

**ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ ДРЕВЕСИНЫ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ
ГОДИЧНЫХ СЛОЕВ *LARIX GMELINII* (RUPR.) RUPR.): СТЕПЕНЬ
КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, СВЯЗАННАЯ ВОДА**

FTIR-SPECTROSCOPY OF INDIVIDUAL ANNUAL LAYERS OF *LARIX
GMELINII* (RUPR.) RUPR.): CRISTALLINITY DEGREE OF CELLULOSE AND
BOUND WATER

Тюткова Е.А., инженер, Институт **Tyutkova E.A.**, laboratory engineer,
леса им. В.Н. Сукачева СО РАН – Sukachev Institute of Forest SB RAS,
обособленное подразделение ФИЦ Russian Federation, Krasnoyarsk
КНЦ СО РАН, Российская Федерация,
Красноярск.

Лоскутов С.Р., доктор химических **Loskutov S.R.**, Grand PhD in Chemical
наук, заведующий лабораторией, sciences, Head of Laboratory
Институт леса им. В.Н. Сукачева СО Sukachev Institute of Forest SB RAS,
РАН – обособленное подразделение Russian Federation, Krasnoyarsk
ФИЦ КНЦ СО РАН, Российская
Федерация, Красноярск.

Шестаков Н.П., кандидат физико- **Shestakov N.P.**, PhD in Physico-
математических наук, старший mathematical sciences, senior researcher,
научный сотрудник, Институт физики Kirensky Institute of Physics SB RAS,
СО РАН – обособленное Russian Federation, Krasnoyarsk.
подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация: Представлены результаты ИК-Фурье-спектроскопии ранней и поздней древесины индивидуальных годовичных слоёв 1988–1998 гг. лиственницы Гмелина (*Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.), произрастающей на полярной границе леса. Из анализа ИК-спектров экспериментальных образцов установлена вариабельность индексов, характеризующих степень

кристалличности целлюлозы и связанную воду в древесине, образовавшейся в разные годы. Использование метода ИК-Фурье-спектроскопии, по нашему мнению, перспективно для получения информации о химическом составе клеточных стенок ранних и поздних трахеид в годичных приростах стволовой древесины и выявления степени влияния изменяющихся погодных условий и климата на синтез древесинного вещества.

Summary: This paper deals with the results of a study of the FTIR spectroscopy of the earlywood and latewood in the 1988–1998 growth rings of Gmelin larch (*Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.) trees growing along the polar tree line. Analysis of the IR-spectra of the experimental samples established variability of the indices, which characterize crystallinity degree of cellulose and bound water in wood which formed in different years. FTIR method was found to be promising for developing information on biochemical composition of early and latewood tracheids in stems and for identifying the extent of the influence of climatic changes on cell wall synthesis.

Ключевые слова: лиственница, годичный слой, древесина ранняя, поздняя, ИК-Фурье-спектроскопия.

Keywords: larch, annual grows, earlywood, latewood, FTIR spectroscopy.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к проблеме влияния внешних условий на образование древесины проявляют дендрохронологи и дендроклиматологии [1–3], анатомы древесины и химики-технологи [4–6]. Отмечается, что ряд экзогенных факторов, включая погодные условия, произрастания деревьев оказывают влияние на массовую долю и химический состав гемицеллюлоз [7; 8], массовую долю и степень кристалличности целлюлозы [9], угол наклона микрофибрилл целлюлозы в клеточных стенках трахеид [10], массовую долю лигнина [11; 12], степень упаковки «макромолекулы» [13].

При этом, результатов использования прямых физических методов индикации изменения структуры, соотношения массовых долей и

взаимодействия основных полимерных компонентов в клеточных стенках ранней и поздней древесины *индивидуальных годовичных приростов* обнаружить в литературе нам не удалось.

Современное представление о древесинном веществе сводится к тому, что это полимерная композиция, состоящая из фибриллярной целлюлозной арматуры и аморфной лигнино-углеводной матрицы. Матрица является полимерной композицией, сходной по строению с взаимопроникающими полимерными сетками, но с тем отличием, что углеводы образуют сетку за счет водородных связей, а полиозы с лигнином соединены валентными связями. Пространственная структура лигнино-углеводной матрицы представляет собой суперпозицию трех сеток: 1 – сетки, образуемой водородными связями и силами физического взаимодействия (в ее образовании участвуют оба компонента матрицы); 2 – сетки, образуемой валентными связями между лигнином и полиозами. Основная роль в системе лигноуглеводных связей отводится сложноэфирным связям между лигнином и звеньями уроновых кислот углеводов; 3 – сетки, образуемой за счет структуры лигнина. Дополнительную связь между компонентами создают механические зацепления сегментов макромолекул [14–18].

Поскольку на образование основных полимерных компонентов древесинного вещества в той или иной степени влияют различные факторы внешней среды [19], постольку в данной ботанико-географической области в течение конкретного вегетационного периода синтезируется полимерная композиция клеточной стенки древесины, «уникальная» по своим характеристикам, отвечающим этому периоду (году): по соотношению массовых долей полимерных компонентов и экстрактивных веществ, пространственной структуре лигнино-углеводной матрицы (конфигурации и плотности сеток 1–3, см. выше), а также плотности древесины годовичного слоя.

Высокоинформативным и экспрессным физическим методом исследования названных показателей свойств древесинного вещества в аспекте

биологического (экологического) древесиноведения является ИК-Фурье-спектроскопия (ИКФС) [20–22].

Целью нашего исследования было установление различий свойств ранней и поздней древесины лиственницы Гмелина (*Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.), выделенной из индивидуальных годовичных слоев 1988-1998 гг., на основе анализа данных ИК-Фурье спектроскопии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы древесины были заготовлены на севере Средней Сибири (юго-восточный Таймыр) в зоне сплошного распространения многолетней мерзлоты (70°52' с.ш., 102°58' в.д.). О климате можно судить по данным ближайшей к месту исследования метеостанции Хатанга, (31 м н.у.м., 71°59'с.ш. 102°28'в.д.). Общая климатическая характеристика района: субарктический термический режим, сплошное распространение многолетней мерзлоты, средняя температура января -29.6 °С, июля – +12,5 °С, среднегодовая температура – -13 °С, очень низкое значение годовых осадков – 247 мм·год⁻¹. Древостои на 100 % состоят из лиственницы Гмелина [23; 24].

В редкостойном лиственничнике, произрастающем непосредственно на границе с тундрой, было выбрано одно типичное дерево, биометрические характеристики которого соответствовали средним значениям по древостою (структура древостоя и динамика радиального роста деревьев были исследованы в работе [25]). Из ствола этого дерева был взят спил на высоте 1,3 м. С помощью установки LINTAB v. 3.0 была проведена датировка годовичных колец спила; из них в ближайшей к коре зоне была выбрана серия из одиннадцати достаточно широких годовичных слоев, подходящих для уверенного разделения (выделения) из каждого годовичного слоя ранней и поздней древесины при помощи микротомного ножа под бинокляром при 10-кратном увеличении.

Для снятия влияния экстрактивных веществ на вид ИК-спектров была проведена экстракция древесины по методу настаивания с использованием спирто-толуольной смеси [26]. Приготовленные образцы (11 образцов ранней и 11 поздней древесины) кондиционировали до равновесной влажности с окружающей средой, влажность которой была равна 65 % при температуре 20 ± 2 °С.

ИК-спектры были получены с помощью инфракрасного Фурье-спектрометра «VERTEX 80V» (Bruker Optics, Германия) в спектральном диапазоне $8000\text{--}350$ см^{-1} . Спектральное разрешение $0,2$ см^{-1} ; воспроизводимость волнового числа $\pm 0,05$ см^{-1} . Для снятия спектров использовали тонкие таблетки бромида калия с запрессованными в них образцами древесины: $1\text{--}2$ мг древесины растирали в ступке с ~ 100 мг KBr, измельченный материал помещали в пресс-форму, эвакуировали воздух, прессовали при 75 $\text{кН}\cdot\text{см}^{-2}$.

Анализ спектров осуществляли в программной среде «OPUS»; расчет соотношения интенсивностей полос поглощения в ИК-диапазоне исследованных образцов древесины, сравнение положения и интенсивности полос либрационных и деформационных колебаний связанной воды, расчет индекса кристалличности целлюлозы осуществляли по методам, изложенным в работах [17; 27–29].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 в качестве примера представлены ИК-спектры ранней древесины лиственницы, сформированной в 1989 и 1996 гг. Интерпретация полос поглощения всех исследованных образцов древесины проведена на основе сопряженного анализа ИК-спектров лигнино-целлюлозного сырья, представленных в работах [17; 20; 21] и спектров древесины лиственницы, полученных нами.

Так, сильная водородная связь (О–Н) наблюдается в области $\sim 3300 \text{ см}^{-1}$; диапазон поглощения при $2135\text{--}2125 \text{ см}^{-1}$ обусловлен комбинацией деформационных и либрационных колебаний молекул H_2O . Область отпечатков пальцев ($1800\text{--}600 \text{ см}^{-1}$) наиболее сложная и характеристичная часть инфракрасного спектра. Полосы поглощения при $1650\text{--}1630 \text{ см}^{-1}$ отвечают деформационному колебанию валентного угла НОН (связанная вода); полоса поглощения при 1116 см^{-1} соответствует колебаниям С–О–С связи в целлюлозе, $1040\text{--}1010 \text{ см}^{-1}$ колебаниям С–О связи в целлюлозе и гемицеллюлозе; $910\text{--}870 \text{ см}^{-1}$ колебаниям С–Н связи в целлюлозе, около 700 см^{-1} либрационными колебаниями НОН.

Основные различия ИК-спектров, установленные нами для образцов ранней и поздней древесины *Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr) наблюдали в диапазоне частоты «отпечатков пальцев» (от 1800 до 600 см^{-1}). Так, отношения интенсивности полосы скелетных колебаний ароматического кольца $I_{\text{Д}}$ ($k = 1510 \text{ см}^{-1}$) к интенсивности основных полос углеводного комплекса $I_{\text{УК}}$; ($1733\text{--}1735$, 1373 , $1157\text{--}1159$, $894\text{--}896 \text{ см}^{-1}$, [17] характеризуются средней и сильной вариабельностью по годам образования древесины, так же как вариабельность индекса кристалличности целлюлозы, рассчитанного по методу [28] (табл. 1).

Положение максимумов полос поглощения С–Н и С–О связей гемицеллюлоз и целлюлозы различались в ранней и поздней древесине. На ИК-спектрах полоса поглощения С–Н связи углеводного комплекса наблюдали в ранней древесине при 1375 см^{-1} , в поздней при $1373\text{--}1375 \text{ см}^{-1}$. Интенсивность поглощения исследуемой полосы была значительно выше для образцов поздней древесины на $1\text{--}24 \%$ чем для ранней. Полоса поглощения С–О связи в ранней древесине была обнаружена при 1269 см^{-1} , в поздней древесине $1267\text{--}1269 \text{ см}^{-1}$. Интенсивность поглощения данной полосы оказалась существенно выше, как правило, для ранней древесины на $1\text{--}25 \%$.

Полосу поглощения С–О связи целлюлозы и гемицеллюлоз в ранней древесине наблюдали при 1036–1038 см^{-1} , а в поздней при 1032–1034 см^{-1} . При этом различия интенсивности поглощения не превышало 3 %.

В отдельные годы образования древесины (1993, 1996, 1998) интенсивность полос поглощения, соответствующих колебаниям химических связей углеводного комплекса была выше в ранней древесине.

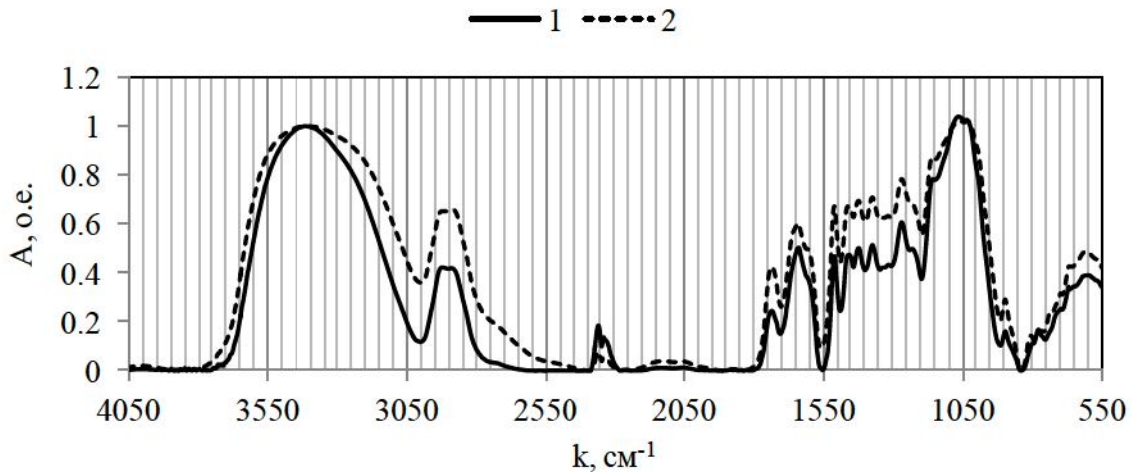


Рис. 1. ИК-спектры ранней древесины лиственницы Гмелина годичных слоев 1989 (1) и 1996 (2) годов: А – поглощение (о. е. – относительные единицы); k – волновое число

Важной характеристикой изменения (или постоянства) физико-химических свойств древесины индивидуальных годичных слоев могут быть спектральные показатели связанной воды древесиной, образованной в разные годы. На рис. 2, в качестве примера для ряда лет представлены полосы поглощения в ИК-спектрах ранней древесины лиственницы, отвечающие деформационным колебаниям валентного угла НОН (рис. 2, а) и либрационным колебаниям НОН (рис. 2, б).

Полоса 1637–1645 см^{-1} является разновидностью деформационных колебаний валентного угла НОН (полоса поглощения прочно связанной воды) [27; 31]. Интенсивность полосы поглощения воды в поздней древесине оказалась на 3–20 % выше, чем для ранней, за исключением 1996 и 1998 гг., в отличие от полосы с максимумом около 778 см^{-1} , где различие интенсивности

соответствующих полос для образцов ранней и поздней древесины не обнаружено.

Разные интенсивность полос поглощения для образцов ранней и поздней древесины (рис 2, А1, Б1) и положение максимумов (рис 2, А2, Б2) могут быть обусловлены неравномерным распределением, а также особенностями взаимодействия между собой основных полимерных компонентов, на соотношение которых в течение вегетационного периода повлияли климатические (погодные) факторы.

Средние значения коэффициента вариации максимумов полос поглощения образцов ранней и поздней древесины лиственницы Гмелина образованной в 1988–1998 гг. представлены в табл. 2.

Таблица 1

Вариабельность отношений интенсивности полосы поглощения лигнина I_L (скелетные колебания ароматического кольца при $k = 1510 \text{ см}^{-1}$) к интенсивности характерных полос углеводного комплекса древесины $I_{УК}$ и индекса кристалличности целлюлозы

Ранняя древесина	
$I_L / I_{УК}$	Коэффициент вариации
I_{1510} / I_{1733}	15,0
I_{1510} / I_{1373}	7,7
I_{1510} / I_{1157}	13,4
I_{1510} / I_{896}	12,0
Индекс кристалличности целлюлозы	17,9*
	8,0**
Поздняя древесина	
I_{1510} / I_{1735}	15,2
I_{1510} / I_{1373}	21,6
I_{1510} / I_{1159}	19,3
I_{1510} / I_{894}	12,3
Индекс кристалличности целлюлозы	21,5*
	27,1**

Примечание. * – индекс кристалличности целлюлозы рассчитан по методу [28]; ** – по методу [29].

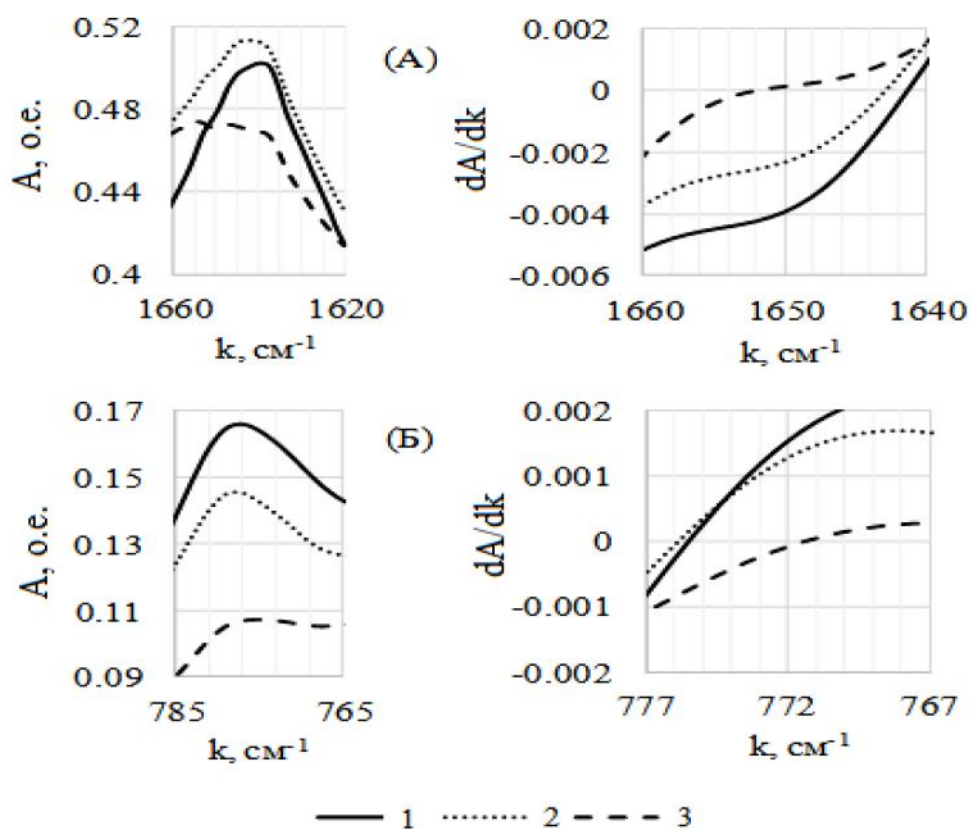


Рис. 2. Полосы поглощения в ИК-спектрах ранней древесины лиственницы (1–3), отвечающие деформационным колебаниям валентного угла НОН (А) и либрационным колебаниям НОН (Б). Годы образования древесины: 1 – 1989 г.; 2 – 1992 г.; 3 – 1998 гг.

Таблица 2

Коэффициент вариации максимумов поглощения в ИК-спектрах ранней и поздней древесины годовичных слоев лиственницы Гмелина

Максимальное поглощение в диапазоне частот, cm^{-1}	Коэффициент вариации, %	
	Ранняя древесина	Поздняя древесина
2938–2920	11	15
2841–2835	15	15
1734–1736	17	24
1639–1647	8	16
1610	10	20
1510	6	16
1423–1425	10	14

1373–1375	10	13
1320	11	16
1269–1267	8	11
1116	3	4
1028–1036	2	4
793–806	39	14

Представленные результаты ИК-Фурье спектроскопии древесины *Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.) свидетельствуют о том, что в данной ботанико-географической области в течение вегетационного периода разных лет синтезируется «уникальная» полимерная композиция клеточной стенки древесины, отвечающим отдельно взятому году, ихарактеризующаяся слабой ($CV < 10 \%$), средней ($10 < CV < 20 \%$)и высокой ($CV > 20 \%$) вариабельностью по своим спектральным показателям ИК-диапазона. Это обусловлено разным соотношением массовых долей полимерных компонентов, пространственной структурой лигнино-углеводной матрицы, а также плотностью древесины годичного слоя.

Коэффициент вариации интенсивности полос поглощения, отвечающих колебаниям связей и функциональных групп в лигнине, молекулах целлюлозы и гемицеллюлоз в образцах ранней древесины был ниже, чем таковые в образцах поздней. Ранее нами было установлено, что влияние климатических факторов на углеводный и ароматический компоненты в клетках ранней и поздней древесины специфично, и это, по-видимому, обусловлено тем, что процесс синтеза стенок ранних и поздних трахеид происходит в разное время сезона, т. е. в разных погодных условиях [32]

ВЫВОДЫ

В настоящем исследовании получен новый фактический материал по ИК-спектроскопии ранней и поздней древесины годичных слоев 1988–1998 гг. лиственницы Гмелина.

Установлены достоверные различия в спектральных характеристиках древесины исследованных годичных слоев – положение максимумов полос

поглощения и их интенсивность, отвечающих углеводной и ароматической частей древесинного вещества (ранней и поздней древесины) разных лет образования, характеризующих степень кристалличности целлюлозы и состояние связанной воды.

В дальнейшем авторы планируют осуществить сопряженный анализ ИК-спектров древесины из индивидуальных годичных слоев с погодными условиями их образования, что позволит, по нашему мнению, связать погодные условия роста дерева с рядом важных физико-химических показателей формирующейся древесины.

Авторы выражают благодарность заведующему лабораторией структуры древесных колец ИЛ СО РАН кандидату физико-математических наук А. В. Шашкину и доктору биологических наук В. Е. Беньковой за предоставленные образцы древесины *Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.).

Спектральные измерения выполнены в Красноярском региональном центре коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Список литературы

1. Шиятов С. Г. Динамика древесной и кустарниковой растительности в горах полярного Урала под влиянием современных изменений климата / УрОРАН. Екатеринбург, 2009. 216 с.
2. Forest ecosystems of the cryolithic zone of Siberia; regional features, mechanisms of stability and pyrogenic changes / A. P. Abaimov, O. A. Zyryanova, S. G. Proku-shkin et al. // Eurasian J. For. Res. 2000. No. 1. P. 1–10.
3. How will the tundra-taiga interface respond to Climate Change? / O. Skre, R. Baxter, R. M. M. Crawford et al. // AMBIO.SpecialReport 12. 2002. P. 37–46.
4. Чавчавадзе Е. С. Древесина хвойных. Л. : Наука, 1979. 190 с.
5. Чавчавадзе Е. С., Симоненко О. Ю. Структурные особенности древесины кустарников и кустарничков арктической флоры России. СПб. : Росток, 2002. 272 с.

6. Иванян Л. П., Бейгельман А. В. Изменчивость химических свойств древесины лиственницы, произрастающей в Сибири и на Дальнем Востоке // Химия древесины. 1984. № 2. С. 15–18.
7. Шарков В. И., Куйбина Н. И. Химия гемицеллюлоз. М. : Лесн. пром-сть, 1972. 40 с.
8. Variations in wood chemical compositions of *Pinustaeda* provenances / Y. M. Xu, K. G. Tu, X. S. Ye et al. // Chemistry and Industry of Forest Products. 1997. Vol. 17. P. 73–78.
9. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size / M. Poletto, A. J. Zattera, M. M. C. Forte et al. // Bioresource Technology. 2012. Vol. 109. No. 1. P. 148–153.
10. Cellulose microfibril angle variation in *Piceacrassifolia* tree rings improves climate signals on the Tibetan plateau / J. Xu, J. Lu, F. Bao et al. // Trees. 2012. Vol. 26. Iss. 3. P. 1007–1016.
11. Influence of sampling location on content and chemical composition of the beech native lignin (*Fagus sylvatica* L.) / A. Antonović, V. Jambreković, J. Franjić et al. // Periodicum Biologorum. 2010. Vol. 112. No. 3. P. 327–332.
12. Climate signals in $\delta^{13}\text{C}$ of wood lignin methoxyl groups from high-elevation larch trees / D. F. C. Rieche-lmann, M. Greule, K. Treydte et al. // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2016. Vol. 445. P. 60–71.
13. Gindl W., Grabner M., Wimmer R. The influence of temperature on latewood lignin content in treeline Norway spruce compared with maximum density and ring width // Trees. 2000. Vol. 14. P. 409–414.
14. Björkman A. Studies on solid wood. I. Compre-hension of the natural composite wood // Cellul. Chem. Technol. 1968. Vol. 22. No. 2. P. 245–254.
15. Goring D. A. I., Kerr A. J. The ultrastructural arrangement of the wood cell wall // Cellulose Chem. Technol. 1975. Vol. 9. No. 6. P. 563–573.
16. Erins P., Cinite V., Gravitis J. Wood as a multi-component, crosslinked polymersystem // Appl. Polym. Symp. 1976. No. 26. P. 1117–1138.

17. Pandey K. K., Pitman A. J. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi // *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2003. Vol. 52. P. 151–160.
18. Whetten R. W., MacKay J. J. Recent advances in understanding lignin biosynthesis // *Annual Review of Plant and Plant molecular Biology*. 1998. Vol. 49. P. 585–609.
19. Abiotic and biotic stresses and changes in the lignin content and composition in plants / J. C. M. S. Moura, C. A. V. Bonine, J. O. F. Viana et al. // *J. Integr. Plant. Biol.* 2010. Vol. 52. No. 4. P. 360–376.
20. FTIR spectroscopy, chemical and histochemical characterisation of wood and lignin of five tropical timber wood species of the family of Dipterocarpaceae / R. Rana, R. Langenfeld-Heyser, R. Finkeldey et al. // *Wood Sci. Technol.* 2010. Vol. 44. Iss. 2. P. 225–242.
21. Application of FTIR spectroscopy to the characterization of archeological wood / M. Traore, J. Kaal, A. M. Cortizas et al. // *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2016. Vol. 153. P. 63–70.
22. Xin G., Yiqiang W., Ning Y. Characterizing spatial distribution of the adsorbed water in wood cell wall of *Ginkgo biloba* L. by μ -FTIR and confocal Raman spectroscopy // *Holzforshung*. 2017. Vol. 71. Iss. 5. DOI: 10.1515/hf-2016-0145.
23. Норин Б. Н. Ары-Мас. Природные условия, флора и растительность. Л. : Наука, 1978. 192 с.
24. Леса Красноярского Заполярья / А. П. Абаимов, А. И. Бондарев, О. А. Зырянова и др. Новосибирск : Наука, 1997. 208 с.
25. Значение микроэкологических условий для роста лиственницы Гмелина в экотоне верхней границы леса на полуострове Таймыр / В. Е. Бенькова, А. В. Шашакин, М. М. Наурзбаев и др. // *Лесоведение*. 2012. № 4. С. 73–84.
26. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы / А. В. Оболенская [и др.]. М., 1991. 320 с.

27. Еремина В. В. Систематизация математических моделей упругих видов поляризации воды // Моделирование систем. 2007. № 1 (13). С. 12–21.
28. Котенёва И. В., Сидоро В. И., Котлярова И. А. Анализ модифицированной целлюлозы методом ИК-спектроскопии // Химия растительного сырья. 2011. № 1. С. 21–24.
29. Monitoring Wood degradation during weathering by cellulose crystallinity / F. Lionetto, R. Del Sole, D. Cannoletta et al. // Materials. 2012. No. 5. P. 1910–1922.
30. Азаров В. И., Куров А. В., Оболенская А. В. Химия древесины и синтетических полимеров / СПб.: ЛТА, 1999. 628 с.
31. Бессонова А. П., Стась И. Е. Влияние высокочастотного электромагнитного поля на физико-химические свойства воды и ее спектральные характеристики // Ползуновский вестник. 2008. № 3. С. 305–309.
32. Тютюкова Е. А., Лоскутов С. Р. Термогравиметрия древесины индивидуальных годовичных слоев лиственницы (*Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.) // Строение, свойства и качество древесины – 2014 : материалы V Междунар. симпозиума РКСД. М. : ФГБОУ ВПО МГУЛ, 2014. С. 104–108.