

Ц Б К

Pulp

еллюлоза

Paper

умага

Board

артон

10 [2011]

- ЦБП-России. Наше место в мире.
- На российских предприятиях: от наших корреспондентов...
- Проект "Лиственница", публикации продолжаются...
- Статистика. Итоги десяти месяцев 2011 года.
- Новости технологии.
- Наша презентация – "Бумекс Сервис"...
- Предлагают поставщики оборудования: "Voith Paper", "Andritz", "Kadant" и другие.
- Календарь выставок и конференций на 2012-й год.
- Сделано из бумаги.
- История: год рождения – 1921-й.

Проект «Лиственница»¹

Электронно-микроскопические исследования арабиногалактана в древесине лиственницы

Э. Л. Аким, Л. К. Молотков,
Н. Н. Сапрыкина, М. В. Коваленко,
Ю. Г. Мандре, Л. Г. Махотина,
СПб ГТУ РП;
А. Д. Сергеев, СибНИИ ЦБП;
Н. В. Виноградов, СПб ГТУ РП;
Ю. Н. Заяц, АО «Группа «Илим»

При создании инновационной технологии комплексной глубокой химической переработки древесины лиственницы и путей использования всех видов конечных продуктов ее переработки, весьма актуален вопрос максимального извлечения и использования одного из составляющих – арабиногалактана, количество которого в древесине лиственницы составляет 7–30 %. Проведенные исследования анатомического строения древесины лиственницы [1] позволили перейти при дальнейших исследованиях к установлению локализации арабиногалактана в тканях и отдель-

ных клетках древесины и характеру изменения ее структуры при осуществлении возможных операций технологического процесса получения волокнистого полуфабриката.

Для разработки и реализации промышленной технологии необходимы детальные исследования по распространению и локализации арабиногалактана в древесине.

Если первому вопросу посвящено достаточно много работ и установлен характер его распространения в древесине по поперечному сечению и высоте ствола дерева, то вопросу локализации арабиногалактана в разных тканях древесины посвящено лишь ограниченное количество работ [2–4].

Н. П. Шавров изучал расположение камеди на микроскопических средах древесины сибирской лиственницы путем их окрашивания реактивом Ганштейна. Этот реактив, по данным автора, окрашивал камедеподобные вещества в розовый цвет, а смолу – в голубой. На основании изучения срезов было сделано предполо-

жение, что галактан лиственницы входит в состав срединной пластинки поздних трахеид и способствует увеличению механической прочности древесины.

Н. И. Никитин с сотрудниками установили, что среднее содержание арабогалактана в ранних частях годовичных слоев трахеид больше, чем в поздних.

А. Ф. Зайцева определяла количественное содержание арабогалактана в пределах разных годовичных колец ядра в поздней и ранней древесине даурской лиственницы. Было установлено, что в ранней древесине годовичных слоев ядра арабогалактана содержится больше, чем в поздних, независимо от того, взяты ли образцы из центра ядра или на границе с заболонью. Абсолютное содержание арабогалактана в древесине увеличивается от центра к периферии ядра, но относительное же содержание в ранних и поздних частях годовичных слоев остается почти постоянным и в среднем составляет 1,6:1,0.

Путем окрашивания срезов древесины красителем нейтральным

¹Проект «Разработка инновационной технологии комплексной переработки древесины лиственницы» осуществляется при финансовой поддержке Минобрнауки России. Проект вышел победителем открытого публичного конкурса по отбору организаций на право получения субсидий на реализацию комплексных проектов по созданию высокотехнологичного производства в целях государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций реального сектора экономики. Инициатором проекта «Лиственница» выступило ОАО «Группа «Илим», совместно с Санкт-Петербургским государственным технологическим университетом растительных полимеров.

красным и рассмотрения их в обычном микроскопе автор предположил, что арабогалактан залегает главным образом в срединных пластинках и сердцевинных лучах и пропитывает выделительные клетки некоторых смоляных ходов. Но в то же время, заключает автор, «безусловно арабогалактан не может разместиться только в срединных пластинках и сердцевинных лучах», так как его содержание в древесине «составляет иногда очень большое количество (29-30 %). Опыты со срезами древесины, проведенные при помощи люминесцентного микроскопа с применением светящихся красителей, показали, что арабогалактан имеется в сердцевинных лучах лиственничной древесины, как в ранних, так и в поздних частях годичных слоев ядра. При этом установлено, что арабогалактан специфически реагирует со всеми испытанными светящимися красителями (флюорохромами), вызывая затухание люминесценции.

Представленные материалы исследования показывают, что в настоящее время нет точных данных о расположении арабиногалактана в отдельных тканях древесины лиственницы, и совершенно отсутствуют сведения о его локализации в отдельных клетках и сопутствующих изменениях в структуре древесины при осуществлении отдельных операций подготовки древесины к переработке на волокнистые полуфабрикаты.

Целями данного исследования являлось, во-первых, установление мест локализации арабиногалактана в тканях и формирующих их клетках в нативной и обработанной горячей водой и щелочным раствором лиственничной древесине, а, во-вторых, выявление изменений в строении древесины лиственницы после указанных обработок.

Характеристика использованной для анализа древесины, место отбора образцов на поперечном сечении ствола дерева, метод их подготовки для исследований на сканирующем элект-

ронном микроскопе SUPRA 55 VP-32-49 фирмы «Carl Zeiss» в Институте высокомолекулярных соединений РАН изложены ранее [1].

Образцы нативной древесины перед исследованием обрабатывались горячей водой и раствором щелочи.

Для выявления присутствия арабиногалактана в структурных элементах древесины в качестве маркера параллельно исследовался порошок и высушенный на подложке его раствор.

Всего было проанализировано свыше 150 изображений электронномикроскопических фотографий исследуемых объектов, на основании которых и составлено описание полученных изображений. Наиболее типичные из них приведены ниже (табл. 1).

1. Порошок арабиногалактана (рис. 1-3)

При увеличении в 200 раз порошок представляет собой, в основном, кусковидные частицы разнообразной неправильной формы и размеров, различающиеся по объему в тысячу раз. Редко встречаются мелкие шарообразные частицы (рис. 1). Плоские участки частиц имеют пленкообразную поверхность (рис. 2) с усадочными трещинами неправильной формы (рис. 3). На поверхности частиц встречаются отдельные и в виде конгломератов шаровидные образования.

2. Капля раствора арабиногалактана высушена на подложке

Поверхность высушенного раствора арабиногалактана представляет собой аморфную, слегка бугристую пленку, испещренную трещинами неправильной формы, образовавшимися в результате усадочных напряжений (рис. 4). На поверхности пленки редко расположены частицы, в основном, шарообразной формы (рис. 5).

3. Образцы нативной древесины лиственницы (без обработки)

3.1. Заболонная часть ствола

В заболонной части ствола присутствие арабиногалактана не выявлено. Фибриллярная структура наружного и внутреннего слоев ранних и поздних



Рис. 1. Порошок арабиногалактана
Масштаб: — 100 мкм



Рис. 2. Порошок арабиногалактана
Масштаб: — 1 мкм

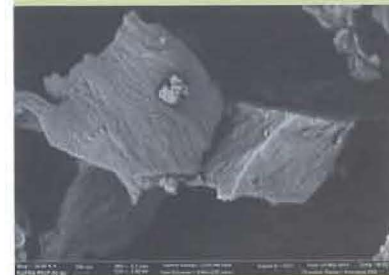


Рис. 3. Порошок арабиногалактана
Масштаб: — 200 нм



Рис. 4. Пленка из раствора арабиногалактана, высушенного на подложке
Масштаб: — 200 нм

Таблица 1.

Некоторые объекты из изученных электронно-микроскопических фотографий

№ рисунка	Название исследованного препарата	Диапазон увеличений для препаратов			
		Арабиногалактан	Древесина		
			Торцевой срез	Радиальный разрез (скос)	Тангентальный разрез (скос)
Порошок арабиногалактана					
1		200			
2		15000			
3		50000			
Раствор арабиногалактана, высушенный на подложке					
4		50000			
5		100580			
Ядровая часть ствола, торцевой срез					
6	Центральная часть		100		
7	Центральная часть		500		
8	Средняя часть		100		
9	Периферийная часть		500		
10	Вид поверхности аморфного слоя		2000		
11	Вид поверхности аморфного слоя		50000		
Ядровая часть ствола, радиальный скос					
12	Средняя часть			1000	
13	Центральная часть			1000	
14	Периферийная часть			101260	
Ядровая часть ствола, тангентальный скос					
15	Средняя часть				10090
16	Периферийная часть				500
17	Периферийная часть				50000
Образцы древесины обработаны горячей водой					
Заболонная часть ствола					
18	Торцевой срез		20000		
19	Тангентальный скос				9590
Ядровая часть ствола					
20	Периферийная часть			2020	
21	Центральная часть		60		
22	Центральная часть			2000	
23	Средняя часть				2000
24	Средняя часть			500	
Образцы древесины обработаны раствором щелочи					
Заболонь					
25	Торцевой срез		500		
Ядровая часть ствола, торцевой скос					
26	Средняя часть		200		
27	Центральная часть		500		



Рис 5. Пленка из раствора арабиногалактана, высушенного на подложке
Масштаб: — 100 нм

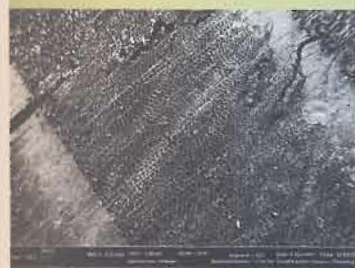


Рис 6. Торцевой срез ядра. Около центра ствола
Масштаб: — 100 мкм



Рис 7. Торцевой срез ядра. Около центра ствола. Зона ранней древесины
Масштаб: — 20 мкм



Рис 8. Торцевой срез ядра. Средняя часть ядра
Масштаб: — 100 мкм

трахеид хорошо выражена, и они каким-либо аморфным веществом не покрыты. Внутри клеток сердцевинных лучей и на поверхности их оболочек также отсутствует аморфное вещество. Все поры на стенках трахеид и клеток сердцевинных лучей открыты.

3.2. Ядровая часть ствола

3.2.1. Торцевой срез

В годичном кольце центральной части ядра почти все поздние трахеиды покрыты слоем аморфного вещества (рис. 6). На торцевых срезах стенок ранних трахеид и клеток сердцевинных лучей также хорошо виден слой аморфного вещества (рис. 7). В средней части ядра слой аморфного вещества на поверхности поздних трахеид и на срезах оболочек ранних трахеид значительно мощнее (рис. 8). Но особенно он хорошо выражен в периферийной части ядра, где сплошь покрывает ряды ранних и поздних трахеид (рис. 9). По своей поверхностной структуре (рис. 10, 11) слои аморфного вещества идентичны структуре поверхности частиц порошка (рис. 2) и пленки из раствора арабиногалактана (рис. 4).

Образование слоя арабиногалактана у срезов на поверхности поздних и ранних трахеид произошло в результате высушивания образцов при продвижении «растворов» (точнее, системы «арабиногалактан – вода») по полостям трахеид к их поверхности, где влага испарялась, а арабиногалактан высаживался.

3.2.2. Радиальный скол

Внутренние полости ранних трахеид и их окаймленные поры с перекрытым отверстием торусом, а также наружные стенки клеток сердцевинных лучей покрыты слоем аморфного вещества (рис. 12, 13). На полях перекреста трахеид с клетками сердцевинных лучей купрессоидные поры перекрыты новообразованием. Аморфное вещество и встречающиеся внутри полостей трахеид гранулы различной формы соответствуют по конституции арабиногалактану (рис. 14).

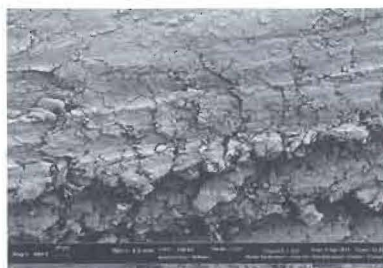


Рис 9. Торцевой срез ядра. Периферийная часть
Масштаб: — 20 мкм

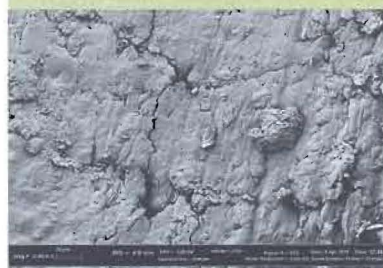


Рис 10. Вид аморфного слоя на поверхности торцевого среза ядра
Масштаб — 10 мкм

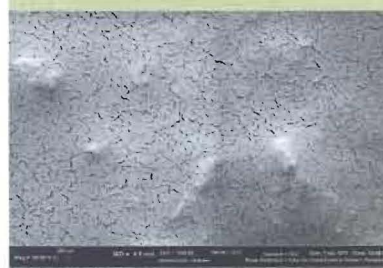


Рис 11. Вид поверхности аморфного слоя
Масштаб: — 200 нм



Рис 12. Радиальный скол. Средняя часть ядра
Масштаб: — 10 мкм

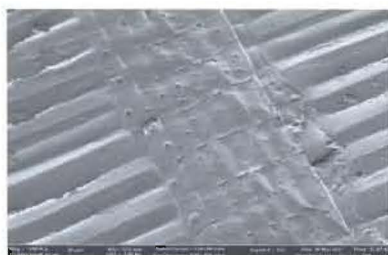


Рис. 13. Радиальный скол.
Центральная часть ядра
Масштаб — 20 мкм



Рис. 14. Радиальный скол.
Периферийная часть ядра
Масштаб: — 200 нм



Рис. 15. Тангентальный скол.
Средняя часть ядра.
Масштаб — 2 мкм



Рис. 16. Тангентальный скол.
Периферийная часть ядра
Масштаб: — 20 мкм

3.2.3. Тангентальный скол

Внутри клеток сердцевинных лучей видны отложения аморфного вещества (рис. 15). Простые поры на тангентальных стенках клеток сердцевинных лучей и межклеточные полости между стенками трахеид и клеток сердцевинных лучей закупориваются аморфным веществом. Внутри полостей трахеид гранулы кусковидной формы (рис. 16). Структура аморфного вещества подобна структуре порошковидного арабиногалактана и арабиногалактана, высаженного из раствора (рис. 17).

4. Образцы древесины лиственницы, обработанные горячей водой

Обработка образцов лиственницы горячей водой оказала воздействие на анатомическое строение древесины заболони и ядра и распространение арабиногалактана в ядровой части ствола.

При обработке древесины горячей водой происходит разрыхление срединной пластинки и местами нарушается связь между ней и основным слоем клеточной оболочки поздних и ранних трахеид (рис. 18).

Происходит также изменение состояния сердцевинных лучей. Отдельные клетки отслаиваются друг от друга. Их оболочки несколько разрыхлены и в них видны микротрещины (рис. 19). На отдельных трахеидах раннего слоя часть окаймленных пор деформирована и они отслоились от их стенок, но отверстия пор закрыты торусом (рис. 20).

При обработке древесины горячей водой значительная часть арабиногалактана растворилась. Торцевая поверхность ранних и поздних трахеид чистая (рис. 21). На внутренних и наружных стенках оболочек ранних и поздних трахеид слоя аморфного вещества нет, так как отчетливо видны макрофибриллы. Внутри полостей трахеид у всех образцов ядровой древесины в незначительном количестве находятся частицы арабиногалактана различной формы - от плоской до шаро-

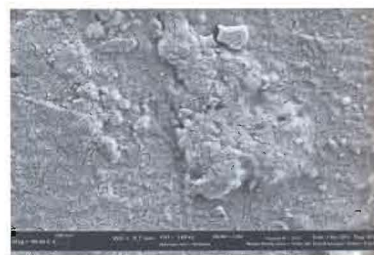


Рис. 17. Тангентальный скол.
Периферийная часть ядра
Масштаб: — 200 нм

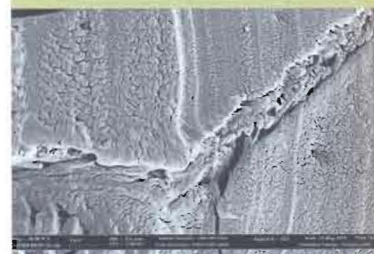


Рис. 18. Торцевой срез. Образец заболони обработан горячей водой
Масштаб — 1 мкм



Рис. 19. Тангентальный скол. Образец заболони обработан горячей водой
Масштаб — 1 мкм



Рис. 20. Радиальный скол. Образец периферийной части ядра обработан горячей водой
Масштаб — 10 мкм

образной. Окаймленные поры трахеид покрыты слоем аморфного вещества (рис. 22). На поверхности торуса у отдельных трахеид данный слой начал растворяться и деформироваться, так как испещрен трещинами. В полостях клеток сердцевинных лучей на всех участках ядровой древесины арабиногалактан отсутствует. Аморфное вещество, перекрывающее в средней и центральной частях ядра межклеточные полости между стенками трахеид и стенками клеток сердцевинных лучей, растворилось в процессе водной обработки (рис. 23). В периферийной зоне ядра они частично перекрыты.

Обработка горячей водой совершенно не отразилась на состоянии наружной поверхности клеток сердцевинных лучей. Поверхность их покрыта пленкой аморфного вещества по структуре, подобной поверхности пленки высаженного из раствора арабиногалактана. Пленка относительно значительной толщины, так как расположенные на полях перекреста купрессоидные поры не просматриваются (рис. 24).

5. Образцы древесины лиственницы, обработанные раствором щелочи

При обработке образцов древесины лиственницы раствором щелочи в заболони, периферийной и средней частях ядра происходит набухание оболочек поздних и ранних трахеид, сопровождающееся сокращением их люмена.

В заболонной древесине люмен не просматривается у основной части поздних трахеид, граничащих с смежными годичными слоями с ранними трахеидами.

В периферийной и средней частях ядра (условно спелая древесина) полости у поздних трахеид просматриваются только в их периферийных рядах внутри годичного кольца.

В центральной части ядра (ювенильная по происхождению древесина) смыкание люмена у поздних трахеид не происходит.

В первых двух случаях разбухание

оболочек трахеид происходит за счет увеличения расстояния между макрофибриллами, так как микрокапилляры имеют округлую форму и по размерам сопоставимы с макрофибриллами. В древесине же центральной части ядра микропоры в виде трещин, ширина которых значительно меньше пучков макрофибрилл.

Можно предполагать, что «разбухание» оболочек трахеид в ювенильной древесине происходит за счет уплотнения слоев макрофибрилл и при этом полости поздних трахеид не смыкаются.

При обработке древесины раствором щелочи связь между отдельными поздними и ранними трахеидами ослабляется вследствие разрыхления срединной пластинки, как в заболонной, так и в ядровой частях ствола. Торцы оболочек поздних и ранних трахеид (на срезе) и клеток сердцевинных лучей (на сколе) имеют многочисленные изъязвления различного размера овальной формы. Фибриллярный слой полостей (люмена) трахеид корродирован в виде мелких и крупных трещин. Основной центральный слой S_2 по длине трахеид коррозией не затронут.

Окаймленные поры покрыты аморфным веществом у всех образцов ядровой древесины. В спелой древесине (периферийная и средняя часть ядра) торус окаймленных пор имеет крупные радиальные трещины, и вся его поверхность испещрена очень мелкими трещинами. В ювенильной древесине (центральная часть ядра) нет деформаций окаймленных пор и торуса.

Люмены клеток сердцевинных лучей пусты. На их внутренних радиальных стенках видны закульматированные купрессоидные поры. На тангентальных стенках клеток сердцевинных лучей простые поры, в основном, открытые, но встречаются и закульматированные.

Межклеточные полости между клетками сердцевинных лучей и стенками трахеид открыты, но встречаются и перекрытые аморфным веществом.



Рис. 21. Торцевой срез. Образец центральной части ядра обработан горячей водой
Масштаб — 200 мкм



Рис. 22. Радиальный скол. Образец центральной части ядра обработан горячей водой
Масштаб — 10 мкм

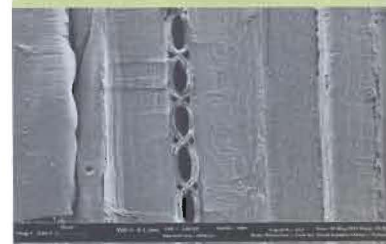


Рис. 23. Тангентальный скол. Образец средней части ядра обработан горячей водой
Масштаб — 10 мкм



Рис. 24. Радиальный скол. Образец средней части ядра обработан горячей водой
Масштаб — 20 мкм

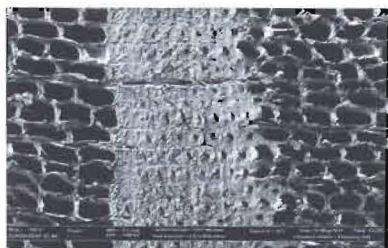


Рис 25. Торцевой срез. Образец заболони обработан раствором щелочи
Масштаб: — 20 мкм

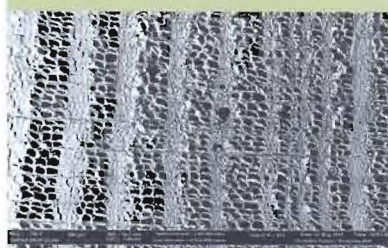


Рис 26. Торцевой срез. Образец из средней части ядра обработан раствором щелочи
Масштаб — 200 мкм

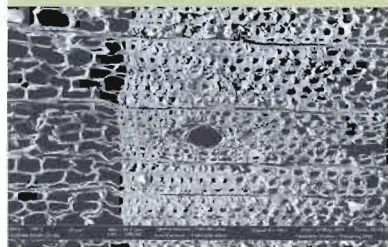


Рис 27. Торцевой срез. Образец из центральной части ядра обработан раствором щелочи
Масштаб — 20 мкм

Наружные радиальные стенки клеток сердцевинных лучей покрыты аморфным веществом. Купрессоидные поры на них не просматриваются или просматриваются с трудом (в центральной части ядра).

Поверхность полостей трахеид не покрыта слоем аморфного вещества, но на внутреннем слое люмена ранних трахеид, окаймлениях пор и на повер-

хности торуса иногда встречаются остатки сильно корродированного аморфного вещества.

Сообщение между рядами трахеид, клетками сердцевинных лучей и трахеидами в тангентальном направлении отсутствует, так как на радиальных стенках трахеид окаймленные поры покрыты аморфным веществом. Их отверстия перекрыты торусом, который носит только следы начала деструкции. Купрессоидные поры на полях перекреста также закупориваются.

В радиальном направлении связь между рядами трахеид отдельных годичных слоев восстанавливается. Полости клеток сердцевинных лучей пусты. Простые поры на их тангентальных стенках большей частью открыты. Также открыты межклеточные полости, идущие в радиальном направлении, между клетками сердцевинных лучей и стенками трахеид.

Арабиногалактан сохраняется в отдельных полостях трахеид, на закупориваемых окаймленных порах и, в основном, на радиальных стенках клеток сердцевинных лучей.

Закключение. При обработке древесины лиственницы горячей водой и раствором щелочи происходит не только удаление части арабиногалактана, но и изменение макро- и микроструктуры клеточных оболочек. Особенно это характерно в случае использования щелочи. Эти изменения окажут значительное влияние на процессы получения волокнистых полуфабрикатов, так как морфология и макроструктура волокон определяет интенсивность реакций, диффузию реагентов в клеточной стенке и удаление продуктов реакции.

Для максимальной экстракции арабиногалактана из лиственничной древесины в процессе ее обработки перед варкой необходимо использовать щепу с оптимальными размерами.

С другой стороны, полученные результаты показывают необходимость и целесообразность более детального анализа релаксационного состояния полимерных компонентов древесины лиственницы в природном состоянии и в процессах ее переработки. Теоретическим фундаментом такого анализа являются структурная физико-химия древесины и концепция об определяющей роли релаксационного состояния полимерных компонентов древесины в процессах ее переработки [5-6].

Список литературы

1. Аким Э. Л., Молотков Л. К., Сапрыкина Н. Н., Коваленко М. В., Мандре Ю. Г., Махотина Л. Г., Сергеев А. Д., Виноградов Н. В. /Проект «Лиственница». Электронно-микроскопические исследования анатомического строения древесины лиственницы. Ж. «Целлюлоза. Бумага. Картон», № 7, 2011, стр. 26-31.
2. Шавров Н. П. Проблема использования Лиственницы. За индустриализацию Сибири, 1930, № 11-12.
3. Зайцева А. Ф. Изучение локализации арабиногалактана в клеточных стенках древесины лиственницы на микросрезах. Труды ин-та леса. ТХЛВ, 1958, с. 50-60.
4. Никитин Н. И., Зайцева А. Ф., Федорищева И. П., Утенкова В. А. Пути использования водоэкстрактивных веществ из древесины даурской лиственницы. В сб. «Материалы совещания по проблемам промышленного использования отходов древесины», М., 1956.
5. Akim E.L. «Interaction of Cellulose and other polysaccharides with water systems». In the book: "Chemistry of polysaccharides" / edited by Gennady E. Zaikov. Published: Leiden : VSP / Brill, 2005, 370 p.; pp. 221-293.
6. Аким Э.Л., «Взаимодействие целлюлозы и других полисахаридов с водными системами», в книге: «Научные основы химической технологии углеводов», М. Издательство ЛКИ, 2008, Стр. 265-348.