

SEM-EDXA 法测定分析柠檬桉木材中的晶体

杨燕, 邱坚

(西南林学院 木质科学与装饰工程学院, 云南 昆明 650224)

摘要: 采用扫描电子显微镜-X 射线能量散射分析 (SEM-EDXA) 法对柠檬桉 *Eucalyptus citriodora* 木材中晶体的轴向分布、径向分布、形态和含量以及硅石的纳米结构进行了分析。结果表明: ①柠檬桉木材中晶体主要分布在木射线细胞, 形态多为菱形晶体; ②柠檬桉木材钙元素含量高的可达所有元素含量的 22% 以上; ③柠檬桉木材中晶体的纳米尺寸在 350~400 nm, 晶体尺寸大小从树基向树梢呈递减趋势。图 4 表 1 参 9

关键词: 林业工程; 晶体; 柠檬桉木材; 扫描电镜-X 射线能谱法; 形态; 分布

中图分类号: S781.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-5692(2008)02-0143-05

Distribution of crystals in *Eucalyptus citriodora* using scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray analysis (SEM-EDXA)

YANG Yan, QIU Jian

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

Abstract: The distribution, morphology, content, and nanostructure of crystals in axial and radial distributions of *Eucalyptus citriodora* were studied using Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-Ray Analysis (SEM-EDXA). The samples were 30-year-old trees, having 30 annual rings, 20-23 cm of diameter at breast height. The results were as follows: (1) crystals were mainly deposited in the ray cells and had a diamond shape; (2) elemental Ca content was above 22%; and (3) crystals in *E. citriodora* were between 350 to 400 nm decreasing gradually from the lower part of the tree to the upper part. [Ch, 4 fig. 1 tab. 9 ref.]

Key words: forest engineering; crystal; *Eucalyptus citriodora* wood; SEM-EDXA; morphology; distribution

自然界大量树种中含有晶体, 晶体在木材中可以起到提高木材的机械强度, 改善木材的一些物理缺陷等作用。现在已知大量的木本植物富积有过量的无机矿物在木材细胞组织中, 钙盐在大多数的木材中为草酸钙。木材中的钙晶体主要发生在木射线细胞以及轴向薄壁细胞中^[1]。无机矿物已被证实具有识别诊断价值和分类学的意义, 特别是伴随着一些其他特征时, 在木材解剖学中可作为一种重要识别特征^[2-4]。邱坚^[5]对几种马鞭草科 Verbenaceae 木材中存在的晶体进行研究, 得出马鞭草科木材中晶体形态有柱晶、针晶、纺锤晶和簇晶, 晶体化学组成有草酸钙、碳酸钙、碳酸钾和二氧化硅。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, 像大黄属 *Rheum* 植物的叶子中其草酸钙晶体的含量占其绝干质量的 15%^[6], 苔藓类植物中草酸钙晶体的量占 60% 以上^[7], 仙人掌植物中草酸钙的含量占 85% 以上^[8]。我们采用扫描电镜-X 射线能谱法 (SEM-EDXA) 对柠檬桉木材中

收稿日期: 2007-04-28; 修回日期: 2007-10-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30471357); 云南省自然科学基金资助项目(2003C0050M); 生物质材料科学与技术教育部重点实验室 2004 年度开放课题基金资助项目; 中国博士后基金 2006 年第 39 批一等资助项目; 云南省中青年学术技术带头人后备人才基金资助项目(2006PY01-19)

作者简介: 杨燕, 助教, 从事木材学与木材功能性改良等研究。E-mail: yangyansunny@yahoo.com.cn。通信作者: 邱坚, 教授, 从事木材学与木材功能性改良等研究。E-mail: Qj-sam@x263.net

晶体情况进行分析研究。

1 材料和方法

1.1 材料

实验材料为桃金娘科 Myrtaceae 桉树属 *Eucalyptus* 柠檬桉 *E. citriodora* 木材。该柠檬桉为 30 年生，采自南宁市东门林场。东门林场海拔为 80 m，赤红壤，pH 4.5 ~ 6.0。详细情况见表 1 和图 1。按照相关标准截取试材测试。

表 1 试件采集登记表

Table 1 Samples

样木	胸高直径/cm		年轮数/个	树龄/a	树高/m		试材编号	截取部位	长度/cm	小头去皮直径/cm	
	最大	最小			全高	枝下高				最大	最小
柠檬桉	23	20	30	30	21	15	II _a	基部	30	22	21
							II _b	胸高部	30	20	18
							II _c	1/2 全高	30	18	17
							II _d	树梢	30	10	9

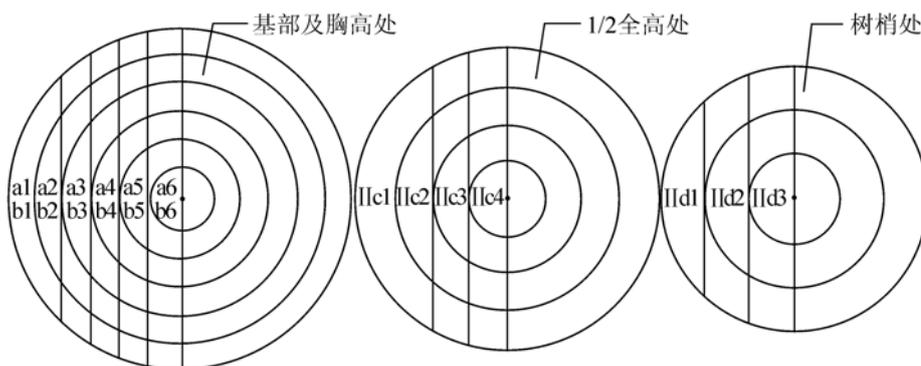


图 1 试材取样图(从边材向心材每 4 ~ 5 a 取 1 个样)

Figure 1 Sampling graph (taking one sample every 4 - 5 years from surrounding wood to heartwood)

1.2 SEM-EDXA 法

采用扫描电子显微镜-X 射线能量散射分析 (scanning electron microscope and energy dispersive analysis of X-ray, 简称 SEM-EDAX) 方法对观测可获得硅石及晶体几何形态和表面结构更好的信息。将待测标本采用劈开的方法制成扫描电子显微镜标准试件，用导电胶粘贴在样品台上，放入扫描电子显微镜喷金器中，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观测。

采用扫描电镜为美国 FEI 公司生产 Quanta 200 型扫描电镜，加速度电压为 15 kV。X 射线能量散射分析仪为美国 EDAX Genesis Spectrum，照射电流 0.5×10^{-9} mA，电压为 15 kV，时间常数 51.2 μ s，计数率 2 000 ~ 2 500，死时间为 20% ~ 40%。在这些条件下，对样品进行扫描得到 Si-K α ，C-K α 和 O-K α 的 X 射线能谱图。

2 结果与分析

2.1 柠檬桉木材中晶体形态及分布特点

图 2 ~ 4 为柠檬桉树干基部、胸高处和树梢处木材轴向分布和径向分布中晶体的 SEM-EDXA 图，通过不同放大倍数可清楚地看到晶体在射线细胞中的存在及分布情况。

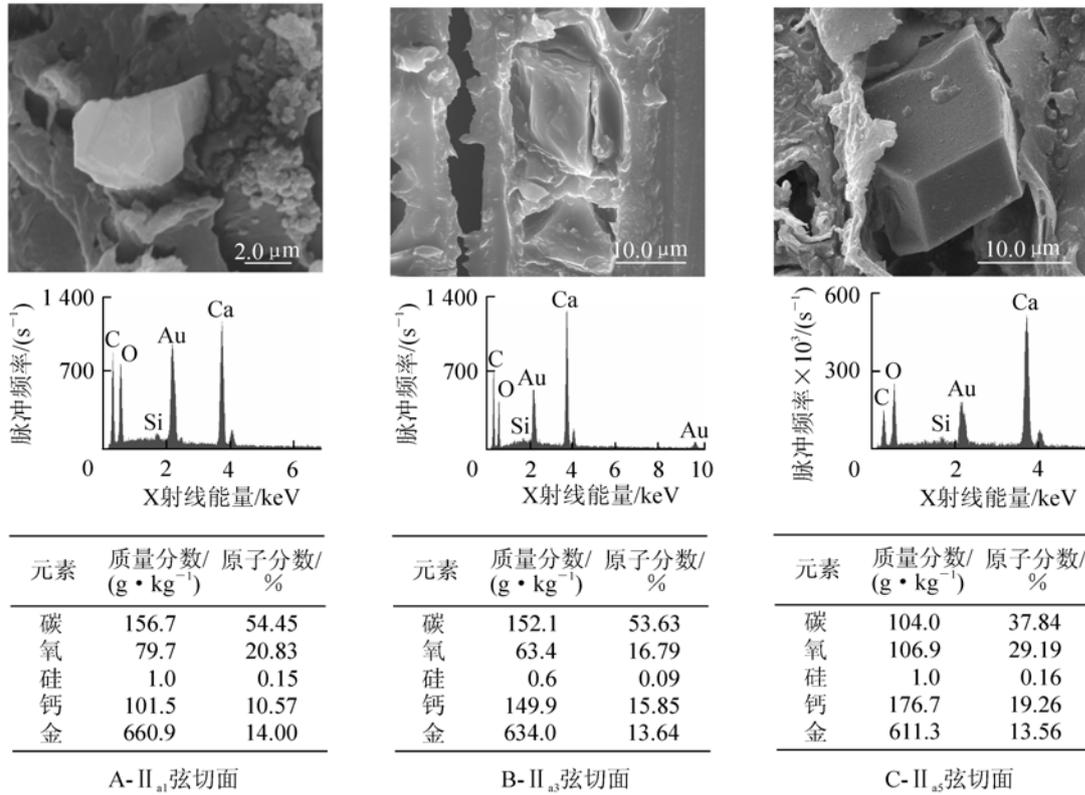


图 2 基部处晶体的 SEM-EDXA 图

Figure 2 SEM-EDXA photographs of crystals in the under part of tree trunk

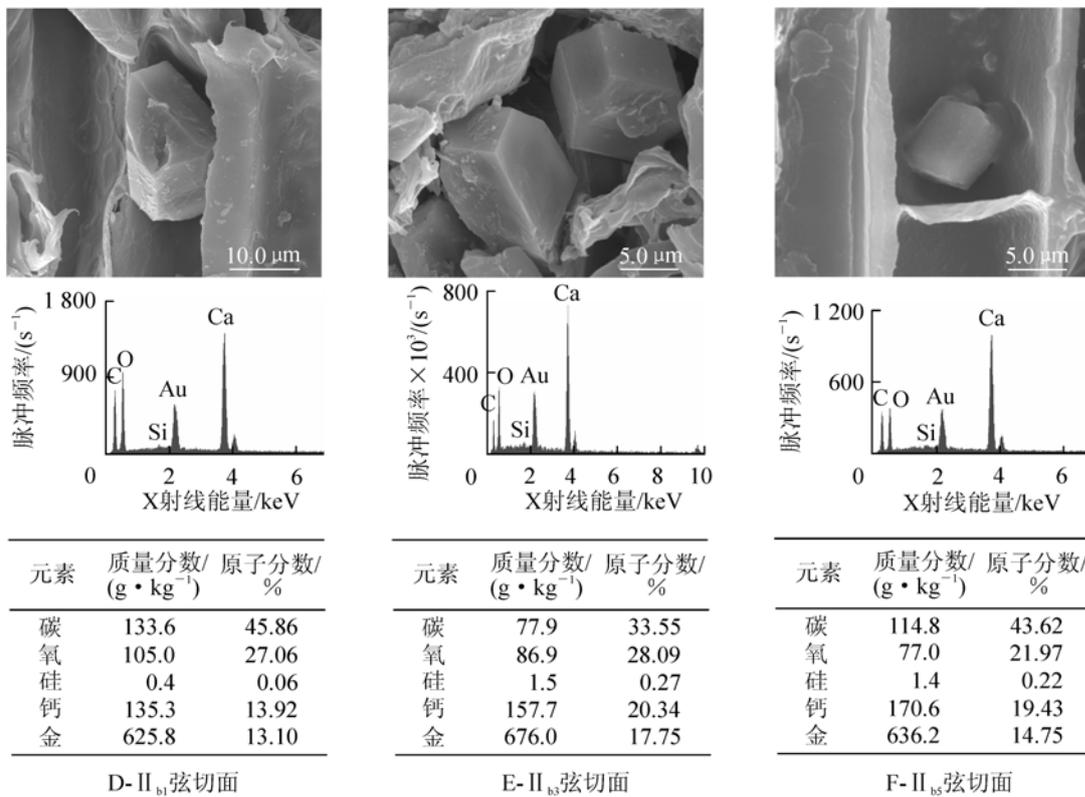


图 3 胸高处晶体的 SEM-EDXA 图

Figure 3 SEM-EDXA photographs of crystals in the middle part of tree trunk

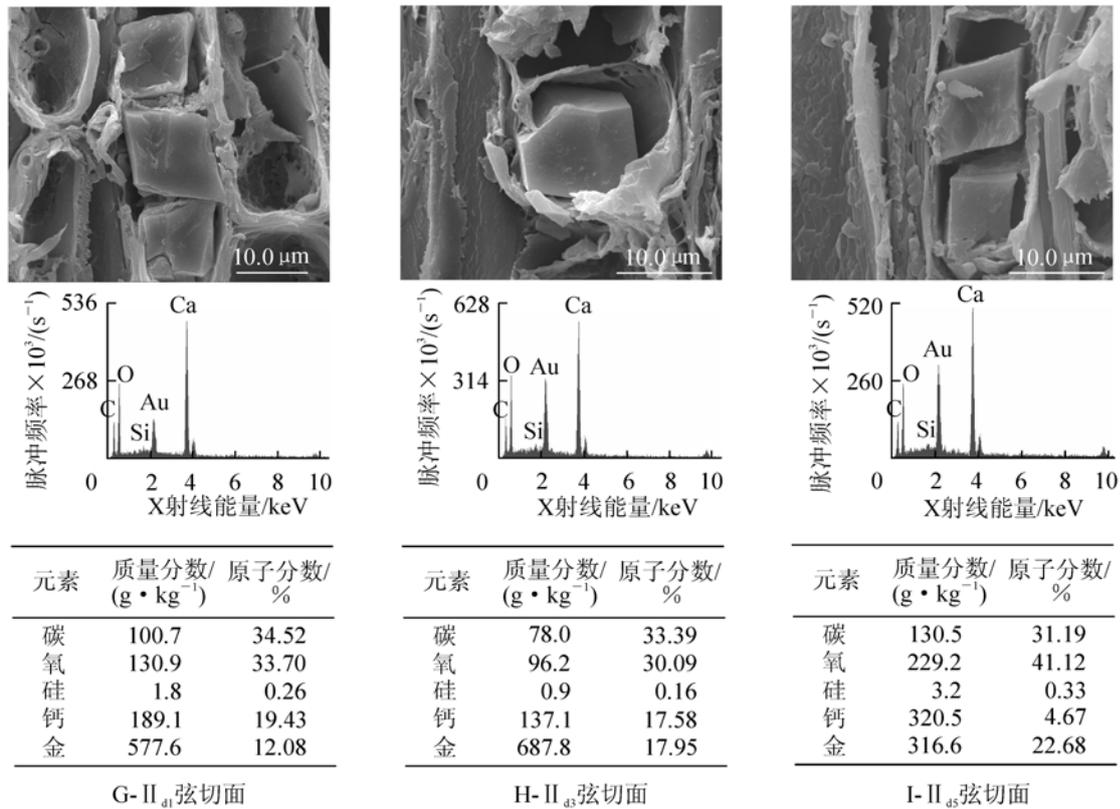


图4 树梢处晶体的SEM-EDXA图

Figure 4 SEM-EDXA photographs of crystals in the upper part of tree trunk

从EDXA能谱可以看出,在3.75 eV处出现钙的典型谱图,说明以上几处为钙的沉淀物,即植物晶体中不仅含有大量的碳和氧元素,而且含有大量的钙元素,且柠檬桉木材中的晶体的主要化学成分是碳酸钙(CaCO_3) (图2B, 2C, 3E, 4G, 4H, 4I)晶体和草酸钙(CaC_2O_4)晶体(图2A, 3D, 3F)。

柠檬桉木材中晶体外形多样,有典型十面体双锥体,其断面呈菱形,对称程度很高,同时,可见上半部为锥体而下半部为类方形的十面体以及类矩形体。晶体形大。总体可将其归于菱形方晶(rhomboidal crystals)。这些晶体分布于木射线旁边的纵向分室薄壁细胞(chambered cell)中,或是异细胞,总之为特别膨大的细胞组织,晶体基本充满这些细胞。淀粉颗粒同时在周围射线细胞中存在,晶体外部也可见此粗糙淀粉颗粒(图2C)。图2C, 3E和4I中有非常明显的液泡气泡状凸起,显示晶体为液泡膜所覆盖,说明晶体最初发生于生活细胞的液泡中,在细胞的细胞质死亡后被封存在一个液泡膜中,气泡状凸出为残留空气,使液泡膜与晶体产生分隔,其余部分其界面结构非常紧密无间隙。

从树干的基部到树干的梢部,晶体形态差异也很大。树干基部中晶体呈多面体,厚度比较厚,到树梢部位双锥体及锥体与类方体结合面的晶体慢慢消失成四面体即菱形状,晶体的厚度也变薄。

柠檬桉木材中硅元素最高只有0.66%,而钙元素可高达22.68%。我们对芸香科Rutaceae山油柑*Acronychia pedunculata*木材中硅元素和钙元素也进行了分析,山油柑木材中硅元素可达30.20%,而钙元素的含量最高也只有0.78%。通过硅元素和钙元素占所有元素的百分比可以看出,在木材中硅元素含量高的,则钙元素就会低,钙元素含量高的,则硅元素就会低,这一点和木材对钙元素和硅元素吸收机制相符合。通常情况下,硅元素含量高的,钙元素的含量往往较低,钙元素含量高的,硅元素的含量往往较低^[9]。

2.2 木材/二氧化硅生物矿复合材中硅石的尺寸大小

通过SEM-EDXA对柠檬桉木材中晶体的大小进行观察和测量,柠檬桉木材中晶体的形态晶体平均大小为350~400 nm,其中柠檬桉树干基部处钙晶体大小为415 nm,树干胸高处钙晶体大小为378

nm, 树梢处钙晶体大小为 326 nm, 树梢部位晶体明显小于中部和树干基部位, 尺寸大小从树基向树梢呈递减趋势。这与树梢部细胞大小和形成时间长短有关, 因此, 可以认为形成时间对晶体的大小有比较大的影响。

3 结论

采用 SEM-EDXA 法对柠檬桉木材进行了分析, 得出结论如下: ①柠檬桉木材中晶体主要分布在木射线细胞, 呈菱形; ②柠檬桉木材钙元素含量高的可达所有元素含量的 22% 以上; ③柠檬桉木材中晶体的纳米尺寸在 350 ~ 400 nm, 树梢部位晶体明显小于中部和树干基部位, 尺寸大小从树基向树梢呈递减趋势。

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 Sci Technol*, 1980, **14** (1): 35 - 44.
- [2] AMOS G L. Silica in timbers [J]. *CSIRO Bull*, 1952, **267**: 1 - 55.
- [3] WELLE B J H. On the occurrence of silica grains in the secondary xylem of the Chrysobalanaceae [J]. *IAWA Bull*, 1976, **2**: 19 - 29.
- [4] 腰希申, 许煌灿, 曾炳山. 棕榈藤的电镜观察 I-藤基部分的电镜观察[J]. *林业科学*, 1998, **34** (3): 104 - 109.
- [5] 邱坚. 木材生物矿物形态学和形成机理[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2006.
- [6] CANTI M G. Aspects of the chemical and microscopic characteristics of plant ashes found in archaeological soils [J]. *Catena*, 2003, **54** (3): 339 - 361.
- [7] 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.
- [8] CHEAVIN W H S. The crystals and cystoliths found in plant cells [J]. *Microscope*, 1938, **2**: 155 - 158.
- [9] 邢雪荣, 张蕾. 植物的硅素营养研究综述[J]. *植物学通报*, 1998, **15** (2): 33 - 40.