

УДК 630.813.11: 633.873.1

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ЛИГНИН ДРЕВЕСИНЫ ДУБА

© *Г.Ф. Антонова^{1*}, А.В. Баженов², Т.Н. Вараксина¹, Н.Т. Коновалов³, Н.Н. Коновалова³, В.В. Стасова¹*

¹*Институт леса и древесины им. В.Н. Сукачева СО РАН, Академгородок, Красноярск, 660036 (Россия) E-mail: nstitute@forest.akadem.ru*

²*Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка Московской обл. (Россия) E-mail: bazhenov@issp.ac.ru*

³*ООО «ЧЗАП «ОСТ-АЛКО», Черноголовка Московской обл. (Россия) E-mail: natachg@yandex.ru*

Изменения в лигнине, вызванные воздействием ультразвука разной экспозиции на древесину дуба в различных средах, исследовались световой микроскопией, ИК-спектроскопией, гель-фильтрацией и химическими методами. Ультразвук оказывал деполимеризирующее действие на структуру лигнина, что приводило к увеличению его растворимости в спирте, значительным изменениям в молекулярной массе и функциональных группах субъединиц. Изменение молекулярной структуры лигнина, его растворимость в спирте зависели как от среды, в которой распространялись акустические волны – воздух, вода или водно-спиртовой раствор, так и времени воздействия ультразвука. Обработка древесины дуба ультразвуком в воде и водно-спиртовой смеси вызывала большую деструкцию лигнина, чем в воздушной среде. ИК-спектроскопия, гистохимические реакции и щелочное окисление показывают, что основные изменения под влиянием ультразвука происходят в субъединицах сирингильного лигнина, локализованного главным образом в волокнах либриформа.

Введение

Применение ультразвука с целью интенсификации процесса экстракции различных веществ из растительного сырья или усиления действия реагентов, а также самого ультразвука на конечный продукт исследовалось достаточно широко [1–5]. Изучалось ультразвуковое воздействие на биологические объекты вообще, физиологические и химические основы его стимулирующего действия на сельскохозяйственные культуры, древесину и продукты ее переработки. Влияние мощности и частоты ультразвука, среды обработки и времени экспозиции, а также сочетание его с термическим воздействием на эффективность экстракции веществ исследовалось на различных растительных объектах. Механизмом, ответственным за увеличение скорости экстракции, является кавитация, частичное разрушение клеток, усиление обтекания частиц потоками растворителя и, следовательно, массопереноса. Кроме того, кавитация вызывает химические эффекты, приводящие к накоплению в среде гидроксил-радикалов и перекиси водорода [5, 6]. Деструктивное действие ультразвука на продукты переработки древесины и саму древесину предложено использовать для получения из лигносульфонатов ванилина [6], усиления пропитки древесины, обеззараживания стоков после отбелки целлюлозы, а также увеличения белизны сульфатной целлюлозы в поле ультразвуковых волн в жидкой среде [7]. Показано, что ультразвуковая обработка древесины сосны способствует извлечению лигнина, особенно в условиях водной среды (8). Ультразвук в различных средах, содержащих воду, эффективно действует на процесс экстракции таннинов и других фенольных веществ из древесины дуба [4, 9]. Изучалось также влияние ультразвука на анатомическую структуру древесины дуба при помещении ее в водно-этанольную смесь и при непосредственном контакте генерирующего устройства с древесиной в воздушной среде [10]. Нами найдено, что под действием акустических колебаний как в воздушной, так и водно-спиртовой среде, нарушаются анатомическая структура древесины дуба, изменяются морфологические параметры ее элементов, особенно волокон либриформа, а также межмолекулярные связи ее компонентов. Согласно гистохимическим и спектральным (ИК-спектроскопия) исследованиям древесины после воздействия на нее ультразвука в среде воздуха и водно-этанольной смеси лигнин в древесине претерпевает значительные изменения [9, 10].

* Автор, с которым следует вести переписку.

Нарушения структуры лигнина вызываются химическими эффектами, возникающими под влиянием кавитации в среде ультразвуковых колебаний. Кавитация наиболее интенсивна на границе фаз «вода–сорбент», благодаря чему поверхность древесины испытывает постоянное воздействие сил сжатия и расширения вследствие появления и схлapyвания кавитационных пузырьков. Как показали расчеты Киприянова [7], возникновение кавитации в ультразвуковом поле возможно не только в жидких средах, но и капиллярах древесины и целлюлозы.

Анализ древесины дуба после ее обработки ультразвуком [9, 10] не может дать достаточной информации об структурных изменениях лигнина после такого воздействия. Следует анализировать сам полимер, выделенный из древесины, до и после воздействия на нее ультразвука.

Целью данной работы было изучение воздействия акустических колебаний на лигнин древесины дуба черешчатого (*Quercus robur* L.).

Материалы и методы

Объектом исследования служили препараты лигнина, выделенного из древесины дуба черешчатого (*Quercus robur* L.) до и после воздействия на нее ультразвука. Дуб в возрасте 200 лет был срублен в нагорной дубраве Воронежской области и выдержан на воздухе в течение 3 лет. Бруски древесины размером 10×5×2 см торцевой частью помещали под источник акустических колебаний (22 кГц). Обработку проводили в диапазоне малых мощностей (до 4 Вт/см²) с применением разных сред. В качестве среды использовались воздух, вода и водно-спиртовой раствор (65% этанола по объему). Время ультразвуковой обработки в воздушной среде составляло 15 и 35 мин, в воде – 1 час, в водно-спиртовом растворе – 30 мин. Изменение среды воздействия ультразвука может по-разному влиять на лигнин вследствие изменения скорости распространения акустических колебаний и различной степени кавитационных явлений. Время экспозиции в воде и водно-спиртовом растворе было выбрано по предварительным результатам глубины пропитки образцов под действием ультразвука (УЗ). Максимальная пропитка древесины водно-спиртовым раствором достигалась при 30 мин экспозиции, а дальнейшее увеличение времени обработки глубину пропитки не увеличивало. Образцы древесины дуба при обработке УЗ в водной среде пропитывались в полном объеме за 1 ч. Время экспозиции на воздухе выбирали таким образом, чтобы после обработки ультразвуком в образцах древесины дуба не наблюдались «подгары» (следствие тепловых эффектов).

Локализация лигнина в необработанной и обработанной древесине проверялась гистохимическими реакциями. Локализацию лигнина до и после обработки ультразвуком определяли на тонких срезах с помощью крезил-виолета, дающего разную окраску в зависимости от распределения красителя внутри ткани и доступности хромофорных групп [11]. Распределение отдельных типов лигнина проверяли реакциями Визнера (гваяцилпропановые единицы лигнина) и Меуле (сирингилпропановые единицы).

Древесину необработанных и обработанных ультразвуком образцов размалывали на дисковой мельнице до опилок. Фракцию с размерами частиц 0,25–1 мм использовали для выделения лигнина.

Лигнин выделяли по Класону в модификации Комарова [12], а затем обрабатывали препарат 96% этанолом, определяя весовым методом количество растворимых и нерастворимых фракций лигнина. Полученные препараты лигнина и его фракций исследовались гель-хроматографией, ИК-спектроскопией, методом медно-щелочного окисления по Хартли [12].

Гель-хроматография. Навеску лигнина в количестве 15–17 мг растворяли в 1 мл диметилсульфоксида (DMSO) или DMSO+LiCl (1%) и загружали в колонку с гелем Sephadex G-75 (0,8×36 см). Колонку с гелем предварительно калибровали по декстрану голубому и феруловой кислоте. Объем выхода голубого декстрана составил 7 мл, феруловой кислоты – 20 мл. Элюцию проводили DMSO или DMSO+LiCl, собирая по 1 мл элюата. Добавление хлористого лития (1% раствор LiCl в DMSO) использовали для увеличения ионной силы раствора, чтобы подавить возможные внутри- и межмолекулярные взаимодействия в лигнине за счет карбоксильных и особенно гидроксильных групп его субъединиц. Предварительное измерение поглощения элюатов лигнина на спектрофотометре «СФ-26» при 280 нм (характерное поглощение лигнинов) и на «КФК-2» при 315 нм показало одинаковое молекулярно-массовое распределение лигнина. Поэтому в дальнейшем, учитывая малый объем образца, поглощение измеряли при 315 нм в кювете толщиной 1 мм на фотоэлектроколориметре «КФК-2».

ИК-спектроскопия. Порошок лигнина прессовали в тонкие пленки толщиной около 10 мкм. При таком способе приготовления образцов для ИК-спектроскопии снимается та неоднозначность, которая иногда возникает вследствие неомогенности распределения препарата в таблетках с КВг и неравномерности их толщины [14], что дает возможность проводить сравнение спектров. ИК-спектры препаратов снимали ИК-микроскопом Фурье-спектрометром IFS-113v в диапазоне от 600 до 5000 см⁻¹.

Щелочное окисление. Навески по 15–20 мг загружали в пробирки с 0,51 г CuSO₄·5H₂O, приливали 3 мл 3 н раствора NaOH, вытесняли воздух гелием, пробирки запаивали и выдерживали их 2,5 ч при 180 °С. Затем суспензию центрифугировали 15 мин при 7000 об/мин, два раза промывая осадки водой. Супернатант подкисляли HCl до pH 2,5–3 и эфиром извлекали мономерные фенольные соединения. Эфирные растворы оставляли на воздухе, сухой остаток растворяли в ацетоне и состав определяли ТСХ (Silufol-254) в системе бензол-уксусная кислота (9 : 1). Альдегиды на хроматограммах проявляли раствором 2,4-дифенилгидразина в подкисленном этаноле, их пятна соскребали и элюировали 3 мл этанола, содержащего 0,2% KOH (1 ч), суспензию фильтровали. Поглощение фильтрата измеряли при 400 нм. Поглощение синрингилальдегида и ванилина использовали для оценки соотношения этих альдегидов в продуктах щелочного разрушения лигнинов, полученных из древесины, озвученной при разных режимах.

Результаты и обсуждение

Воздействие ультразвука на лигнин древесины дуба и его растворимость в спирте зависело от среды, в которой находится древесина, и продолжительности этого воздействия (табл.). Обработка древесины ультразвуком в воздушной среде, даже при увеличении времени обработки, практически не влияла на количество определяемого лигнина. Однако растворимость лигнина в спирте увеличивалась, а количество его нерастворимой в спирте фракции соответственно снижалось. Уже кратковременное ультразвуковое воздействие (15 мин) приводило к значительному увеличению растворимости лигнина в спирте, указывая на изменение его структуры и степени полимеризации. С увеличением продолжительности обработки количество лигнина, способного растворяться в спирте, не изменялось.

После воздействия ультразвука на древесину в водной среде и водно-спиртовой смеси растворимость лигнина в спирте в обоих случаях повышалась почти в 2,5 раза по сравнению с лигнином из необработанной древесины. Некоторое повышение содержания извлекаемого лигнина, возможно, вызвано конденсационными процессами с углеводами клеточной стенки, вследствие чего количество лигнина завышено.

Содержание лигнина в древесине дуба черешчатого и его растворимость в 96% спирте до и после обработки древесины ультразвуком

Режим обработки, среда	Содержание лигнина в древесине, % от сухого веса	Спирторастворимый лигнин, % от его содержания
Древесина без обработки	26,58 ± 0,12	6,77
Ультразвук, мин (воздушная среда)		
15	26,96 ± 0,009	10,68
35	26,48 ± 0,45	10,82
Вода, 1 ч	29,44 ± 0,32	16,70
Водно-спиртовый раствор (65%) 30 мин	30,20 ± 0,25	16,58

Гель-фильтрация

Элюиционная кривая, представленная на рисунке 1а, характеризует нефракционированный лигнин из необработанной (исходной) древесины как дисперсный полимер, имеющий макромолекулы с разной степенью полимеризации. Выход высокомолекулярных фракций отмечался при 12–14 мл, низкомолекулярная часть выходила в диапазоне 15–20 мл.

Нерастворимая в спирте фракция лигнина исходной древесины тоже имеет дисперсный характер, однако в ней больше высокомолекулярных фрагментов (рис. 1б). В спирторастворимой фракции лигнина исходной древесины, напротив, основную часть составляют низкомолекулярные субъединицы (средний выход 7 мл) (рис. 1в). Изменение ионной силы элюирующего раствора (DMSO+LiCl) не влияло на молекулярно-массовое распределение макромолекул лигнина (рис. 2), что указывает на тесное взаимодействие отдельных субъединиц за счет меж- и внутримолекулярных связей. Исключение составляет высокомолекулярная часть

растворимого лигнина, относительное содержание которой несколько снижается по сравнению с той же частью при элюции чистым DMSO (рис. 1в и 2в).

После воздействия ультразвука характер кривых на гель-хроматограммах лигнина менялся. После 15 мин воздействия УЗ на древесину на воздухе на элюционных кривых спиртонерастворимой фракции с использованием чистого DMSO отмечали небольшой сдвиг высокомолекулярной части влево (рис. 3а). После 35 мин экспозиции высокомолекулярная часть еще больше сдвигается влево и появляется выраженное плечо в низкомолекулярной области спектра, что говорит о фракционировании лигнина по молекулярной массе (рис. 3б), т.е. усилении его деструкции под влиянием ультразвука.

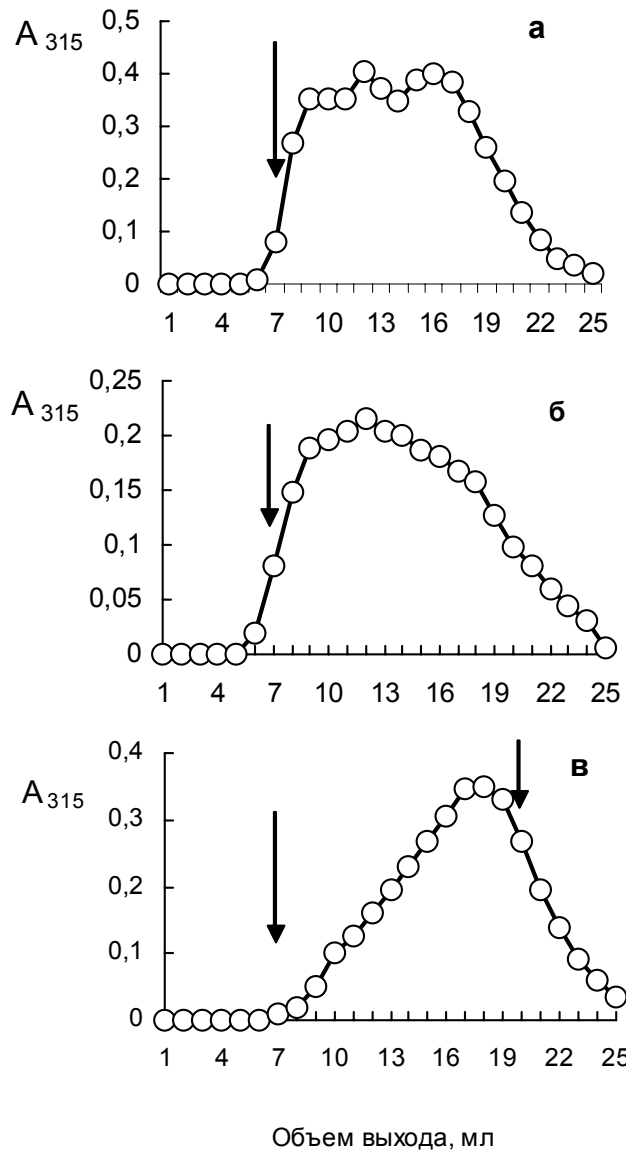


Рис. 1. Гель-хроматограммы лигнина, выделенного из древесины дуба (а), и его нерастворимой (б) и растворимой (в) в этаноле фракций при элюировании ДМСО

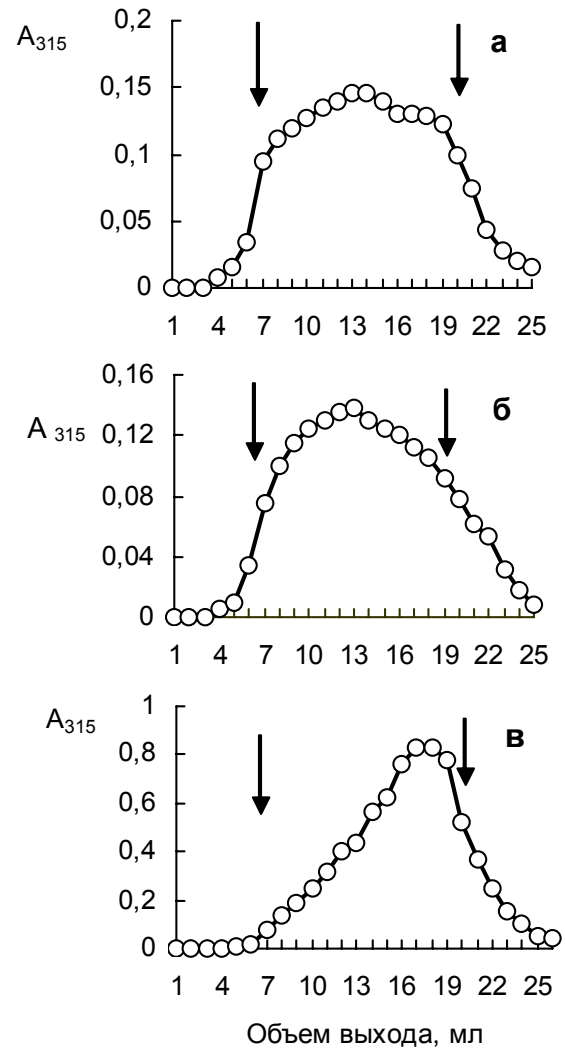


Рис. 2. Гель-хроматограммы лигнина, выделенного из древесины дуба (а), и его нерастворимой (б) и растворимой (в) в этаноле фракций при элюировании раствором ДМСО с LiCl

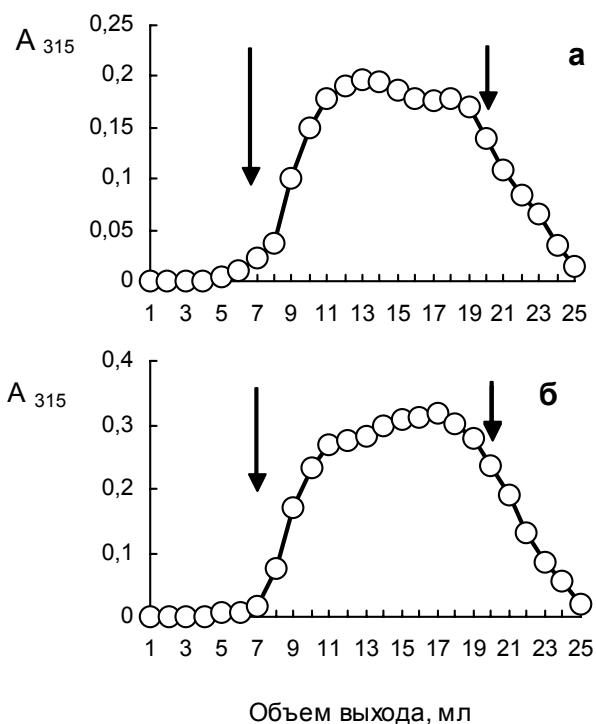


Рис. 3. Гель-хроматограммы спиртонерастворимых фракций лигнина, выделенного из древесины дуба, обработанной ультразвуком на воздухе в течение 15 мин (а) и 35 мин (б). Элюирование ДМСО

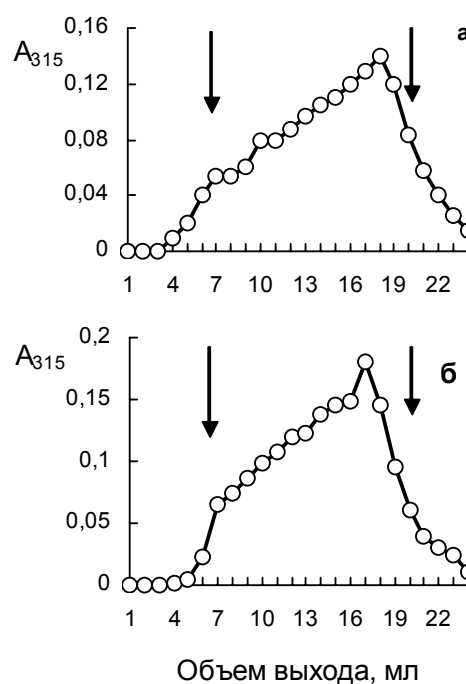


Рис. 4. Гель-хроматограммы спиртонерастворимых фракций лигнина, выделенного из древесины дуба после воздействия на нее ультразвуком в воздушной среде в течение 15 мин (а) и 35 мин (б). Элюирование ДМСО + LiCl

Использование смеси ДМСО + LiCl выявило еще более существенные изменения в структуре спиртонерастворимой фракции лигнина (рис. 4а и б). Количество субъединиц лигнина с высокой молекулярной массой резко уменьшалось, тогда как с низкой молекулярной массой, напротив, значительно возрастало. Появился четкий пик с объемом выхода 18 мл (рис. 4а). При этом отдельные субъединицы лигнина ультразвук в течение 15 мин, по-видимому, не затрагивает. Объем их выхода сдвигается влево, указывая на высокую молекулярную массу этих субъединиц. Увеличение продолжительности воздействия УЗ до 35 мин приводило к дальнейшей деполимеризации и фракционированию лигнина, что подтверждали гель-фильтрационные кривые спиртонерастворимой фракции лигнина (рис. 4б). Область высокомолекулярных субъединиц сдвигалась влево (в сравнении с рис. 3б), а количество низкомолекулярных фрагментов соответственно увеличивалось. Эти результаты свидетельствуют, что под влиянием ультразвука даже невысокой мощности происходит деструкция макромолекул лигнина, разрушение внутримолекулярных связей и появление свободных функциональных групп, способствующих возникновению взаимодействия между фрагментами деструктированного полимера.

Увеличение количества растворимой в спирте фракции лигнина после воздействия на древесину ультразвука в воздушной среде в течение 15 мин (см. табл.) происходит, по-видимому, как за счет деструкции субъединиц лигнина, так и разрушения межмолекулярных связей в процессе выделения лигнина. Возможность конденсационных процессов при выделении лигнина в кислых средах указывалась в работе [15]. Свидетельством этому, в частности, могут быть гель-фильтрационные кривые спирторастворимых фракций при использовании DMSO до и после воздействия ультразвука. На кривой (рис. 5а) появлялось небольшое плечо при 12–13 мл, тогда как объем выхода основной части по-прежнему был равен 17 мл с очень четким снижением в области более низкомолекулярных фрагментов. После 35 мин воздействия УЗ характер элюиционной кривой менялся (рис. 5б). Относительно усиливалась область субъединиц с повышенной молекулярной массой, а низкомолекулярная приобретала размытый характер, свидетельствуя о дальнейшей деструкции этой части лигнина. Это подтверждается увеличением количества низкомолекулярных фенольных соединений, экстрагируемых спиртом из древесины дуба после УЗ-воздействия в течение 35 мин [9].

Использование в качестве среды для ультразвука воды и водного раствора спирта приводило к существенной деструкции спиртонерастворимой фракции лигнина. В этом препарате, полученном из древесины после ее обработки в воде, наблюдалось четкое разграничение объемов выхода высокомолекулярных и низкомолекулярных субфракций даже в условиях элюции чистым DMSO. Высокомолекулярный пик выходит при 11–12 мл, указывая на меньшую связанность с низкомолекулярной частью лигнина (объем выхода 18–20 мл) (рис. 6а). Количество обеих субфракций в составе лигнина, по-видимому, равно. Кроме того, появлялось дополнительное плечо в высокомолекулярной и низкомолекулярной частях кривой (рис. 6а). Подобное же действие оказывал ультразвук на лигнин при погружении древесины дуба в водный спирт (рис. 6б). Высокомолекулярная часть спиртонерастворимой фракции лигнина при использовании ДМСО выходила также с объемом 11 мл, а низкомолекулярная имела четко выраженный пик при 18 мл и начинала превалировать в составе лигнина. Очевидно, что изменение скорости распространения ультразвуковых волн в воде и водном спирте и возникновение химических эффектов вследствие кавитации вызывает нарушение связей между субъединицами лигнина.

С увеличением ионной силы раствора (DMSO + LiCl) деструктивное воздействие ультразвука на лигнин древесины, погруженной в воду, еще более очевидно (рис. 7а). Выход первого пика сдвигался вправо, показывая, что в действительности спиртонерастворимая фракция лигнина имеет низкую молекулярную массу. Такие изменения возможны благодаря присутствию в лигнине свободных функциональных групп, способных к сильному межмолекулярному взаимодействию, из-за чего при элюции чистым ДМСО на гелехроматограмме появляется высокомолекулярная область.

В водно-спиртовой среде деструктивное действие УЗ менее выражено (рис. 7б), что возможно как вследствие разной степени пропитки древесины и, следовательно, доступности лигнина для воздействия УЗ, так и снижения эффективности кавитационных явлений. Хотя в составе спиртонерастворимой фракции лигнина тоже доминировали низкомолекулярные фрагменты, отмечается также присутствие высокомолекулярных субъединиц, объем выхода которых соответствовал голубому декстрану. Поскольку при использовании ДМСО+LiCl меж- и внутримолекулярные взаимодействия подавляются, следует признать, что какая-то часть лигнина древесины дуба либо достаточно устойчива к воздействию УЗ в водно-спиртовом растворе, либо не подвергается деструкции. Отметим, что присутствие таких же высокомолекулярных субъединиц лигнина наблюдалось после воздействия УЗ на древесину в воздушной среде в течение 15 мин (рис. 4а).

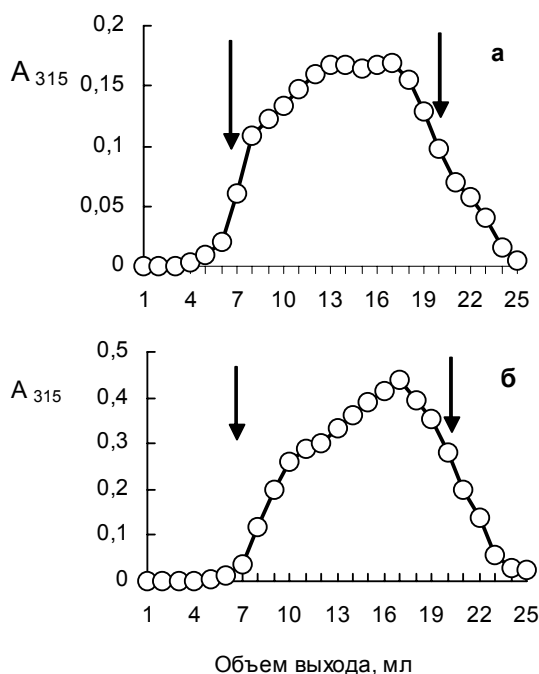


Рис. 5. Гель-хроматограммы растворимой фракции лигнина, выделенного из древесины дуба, обработанной ультразвуком на воздухе в течение 15 мин (а) и 35 мин (б). Элюирование ДМСО

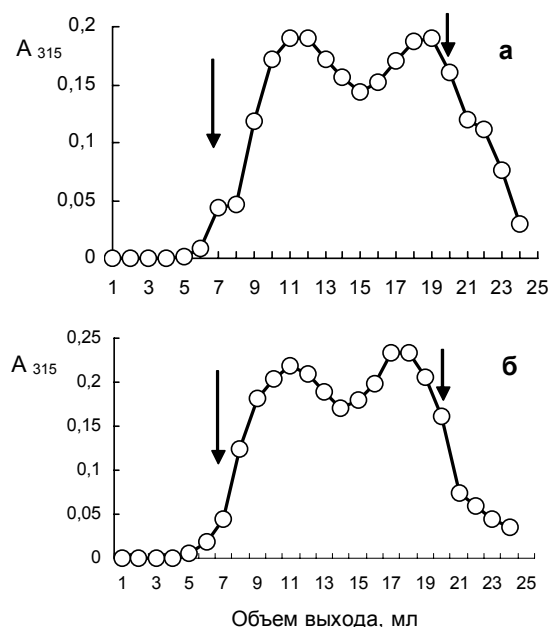


Рис. 6. Гель-хроматограммы нерастворимой фракции лигнина, лигнина, выделенного из древесины дуба после обработки ее ультразвуком в воде (а) и водном спирте (б). Элюирование ДМСО

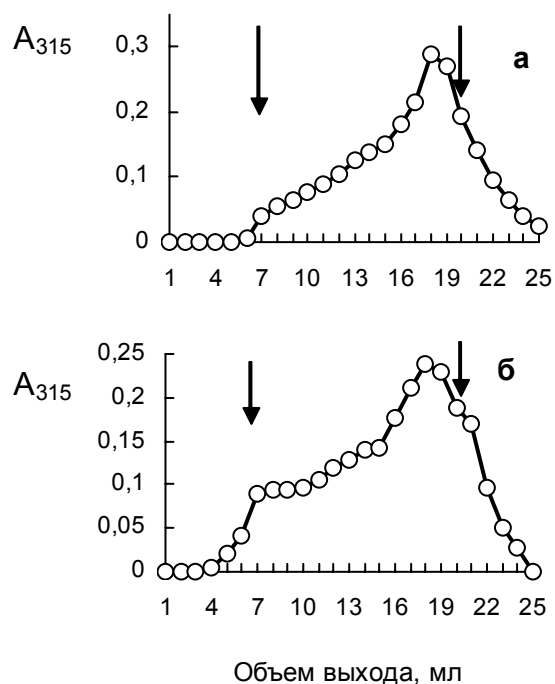


Рис. 7. Гель-хроматограммы нерастворимых фракций лигнина, выделенного из древесины дуба после воздействия на нее ультразвуком в водно-спиртовой смеси (а) и в воде (б). Элюирование ДМСО + LiCl

При изучении воздействия ультразвуковых колебаний на выход лигнина из древесины сосны было установлено, что вода по сравнению с толуолом и водными растворами едкого натра, уксусной кислоты, ацетона оказалась наиболее эффективной в этом процессе [8]. Это вызвано инактивирующим действием жидкостей с высоким давлением паров на кавитацию. Так, смеси воды и эфира, воды и ацетона снижают губительное действие ультразвука на клетки дрожжей [16]. Причиной повышенного воздействия водной среды на древесину дуба, вероятно, является также микрорасслоение ткани и увеличение поглощения растворителя, которые наблюдались во время ультразвуковой обработки древесины дуба в воде [9]. Это должно приводить к усилению эффекта кавитации и, как результат, увеличению количества окисляющих агентов, что в свою очередь должно вызывать еще большие деструктивные изменения в древесине и лигнине.

ИК-спектроскопия

Структура ИК-спектров спирторастворимого и спиртонерастворимого в 96%-ном спирте лигнина, выделенного из исходной древесины дуба, указывает на существенные различия этих препаратов лигнина.

К наиболее существенным заметным отличиям относится положение валентных колебаний O–H связей (3200 см^{-1}). В спирторастворимом лигнине (рис. 8, пунктир) область поглощения O–H связей смещалась в длинноволновую сторону спектра примерно на 200 см^{-1} по отношению к аналогичному колебанию в спиртонерастворимом лигнине (3400 см^{-1}) (рис. 8, сплошная линия). Это указывает, что большинство O–H связей в спирторастворимом лигнине вовлечено в образование водородных связей. Кроме этого, спирторастворимый лигнин отличался от спиртонерастворимого большей интенсивностью линии поглощения 1723 см^{-1} , соответствующей валентному колебанию карбонильных, но главным образом карбоксильных групп [17], и доминирующей в спектре линией 1212 см^{-1} . В спектрах также менялось соотношение интенсивности полос при 1507 и 1610 см^{-1} , что указывает на присутствие в спиртонерастворимой фракции лигнина главным образом гваяцильных структур, тогда как в спирторастворимой – сирингильных ядер.

Существенные различия наблюдались также в низкоэнергетической части спектра. В соответствии [17] сильная линия 870 см^{-1} , окруженная сравнительно слабыми линиями 755 и 915 см^{-1} , свидетельствует о преобладании в составе спирторастворимого лигнина сирингилпропановых структурных единиц. Две слабо разрешенные линии 855 и 825 см^{-1} в спектре спиртонерастворимого лигнина, выделенного из необработанной ультразвуком древесины, позволяет говорить о содержании лигнина гваяцильной природы. Присутствие лигнина сирингильного и гваяцильного типов, локализованных в определенных морфологических структурах древесины дуба, отмечалось нами ранее [18].

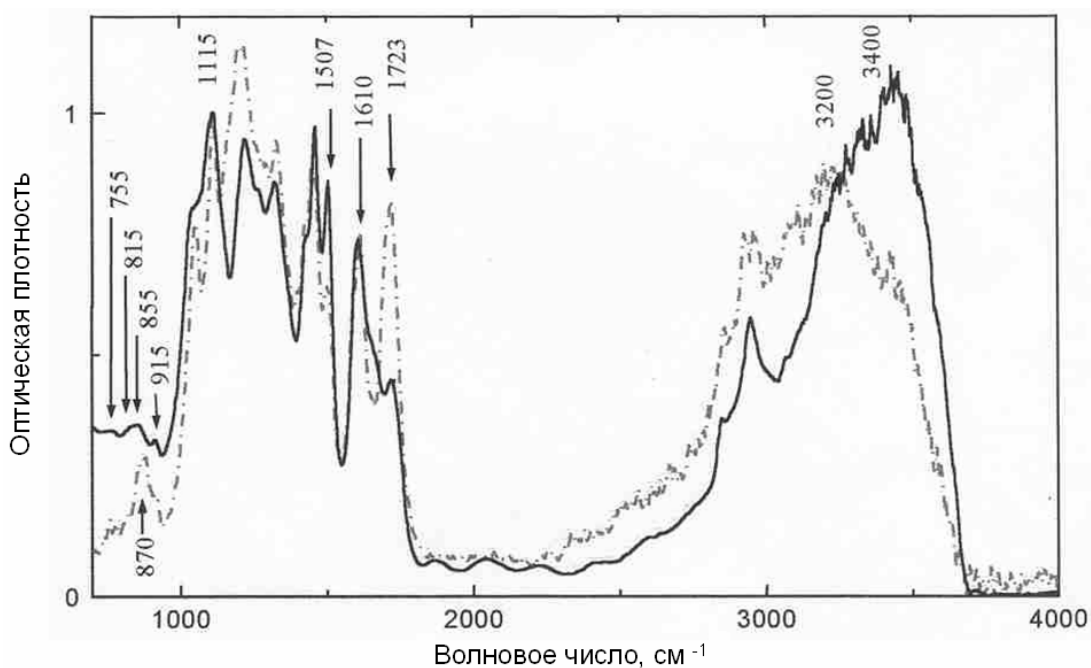


Рис. 8. ИК-спектр спирторастворимой и спиртонерастворимой фракций лигнина, извлеченных из необработанной древесины дуба (пунктирная и сплошная линии соответственно)

После ультразвукового воздействия на древесину дуба в течение 15 мин в воздушной среде на ИК-спектрах спирторастворимой фракции лигнина линия валентных колебаний O–H связи (3200 см^{-1}) смещалась в высокоэнергетическую часть спектра (3370 см^{-1}) (рис. 9), что может указывать на появление свободных гидроксильных групп. Структуру спектра в области волновых чисел $\nu < 1500\text{ см}^{-1}$, характерную для лигнина сирингильного типа, ультразвуковая обработка древесины в течение 15 мин не изменяла. В то же время несколько снижалось поглощение при 1722 см^{-1} (C=O связи) и сближались интенсивности колебаний ароматического кольца (1503 и 1610 см^{-1}), что свидетельствует об изменении окружения бензольного кольца в молекуле лигнина, вероятно, за счет появления фенольных гидроксидов. С увеличением экспозиции ультразвука до 35 мин в ИК-спектрах лигнина наибольшие изменения отмечались в области низкочастотной части спектра (рис. 9). Это выражалось в существенном (не менее чем в 6 раз) уменьшении интенсивности линии 870 см^{-1} , определяющей сирингильный тип лигнина. Доминирующей становилась линия 1115 см^{-1} , и изменялось соотношение полос при 1503 и 1610 см^{-1} . Возможно, это связано с деметилированием сирингильных единиц лигнина и появлением свободных фенольных гидроксидов. Эти данные соответствуют существенному изменению структуры спирторастворимого лигнина по сравнению с 15 мин действием УЗ, о чем свидетельствует сдвиг основного пика в правую область гель-хроматограммы (рис. 5), а также увеличение количества экстрагируемых водным спиртом веществ и в том числе фенольных соединений [9].

Спектры спиртонерастворимого лигнина после действия на древесину ультразвука в воздушной среде изменялись мало по сравнению с лигнином из необработанной древесины. Возрастала только интенсивность линии 1720 см^{-1} , свидетельствуя об увеличении количества карбоксильных групп. Это может быть причиной межмолекулярного взаимодействия деструктурированных субъединиц лигнина и элюции их как высокомолекулярных соединений, особенно после 35 мин ультразвукового воздействия (рис. 3). Подавление взаимодействия показывает, что в действительности спиртонерастворимая фракция лигнина имеет в среднем довольно низкую молекулярную массу, хотя в ее составе присутствуют и субъединицы с высокой молекулярной массой, количество которых после 35 мин экспозиции ультразвука становится больше (рис. 4).

Больше изменений наблюдалось в ИК-спектрах спиртонерастворимого лигнина, выделенного из древесины, обработанной УЗ в воде и в водно-спиртовом растворе (рис. 10). В спектрах увеличивалась интенсивность линии 1728 см^{-1} (C=O связи), т. е. протекала деструкция лигнина, и колебания связей становились более выраженными. После обработки как в воде, так и в водном спирте, появлялась линия 1428 см^{-1} , определяемая скелетными колебаниями ароматического кольца [17].

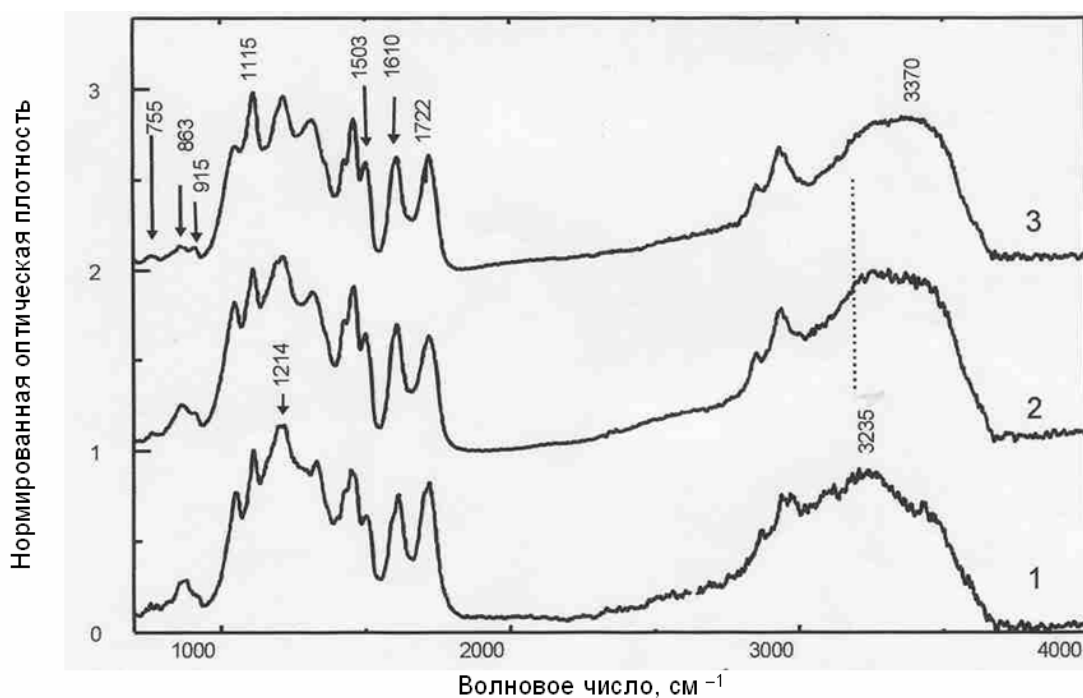


Рис. 9. ИК-спектры спирторастворимых фракций лигнина, извлеченного из древесины дуба до (1) и после обработки ее ультразвуком в течение 15 мин (2) и 35 мин (3) в воздушной среде

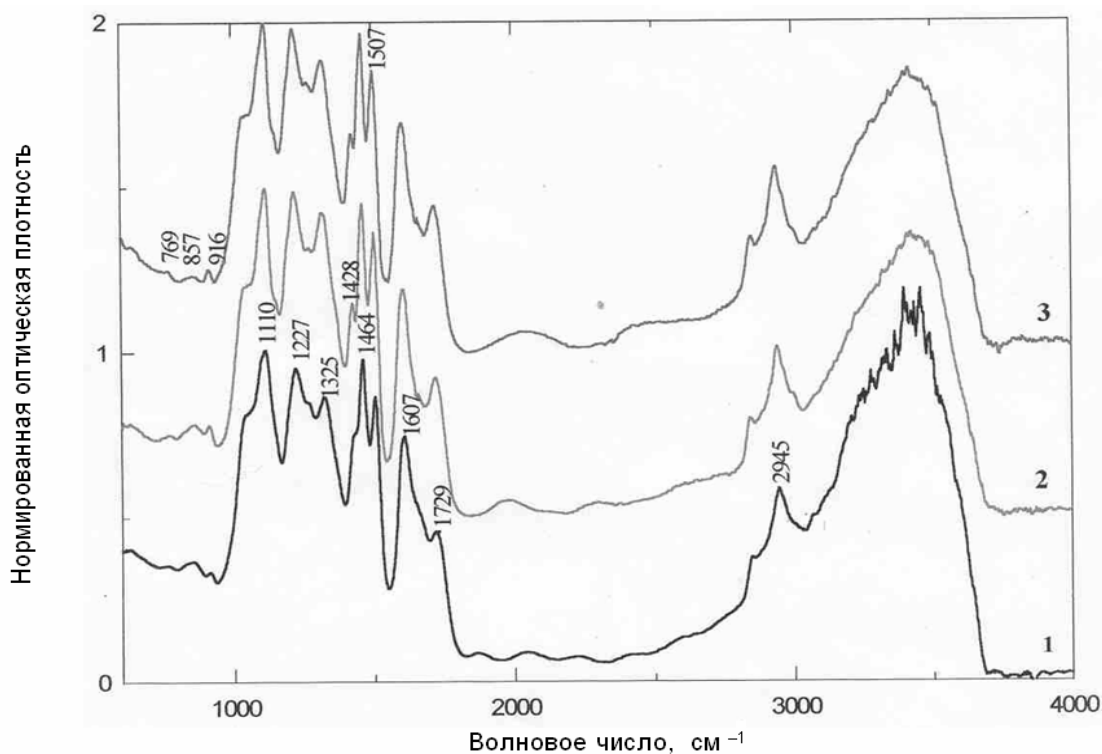


Рис. 10. ИК-спектры спиртонерастворимых фракций лигнина, выделенного из древесины дуба до (1) и после обработки ее ультразвуком в воде (2) и водно-спиртовом растворе (3)

Наиболее существенные различия между двумя обработками проявляются в низкочастотной части спектра. После воздействия на древесину УЗ в водно-спиртовом растворе в ИК-спектре спиртонерастворимой фракции лигнина интенсивность линии при 857 см^{-1} уменьшалась, указывая на снижение содержания синрингильных структур, и во фракции начинали преобладать гваяцильные субъединицы. Возможно, именно эти

гваяцильные структуры определяют появление высокомолекулярной области на гель-хроматограммах спиртонерастворимого лигнина после обработки древесины в водно-спиртовой среде (рис. 7б). На основании этого можно, очевидно, говорить об избирательном воздействии УЗ в воде и в водном спирте на сирингильный лигнин древесины дуба.

Увеличение интенсивности линий при 1720 см^{-1} , указывающее на повышенное содержание карбоксильных групп в спиртонерастворимой фракции лигнина, может быть связано также с присутствием в препарате гемицеллюлоз, содержащих уруновые кислоты. О возможности такого присутствия говорит увеличение количества лигнина, выделяемого из древесины дуба после озвучивания (табл.).

Гистохимические наблюдения

Ранее нами было установлено, что лигнин с гваяцильными структурными единицами локализован главным образом в сложных срединных пластинках основных структурных элементов древесины дуба (трахеиды, волокна либриформа, клетки лучевой паренхимы) и стенках клеток, выстилающих сосуды [15]. Лигнин с сирингилпропановыми структурными единицами локализован в стенках трахеид, особенно поздней древесины, но главным образом сосредоточен в стенках волокон либриформа.

Гистохимические исследования срезов древесины до и после воздействия на нее ультразвука в воздушной среде не показали заметного изменения окраски, характерной для лигнина гваяцильного типа, тогда как окраска на лигнин с сирингильными единицами претерпевала существенные изменения. При окрашивании срезов по Меуле вместо равномерного ярко-красного цвета основная толщина стенок волокон либриформа имела слабую окраску.

Обработка древесины УЗ в водной и водно-спиртовой среде (65%) не влияла заметным образом на распределение лигнина в анатомических структурах древесины, хотя второй режим оказывал более существенное влияние на структуру самих элементов древесины [9]. В частности изменялись очертания волокон либриформа, и наблюдалось некоторое увеличение срединных пластинок, вызванное разрыхлением структуры древесины. Каких-либо существенных изменений в окрашивании срезов древесины на оба типа лигнина по сравнению с исходной древесиной не отмечено.

Ослабление окраски стенок волокон либриформа можно было бы объяснить разрыхлением всего массива волокон. Однако сохранение окраски срединных пластинок по Визнеру, несмотря на некоторое их расширение, свидетельствует о влиянии ультразвука главным образом на сирингильные структуры лигнина, на что указывают также данные ИК-спектроскопии. Гистохимические реакции подтверждают, что ультразвук воздействует главным образом на сирингильные субъединицы лигнина, которые локализованы в стенках волокон либриформа.

Щелочное окисление

Данные щелочного окисления (в присутствии CuSO_4) препаратов лигнина, выделенного после обработки древесины УЗ, показали значительное увеличение содержания сиреневого альдегида в продуктах окисления. Отношение оптической плотности сиреневого альдегида к ванилину в исходной древесине составляло 0,98–1,0. После обработки УЗ в течение 15 мин это соотношение увеличилось до 1,42, а 35-минутная обработка древесины привела к росту этой величины до 2,16. Эти изменения указывают на относительное снижение количества ванилина в составе продуктов окисления и, наоборот, увеличения сиреневого альдегида. Если считать, что количество того или иного альдегида характеризует степень полимеризации структурных единиц лигнина, то полученные данные свидетельствуют об избирательном деструктивном воздействии УЗ на сирингилпропановые единицы лигнина древесины дуба.

При действии УЗ на лигнин, выделенный из зрелых стеблей хлопчатника, наблюдалось деметилирование сиреневых колец лигнина хлопчатника и разрыв С-С связей в боковых цепочках, тогда как метоксильные группы в гваяцильных структурах лигнина сосны оказались более устойчивыми [19].

Поскольку в древесине под действием акустических колебаний возможно локальное повышение температуры, лигнин в древесине подвергается также термической деструкции. И хотя термическое воздействие ослабляется благодаря защитной роли клеточной стенки [20], разные по природе макромолекулы лигнина реагируют на повышение температуры по-разному [21]. При термообработке березовой древесины наибольшие изменения претерпевали именно сирингильные структурные единицы лигнина, так как наличие в ароматическом ядре лигнина второго метоксила способствует более полному распаду эфирных арилалкильных связей между фенилпропановыми звеньями. Гваяцильные структуры в этих условиях более ста-

бильны, поскольку в силу повышенной реакционной способности условия для ее взаимодействия с целлюлозой при повышенных температурах более выгодны.

Согласно полученным данным подобные изменения претерпевает и лигнин древесины дуба при действии на нее ультразвуковых колебаний, особенно в воздушной среде.

Выводы

1. Воздействие ультразвука даже невысокой мощности на древесину дуба вызывает деполимеризацию лигнина, изменение его структуры и увеличение растворимости в спирте.

2. Действие ультразвука на лигнин древесины дуба зависит как от среды, в которой распространяются акустические колебания – воздух, вода или водный спирт, так и от времени его воздействия.

3. При использовании в качестве среды действия ультразвука водного спирта лигнин в древесине подвергается большей деструкции, чем при использовании воздуха. Содержание высокомолекулярных структур в лигнине, выделенном после обработки древесины ультразвуком в водном спирте меньше, чем при обработке на воздухе. Нерастворимая в спирте фракция лигнина, выделенная из древесины дуба после ее обработки ультразвуком в воде, имеет более низкую молекулярную массу и более однородна, чем аналогичные фракции лигнина после обработки древесины в водном спирте и на воздухе, возможно, вследствие более длительной экспозиции.

4. Основные деструктивные изменения под влиянием ультразвука происходят в сирингильных субъединицах лигнина, локализованного, главным образом, в волокнах либриформа. Действие на древесину дуба ультразвука невысокой мощности в воде и водном спирте и увеличение экспозиции в воздушной среде вызывают более глубокие деструктивные изменения в сирингильных, чем в гваяцильных структурных единицах лигнина.

Список литературы

1. Беленькая М.В., Бжеленко Л.К., Егорова Л.А. Ультразвук в биологии. М., 1964. 182 с.
2. Яковчук А.С., Ромашкин М.Г., Яцун Н.И. Физиологические основы стимулирующего действия ультразвука на семена // Ультразвук и его применение для предпосевной обработки семян. Краснодар, 1969. С. 5–45.
3. Rao V.S., Swamy K.M., Narayana L.L. Influence of ultrasound on extraction of tannins from deoiled salseed cake // Ultrasonics. 1984. V. 22. №1. P. 29–32.
4. Востриков С.В., Новикова И.В. Влияние физико-химических методов обработки водно-спиртовых смесей и дубовой древесины на эффективность получения компонентов виски // Известия вузов. Пищевая технология. 2002. №4. С. 26–28.
5. Левинсон М.С. О реакциях химического воздействия ультразвука на воду и растворенные в ней вещества // О химическом и биологическом действии ультразвука. Красноярск, 1962. С. 5–74.
6. Белодубровский Р.Б., Туманов И.Ф., Сапотницкий С.А. Влияние ультразвука на образование ароматических мономеров при щелочной деструкции лигносульфонатов // Известия вузов. Лесной журнал. 1968. №5. С. 135–138.
7. Киприанов А.И. Иницирование химических реакций в жидкофазной среде // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы Всероссийского семинара 28-29 марта 2002. Барнаул, 2002. С. 64–67.
8. Янковский Б.А., Першина Л.А. О действии ультразвука на древесину // Химия древесины. 1969. Вып. 3. С. 57–62.
9. Коновалова Н.Н., Коновалов Н.Т., Стасова В.В., Антонова Г.Ф. Воздействие акустических колебаний на анатомическую структуру древесины дуба // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы Всероссийского семинара 28-29 марта 2002. Барнаул, 2002. С. 68–71.
10. Коновалова Н.Н., Коновалов Н.Т., Баженов А.В., Сорокина Е.Я., Антонова Г.Ф. Влияние ультразвука на древесину дуба // Вибрация-2003 (Вибрационные машины и технологии): материалы VI научно-практич. конф. Курск, 2003. С. 270–275.
11. Антонова Г.Ф., Шебеко В.В. Использование крезилового прочного фиолетового при изучении образования древесины // Химия древесины. 1981. №4. С. 102–105.
12. Оболенская А.В., Щеголев В.П., Аким Г.Л., Аким Э.Л., Коссович Н.Л., Емельянова И.З. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1965. С. 85–86.
13. Hartley R.D. Improved methods for the estimation by gas-liquid chromatography of lignin degradation products from plants // J. Chromatog. 1971. V. 54. P. 335–344.
14. Карклин В.Б., Эриньш П.П. Инфракрасная спектроскопия древесины и ее основных компонентов // Химия древесины. 1971. №7. С. 83–93.
15. Алексеев А.Д., Резников В.М., Сенько И.В. Кинетика и механизм образования поперечных связей при кислотной инактивации лигнина // Химия древесины. №3. С. 91–99.

16. Комолова Г.С. Реакции дрожжевых клеток на ультразвуковое воздействие // О химическом и биологическом действии ультразвука. Красноярск, 1962. С. 84–166.
17. Хергерг Г.Л. Инфракрасные спектры // Лигнины: структура, свойства и реакции / под ред. Сарканена К.В., Людвиг К.Х. М., 1975. С. 171–201.
18. Антонова Г.Ф., Стасова В.В., Вараксина Т.В., Коновалова Н.Н. и др. Влияние внешних факторов на особенности анатомической структуры и химический состав древесины дуба // Материаловедение. 2002. №4. С. 34–40.
19. Сайдалимов С.А., Смирнова Л.С., Абдуазимов Х.А. О действии ультразвука на лигнин // Химия древесины. 1977. №2. С. 43–44.
20. Домбург Г.Э., Шарапова Т.Е. Исследование взаимодействия компонентов древесины в процессе ее термической обработки. I. Сравнительный анализ низкотемпературных термических превращений лигнина в комплексе с углеводами и изолированного // Химия древесины. 1979. №5. С. 82–88.
21. Домбург Г.Э., Шарапова Т.Е., Россинская Г.А., Сергеева В.Н. Влияние метоксильных групп на термическую устойчивость структурных связей лигнина // Химия древесины. 1974. №15. С. 97–100.

Поступило в редакцию 8 июня 2006 г.

После переработки 30 августа 2006 г.