

УДК 543.421/.424

## ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ЛИГНИНА В ДРЕВЕСИНЕ МЕТОДОМ ИК ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

<sup>1</sup>Хвиюзов С.С., <sup>2,1</sup>Боголицын К.Г., <sup>1</sup>Гусакова М.А., <sup>1</sup>Зубов И.Н.

<sup>1</sup>ФГБУН «Институт экологических проблем Севера» УрО РАН,  
Архангельск, e-mail: khviuzov.s@yandex.ru;

<sup>2</sup>ФГАОУ ВПО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»,  
Архангельск, e-mail: k.bogolitsin@narfu.ru

Разработан методический подход для определения содержания лигнина в древесине методом ИК Фурье-спектроскопии. Методика определения содержания лигнина основана на расчете величины относительной оптической плотности полосы поглощения лигнина с использованием внутреннего стандарта. Предложенная методика апробирована на широком круге образцов хвойной и лиственной древесины. Проанализированы различия ИК-спектров хвойной и лиственной древесины. Выполнены сопоставительные исследования изменения содержания лигнина в древесине можжевельника обыкновенного (*Juniperus communis*), ели обыкновенной (*Picea abies*) и осины обыкновенной (*Populus tremula*) классическими химическими и спектральными методами. Разработанные подходы были использованы для исследования процессов лигнификации древесины. Показано, что при изменении возраста можжевельника обыкновенного в процессе лигнификации происходит изменение относительного содержания лигнина в древесине.

**Ключевые слова:** компонентный состав древесины, лигнин, инфракрасная спектроскопия

## ESTIMATION OF LIGNIN CONTENT IN THE WOOD BY THE METHOD OF FTIR SPECTROSCOPY

<sup>1</sup>Khviuzov S.S., <sup>2,1</sup>Bogolitsyn K.G., <sup>1</sup>Gusakova M.A., <sup>1</sup>Zubov I.N.

<sup>1</sup>Institute of Ecological Problems of the North, the Ural Division of RAS,  
Arkhangelsk, e-mail: khviuzov.s@yandex.ru;

<sup>2</sup>Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov,  
Arkhangelsk, e-mail: k.bogolitsin@narfu.ru

Methodical approach for determination of lignin content in the wood by means of FTIR spectroscopy was developed. Methodical approach for determining the lignin content is based on the relative optical density value calculating the absorption band of the lignin using of the internal standard. Proposed methodical approach was tried out on a wide range of softwood and hardwood samples. The differences of the IR spectra of softwood and hardwood samples were analyzed. Comparative study of changes of the lignin content in the wood of common juniper (*Juniperus communis*), Norway spruce (*Picea abies*) and aspen pine (*Populus tremula*) were carried out by the classical chemical and spectral methods. The developed approaches have been used to study the lignification processes of the wood. It was shown that the change of the relative content of lignin in the wood took place with the change of the age of *Juniperus* during the process of lignification.

**Keywords:** component composition of wood, lignin, FTIR spectroscopy

В настоящее время древесное вещество рассматривается как бионаноккомпозит, основу которого составляют полисахаридные компоненты целлюлоза и гемицеллюлоза, а также ароматический полифункциональный полимер нерегулярного строения – лигнин. В процессе биосинтеза древесного вещества при непосредственном участии мультиферментативных комплексов формируются состав, строение и свойства лигноуглеводных композитов, которые определяют поведение растительных полимеров при различных воздействиях. В связи с этим исследование биосинтеза компонентов клеточных оболочек, химического состава древесины и влияния на него различных факторов является актуальной научной задачей и представляет значительный интерес [1, 7, 15].

Инфракрасная Фурье-спектроскопия используется для исследования строе-

ния, структуры, функциональной природы компонентов древесины, технических целлюлоз как информативный метод исследования [2, 11, 13, 14]. Вместе с тем возможности применения ИК-спектроскопии для количественного определения содержания лигнина в растительных матрицах до конца не изучены. **Целью данной работы** является разработка нового методологического подхода и расширение возможностей применения метода ИК-спектроскопии для исследования изменения содержания лигнина в процессе лигнификации древесины.

### Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования выбраны ель обыкновенная (*Picea abies*) и осина обыкновенная (*Populus tremula*) как наиболее распространенные виды хвойной и лиственной древесины, а также можжевельник обыкновенный (*Juniperus communis*) как наименее изученный реликтовый представитель

хвойных. Представительные образцы древесины были отобраны в районах северной, средней тайги и тундры Европейского Севера России в пределах их естественного ареала и вне зоны влияния антропогенных факторов.

Химический состав более 30 образцов древесины определен по стандартным методикам [8]. Для анализа использовали опилки влажностью 5–8%, подготовленные из стволовой части древесины [6]. Определение содержания целлюлозы проводилось азотно-спиртовым методом, лигнина – методом Класона в модификации Комарова по данным четырех параллельных определений. При анализе лиственной древесины сернокислотным методом растворяется до 25% лигнина, поэтому для древесины осины определено общее содержание с учетом кислоторастворимого лигнина по данным УФ-спектрофотометрического метода [9].

В сочетании с классическими методами анализа для исследования компонентного состава древесины использован неразрушающий метод ИК Фурье-спектроскопии. Для характеристики относительного содержания лигнина в образцах древесины была разработана методика, основанная на расчете величины относительной оптической плотности  $K_{\text{лиг}}$  по формуле

$$K_{\text{лиг}} = D_{\text{лиг}} / D_{\text{ст}}$$

где  $D_{\text{лиг}}$  – оптическая плотность полосы поглощения лигнина;  $D_{\text{ст}}$  – оптическая плотность полосы поглощения внутреннего стандарта.

ИК-спектры срезов древесины толщиной  $0,12 \pm 0,04$  мм записаны в диапазоне от 4000 до  $400 \text{ см}^{-1}$  при спектральном разрешении  $4 \text{ см}^{-1}$  и числе сканов 50 относительно воздуха. Интенсивность полосы поглощения  $1504\text{--}1508 \text{ см}^{-1}$  была использована для определения содержания лигнина. В качестве внутреннего стандарта использованы полосы поглощения при  $1425$  и  $895 \text{ см}^{-1}$  [4, 5]. Оптические плотности определены относительно базовой линии,

которую проводили по волновым числам 4000, 3700, 2700, 1800,  $850 \text{ см}^{-1}$ .

### Результаты исследования и их обсуждение

Химический состав древесины не является постоянным и зависит от ряда факторов: вида и части исследуемой древесины, условий произрастания, влияния биотических факторов, возраста древесины [7]. В табл. 1 приведены экспериментальные данные по содержанию основных компонентов древесины, доверительный интервал при вероятности 95% не превышает  $\pm 1\%$ .

Выполненные спектральные исследования образцов хвойной и лиственной древесины выявили наличие на ИК-спектрах полос поглощения групп различных компонентов древесины, а также полос, характеризующих связи между компонентами (рис. 1).

Так, интенсивная полоса поглощения в области  $3200\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$  вызвана валентными колебаниями ОН-групп, вовлеченных в водородные связи, полоса при  $3000\text{--}2800 \text{ см}^{-1}$  – валентными колебаниями связей в СН- и  $\text{CH}_2$ -группах, а при  $1735\text{--}1740 \text{ см}^{-1}$  – валентными колебаниями С=О-групп. Поглощение при  $1160, 1107, 1060$  и  $1033 \text{ см}^{-1}$  обусловлено валентными колебаниями С–О простых эфирных связей, а при  $900$  и  $663$  – деформационными колебаниями С–Н-связей. Поглощение при  $1630$  и  $1650 \text{ см}^{-1}$  вызвано наличием связанной воды в древесине. Скелетные колебания ароматического кольца лигнина проявляются при  $1605, 1510 \text{ см}^{-1}$  [13, 14].

Таблица 1

Содержание основных компонентов древесины

Древесина	Возраст, лет	Лигнин, %	Целлюлоза, %
Ель	44–148	26,6–32,8	38,9–48,8
Можжевельник	47–140	28,3–35,2	36,4–47,0
Осина	10–70	23,9–29,2	44,8–51,1

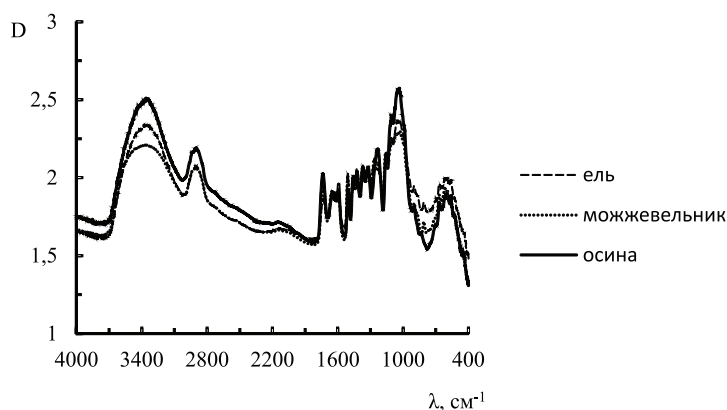


Рис. 1. ИК-спектры срезов хвойной и лиственной древесины

Основные различия ИК-спектров хвойной и лиственной древесины выражены в положении максимумов поглощения ароматических колец лигнина в диапазоне 1504–1508 см<sup>-1</sup>, что обусловлено особенностями строения лигнинов – наличием синрингильных структур в лиственных лигнинах [10]. На ИК-спектрах полоса поглощения ароматических структур лигнина для древесины ели наблюдается при 1508 см<sup>-1</sup>, можжевельника – 1506–1508 см<sup>-1</sup>, осины – 1504 см<sup>-1</sup>. Интенсивности данных полос поглощения были использованы для расчета величин  $K_{\text{лиг}}$  и оценки его содержания в древесине. Показано (рис. 2), что при увеличении общего содержания лигнина наблюдается линейное возрастание величин  $K_{\text{лиг}}$ .

интервал при вероятности 95% составляет ± 3,5%. Разработанная методика является экспрессной и универсальной, применимой для малоизмененных образцов хвойной и лиственной древесины. Важным преимуществом разработанного подхода является возможность оценить общее содержание лигнина в процессе одного анализа. Полученные данные показывают применимость данной методики для исследования процессов биосинтеза лигнина в древесине.

Воспользуемся предлагаемой методикой для характеристики изменения содержания лигнина в древесине в процессе жизненного цикла растений. Общее изменение содержания лигнина в процессе его биосинтеза зависит от вида растения. В качестве

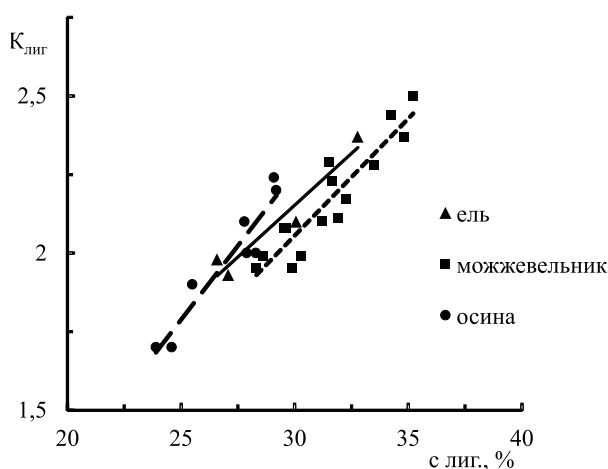


Рис. 2. Корреляция величины  $K_{\text{лиг}}$  от содержания лигнина в древесине

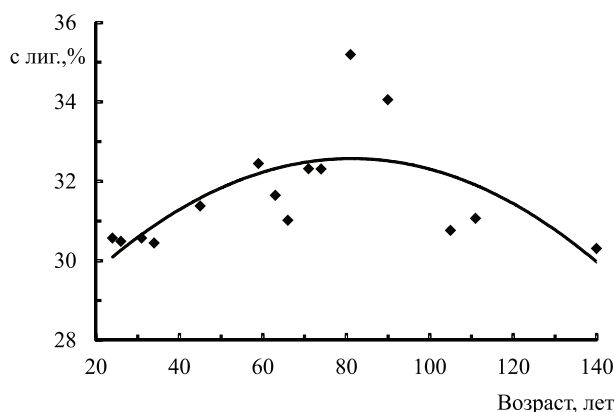


Рис. 3. Изменение содержания лигнина в зависимости от возраста древесины можжевельника

Установлено, что для расчета содержания лигнина предпочтительно использовать в качестве внутреннего стандарта полосу поглощения 895 см<sup>-1</sup>, при этом линейные зависимости  $K_{\text{лиг}}$  от содержания лигнина в древесине (рис. 2) имеют большие коэффициенты корреляции, достоверный

биообъекта нами выбран можжевельник обыкновенный (*Juniperus communis*), обладающий обширным ареалом распространения и длительным периодом жизни [12]. Изменение общего содержания лигнина, по данным метода ИК-спектроскопии, представлено на рис. 3.

В процессе роста и развития можжевельных деревьев в условиях Европейского Севера идет активный процесс лигнификации древесного вещества, увеличивается содержание лигнина, максимальное количество которого наблюдается в возрасте 90 лет. При достижении можжевельником возраста зрелой древесины, вероятно, интенсифицируются окислительные процессы с участием оксикоричных кислот, что приводит к уменьшению образования основных монолигнолов *n*-оксикоричного, кониферилового и синапового спирта и в конечном итоге к уменьшению содержания лигнина [3]. Таким образом, изменение содержания лигнина свидетельствует об изменении окислительно-восстановительно-го баланса древесной матрицы в процессе жизненного цикла растений.

### Выводы

1. Предложен методический подход для определения содержания лигнина в древесине методом ИК Фурье-спектроскопии.

2. На примере можжевельника обыкновенного показано, что при изменении возраста древесины в процессе лигнификации происходит изменение относительного содержания лигнина в древесине.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке ФАНО России в рамках проекта № 0410-2014-0029 и при финансовой поддержке РФФИ грант № 14-03-31551 мол а на оборудовании ЦКП КТ РФ Арктика (ИЭПС, ИФПА УрО РАН).*

### Список литературы

1. Боголицын К.Г., Лунин В.В. Физическая химия лигнина. – М.: Академкнига, 2010. – 492 с.
2. Жбанков Р.Г., Козлов П.В. Физика целлюлозы и ее производных. – Минск: Наука и техника, 1983. – 296 с.
3. Zubov I.N., Khviyuzov S.S., Lobanova M.A., Guskova M.A., Bogolitsyn K.G. Влияние абиотических факторов на формирование лигноуглеводной матрицы древесины можжевельника // Лесной журнал. – 2012. – № 1. – С. 113–120.
4. Карклин В.Д. ИК-спектроскопия древесины и ее основных компонентов. V. Количественное сравнение ИК-спектров древесины на основе внешнего стандарта – гексаферрицианида калия // Химия древесины. – 1975. – № 1. – С. 56–62.
5. Карклин В.Б., Крейцберг З.Н., Екабсоне М.Я. ИК-спектроскопия древесины и ее основных компонентов. VII. Определение по ИК-спектрам содержания лигнина в препаратах березовой древесины, разрушенной грибом *Fomitopsis pinicola* // Химия древесины. – 1975. – № 2. – С. 53–57.
6. Левин Э.Д., Рубчевская Л.П. О представительности проб при изучении химического состава древесины // Химия древесины. – 1980. – № 4. – С. 103–106.
7. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 712 с.
8. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – 320 с.

9. Пустынная М.А., Гусакова М.А., Боголицын К.Г. Региональные и возрастные изменения химического состава лигноуглеводной матрицы лиственной древесины (на примере осины *Populus tremula*) // Лесной журнал. – 2015. – № 1. – С. 133–143.

10. Сарканен К.В., Людвиг К.Х. Лигнины. – М.: Лесная промышленность, 1975. – 632 с.

11. Хабаров Ю.Г., Песьякова Л.А. Аналитическая химия лигнина. – Архангельск: АГТУ, 2008. 172 с.

12. Adams R.P., Pandey R.N., Leverenz J.W., Dignard N., Hoegh K., Thorfinnsson T. Pan-Arctic variation in *Juniperus communis*: Historical Biogeography based on DNA fingerprinting // *Biochem. Syst. Ecol.* – 2003. – Vol. 31. – P. 181–192.

13. Derkacheva O., Sukhov D. Investigation of lignins by FTIR spectroscopy // *Macromolecular Symposia.* – 2008. – Vol. 265, No. 1. – P. 61–68.

14. Lin S.Y., Dence C.W. *Methods in Lignin Chemistry.* – Berlin: Springer-Verlag, 1992. – 578 p.

15. Vanholme R., Demedts B., Morreel K., Ralph J., and Boerjan W. Lignin Biosynthesis and Structure // *Plant Physiol.* – 2010. – Vol. 153. – P. 895–905.

### References

1. Bogolitsyn K.G., Lunin V.V. *Fizicheskaya khimiya lignin.* Moscow: Akademkniga, 2010. 492 p.
2. Zhabankov R.G., Kozlov P.V. *Fizika tsellyulozy i ee proizvodnykh.* Minsk: Nauka i tekhnika, 1983. 296 p.
3. Zubov I.N., Khviyuzov S.S., Lobanova M.A., Guskova M.A., Bogolitsyn K.G. *Lesnoy zhurnal*, 2012, no. 1, pp. 113–120.
4. Karklin V.D. *Khimiya drevesiny*, 1975, no. 1, pp. 56–62.
5. Karklin V.D., Krejtsberg Z.N., Ekabsone M.Ya. *Khimiya drevesiny*, 1975, no. 2, pp. 53–57.
6. Levin E.D., Rubchevskaya L.P. *Khimiya drevesiny*, 1980, no. 4, pp. 103–106.
7. Nikitin N.I. *Khimiya drevesiny i tsellyulozy.* Moscow: AS USSR, 1962. 712 p.
8. Obolenskaya A.V., Elnitskaya Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy.* Moscow: Ekologiya, 1991. 320 p.
9. Pustynnaya M.A., Guskova M.A., Bogolitsyn K.G. *Lesnoy zhurnal*, 2015, no. 1, pp. 133–143.
10. Sarkanen K.V., Ludvig C.H. *Ligniny.* Moscow: Lesnaya promyshlennost, 1975. 632 p.
11. Khabarov Yu.G., Pesyakova L.A. *Analiticheskaya khimiya lignina.* Arkhangelsk: AGTU, 2008. 172 p.
12. Adams R.P., Pandey R.N., Leverenz J.W., Dignard N., Hoegh K., Thorfinnsson T. *Biochem. Syst. Ecol.*, 2003, vol. 31, pp. 181–192.
13. Derkacheva O., Sukhov D. *Macromolecular Symposia.*, 2008, vol. 265, no. 1, pp. 61–68.
14. Lin S.Y., Dence C.W. *Methods in Lignin Chemistry.* Berlin: Springer-Verlag, 1992. 578 p.
15. Vanholme R., Demedts B., Morreel K., Ralph J., and Boerjan W. *Plant Physiol.*, 2010, vol. 153, pp. 895–905.

### Рецензенты:

Карманов А.П., д.х.н., профессор, ведущий научный сотрудник, Институт биологии Коми научного центра УрО РАН, г. Сыктывкар;

Хабаров Ю.Г., д.х.н., профессор кафедры технологии целлюлозно-бумажного производства, Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск.