其他细胞相互连接。导管又薄又短（0.03~0.13 mm），但当其顶部相互连接时，可形成数米长的管子，这些导管比针叶树的管胞更有效地输送水分。

植物纤维细胞壁的微细结构，是由若干个薄层组成。约有4种模型，如图1-4所示。最

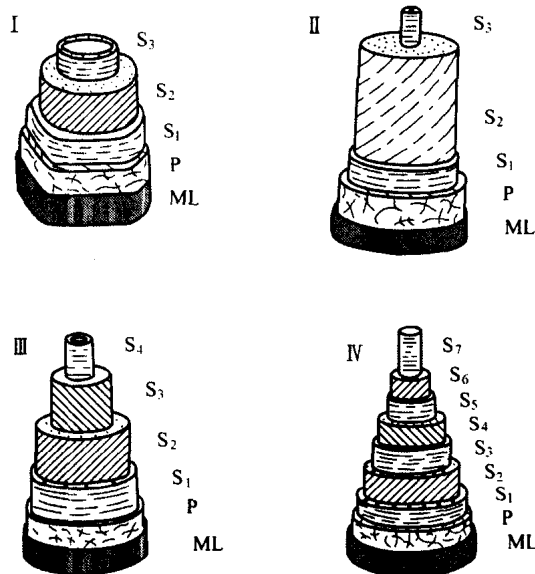


图 1-4 各种植物细胞壁模型

典型的 I 型，为一般植物纤维细胞壁结构模型，最外面的一层是初生壁 (P)，初生壁的外面是胞间层 (ML)，胞间层不含微细纤维，其主要成分是木素和半纤维素。紧挨着初生壁内侧的是次生壁 (S)，次生壁从外向内由次生壁外层 (S_1)、中层 (S_2) 和内层 (S_3) 组成。细胞壁的具瘤层和内层是未知组分的非均一混合物，细胞中间为细胞腔，其中或多或少地空着或充填些水。这些层由镶嵌在含不同半纤维素和木素的不均一混合物的纤维素微细纤维构成。II、III、IV 型主要存在于非木材植物纤维。

在植物纤维细胞壁中，各层的厚度和微细纤维的排列情况有所不同，这些微细纤维形成螺旋在不同的层以不同的角度围绕着细胞。P 层较薄，通常由两个薄层组成，其微细纤维排

列杂乱无章，呈疏松的网状。 S_1 层也较薄 ($0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$)，通常由 4~6 个薄层组成，微细纤维呈交叉螺旋排列。 S_2 层最厚 ($1 \sim 5 \mu\text{m}$)，通常由 30~150 个薄层组成，微细纤维对纤维轴向以较小的角度单螺旋排列。 S_3 层最薄 ($0.1 \mu\text{m}$)，一般情况下，微细纤维对纤维轴向以较大的角度单螺旋排列。植物纤维细胞壁的微细结构诸如细胞壁各层的厚度、各层微细纤维的排列情况，对制浆造纸工艺过程和产品质量都有很大的影响。表 1-2 是典型的木材纤维细胞壁各层相对厚度及微细纤维的排列情况。

表 1-2 木材纤维细胞壁各层相对厚度及微细纤维的排列

细胞层	相对厚度/%	微细纤维角度/(°)	细胞层	相对厚度/%	微细纤维角度/(°)
P + ML	< 10	凌乱	S_2	70~90	10~20
S_1	10~20	50~70	S_3	2~8	60~90

细胞壁微细纤维 (microfibril) 结构模型如图 1-5，他认为纤维素最基本的结构单元是原细纤维 (elementary fibril)，它是植物细胞壁的基本结构单元，由约 40 个纤维素链分子构成，直径大约 $3 \sim 3.5 \text{ nm}$ 。原细纤维之间由单个分子层的半纤维素隔开。16 (4×4) 根原细纤维构成大约直径 12 nm 的微细纤维，其间由几个分子厚的半纤维素隔开。由 4 根 (2×2) 这样的微细纤维构成大约直径 25 nm 的细纤维 (fibril)，在细纤维之间填充着木素和半纤维素的混合物，木素和半纤维素之间存在着化学连接。通常认为，液体在细胞壁内的运动主要发生在含半纤维素的微细纤维界面上，通常的收缩、润胀过程也主要在这些界面上产生。另一些研究者根据高倍电子显微镜的观察结果，认为原细纤维的横断面可能是矩形，平均尺寸为 $3 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ ，还有一些其他的提法，这里不再罗列。

细胞壁各层微细纤维排列方向对单根纤维强度有影响，主要在于 S_2 层，其微细纤维排列方向对纤维轴向的夹角越小，单根纤维强度就越大。纤维越长， S_2 层微细纤维排列方向越接近轴向，单根纤维强度就越大，而伸长率就越小。具有理想的 S_2 层微细纤维排列方向的亚麻纤维其拉伸强度达到 110 kg/mm^2 ，接近钢的强度水平。若考虑到密度影响，则亚麻纤

维单位质量的拉伸强度甚至为钢的 2.5 倍。而单根木浆纤维的裂断长约为 40 000 m。可惜目前的造纸工艺在很大程度上尚未发挥单根纤维强度的作用。

打浆过程是利用机械或流体处理悬浮在水中的纤维，打浆对纤维的作用主要有细胞壁的位移变形，初生壁（P）和次生壁外层（ S_1 ）的破除，纤维的切断、吸水润胀和细纤维化。另外对纤维还有压溃、揉搓、扭曲等作用。而纤维细胞壁的微细结构对纸浆的打浆性能有很大的影响。打浆的机械作用会使细胞壁上的某些薄弱部位发生弯曲和位移变形。初生壁（P）中的微细纤维杂乱无章排列，次生壁外层（ S_1 ）中的微细纤维呈交

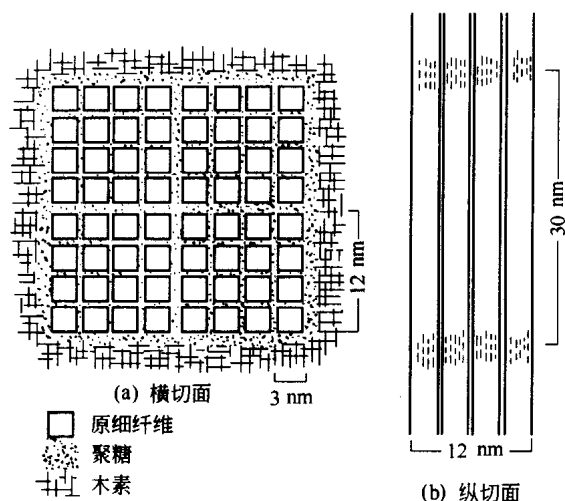


图 1-5 细胞壁微细纤维结构模型

叉螺旋排列，另外，P 层和 S_1 层中的木素的浓度相对较高。如果 P 层和 S_1 层不去除，纤维细胞壁的主体部分 S_2 层不能充分暴露出来，它们在外面紧紧束缚着 S_2 层，限制了 S_2 层的吸水润胀和细纤维化。所以，在打浆初期，要把 P 层和 S_1 层去除。P 层和 S_1 层较薄时，打浆时就容易去除， S_1 层和 S_2 层结合松弛时， S_1 层就容易去除。亚硫酸盐木浆纤维的 P 层和 S_1 层比硫酸盐木浆纤维较容易去除，是由于亚硫酸盐木浆纤维的 P 层和 S_1 层在蒸煮过程中受到较强烈的破坏。纤维的细纤维化是指细胞壁各同心薄层间发生相对滑动和纤维发生纵向分裂使微细纤维松脱出来的现象，其与 S_2 层微细纤维的排列情况有很大的影响，排列为单螺旋时比交叉螺旋容易，排列方向与纤维轴向的夹角越小，纤维越容易纵向分裂细纤维化。

植物细胞壁的原细纤维是骨架，纤维素是构成骨架的物质，木素和半纤维素是微细纤维间的填充物。木素和半纤维素之间存在着化学连接，形成木素与碳水化合物复合物 LCC (lignin carbohydrate complex)。

天然植物纤维中存在着毛细管结构，其孔径的范围在 1~20 nm。草浆纤维与木浆纤维相比，草浆纤维的毛细管较发达。通常，吸水润胀的木材纤维的毛细管孔径在 0.5~4 nm。吸水润胀木浆纤维的毛细管孔径在 4.5~10 nm。

木素是复杂的芳香族高分子化合物，它在植物中的主要作用是保持细胞壁的疏水性，增加细胞壁的机械强度，增强植物对恶劣环境的抵抗能力。在植物纤维中，木素的存在限制纤维的润胀和酶对纤维的可及度。木素是植物组织进化的产物，它对生物降解产生较强的抵抗作用。研究表明，木素在复合胞间层的浓度高，在次生壁中的浓度较低，但是由于次生壁的体积在细胞壁中占的比例大，所以，次生壁中木素的含量最大。每个管胞基本上由含木素很少的初生壁围绕，随着成长，木素在次生壁中形成，次生壁占总细胞壁的大部分，细胞壁的大部分（60%~80%）木素也在次生壁。木质素化是细胞壁多糖沉积的结果，并因碳水化合物胶结而使单木质聚合形成了细胞壁各层。Kerr 和 Goring 曾提出木素、纤维素和半纤维素排列的模型，Terqshima 和 Fucushima 提出木材木质部形成木质化细胞壁时各种组分沉积和配置的图形（见图 1-6）。

研究云杉纸浆纤维表明，半纤维素在 S_1 层外部浓度最高，从 S_1 层到 S_2 层逐渐下降，

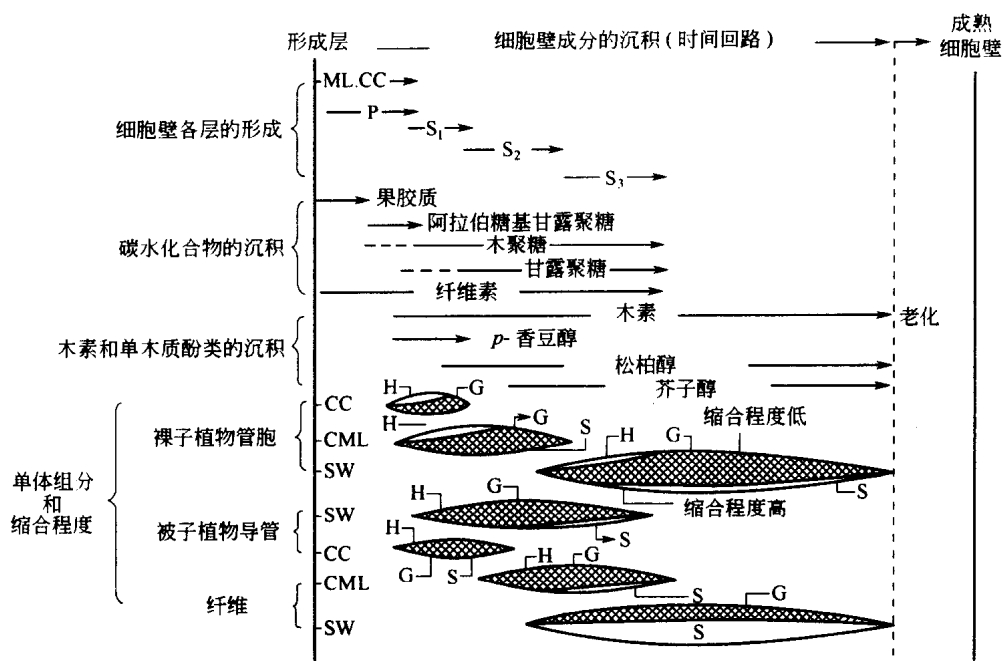


图 1-6 针叶树和阔叶树细胞壁成分和胞间层的沉积和配置的图形
ML—胞间层；CC—细胞角隅；P—初生壁；CML—复合胞间层；SW—纤维细胞次生壁；
S₁, S₂, S₃ 分别为次生壁外层、中层、内层；H, G 和 S
分别为对羟基苯基、愈创木基、紫丁香基-丙烷单元

而在 S₁ 层与 S₂ 层交界处半纤维素的浓度又增加到最高值。S₂ 层的半纤维素分布比较均匀，但不如 S₁ 层与 S₂ 层交界处的半纤维素浓度高。

从微生物对天然纤维中各主要成分反应的难易程度来看，半纤维素最容易被分解利用，纤维素次之，木素最难。

细胞壁各层的纤维素、半纤维素和木素的情况是：纤维素在 S₂ 层的浓度最高而朝着胞间层逐步降低，胞间层含极少量的纤维素，主要含木素，但这一层特别薄，因此，木素主要含量在 S₂ 层，而 S₃ 层富含半纤维素。纤维素、半纤维素与木素的不同配合给木材以不同的刚硬与柔韧。

谷草较木材更不均匀，对其细胞壁的研究也比木材少。谷草纤维可分为细胞和节，端尖而细长，除纤维外，还有非纤维细胞，像表皮细胞、石细胞、有锯齿的和螺旋状的，它们来自髓、节、壳和枝。针叶树有 96% 是纤维细胞而谷草只有 35% ~ 39%。

(一) 纤维素

纤维素是脱水葡萄糖的均聚体，由 β -1,4-葡萄糖苷连接，几乎是纤维二糖 (β -1,4-葡萄糖基-D-葡萄糖) 的立体化学单元的重复。当纤维素水解时生成葡萄糖和糊精，某些天然材料，像棉花，几乎是纯纤维素，大多是 α -纤维素，这种形态的纤维素不溶于 17.6% 的 NaOH。木材和其他植物的纤维素也含有 β -纤维素，这是溶于上述 NaOH 溶液的， α -纤维素和 β -纤维素分子间的氢键有不同的连接模式。以 30 根纤维素链为一组形成原细纤维 (elementary fibrils 或 microfibrils)，约 100 根原细纤维组成微细纤维。这些微细纤维的强度高于相同尺寸的钢材，是木材强度的主要因素。

纤维素分子是线状的，关于纤维素分子的聚集状态，目前普遍承认二相结构体系。认为纤维素是由结晶区和无定形区交错连接而成的二相体系，其中还存在着相当的空隙系统。结晶区内纤维素链分子规则排列，有清晰的 X 射线图。无定形区纤维素链分子排列较不整齐，但也不是杂乱无章的，链分子的取向与纤维的轴向大致相同，只不过是排列较不整齐、较松弛。每个结晶区称为微晶体（也可称为胶束或微胞）。结晶区内纤维素链分子规则排列，结构紧密。结晶区内纤维素链分子的羟基都形成了氢键，分子间的结合力最强，结晶区对强度的贡献最大。无定形区纤维素分子上的羟基一部分形成了氢键，一部分是游离状态的，分子间的结合力不如结晶区内的结合力强，无定形区对强度的贡献较小。

天然纤维素分子的聚合度（DP）约为 15 000，但藻类 *Volonia* 纤维素的 DP 高达 25 000。它可以穿过若干个结晶区和无定形区，结晶区和无定形区之间没有明显的界线。一般认为纤维素聚集状态的纵向周期约为 100 nm。天然纤维素的结晶区长度为 100~200 nm，可见沿纤维素链长度必然要经过若干个微晶体。这些微晶体存在着原细纤维。

目前，普遍认为纤维素分子链的结构有两种情况，即伸展链和折叠链。一般认为天然纤维素分子为伸展链，再生纤维素和一些纤维素衍生物为折叠链结构。按 Chanzy 的观点，在再生纤维素和一些纤维素衍生物所形成的折叠链片晶（platellite）中，纤维素分子链是在（101）平面内折叠，其折叠长度为极限聚合度（LODP）。这些薄片晶沿着（101）方向堆砌成晶体或形成原细纤维。薄片晶里的葡萄糖苷键为 β 连接，而折叠处为 β_L -连接。薄片晶的完整性是靠链的折叠、氢键力、范德华力紧密连接。片晶之间分子的分裂易扩大，造成纤维素结构中的弱连接，使其易受到化学或机械降解。片晶内的 β_L -连接是弱连接的主要形式，是纤维素链中化学诱导断裂的主要地方。

从 X 射线图谱看出，纤维素有 4 种结构。纤维素 I 是存在于次生壁的天然纤维素，可用物理或化学方法将其转变为纤维素 II 或纤维素 III，纤维素 I 转变为纤维素 II 是不可逆的，纤维素 II 是热动力学最稳定的，纤维素 IV 是初生壁的主要结构，被认为具有近似纤维素 I 的形状但比纤维素 I 无序得多。在纤维素 I 中，其链排列成片状，片间被认为由范德华力吸引，相互憎水，但链间为氢键。

纤维素的结晶度与初始和预处理的形式有关，可从 0%（无定形和酸润胀纤维素）至近似 100%（*Volonia macrophysa* 纤维素），苧麻、棉花和麦草的纤维素结晶度分别约 92%、89% 和 59%，而大多数工业纤维素的结晶度为 30%~70%，但是，纤维素的结晶形式仍然没有完全清楚。结晶纤维素高度抵抗微生物和酶的水解作用，但无定形纤维素却降解得十分快。结晶度增加，纤维素抵抗水解的能力也增加。

（二）半纤维素

半纤维素由失水中性糖像木聚糖、阿拉伯聚糖、葡聚糖和甘露聚糖（带乙酰取代基）加上糖醛酸组成，是易于水解的带分支的不均一短链多糖，D-木糖和 L-阿拉伯糖是主要的戊糖（聚木糖），D-葡萄糖、D-半乳糖和 D-甘露糖是主要的己糖（甘露聚糖）。半纤维素在阔叶树中平均含量约 26%、针叶树约 22% 而各种草类约 30%，其 DP 为 100~200。部分半乳糖基类型半纤维素的主链有 β -1,3-连接。依植物原料、细胞类型、生长阶段、生长条件、贮存、抽提方法等的不同，半纤维素的形式和含量变化很大。

针叶树和阔叶树中的半纤维素，含有甘露聚糖、半乳糖葡萄糖、甘露聚糖和葡萄糖甘露聚糖。针叶树中的主要半纤维素是甘露聚糖而阔叶树中的则是聚木糖。半乳糖葡萄糖甘露聚糖，一般也通称为葡萄糖甘露聚糖，有不同的单糖比例，在是针叶树的主要半纤维素。溶解