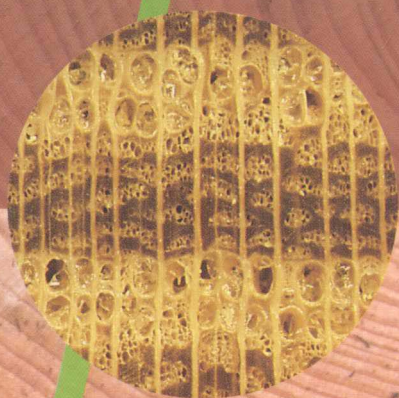




木材细胞壁

力学性能表征技术及应用

费本华 等 著



科学出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

木材细胞壁 力学性能表征技术及应用

费本华 等 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书从揭示木材细胞壁基本特征入手,总结了木材细胞壁的研究现状和亟待解决的关键问题,介绍了单根纤维拉伸技术、微薄片零距拉伸技术、纳米压痕技术、光谱分析技术等细胞壁力学的研究手段和方法,并利用该技术在细胞壁尺度上分析了影响细胞壁力学性质的主要因素,探讨了树木生长发育、木材改性的内在机制,最后将细胞壁力学表征技术应用到木材性质的早期预测上,实现了活立木的无损快速预测。

本书总结的研究成果,有诸多新理论、新技术、新方法、新手段,具有很高的国际水平和应用价值,非常适合木材科学与技术、林产化工及制浆造纸研究的科研人员和相关专业的高等院校师生阅读,是木材细胞壁领域的重要读物。

图书在版编目(CIP)数据

木材细胞壁力学性能表征技术及应用 / 费本华等著. —北京:科学出版社, 2014.6

ISBN 978-7-03-039963-2

I. ①木… II. ①费… III. ①木材-细胞壁-力学性能-研究 IV. ①S781.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 040443 号

责任编辑:张会格 付 聪 / 责任校对:郑金红

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014 年 6 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2014 年 6 月第一次印刷 印张: 12 插页: 1

字数: 260 000

定价: 98.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《木材细胞壁力学性能表征技术及应用》

编写委员会

主 编： 费本华

副主编： 余 雁 赵荣军 黄安民 邢新婷

编 委： 费本华 余 雁 赵荣军 黄安民

邢新婷 黄艳辉 张淑琴 张 波

张双燕 王玉荣 田根林

著 者

2014年2月

前 言

基于细胞壁水平的微观力学研究,是木材力学研究的前沿领域,也是探索木材复杂力学行为的重要途径之一。近年来,国内外部分大学和研究机构对木材细胞壁力学的研究逐步深入,采用了微拉伸、零距离拉伸、单根纤维拉伸、纳米压痕等多种新测试技术和手段,在细胞壁结构与性能之间关系、木材改性、木材胶合机理等领域开展了大量的基础研究工作,对促进木材科学与技术学科的发展起到了明显的促进作用。

2004年以来,通过国家自然科学基金面上项目“针叶材管胞纵向力学性质及其主要影响因子研究”(30371125)、国家自然科学基金重点项目“木材细胞壁力学性能表征体系构建及应用”(30730076)的资助,国际竹藤中心和中国林业科学研究院木材工业研究所一批专家,围绕木材细胞壁力学性能表征体系构建、基于细胞壁力学模型的活立木材质快速评价技术、水分对细胞壁力学行为的影响机制、树木发育过程的细胞壁力学行为、改性木材的细胞壁力学行为等方面,开展了大量的研究工作,取得了较好的研究成果。

本书较为系统地总结了项目所取得的研究成果。全书共分8章,费本华负责全书的策划、审核、统稿及成书,余雁参与全书的策划及审核。费本华、张波负责撰写第一章,余雁、田根林负责撰写第二章,黄安民、张双燕负责撰写第三章,张双燕、余雁、黄艳辉负责撰写第四章,张淑琴、费本华负责撰写第五章,邢新婷、黄艳辉、王玉荣负责撰写第六章,赵荣军、黄艳辉负责撰写第七章,张淑琴、余雁负责撰写第八章。国际竹藤中心江泽慧、王戈、覃道春、孙正军等为本书出版做了大量工作,王小青、王汉坤、虞华强、孙娟、张伟、杨全文等参与了项目研究和协作,在此一并致以衷心的感谢。

由于时间仓促,编者水平有限,不足之处,在所难免,恳请提出宝贵意见。

著 者

2014年2月

目 录

前言

第一章 木材细胞壁结构和力学表征	1
第一节 细胞壁形成	1
一、形成层细胞分裂	1
二、新生木质部细胞的体积增大	2
三、新生木质部细胞的壁层加厚	3
第二节 细胞壁结构	4
一、初生壁	5
二、次生壁	6
第三节 细胞壁的化学组成	7
一、纤维素	7
二、半纤维素	9
三、木质素	10
第四节 细胞壁的力学表征	12
一、力学表征的科学意义	12
二、现有的研究手段和基础	12
三、试验材料的采集和试样制备	15
第五节 重点研究的科学问题	15
一、急需研究的科学问题	15
二、取得的研究进展	17
第二章 木材细胞壁力学性能测试技术	20
第一节 纳米压痕技术	20
一、纳米压痕测试原理	21
二、测试仪器	24
三、样品制备与安装	24
四、测试与数据分析	26
五、应用实例	28
第二节 单根纤维拉伸技术	32
一、技术难点	33
二、国外现有的同类产品	34
三、设备的研制和开发	35
四、应用实例：竹木单根纤维力学测试	36

第三节 零距拉伸技术	41
一、零距拉伸测试原理	42
二、实验技术与方法	44
三、应用实例：人工林杉木管胞零距拉伸强度的测定	47
第三章 木材细胞壁波谱分析技术	50
第一节 红外光谱和二维相关红外光谱技术	51
一、红外光谱和二维相关红外光谱	51
二、红外光谱技术在木材细胞壁中的应用	54
三、二维相关红外光谱技术在木材细胞壁中的应用	59
第二节 拉曼光谱分析技术	65
一、拉曼光谱分析原理	65
二、拉曼光谱技术在木材细胞壁中的应用	68
第三节 X 射线衍射技术	72
一、X 射线衍射技术分析原理	72
二、X 射线衍射技术在木材细胞壁力学研究中的应用	72
第四章 木材细胞壁力学性能的主要影响因子	76
第一节 化学组分	76
一、材料与方法	77
二、光谱分析	78
三、化学组分对细胞壁纵向拉伸性能的影响	80
四、化学组分对细胞壁纳米压入力学性能的影响	85
第二节 微纤丝角对木材力学性能的影响	87
一、材料与方法	88
二、微纤丝角对细胞壁力学的影响	89
第三节 含水率对木材力学性能的影响	90
一、材料与方法	91
二、含水率对细胞壁压入力学性能的影响	92
第五章 木材细胞壁的纵向拉伸蠕变和纵向拉伸机械吸湿蠕变	97
第一节 木材细胞壁的纵向拉伸蠕变	97
一、实验方法	98
二、细胞壁纵向拉伸蠕变计算	99
三、微纤丝角对纵向拉伸蠕变的影响	99
四、含水率对纵向拉伸蠕变的影响	104
五、纵向拉伸蠕变速率分析	107
六、纵向拉伸蠕变性能的模拟	108
第二节 木材细胞壁的纵向拉伸机械吸湿蠕变	110
一、实验方法	110

二、微纤丝角对纵向拉伸机械吸湿蠕变的影响	111
三、含水率对纵向拉伸机械吸湿蠕变的影响	114
第六章 木质化过程木材细胞壁的力学行为	116
第一节 正常木木质化过程中细胞壁的力学性能	117
一、材料与方法	117
二、正常木管胞木质化过程中组织细胞显微结构	119
三、针叶材管胞木质化过程中细胞壁木质素的分布	119
四、针叶材管胞木质化过程中的细胞壁力学行为	124
五、针叶材管胞木质化过程对细胞壁力学性能的影响	127
第二节 应力木管胞木质化过程中细胞壁的力学性能	127
一、材料与方法	128
二、同一木质化过程中应压木管胞的细胞壁力学性能	128
三、不同季节马尾松应压木管胞木质化过程的细胞壁力学性能	129
四、马尾松应压木不同年轮细胞壁力学性能	130
五、马尾松应压木单根管胞拉伸强度性能	131
第七章 不同处理方法对木材细胞壁力学性能的影响	132
第一节 热处理对木材细胞壁力学性质的影响	132
一、材料与方法	133
二、热处理材力学性质变化及影响因素分析	135
第二节 酚醛树脂处理对细胞壁力学性能的影响	140
一、材料与方法	141
二、力学性质与影响性能分析	143
第三节 褐腐过程木材细胞壁力学性能的变化	149
一、材料与方法	149
二、褐腐材的力学性能变化与原因分析	151
第八章 基于细胞壁力学模型的针叶材纵向弹性模量预测	159
第一节 木材细胞壁力学模型	159
第二节 针叶材纵向弹性模量预测模型的构建	163
一、参数测定	164
二、模型求解	165
三、模型检验	166
主要参考文献	168

第一章 木材细胞壁结构和力学表征

木材细胞壁是构成木材物质的主体,占木材干重的 90% 以上。木材细胞壁的生物形成机理、精细结构特征和力学性质,直接影响木材的加工工艺和利用价值。因此,研究木材细胞壁的形成、壁层构造及化学组成有助于科学阐明树木复杂的生长过程,深入理解木材优良的物理力学特性,深刻揭示木材宏观与微观性质之间的内在联系,对提高木材增值化利用水平及推动木材科学、生物质材料学和造纸科学等相关领域的发展具有十分重要的意义。

第一节 细胞壁形成

木材细胞壁对木材的支撑、输导和信息传递起着重要的作用,木材细胞壁结构的组成与木材细胞分化、生长发育、环境适应性有密切关系。木材细胞壁的形成是从形成层细胞分裂开始的,由新形成的细胞板产生初生细胞壁,初生细胞壁之间形成胞间层,以后随着细胞的分化,在初生细胞壁的内侧和原生质体的外侧形成次生细胞壁。随着次生细胞壁的加厚和不断木质化,细胞壁逐渐形成与细胞功能相适应的结构。

一、形成层细胞分裂

形成层由形成层原始细胞构成,形成层原始细胞分为纺锤形原始细胞和射线原始细胞。纺锤形原始细胞是管胞、木纤维、韧皮纤维等木质部及韧皮部轴向细胞的来源。形成层原始细胞形成木质细胞时,要进行一分为二的弦向分裂,分成内侧的两个母细胞,其中,一个大的母细胞仍保持为原始细胞,另一个小的细胞若在内侧则成为木质部细胞,若在外侧则成为韧皮部细胞。原始细胞不断进行这样的弦向分裂,新生的木质部细胞或韧皮部细胞再进行一次以上的弦向分裂,便依次失去其分生的机能,成为永久细胞(图 1-1)。

随着形成层的弦向分裂,次生木质部增多,树干直径增大,形成层便逐渐被外推,这时形成层圆周也必须随之增大,即增多原始细胞的数目。形成层原始细胞除进行弦向分裂外,为了增加自身的数量,还要进行垂周分裂。针叶材和大部分阔叶材进行伪横向分裂。这种伪横向分裂产生的上下斜连的两个子细胞各自不断进行弦向分裂,形成木质部细胞或韧皮部细胞(申宗圻,1993)。

形成层细胞的分裂是有丝分裂。有丝分裂前期,染色质凝聚成由完全相同的两条染色单体连接而成的染色体,随后分裂级确定。有丝分裂前期末,核膜解体,核仁缩小消失。随后,由微管装配而成的纺锤体将两套染色体均等分开(王

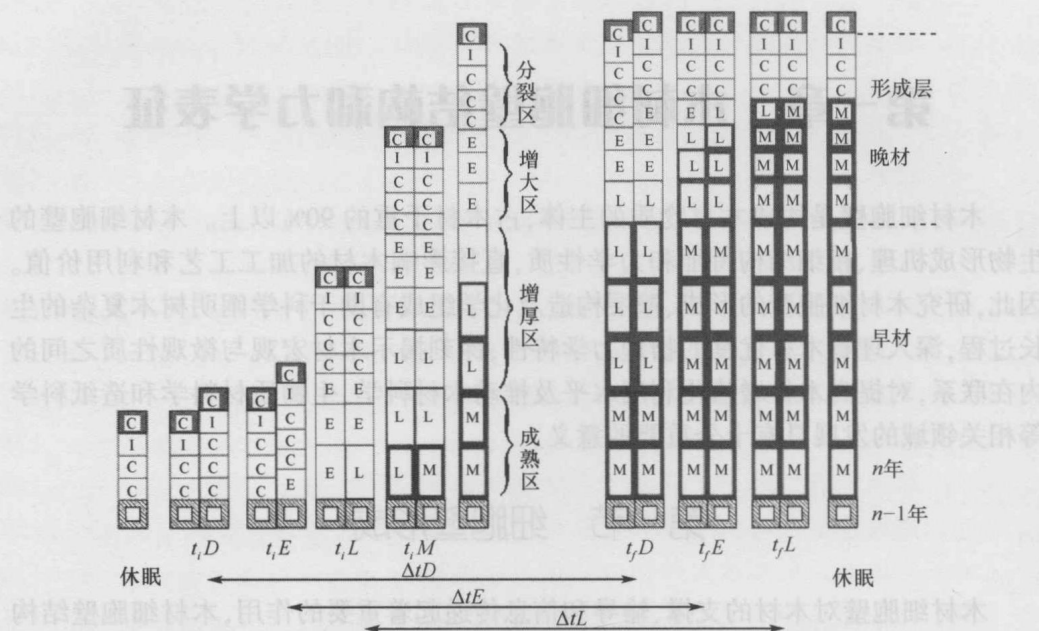


图 1-1 形成层细胞分裂、体积增大、增厚形成木质部细胞的过程

t_iD 、 t_iE 、 t_iL 和 t_iM 分别代表形成层细胞分裂、增大、增厚和成熟阶段的开始； t_fD 、 t_fE 和 t_fL 分别代表形成层细胞分裂、增大、增厚和成熟阶段的结束； ΔtD 、 ΔtE 和 ΔtL 分别代表形成层细胞分裂、增大、成熟阶段的过程；I 代表形成层原始细胞；C 代表形成层细胞；E 代表正在增大的细胞；L 代表正在增厚的细胞；M 代表成熟的细胞 (Rathgeber *et al.*, 2011)

金发,2003)。有丝分裂中期,纺锤丝之间开始出现许多小泡,并且逐渐并合。有丝分裂中期末,高尔基体小泡也逐渐加入,小泡之间会出现一些微管。同时,两个子核的染色体已移向各端,纺锤丝向四周扩散形成成膜体。有丝分裂末期,纺锤体和成膜体已成为一个整体,它们可能拥有共同的微管。在细胞板形成以前,成膜体中不断加入新的微管,定向引导小泡,使其运动、汇集到赤道面。小泡融合,小泡内所含的壁物质组成细胞板。细胞板形成处,成膜体消失。随后,小泡和微管不断加入到初期的细胞板两侧。等到有丝分裂完成时,这些小泡的膜互相合并,向四周扩展、延伸,连接到母细胞壁,最后形成子细胞间新的质膜,将两个子细胞分开(成俊卿,1985)。

二、新生木质部细胞的体积增大

新生木质部细胞的体积增大过程就是初生壁的形成和生长过程。初生壁形成时,细胞体积仍在迅速扩张,壁物质(主要为纤维素和非纤维素等多糖)大量合成,各种变化非常剧烈。

初生壁基本上由纤维素微纤丝(microfibril)和非纤维素等多糖组成,结构比较一致。当细胞生长时,微纤丝不断地沉积在扩展的细胞壁内壁,中间填充有连续分

泌的各种细胞质基质(主要为半纤维素和果胶质,以及后来的少量木质素)。如图 1-2 所示,细胞壁微纤丝的沉积方向普遍认为由周质微管决定,因为两者具有相同的排列方向(Funada *et al.*, 1997; Chaffey *et al.*, 1999; Nick *et al.*, 2000),但也有学者提出可能存在另外一个因素决定了周质微管和纤维素微纤丝具有相同的排列(Preston, 1988),认为质膜外表面的某些特殊结构,或者细胞壁本身的某种作用,才是真正使微纤丝形成一定排列方向的原动力。

初生壁的生长机理一直备受争议,主要解释有内填生长理论、敷着生长理论、嵌合生长理论和多网生长理论,其中,多网生长理论由于比较容易说明细胞壁连续层上所观察到的微纤丝排列方向而被广泛接受。多网生长理论认为,初生壁的生长是由于浓密交叉的几乎呈横向排列的微纤丝片层向心沉积,之后里面层不断敷着生长,一层层地被推向外面和被拉伸,最后逐渐趋于纵向。因此,按照这种学说,初生壁的增厚和表面积的增加,在许多场合,是由于在最早形成的片层上交叉排列的微纤丝的分离和改变了它们的方向(从横向变为纵向)的结果。

当初生壁面积生长、细胞扩大体积时,邻接细胞当然会发生错位。但是,由于针叶材管胞只在径向增大,弦向直径并不增加或增加很少,因此,与分生它们的形成层细胞位置保持不变,所以其横切面上呈现相当规则的径向行列。这种位置不发生变动的共同协调的伸长,称为协同生长。若只是细胞尖端部分滑动,楔入其他的细胞,而细胞之间并不发生滑动,则称为侵入生长。初生壁的生长过程是协同生长和侵入生长共同作用的结果(Mellerowicz *et al.*, 2008)。

三、新生木质部细胞的壁层加厚

新生木质部细胞的壁层加厚过程就是次生壁的形成过程。次生壁形成时,细胞的形状和尺寸不再增大,只是在初生壁内侧附着堆积更多的纤维素微纤丝,形成次生壁。

次生壁的主要成分也是纤维素,还含有多糖的基质,但相对数量很少,远不及初生壁内丰富。次生壁形成过程中细胞壁组分发生很大变化,其中,最主要的变化是纤维素的定向排列和木质素的沉积。同时,半纤维素和蛋白质等成分也发生了改变,已停止了阿拉伯半乳聚糖和鼠李半乳聚糖的合成,细胞壁蛋白质也从能伸展转变到不再伸展,因而抑制了细胞的进一步伸展。细胞壁蛋白质一般可分为:富含羟脯氨酸的糖蛋白(HRGPs)、富含甘氨酸的糖蛋白(GRPs)、富含脯氨酸的糖蛋白(PRPs)和阿拉伯半乳聚糖蛋白(AGPs)(Cassab, 1998)。GRPs 为木质化作用提供成核位点,AGPs 可能对次生壁形成的启动起作用,PRPs 被认为与木质化的起始位置有关,引导蛋白与木质化起始位置有密切关系,其参与了次生壁木质化的时空调节(贺新强和崔克明, 2002)。

在次生壁形成过程中,伴随着细胞壁组分的变化,细胞壁分子结构也发生了很大变化。次生壁上纤维素的分子链平均由 14 000 个分子聚合而成,比初生壁 2500

个分子的长度要大得多。次生壁上微纤丝的排列位置比较固定,不会像初生壁一样随着细胞的生长而发生变化,但同样受微管的控制(图 1-2),纤维素微纤丝由随机的网状排列变为有序的定向平行排列,形成三层或多层结构(Emons and Mulder, 2000)。针叶材管胞次生壁的微纤丝与细胞轴呈螺旋状的平行排列,按照微纤丝的坡度的不同,可将次生壁分为 S_1 层、 S_2 层和 S_3 层。

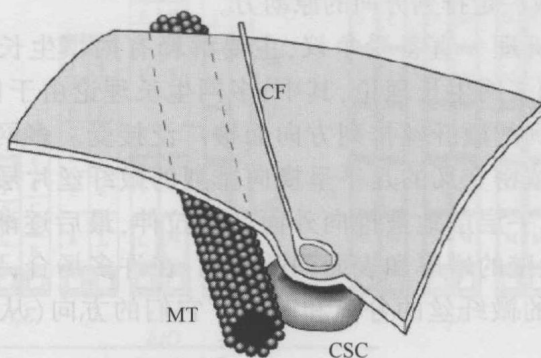


图 1-2 微管控制纤维素微纤丝方向的示意图

MT、CF、CSC 分别代表微管、纤维素微纤丝、纤维素合成酶(Burgert and Fratzl, 2009)

次生壁形成后期,在微纤丝构架的基质中,除了多糖以外,常常沉积有其他物质,其中最常见的是木质素,同时还有可沉积碳酸钙或硅质等无机盐类及单宁等物质。木质素是一种无定形物质,属于次生壁基质的一部分。在次生壁增厚的过程中,胞间层的各细胞角隅处会有木质素的聚集,发生木质化。木质化现象首先从细胞的角隅部分开始,逐渐蔓延到整个胞间层,乃至初生壁和次生壁的纤丝之间。次生壁的增厚和木质化完成后,即完成了木质细胞的成熟过程。

利用快速冰冻深度蚀刻电子显微镜技术可以观察到:管胞次生壁形成初期,纤维素微纤丝定向排列,微纤丝之间连接有一些半纤维素成分,形成一种多孔隙结构,随着木质化的进行,孔隙结构逐渐被球形小体填充,最后形成十分致密的次生壁(Fujino and Itoh, 1998; Hafren *et al.*, 1999)。

第二节 细胞壁结构

根据木材细胞壁的微纤丝排列方向、化学成分及形成阶段的不同,可将其分为初生壁(P)和次生壁(S_1 层、 S_2 层、 S_3 层)(图 1-3)。两相邻细胞(细胞壁)之间的部分称为胞间层(ML)。胞间层是细胞分裂以后最早形成的细胞分隔,然后在两侧沉积形成初生壁。胞间层厚度为 $0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$,主要由木质素和果胶物质组成,没有纤维素微纤丝存在,它的主要作用是黏结束缚纤维素纤丝。另外,胞间层还含有少量纤维素和半纤维素(木聚糖和葡甘露聚糖)。本节主要介绍初生壁和次生壁的结构。

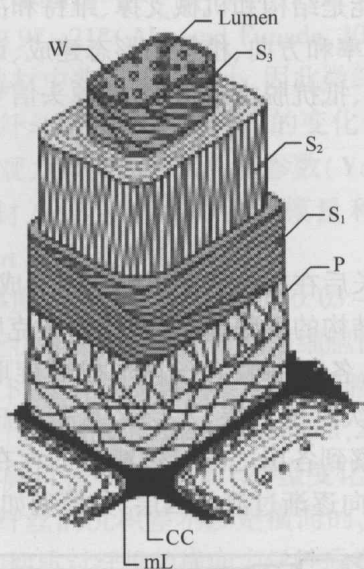


图 1-3 木材纤维细胞壁的壁层结构

P 代表初生壁;S₁、S₂、S₃ 分别代表次生壁的 S₁ 层、S₂ 层、S₃ 层;W 代表瘤层;Lumen 代表细胞腔;CC 代表胞间层角隅;mL 代表胞间层 (Sjöström, 1993)

一、初生壁

初生壁是细胞分裂后,在胞间层两侧最早沉积的壁层 (Plomion *et al.*, 2001)。当细胞生长时,微纤丝不断沉积在伸展的细胞壁内壁并随着细胞壁的伸展而改变排列方向,因此,初生壁是指在细胞生长时形成的一层较薄的能随着细胞生长而扩展的细胞壁。由于胞间层和初生壁都较薄,在光学显微镜下,很难将两者区分,因此常将两者称为复合胞间层 (CML)。复合胞间层的厚度通常只有 0.5~1.6 μm 。

初生壁中,纤维素微纤丝的取向决定了细胞伸长和膨胀的方向,控制着木质部细胞的形状和尺寸 (Funada, 2008)。如图 1-3 所示,初生壁内的纤维素微纤丝呈无定向的网状排列,结构比较松散。根据多网生长假说,初生壁形成时,微纤丝相对于细胞轴最初以横向沉积,随着细胞的增大,沉积方向转变为纵向 (Wardrop, 1958; Abe *et al.*, 1995a, 1995b, 1997)。也就是说,管胞初生壁外表面的微纤丝与细胞轴约呈纵向排列,内表面的微纤丝与细胞轴约呈横向排列。最近的研究表明,初生壁最内表面新沉积的微纤丝无一定的取向,且方向会随着细胞分化而发生变化 (Abe and Funada, 2005)。

初生细胞壁的主要组分有多糖和少量的木质素,其中,多糖主要为纤维素、半纤维素和果胶质。纤维素占初生壁干重含量的 15%~30%,果胶质的总量占初生细胞壁多糖含量的 30% 左右。半纤维素主要是木葡聚糖 (xyloglucan),是由 β -1,4-D-葡聚糖构成主链,支链上有许多 α -D-木糖与主链葡萄糖的 (1,6) O-6 位置相连接。

初生细胞壁的主要功能是结构和机械支撑、维持和决定细胞形态、抵抗细胞膨胀压力、控制细胞生长的速率和方向、植物的形态建成、调节胞间层的物质扩散、储备碳水化合物、抵抗病原体、抵抗脱水胁迫、激活源头信号分子、细胞之间的相互作用等。

二、次生壁

次生壁是细胞停止生长后在初生壁和质膜之间形成的具有木质素或其他次生代谢产物沉积的具有多层结构的细胞壁(贺新强和崔克明,2002)。如图 1-3 所示,次生壁微纤丝呈平行排列,各层的微纤丝均形成螺旋取向,但是倾斜角度(即取向)不同,一般可将其分为次生壁外层(S_1 层)、次生壁中层(S_2 层)和次生壁内层(S_3 层)。也有一些学者观察到各层之间有过渡层的存在,Abe 和 Funada(2005)将 S_1 层 和 S_3 层分为微纤丝取向逐渐过渡的四层,其模型如图 1-4 所示。

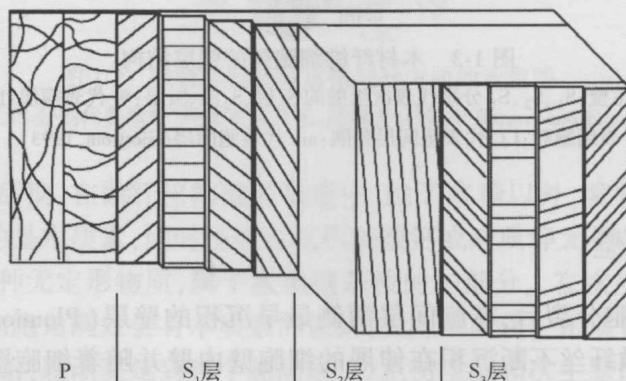


图 1-4 木材纤维细胞壁内微纤丝的取向模型(Abe and Funada,2005)

S_1 层与初生壁相邻,厚度为 $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ (Booker and Sell,1998),占细胞壁平均壁厚的 $10\% \sim 22\%$ 。如图 1-4 所示, S_1 层的微纤丝首先呈“S”型沉积在次生壁外表面,随后逐渐过渡到 S_1 层内表面的“Z”型沉积(Abe *et al.*,1995a,1997; Kataoka *et al.*,1992)。由于微纤丝取向的转变是连续的,所以很难观察到过渡层的存在。然而 Brändström 等(2003)使用场发射扫描电子显微镜和透射电子显微镜(TEM)技术观察到了微纤丝从“S”型到“Z”型的过渡排列。总的来看,微纤丝的沉积差不多是横向的,与细胞轴的平均夹角为 $50^\circ \sim 70^\circ$,因此, S_1 层的微纤丝取向和性质是纤维横向弹性模量的重要决定因素(Bergander and Salmén,2002)。

S_2 层居中,厚度为 $1 \sim 5 \mu\text{m}$,占细胞壁平均壁厚的 $70\% \sim 90\%$,是细胞壁的主体,对木材细胞壁的力学性能尤其是纤维的纵向力学强度影响最大,是其重要的决定因素(Page and El-Hosseiny,1983)。该层微纤丝螺旋的斜度很陡,与细胞长轴的夹角小(微纤丝角),呈 $10^\circ \sim 30^\circ$ 的“Z”型排列,接近长轴。由于 S_2 层较厚,研究相对简单,它直接决定着细胞壁的各项力学性质,因此,有关木材细胞壁的研究多是针对细胞壁 S_2 层的研究。 S_2 层最突出的特征是具有小的微纤丝角,其在一管胞

内变化不大,最大值与最小值相差约 15° ,如在日本落叶松(*Larix kaempferi*)的一个管胞上,微纤丝角的变化为 $9^\circ \sim 21^\circ$ (Abe and Funada, 2005)。微纤丝角在幼龄材和成熟材中差别较大,在成熟材中普遍相对较小,因此微纤丝的大小成为区分幼龄材和成熟材的重要依据。微纤丝角在不同树种间的变化也较大,这使微纤丝角成为继密度之后预测木材宏观力学性质的最重要参数(Yang and Evans, 2003)。一般来讲,微纤丝角越大,木材及管胞的纵向弹性模量和强度就越低(Cave, 1968; Reiterer *et al.*, 1999; Burgert *et al.*, 2002)。

S_3 层与细胞腔相邻,厚度因树种而异,一般为 $0.03 \sim 0.3 \mu\text{m}$,占细胞壁平均壁厚的 $2\% \sim 8\%$ 。该层的微纤丝沉积近似 S_1 层,几乎与细胞长轴垂直,呈不规则的近似环状排列。如图 1-4 所示,从 S_3 层外表面到内表面(细胞腔),该层的微纤丝取向呈 40° 的“Z”型逐渐过渡到 20° 的“S”型排列(Abe and Funada, 2005)。微纤丝的取向在不同树种间差异较大,如在日本落叶松中呈 70° 的“Z”型变化到 80° 的“S”型(Abe *et al.*, 1992)。总的来看,该层微纤丝的沉积差不多是横向的,与细胞轴的平均夹角较大。因此,该层的微纤丝排列和性质对纤维的横向力学性质有着重要的影响。

次生细胞壁是在初生细胞壁内侧形成的,在组成上与初生细胞壁不同。次生细胞壁除含有纤维素和半纤维素(多为葡甘露聚糖和木聚糖)外,还含有大量的木质素。木质素是一种高分子的酚类聚合物。在次生细胞壁中木质素以高度交联的形式存在,赋予了木材致密的结构,增强了植物向上生长所需要的机械支持能力。

次生壁的主要功能是结构和机械支撑、维持细胞形态、抵抗细胞膨胀压力、储备碳水化合物、防御抵抗病原体、抵抗脱水胁迫、物质运输与信息传递、细胞之间的相互作用等。

第三节 细胞壁的化学组成

木材细胞壁主要由纤维素、半纤维素和木质素组成,它们在细胞壁内各层的化学成分分布和组分百分比如图 1-5 所示。在木材中,纤维素分子链聚集成排列有序的微纤丝束,存在于细胞壁中,是细胞壁强度的主要来源;木质素填充于纤维素构架中以增强细胞壁的机械强度;半纤维素是细胞壁中除纤维素以外的碳水化合物,以无定形状态渗透在骨架物质之中,起着基体黏结作用,以增强众多纤维整体的强度。除三大素外,在针叶材的初生壁和胞间层中,还含有丰富的果胶物质,如阿拉伯糖胶、半乳糖等,而且,这些果胶物质会随着木质化过程逐渐减少。另外,果胶物质也存在于次生壁 S_1 层中。

一、纤维素

纤维素是由几种不同的纤维素合酶组成的复合体合成的。纤维素合酶是一类糖转移酶(glycosyltransferase, GT),一般认为它催化尿苷二磷酸(UDP)-葡萄糖形成

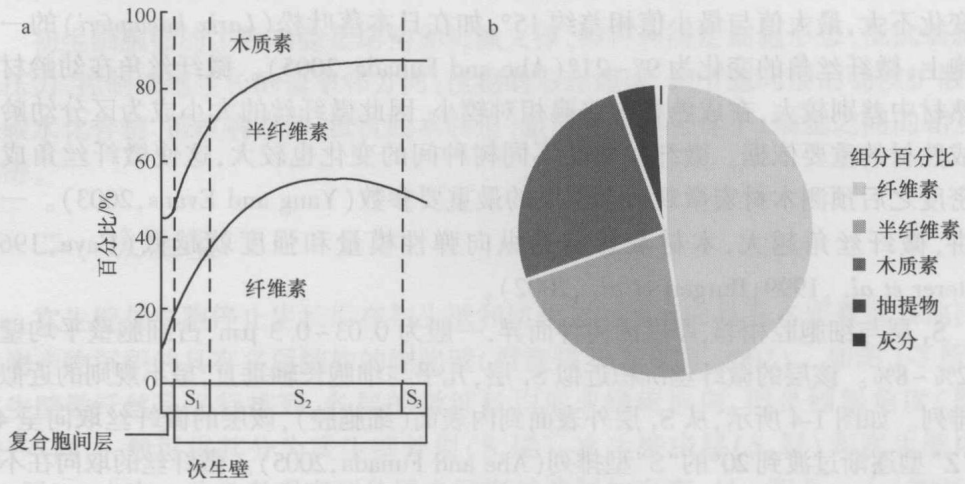
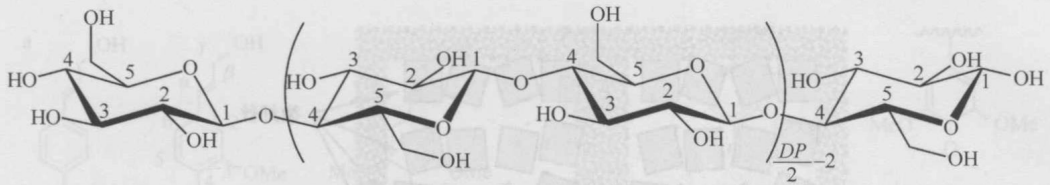


图 1-5 针叶材细胞壁主要化学成分分布和组分百分比

a. 主要化学成分分布 (Panshin and Zeeuw, 1980); b. 组分百分比, 其中, 纤维素 45%~50%, 半纤维素 20%~25%, 木质素 20%~30%, 抽提物 0%~10%, 灰分 0.1%~3%

葡聚糖链。参与初生壁合成的纤维素合酶基因有: AtCesA1、AtCesA3、AtCesA6、AtCesA2、AtCesA5、AtCesA9。其中, AtCesA1 和 AtCesA3 被认为是必不可少的基因。AtCesA4 (irx5)、AtCesA7 (irx3) 和 AtCesA8 (irx1) 等参与了次生壁的合成。具体到特定的植物, 有哪些纤维素合酶参与次生壁的合成过程还有待进一步研究。近年来, 普遍认为高等植物中纤维素合成需要一个复杂的酶系复合体。迄今已知的纤维素合酶复合体是由 6 个亚单位组成, 呈玫瑰花状 (rosette) 结构, 每个亚单位由 6 个 CesA 蛋白组成, 每个 CesA 蛋白合成一条葡聚糖链, 这样一个复合体就可以合成由 36 条糖链组成的微纤丝。细胞质内侧观察到的纤维素合酶复合体直径大小为 40~60 nm, 足以保证 36 条糖链的同时生成。生成之后的糖链立刻结晶形成微纤丝, 纤维素合酶复合体在细胞膜上运动, 于是微纤丝得以延伸, 最后停止。纤维素合酶复合体亚单位的精确组成和结构迄今还不清楚, 遗传学的证据表明, 每个亚单位至少含有 3 种 CesA 蛋白。除了纤维素合成酶基因外, 还有其他基因在纤维素生物合成中起作用, 如 KORRIGAN 基因、蔗糖磷酸合成酶、细胞骨架蛋白、脂转移蛋白、氧化蛋白等。纤维素在细胞壁内沉积不是杂乱无章的, 而是有一定方向性和排列方式的。

如图 1-6 所示, 纤维素一般以微纤丝形式存在, 每条微纤丝的横截面平均有 36 条 β -1,4-D-葡聚糖链, 每条葡聚糖链由几千到上万个单糖分子组成 (Goring and Timell, 1962; Gardner and Blackwell, 1974)。葡聚糖链之间相互以氢键结合形成结晶结构, 直径为 5~10 nm (Nishiyama *et al.*, 2002, 2008)。在微纤丝内, 糖链平行排布, 链的还原性末端都指向同一个方向, 每条链的起点和终点各不相同, 上千条的葡聚糖链相互连接构成一条微纤丝, 长度可达几百微米 (图 1-7)。

图 1-6 纤维素的分子结构 (Habibi *et al.*, 2010)

DP 为聚合度

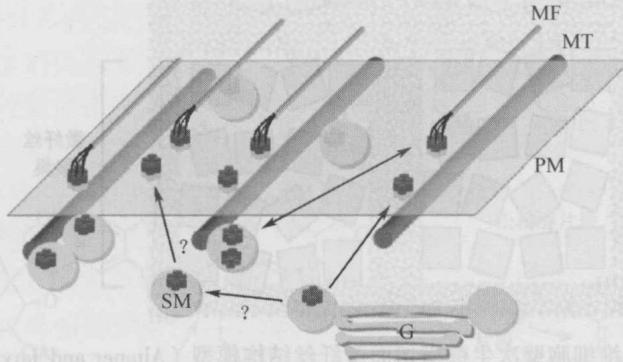


图 1-7 细胞壁的生物形成

MF:微纤丝;MT:微管;PM:原生质膜;G:高尔基体;SM:与微管相连的纤维素合酶隔室

(Wightman and Turner, 2010)

纤维素微纤丝在不同壁层的取向和微纤丝的聚集是决定细胞壁力学性能的主要因素。研究表明,针叶材纤维素微纤丝直径为 2.5~3 nm,这些微纤丝聚集在细胞壁中形成更大的结构单元——纤丝(图 1-8)(Andersson, 2007)。通过透射电子显微镜和原子力显微镜(AFM)研究发现,干燥状态下,细胞壁横切面上单元之间有 15~20 nm 的裂缝;¹³C 核磁共振光谱研究表明,微纤丝表面链连接似乎是无序的,但水分却很难进入(Fink *et al.*, 1995; Jarvis, 2003; Sturcova *et al.*, 2004; Xu *et al.*, 2007)。

二、半纤维素

半纤维素是由两种或两种以上糖基组成的复合聚糖的总称(Timell, 1967; Ebringerova *et al.*, 2005)。组成木材半纤维素的单糖主要有葡萄糖、甘露糖、半乳糖、木糖和阿拉伯糖。针叶材中半纤维素主要有两类:一类是半乳糖基葡萄糖基甘露聚糖(galactoglucomanna, 70%甘露糖)(图 1-9),约占半纤维素总量的 60%;另一类是阿拉伯糖-4-O-甲基葡萄糖醛酸木糖(arabinoglucuronoxylan, 65%木聚糖)(图 1-10),构成了余下的半纤维素。而阔叶材中半纤维素主要是聚-O-乙酰基-4-O-甲基葡萄糖醛酸基木糖和聚葡萄糖甘露糖(阔叶材中半纤维素的种类更多)。在木材细胞壁中,半纤维素与纤维素、木质素紧密连接,起黏结作用。半纤维素同样能增加细胞壁的刚性,但程度却小于纤维素对细胞壁刚性的贡献(Fry, 1989; York and O'Neill, 2008; Scheller and Ulvskov, 2010)。