

В.А. Демин, Е.У. Ипатова, Л.М. Пахучая

**ИК ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИЯ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ,
ПОРАЖЕННОЙ ОКАЙМЛЕННЫМ ТРУТОВИКОМ
(*FOMITOPSIS PINICOLA*)**

Введение. Республика Коми имеет значительные запасы деловой древесины¹. При этом перестойные леса часто поражаются различными видами гнилей, вызываемых жизнедеятельностью базидиальных грибов, ферментные системы которых разрушают и гидролизуют основные биополимерные компоненты древесины – целлюлозу, гемицеллюлозы, лигнинные вещества [Семенкова, 2003]. При глубоком поражении такая древесина не пригодна для целлюлозно-бумажного, фанерного производств, пиломатериалов, однако она могла бы быть использована для получения относительно малотоннажных новых целлюлозных продуктов: лигноцеллюлозных порошков – сорбентов широкого спектра применения (в т.ч. аналогов энтеросорбента – полифепана), микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), наноцеллюлозы для медицинской и химической отраслей, волокнистых и порошковых органических субстратов для темплатного синтеза нанопористых керамических материалов и т. п.

Fomitopsis pinicola (Schw. ex Fr.) Karst. – красноокаймленный трутовик (древесная губка). Выделены три формы гриба: *F. resupinata* Bourd. et Galz., *F. effusa* B. et G., *F. paludosa* Mur. Окаймленный трутовик обычно заражает пни и валежную древесину сосны, кедра маньчжурского, сибирской ели и других пород. На стволах растущих деревьев он встречается редко, проникая в них через раны от затесок. Вызывает бурую ядрово-заболонную гниль деструктивного типа [Воробьев, 1985].

Одним из информативных видов анализа древесины является ИК Фурье спектроскопия, с помощью которой можно обнаруживать изменения в характере химических связей и функциональных групп, содержащихся в основных биополимерах – компонентах древесины: целлюлозе, гемицеллюлозах и лигнине [Скиба, 1976]. Ранее нами было показано, что

¹ Полшведкин Р.В. О состоянии окружающей среды Республики Коми в 2018 году : [гос. доклад] / Министерство природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Коми, ГБУ РК «Территориальный фонд информации Республики Коми» ; редакционная коллегия: Р.В. Полшведкин (гл. редактор) [и др.]. Сыктывкар, 2019. 163 с.

воздействие ферментных систем базидиальных грибов, разрушающих древесину, приводит также к глубоким изменениям в ИК спектрах древесины различных пород, в частности березы [Ипатова, 2018], осины [Демин, 2017], ели [Ипатова, 2019].

Цель данной работы – изучить ИК Фурье спектры древесины сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*) различной степени поражения окаймленным трутовиком в пределах ствола.

Методика исследования. Древесина заготовлена в Сыктывдинском районе Республики Коми. Из ствола диаметром около 36 см была выпилена шайба толщиной около 15 см (рис. 1). Для съемки спектров были отобраны три образца: 1 – светло-коричневая неструктурированная древесина из центра ствола, прилегающая к полностью разрушенной древесине темно-коричневого цвета (2-й образец); 3-й образец отобран с периферии ствола, не подверженной явно воздействию гнили.



Рис. 1. Вид поперечного среза ствола биопораженной сосны

Fig. 1. Cross-sectional view of the trunk of a biologically infested pine tree

Исследование проводили на спектрометре Prestige-21 фирмы Shimadzu в области волновых чисел $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} (20 сканов). Спектры поглощения снимали с использованием приставки диффузионного отражения (ДО). Сухие, высушенные в сушильном шкафу при $103\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ пробы древесины смешивали с кристаллическим KBr (2 мг древесины на 10 мг KBr), помещали в приставку ДО и регистрировали спектры поглощения (Abs). Обработку данных спектров осуществляли по программе, предоставляемой фирмой Shimadzu.

Спектры образцов древесины с различной степенью биологического поражения представлены на рис. 2–4. Анализ основных полос поглощения приведен в таблице.

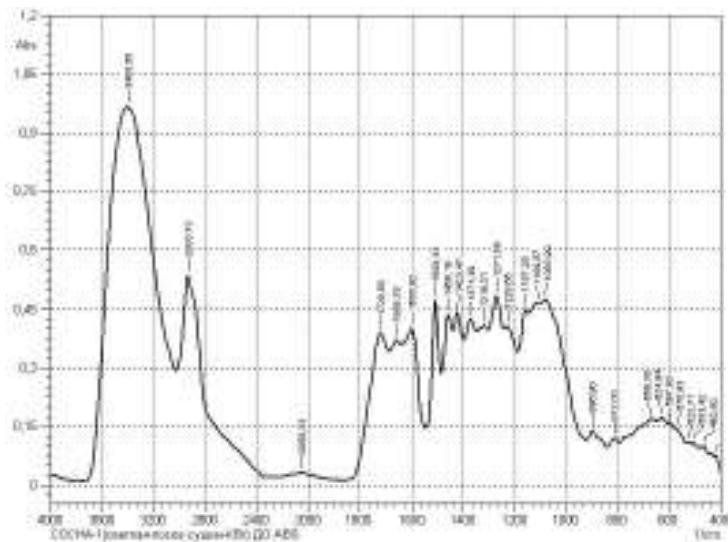


Рис. 2. ИК Фурье спектр поглощения образца 1
Fig. 2. FTIR absorption spectrum of sample 1

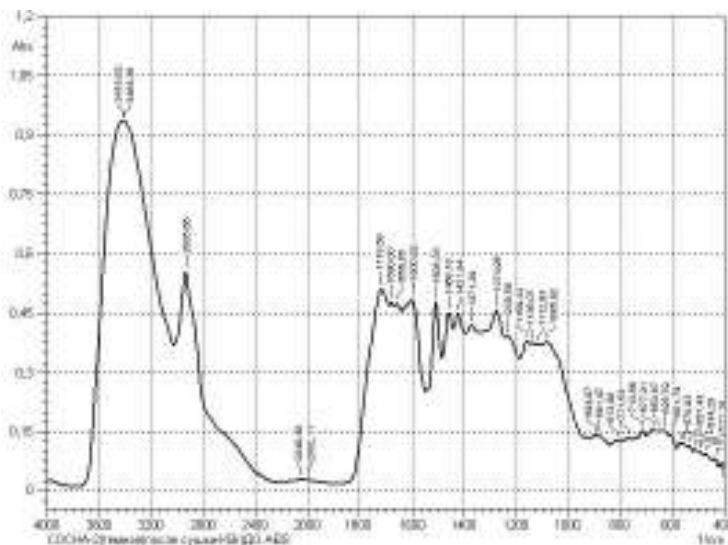


Рис. 3. ИК Фурье спектр поглощения образца 2
Fig. 3. FTIR absorption spectrum of sample 2

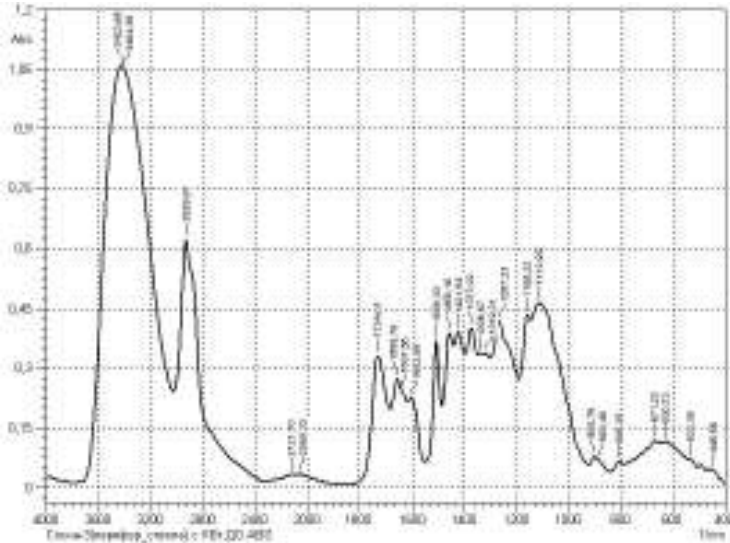


Рис. 4. ИК Фурье спектр поглощения образца 3
 Fig. 4. FTIR absorption spectrum of sample 3

Основные полосы поглощения в ИК Фурье спектрах древесины сосны, пораженной древесной губкой

Main absorption bands in the FTIR spectra of pine timber affected by wood sponge

Номер образца	Полоса поглощения	Положение максимума, см ⁻¹	Примечания
1	Валентные колебания	3400	
2	гидроксильных групп,	3416; 3404	Два значения максимума
3	ν _{O-H}	3424; 3404	
1	Валентные колебания	2934	Небольшой батохромный сдвиг в спектре образца 2 относительно спектра образца 3
2	метиленовых, метиль-	2936	
3	ных групп, ν _{C-H}	2930	
1	Валентные колебания	1720	$I_{1720} < I_{1601}$
2	карбонильных групп,	1719	$I_{1719} > I_{1601}$
3	ν _{C=O}	1734	$I_{1734} > I_{1603}$ $I_{1734} < I_{1508}$
1	Скелетные колебания	1601; 1508	$I_{1601} < I_{1508}$
2	ароматического кольца	1601; 1508	$I_{1601} > I_{1508}$
3	(δ _{аром})	1603; 1508	$I_{1603} \ll I_{1508}$

Примечание. *I* – интенсивность поглощения.

Результаты исследования. Образец древесины 1, примыкающий к полностью разрушенной центральной части ствола (вокруг целого ядра, см. рис. 1), но сохранивший волокнистую структуру и вид древесины, спектрально характеризуется полосами поглощения валентных колебаний гидроксильных (ν_{OH} , около 3400 см^{-1}), метиленовых (метиновых, метильных – связь C–H; 2934 см^{-1}), карбоксильных (1720 см^{-1}) групп. При 1601 и 1508 см^{-1} проявляются скелетные колебания ароматического кольца. Интенсивность полосы 1601 см^{-1} меньше, чем интенсивность полосы 1508 см^{-1} , что характерно для лигнинов гваяцильного типа, т. е. для древесины хвойных пород². Около 1659 см^{-1} заметна полоса, которую можно отнести к валентным колебаниям хинонных карбонильных групп. В области от 1720 до 1100 см^{-1} среднее поглощение в целом увеличивается вправо, спектральная линия идет вверх.

Образец древесины 2 полностью деструктурирован (темно-коричневая масса легко растирается руками). ИК Фурье спектр заметно отличается от спектра первого образца. Полоса валентных колебаний гидроксидов ν_{OH} , с небольшим батохромным сдвигом относительно спектра образца 3 «здоровой» древесины, слегка расщепляется на два пика (3416 и 3404 см^{-1}). Интенсивность полосы валентных колебаний карбонильных групп ν_{CO} с максимумом при 1719 см^{-1} резко возрастает и становится наибольшей в области $1719\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$, т. е. далее вправо линия спектра ставится нисходящей, в отличие от спектров образцов 1 и 3, в которых интенсивность поглощения в этой области возрастает.

Образец древесины 3 (из периферической части ствола), наименее подверженный деструкции, характеризуется полосами поглощения 3424 ; 3404 (ν_{OH}); 2930 (ν_{CH}); 1734 (ν_{CO}); 1603 , 1508 ($\delta_{\text{аром}}$) см^{-1} .

В результате биодеструкции древесины наименьшие изменения происходят в положениях полос поглощения $1601\text{--}1603$ и 1508 см^{-1} , характеризующих скелетные колебания ароматического кольца ($\delta_{\text{аром}}$) лигнинных веществ. Однако и в этой области наблюдаются существенные отличия в интенсивности полос и контуре спектра поглощения. В полностью деструктурированном грибом веществе древесины (образец 2) $I_{1601} > I_{1508}$, а в образцах 1 и 3, в которых структура древесины сохранилась – наоборот (см. таблицу). Интересно, что согласно литературным данным отношение $I_{1603} \ll I_{1508}$ ха-

² Методы исследования древесины и ее производных: учеб. пособие / Н.Г. Базарнова, Е.В. Карпова, И.Б. Катраков и др.; под ред. Н.Г. Базарновой. Барнаул : Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002. 160 с.

рактерно для лигнинов гваяцильного типа (хвойных пород древесины), а примерно одинаковая интенсивность этих полос поглощения типична для лигнинов сирингильного типа (преобладающих в лиственных породах древесины). Следует отметить, что глубокое (III степени) биопоражение древесины сосны бурой гнилью, как и биопоражение древесины осины белой гнилью [Демин и др., 2017], сопровождается преимущественным (по сравнению с 1508 см^{-1}) ростом интенсивности поглощения около 1600 см^{-1} .

В положениях полос поглощения валентных колебаний карбонильных групп в результате деструкции древесины ферментными системами гриба *Fomitopsis pinicola* происходят значительные изменения – батохромный сдвиг от 1734 (образец 3 – периферия ствола) до $1719\text{--}1720 \text{ см}^{-1}$ (образцы 1 и 3).

Выводы

1. В ИК Фурье спектрах здоровой (с периферии ствола) и биологически пораженной древесины (из центральной части ствола) сосны присутствуют все типичные полосы, характерные для древесины: полосы валентных колебаний гидроксильных групп ν_{OH} , метиновых, метиленовых, метильных групп ($\nu_{\text{C-H}}$), карбонильных групп (ν_{CO}), скелетных колебаний ароматического кольца ($\delta_{\text{аром стр-р}}$).

2. Деструкция древесины сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*) ферментными системами гриба *Fomitopsis pinicola* сопровождается значительными изменениями полос поглощения в ИК Фурье спектрах: батохромным сдвигом полосы валентных колебаний карбонильных групп от 1734 до $1719\text{--}1720 \text{ см}^{-1}$ и изменением контура спектра в области $1719\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$, включающей также полосы поглощения скелетных колебаний ароматического кольца при $1601\text{--}1603$ и 1508 см^{-1} .

3. Отношение интенсивностей полос поглощения ароматических структур лигнина $1601\text{--}1603$ и 1508 см^{-1} в результате биопоражения древесины изменяется на противоположное. В здоровой древесине $I_{1603} \ll I_{1508}$, в полностью деструктированной $I_{1601} > I_{1508}$.

Библиографический список

- Воробьев Г.И. Лесная энциклопедия. В 2-х т. / гл. ред. Г.И. Воробьев. М. : Сов. энцикл., 1985. Т. 1. 563 с.
- Демин В.А., Пахучая Л.М., Ипатова Е.У. ИК Фурье спектроскопия древесины осины, пораженной осиновым трутовиком *Phellinus tremulae* (Bond.) Bond. et Vogris // [Сборник материалов научно-практической конференции], г. Сыктывкар, 20–28 февраля 2017 г. Сыктывкар: СЛИ, 2017. С. 320–323.

Ипатова Е.У., Демин В.А., Пахучая Л.М. ИК-Фурье-спектроскопия древесины березы, пораженной березовым трутовиком // Февральские чтения : сб. матер. науч.-практ. конф., г. Сыктывкар, 26–28 февраля 2018 г. Сыктывкар: СЛИ, 2018. С. 217–220.

Ипатова Е.У., Демин В.А., Пахучая Л.М. ИК Фурье спектроскопия древесины ели, пораженной еловой губкой // Февральские чтения : сб. матер. науч.-практ. конф., г. Сыктывкар, 27 февраля 2019 г. Сыктывкар: СЛИ, 2019. С. 30–35.

Семенкова И.Г., Соколова Э.С. Лесная фитопатология. М.: Academia, 2003. 480 с.

Скиба Л.П., Чупрова Н.А. О химическом составе здоровой и фаутовой древесины хвойных пород // Химия и химическая технология древесины. Красноярск, 1976. Вып. 4. С. 27–33.

References:

Vorobyev G.I. Lesnaya entsiklopedia. V 2 t. Gl. red. G.I. Vorobyev. M. : Sov. entsikl., 1985. T. 1. 563 p. (In Russ.)

Demin V.A., Pakhuchaya L.M., Ipatova E.U. ИК-Фурье-спектроскопия древесины осины, пораженной осиновым трутовиком *Phellinus tremulae* (Bond.) Bond. et Borris). *Sbornik materialov nauchno-prakticheskoi konfentchii*, g. Syktyvkar, 20–28 fevralya 2017 g. Syktyvkar: SLI, 2017, pp. 320–323. (In Russ.)

Ipatova E.U., Demin V.A., Pakhuchaya L.M. ИК-Фурье-спектроскопия древесины березы, пораженной березоним трутовиком. *Fevralskiye chteniya*: sb. mater. nauch.-prakt. конф., g. Syktyvkar, 26–28 fevralya 2018. Syktyvkar: SLI, 2018, pp. 217–220. (In Russ.)

Ipatova E.U., Demin V.A., Pakhuchaya L.M. ИК-Фурье-спектроскопия древесины ели, пораженной еловои губкой. *Fevralskiye chteniya*: sb. mater. nauch.-prakt. конф., g. Syktyvkar, 27 fevralya 2019 g. Syktyvkar: SLI, 2019, p. 30–35. (In Russ.)

Semenkova I.G., Sokolova E.S. Lesnaya fitopatologiya. Moscow: Academia, 2003. 480 p. (In Russ.)

Skiba L.P., Chuprova N.A. O khimicheskom sostave zdorovoy I fautnoy drevesiny khvoinykh porod. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya drevesiny*. Krasnoyarsk, 1976, is. 4, pp. 27–33. (In Russ.)

Материал поступил в редакцию 01.12.2020

Демин В.А., Ипатова Е.У., Пахучая Л.М. ИК Фурье спектроскопия древесины сосны, пораженной окаймленным трутовиком (*Fomitopsis pinicola*) // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2021. Вып. 234. С. 208–216. DOI: 10.21266/2079-4304.2021.234.208-216

Методом ИК Фурье спектроскопии в пределах одного ствола были изучены изменения древесины сосны обыкновенной (*Pinus sylvéstris*) в результате ее

биологического поражения и деструкции окаймленным трутовиком – грибом *Fomitopsis pinicola* (Schw. ex Fr.) Karst. Исследование проводили на спектрометре Prestige-21 фирмы Shimadzu в области волновых чисел 4000–400 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} (20 сканов). Спектры поглощения снимали с использованием приставки диффузионного отражения (ДО). Показано, что биодеструкция древесной ткани сосны отражается на ИК Фурье спектрах. Изменения наблюдаются в областях спектра поглощения, характеризующих валентные колебания гидроксильных, метиленовых, карбонильных групп, скелетные колебания ароматического кольца. Глубокая деструкция древесины в центре ствола сопровождается батохромным сдвигом (1734 см^{-1} до 1719 см^{-1}) и значительным увеличением интенсивности полосы поглощения валентных колебаний карбонильных групп (1719 см^{-1}), а также изменением контура спектра поглощения в области от ~1719 до ~1100 см^{-1} . В спектре деструктированной древесины интенсивности полос поглощения в этой области уменьшаются, в спектрах образцов с периферии и центра ствола, сохранивших морфологическую структуру древесины – увеличиваются. В деструктированной древесине отмечено существенное увеличение интенсивности полосы поглощения при 1601 см^{-1} , которая становится несколько большей, чем интенсивность полосы с максимумом 1508 см^{-1} , что не характерно для ИК спектра здоровой хвойной древесины, в которой отношение интенсивностей этих полос поглощения противоположное.

Ключевые слова: сосна обыкновенная, ИК Фурье ДО спектроскопия, окаймленный трутовик, деструкция биополимеров древесины, полосы поглощения, валентные колебания, гидроксильные, карбонильные, метиленовые группы, ароматические структуры.

Demin V.A., Ipatova E.U., Pakhuchaya L.M. The IR Fourier spectroscopy of pine wood, struck with red belt fungus (*Fomitopsis pinicola*). *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehnicheskoj Akademii*, 2021, is. 234, pp. 208–216 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2021.234.208-216

Changes of the Scots pine wood (*Pinus sylvestris*) within a single tree trunk caused by its biological destruction made by red belt fungus *Fomitopsis pinicola* (Schw. ex Fr.) Karst were studied by use of the IR Fourier spectroscopy method. The wood was cut in Syktyvdiin region of the Komi Republic. From the trunk about 36 cm in diameter a sample was sawed about 15 cm thick. Three samples were selected for spectra: 1 – light brown non-destructed wood from the centre of the trunk, 2 – dark brown, adjacent to the completely destroyed wood; 3 – from the periphery of the trunk not clearly affected by rot. The research was made by use of spectrometer Prestige-21 produced by Shimadzu company in the field of the wave numbers 4000–400 cm^{-1} with a resolution of 4 cm^{-1} (20 scans). Absorption spectra were examined by using a diffusion reflector (DR). It is shown that bio destruction of the wood fiber of pine is

reflected on the IR Fourier spectra. Changes are observed in the absorption spectrum that characterize the valence oscillations of hydroxyl, methylene, carbonyl groups, and skeletal oscillations of the aromatic ring. A deep destruction of wood in the centre of the trunk is accompanied by a bathwater drift (1734 cm^{-1} to 1719 cm^{-1}) and a significant increase in the absorption band of the valence oscillations of carbonyl groups (1719 cm^{-1}), as well as change of the spectra contour of the absorption from ~ 1719 to $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$. In the spectrum of the disrupted wood, the intensity of the absorption bands in this area decreases, and in the spectra of the samples from the periphery and the center of the trunk that have preserved the morphological structure of the wood increases. There is a significant increase in the absorption band in the disrupted wood 1601 cm^{-1} , that becomes bigger than, band intensity maximum 1508 cm^{-1} , that is not typical for the IR spectrum of healthy coniferous wood, in which the ratio of the intensity of these absorption bands is the opposite.

Key words: scots pine, IR Fourier DO spectroscopy (FTIR), red belt fungus (*fomitopsis pinicola*), disruption of wood polymers, absorption bands, valence oscillations, hydroxylic, carbonylic, methylene groups, aromatic structures.

ДЕМИН Валерий Анатольевич – доктор химических наук, старший научный сотрудник, заведующий кафедрой, профессор кафедры химической технологии и техносферной безопасности Сыктывкарского лесного института. ORCID 0000-0003-3455-0281. Индекс РИНЦ 46222.

167982, ул. Ленина, д. 39, г. Сыктывкар, Россия. E-mail: demin@sfi.komi.com

DEMİN Valery A. – DSc (Chemical), senior researcher, chair and professor of Chemical Technology and Industry Safety of Syktyvkar Forestry Institute.

167982. Lenina str. 39. Syktyvkar. Russia. E-mail: demin@sfi.komi.com

ИПАТОВА Елена Устиновна – научный сотрудник Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

167982, ул. Первомайская, д. 48, г. Сыктывкар, Россия.

ИПАТОВА Elena U. – researcher.

167982. Pervomayskaya str. 48. Syktyvkar. Russia.

ПАХУЧАЯ Людмила Михайловна – старший преподаватель Сыктывкарского лесного института.

167982, ул. Ленина, д. 39, г. Сыктывкар, Россия.

РАКНУСНАИА Liudmila M. – senior lecturer. Syktyvkar Forestry Institute.

167982. Lenina str. 39. Syktyvkar. Russia.