

МИКОЛИЗ ДРЕССИНЫ, ЕГО ПРОДУКТЫ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

IV. КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ МИКОЛОГИЧЕСКИ РАЗРУШЕННОЙ ДРЕССИНЫ

Г.Н. Кононов¹, А.Н. Веревкин¹, Ю.В. Сердюкова¹,
В.Д. Зайцев¹, Н.Л. Горячев²

¹МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), 141005, Московская обл., г. Мытищи, ул. 1-я Институтская, д. 1

²ОАО «ЦНИИБ», 141260, Московская обл., пос. Правдинский, ул. Ленина, д. 15/1

kononov@mgul.ac.ru

Работа посвящена изучению компонентного состава микологически разрушенной дрессины. В результате микелиза дрессины под действием ферментов дереворазрушающих грибов образуются так называемые «гнили» с химическим составом отличным от здоровой дрессины. Показано, что «бурая гниль» дрессины обогащена лигнинными компонентами, а «белая гниль» углеводными составляющими дрессины. Приведены результаты анализов лигноуглеводных комплексов «бурой гнили» дрессины ели, «белой гнили» — дрессины березы и группового исследования низкомолекулярных соединений, выделенных методами экстракции различными растворителями. Определено, что содержание лигнина в образце дрессины «бурой гнили» в четыре раза больше, чем в образце «белой гнили». Выявлена значительная обогащенность целлюлозой дрессины березы с «белой гнилью», а также химическая природа некоторых групп экстрактивных веществ. В экстрактах микологически разрушенной дрессины обнаружены вещества фенольной, спиртовой и хинонной природы. Отмечено наличие производных ароматических и алифатических карбонильных и карбоксильных соединений. Среди продуктов микелиза идентифицированы углеводы, флаваноиды и терпеноиды. На основании анализа выдвинуто предположение, что микологически разрушенная дрессина содержит большой спектр фенольных и углеводных соединений, содержащихся как в исходной дрессине, так и в самих спорах и гифах дереворазрушающих грибов. Обоснована идея о том, что в результате изучения экстрактивных веществ микологически разрушенной дрессины появится возможность прогнозировать направления перспективного использования этого сырья для получения целевых продуктов. Настоящая статья является четвертой в цикле «Микелиз дрессины, его продукты и их использование», предыдущие опубликованы в журнале «Лесной вестник / Forestry Bulletin», 2020. Т. 24, № 2, 6; Т. 25, № 1.

Ключевые слова: лигноуглеводный комплекс, экстрактивные вещества, ароматические соединения, хиноны, углеводы, алифатические соединения, терпены

Ссылка для цитирования: Кононов Г.Н., Веревкин А.Н., Сердюкова Ю.В., Зайцев В.Д., Горячев Н.Л. Микелиз дрессины, его продукты и их использование. IV. Компонентный состав микологически разрушенной дрессины // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2021. Т. 25. № 5. С. 85–96. DOI: 10.18698/2542-1468-2021-5-85-96

В результате микелиза дрессины под действием ферментов дереворазрушающих грибов образуются так называемые «гнили» с измененной макро- и микроструктурой, но, что наиболее важно, с химическим составом, отличным от здоровой дрессины [1–4].

При наличии целлюлолитических ферментов, продуцируемых ксилофитами, образуется «бурая гниль», обогащенная лигнинной составляющей дрессины, а при наличии лигнолитических ферментов — «белая гниль», обогащенная углеводной составляющей. Этот очевидный факт позволяет выдвинуть предположения о целенаправленном использовании дрессины различного типа микологического разрушения. Однако ферментативное воздействие дереворазрушающих грибов приводит к фрагментации компонентов лигноуглеводного комплекса дрессины с образованием низкомолекулярных соединений не свойственных здоровой дрессине, но способных извлекаться традиционными методами экстракции [5–10]. Комплексное изучение как видоизмененного лигноуглеводного комплекса микологически разрушенной дрессины, так и

всей гаммы экстрактивных веществ, содержащихся в ней, позволяют прогнозировать возможные направления перспективного использования этого невостребованного сырья для получения целевых продуктов и материалов [11–16].

Цель работы

Цель работы — изучение лигноуглеводного комплекса и низкомолекулярных соединений, содержащихся в микологически разрушенной дрессине, их количественное определение методами экстракции и характеристика химической природы отдельных компонентов.

Материалы и методы

В качестве объекта исследования использовали «бурую гниль» дрессины ели и «белую гниль» дрессины березы. Лигноуглеводный комплекс микологически разрушенной дрессины был проанализирован стандартными методами, целлюлоза определена по методу Кюршнера и Хоффера, лигнин — по методу Класона [3, 17–20]. Для выделения низкомолекулярных соединений использовали такие экстрагенты с различной

полярностью, как бензол, этанол, вода и 1%-й водный раствор КОН [21–23].

Компонентный состав экстрактов определяли на газовом хроматографе 7890А с капиллярной колонкой HP-5MS диаметром 0,25 мм, длиной 30 м, с толщиной слоя неподвижной фазы 0,25 мкм с масс-селективным детектором (МСД) 5975С VLMSD Agilent Technologies (USA). Условия проведения хроматографии: повышение температуры колонки в термостате от 100 °С до 260 °С со скоростью 10 °С/мин; температура инжектора 250 °С, детектора 300 °С. Газ-носитель — азот, расход 20 мл/мин, расход водорода 35 мл/мин, объем анализируемой пробы 1 мкл, деление потока 1:100. Общая продолжительность анализа 30 мин [24–25].

Для расчета содержания изомеров использовали автоматическую базу поиска и идентификации данных хромато-масс-спектрометрии NIST08 MS Library с положительной вероятностью соотношения пиков [26, 27].

Для визуализации результатов анализа использовали графический редактор Chemical Draw Ultra.

Результаты и обсуждение

Проведение перечисленных выше анализов позволило получить важные фактические данные (таблице).

Компонентный состав микологически разрушенной древесины (% , массовая доля)

Component analysis of mycologically destroyed wood (% , mass fraction)

Компонент	«Бурая гниль» ели	«Белая гниль» березы			
Целлюлоза	–	50,0			
Лигнин Класона	52,2	13,1			
Экстрактивные вещества					
			в холодной воде ($t \approx 20$ °С)	1,7	18,9
			в горячей воде ($t \approx 90$ °С)	15,8	22,3
			в этаноле	9,0	1,7
			в бензоле	4,0	4,1
в 1%-м растворе КОН	49,5	27,0			
Минеральные вещества (зольность)	1,5	1,4			
Относительная влажность	6,9	8,0			

Из приведенных в таблице данных следует, что относительная влажность древесины с «белой гнилью» несколько выше, чем у древесины с «бурой гнилью», по-видимому, вследствие обогащения первой гидрофильными компонентами углеводного характера. Зольность исследуемых образцов близка по значениям, но несколько выше, чем у здоровой древесины, вследствие уменьшения плотности микологически разрушенной древесины. Содержание лигнина в образце с

«бурой гнилью» в 4 раза больше, чем в образце с «белой гнилью». Это объясняется различным механизмом миколиза древесины. «Белая гниль» березы значительно обогащена целлюлозой, а в «бурой гнили» ели стандартным методом по Кюршнеру и Хофферу ее определить не удалось, поскольку видоизмененный лигнин не разрушается под действием азотной кислоты, что создает значительный фон при количественном определении целлюлозы.

Холодная вода хорошо экстрагирует компоненты «белой гнили», содержащей, по-видимому, большое количество алифатических компонентов, чего не происходит с компонентами «бурой гнили». Горячая вода интенсифицирует процесс экстракции, и в ней уже растворяются менее гидрофильные, очевидно, ароматические соединения «бурой гнили». Экстрагирующая способность этанола существенно выше, чем у холодной воды в отношении гидрофобных компонентов «бурой гнили», но ниже, по отношению к компонентам «белой гнили». Неполярный бензол дает низко концентрированные неокрашенные экстракты. Лучше всего экстракция протекает с 1%-м раствором КОН, особенно в случае «бурой гнили», содержащей большое количество фенолов, которые образуют в щелочной среде растворимые феноляты.

В результате использования экстрагентов различной полярности были получены идентичные по окраске экстракты как для «бурой», так и для «белой гнили», интенсивность окраски которых характеризует концентрацию растворенных в них, а цвет — наличие различных соединений с хромофорными группами (рис. 1, 2).

Компонентный анализ экстрактов дал возможность получить следующие результаты. Микологически разрушенная древесина ели с «бурой гнилью» содержит большой спектр фенольных соединений, которые являются соединениями, присущими как исходной древесине, так и образующимися при ее миколизе и экстрагируемыми из спор и гифов грибов. Среди компонентов экстрактов были идентифицированы: ароматический углеводород — бензол (I); соединения фенольной природы — фенол (II), гидрохинон (III), пирокатехин (IV), а также деметилированный секоизолярициресинол (V), представляющий собой продукт фенольной природы и являющийся многоядерным ароматическим спиртофенолом (рис. 3).

Среди ароматических альдегидов были идентифицированы бензальдегид (VI), 4-гидрокси-3-метоксибензальдегид (VII), 4-гидроксибензальдегид (VIII), (4-гидроксифенил)-ацетальдегид (IX) (рис. 4).

Среди ароматических кетонов был обнаружен пиностробин (X) — халькон, вырабатываемый в древесном растении при его поражении гри-

бом-паразитом [7], а так же обнаружен 1-(2,3-дигидроксифенил)-ацетон (XI), пропиофенон (XII) (рис. 5).

Среди обнаруженных хинонов присутствуют: продукт окисления 4-оксистерильбена (XIII), п-бензохинон (XIV), 2,3,5-триметилциклогексадиен-2,5-дион-1,4 (XV), 1,4-нафтохинон (XVI), 2,3,5,7-тетрагидроксиафтохинон (XVII), 1,2,4-триметилантрахинон-9,10 (XVIII). Соединения с хинонной природой являются биологически активными компонентами дереворазрушающих грибов [5] и содержатся в микологически разрушенной древесине вследствие присутствия в ней их спор и гифов (рис. 6).

Среди продуктов микоза идентифицированы производные флавана — хризин (XXXI), изальпинин (XXXII), тектохризин (XXXIII) и производное кумарина — эскулетин (XXXIV) (рис. 7).

Среди ароматических кислот были идентифицированы ароматические карбоновые кислоты: 4-гидроксибензойная (XIX), фенилуксусная (XX), коричная (XXI), изофталевая (XXII), 5-гидроксиметилтерефталевая (XXIII), терефталевая (XXIV), 3,4-дигидроксибензойная (XXV), п-гидроксибензойная (XXVI), 3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-молочная (XXVII), 2-(3,4-дигидрокси-фенокси)-уксусная (XXVIII), 2,4,6-триизопропилбензойная (XXIX), а также продукт гидролиза эллаготанинов — эллаговая кислота (XXX) (рис. 8).

Среди соединений нефенольной природы были обнаружены углеводы: глюкоза (XXXV), рибоза (XXXVI) и арабиноза (XXXVII). Углеводы, содержащиеся в микологически разрушенной древесине, могут быть как продуктами деструкции основных полисахаридов древесинного вещества, так и продуктами гидролиза фенольных соединений, находящихся в древесине в форме гликозидов (рис. 9).

Среди продуктов микоза также были идентифицированы алифатические карбоновые кислоты: лауриновая (XXXVIII), ундециловая (XXXIX), каприновая (XXXX), капроновая (XXXXI), бутановая (XXXXII), уксусная (XXXXIII), малоновая (XXXXIV), фумаровая (XXXXV), щавелевая (XXXXVI) (рис. 10).

Достаточно большая группа экстрактивных веществ представлена терпенами, экстрагируемыми бензолом, и их кислородсодержащими производными, экстрагируемыми этанолом. Среди них были идентифицированы камфен (XXXXVII), сантен (XXXXVIII), фенхин (XXXXIX), цимол (L), метилэвгенол (LI), пинан-1-ол (LII), терпениол-4 (LIII), Т-кардиол (LIV), Т-муролол (LV), продукт изомеризации 1,3-эпиманоол (LVI), 13-эпиманоилоксид (LVII). Найденные терпены и терпеноиды являются важными составляющими

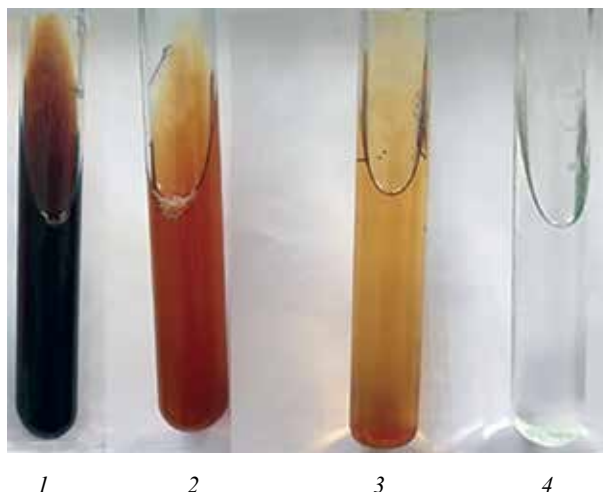


Рис. 1. Экстракты «бурой гнили»: 1 — в 1%-м растворе KOH; 2 — в бензоле; 3 — в этаноле; 4 — в горячей воде
Fig. 1. Extracts of «brown rot»: 1 — in 1 % KOH solution; 2 — in benzene; 3 — in ethanol; 4 — in hot water

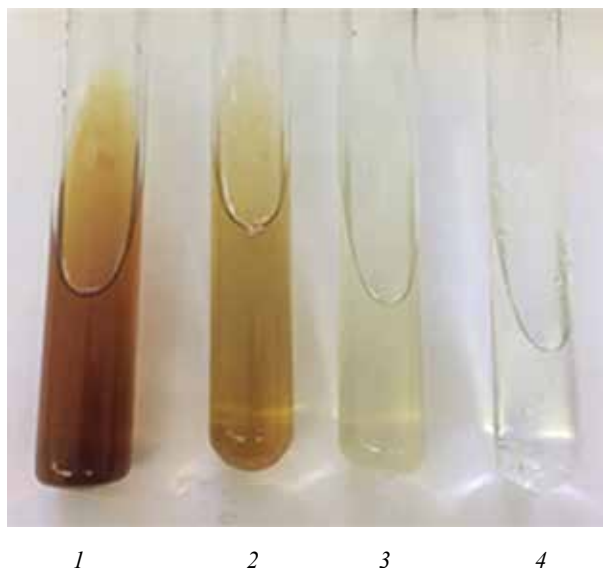


Рис. 2. Экстракты «белой гнили»: 1 — в 1%-м растворе KOH; 2 — в бензоле; 3 — в этаноле; 4 — в горячей воде
Fig. 2. Extracts of «white rot»: 1 — in 1 % KOH solution; 2 — in benzene; 3 — in ethanol; 4 — in hot water

экстрактивных веществ древесины хвойных пород, которые не разрушаются ферментами дереворазрушающих грибов и выполняют функцию фунгицидов [5] (рис. 11).

Среди производных стерина были идентифицированы пиниколовая кислота А (LVIII) и полипиреновая кислота С (LIX), являющиеся биологически активными веществами дереворазрушающих грибов, вызывающих «бурю гниль» [3] (рис. 12).

Экстрактивные вещества древесины березы, пораженной грибами «белой гнили», содержащиеся в водных экстрактах, обогащены углеводными компонентами, а этанольные и бензольные экстракты — фенольными компонентами.

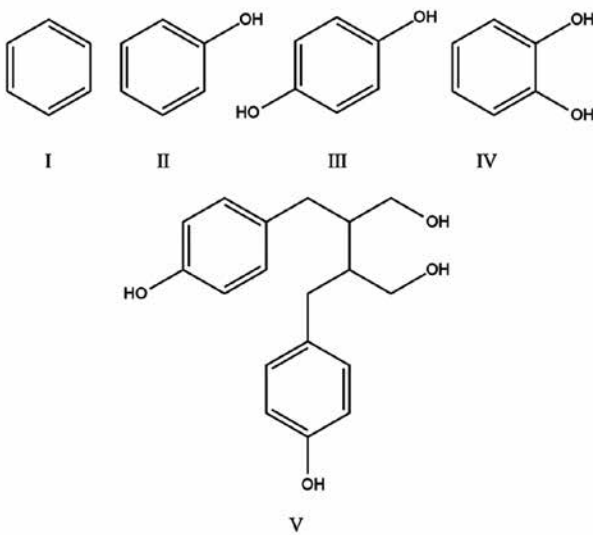


Рис. 3. Структурные формулы бензола и фенольных продуктов миколиза древесины ели
Fig. 3. Structural formulas of benzene and phenolic products of spruce wood mycolysis

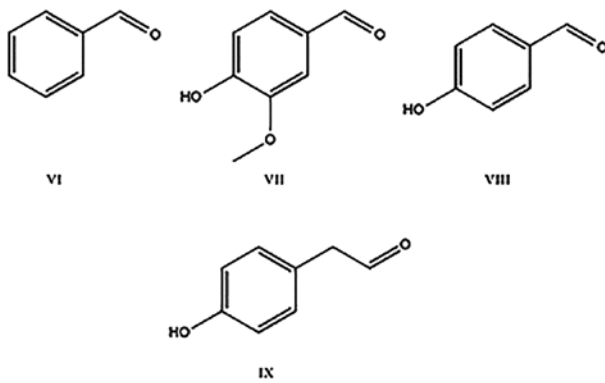


Рис. 4. Структурные формулы ароматических альдегидов, продуктов миколиза древесины ели
Fig. 4. Structural formulas of aromatic aldehydes, wood spruce mycolysis products

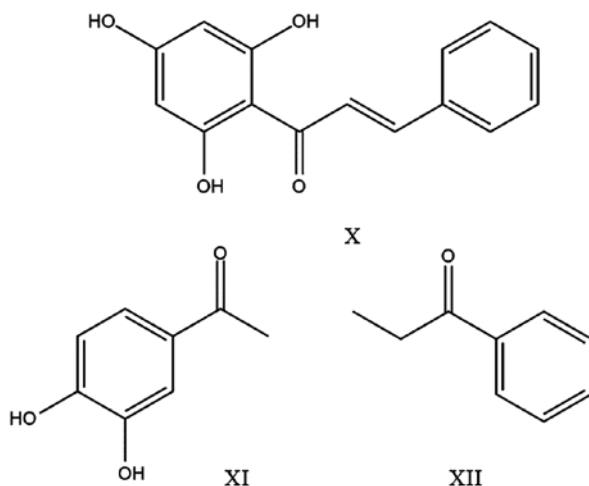


Рис. 5. Структурные формулы ароматических кетонов — продуктов миколиза древесины ели
Fig. 5. Structural formulas of aromatic ketones — products of spruce wood mycolysis

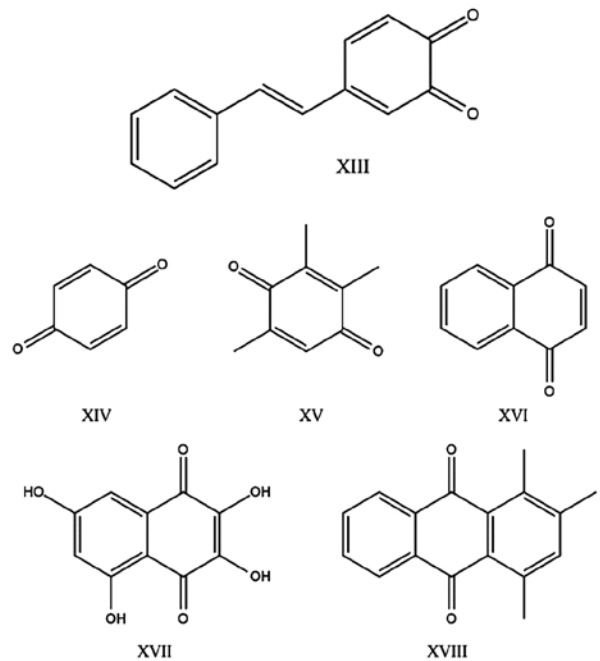


Рис. 6. Структурные формулы производных хинонов — продуктов миколиза древесины ели
Fig. 6. Structural formulas of quinone derivatives — products of spruce wood mycolysis

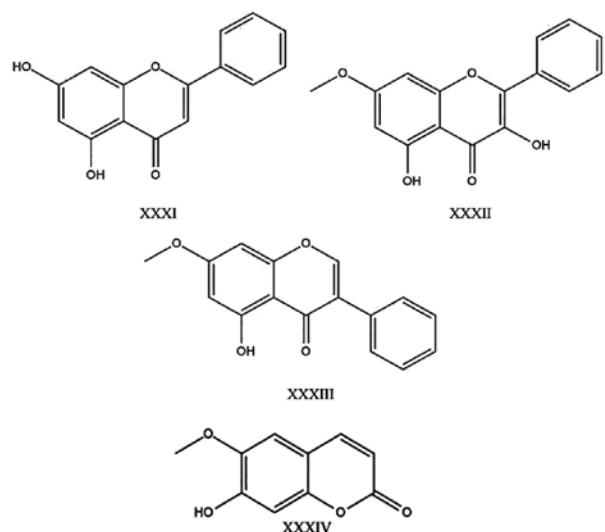


Рис. 7. Структурные формулы производных кумарина и флавана — продуктов миколиза древесины ели
Fig. 7. Structural formulas of coumarin and flavan derivatives — products of spruce wood mycolysis

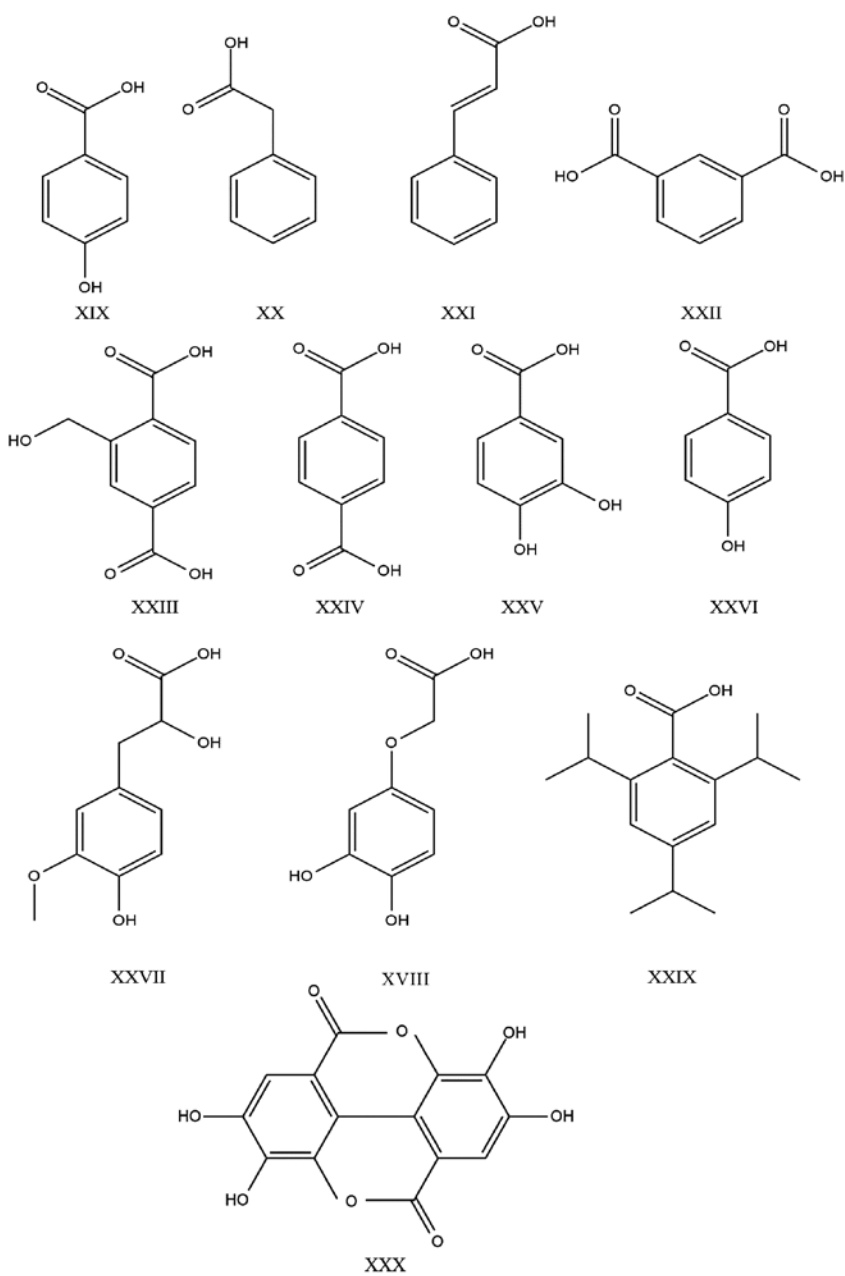


Рис. 8. Структурные формулы производных ароматических карбоновых кислот — продуктов миколиза древесины ели

Fig. 8. Structural formulas of aromatic carboxylic acid derivatives — products of spruce wood mycolysis

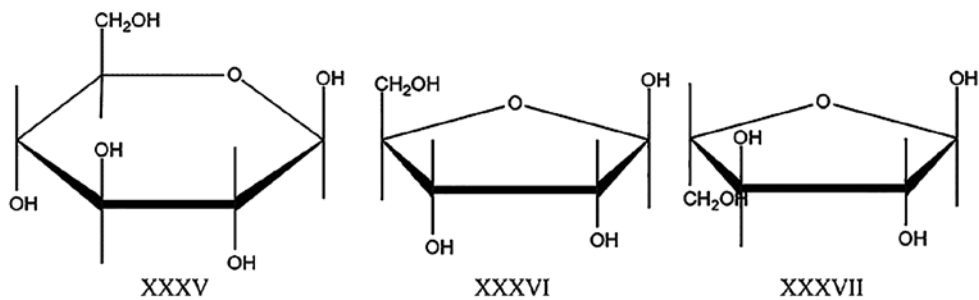


Рис. 9. Структурные формулы углеводов «бурой гнили»

Fig. 9. Structural formulas of «brown rot» carbohydrates

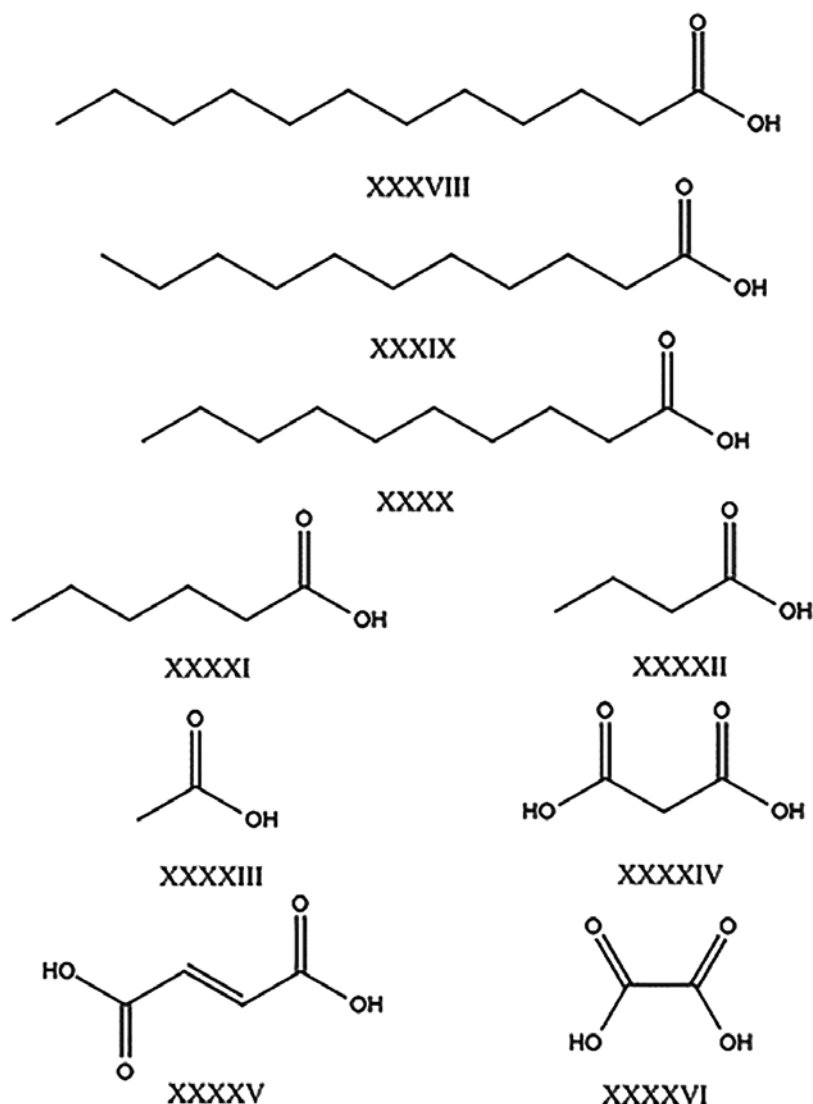


Рис. 10. Структурные формулы алифатических карбоновых кислот «бурой гнили»
Fig. 10. Structural formulas of «brown rot» aliphatic carboxylic acids

В водных экстрактах «белой гнили» древесины березы были обнаружены (рис. 7) такие углеводы, как глюкоза (XXXV), рибоза (XXXVI) и арабиноза (XXXVII). Они могут быть продуктами деструкции основных полисахаридов древесинного вещества грибами «белой гнили».

В этанольных и бензольных экстрактах «белой гнили» древесины березы были обнаружены как описанные выше фенольные, карбонильные и карбоксильные соединения (рис. 1–3, 5, 8), так и другие вещества — продукты миколиза древесины березы грибами «белой гнили». В экстрактах были идентифицированы резорцин (LX), 4-((4-гидроксибензил)-окси)-2,6-диметилкси-фенол (LXI), 4-((4-(гидроксиметил)-фенокс)-метил)-2,6-диметоксицилогексадиенон-2,4 (LXII), 3-((3,5-дигидроксифенокс)-метил)-пирокатехин (LXIII) (рис. 13).

Среди продуктов миколиза «белой гнили» были идентифицированы ароматические карбонильные соединения: 7-метокси-2-фенил-4Н-1-бензопиранон-4 (LXIV), 3-ацетил-6-хлор-2Н-1-бензопиранон-2 (LXV), 2Н-1-бензопиранон-2 (LXVI), 6-метокси-3-фенил-4Н-хроменон-4 (LXVII), 3,3-дифенилакрилофенон (LXVIII), 1-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-пропанон-2 (LXIX), 2-((3,5-диметокси-4-оксоциклогекса-1,5-диен-1-ил)-окси)-4-оксоциклогексадиен-1,5-карбальдегид (LXX) (рис. 14).

Экстрактивные вещества древесины березы, пораженной грибами «белой гнили» содержали ароматические карбоновые кислоты: коричную (XXI) (см. рис. 5), фенилпропионовую (LXXI), (Е)-3-(4-гидрокси-3-метоксифенил) акриловую (LXXII), 4-гидрокси-3-метоксibenзойную (LXXIII), 4-гидрокси-3,5-диметилксибензойную (LXXIV), (Е)-3-(4-гидроксифенил) акриловую (LXXV) (рис. 15).

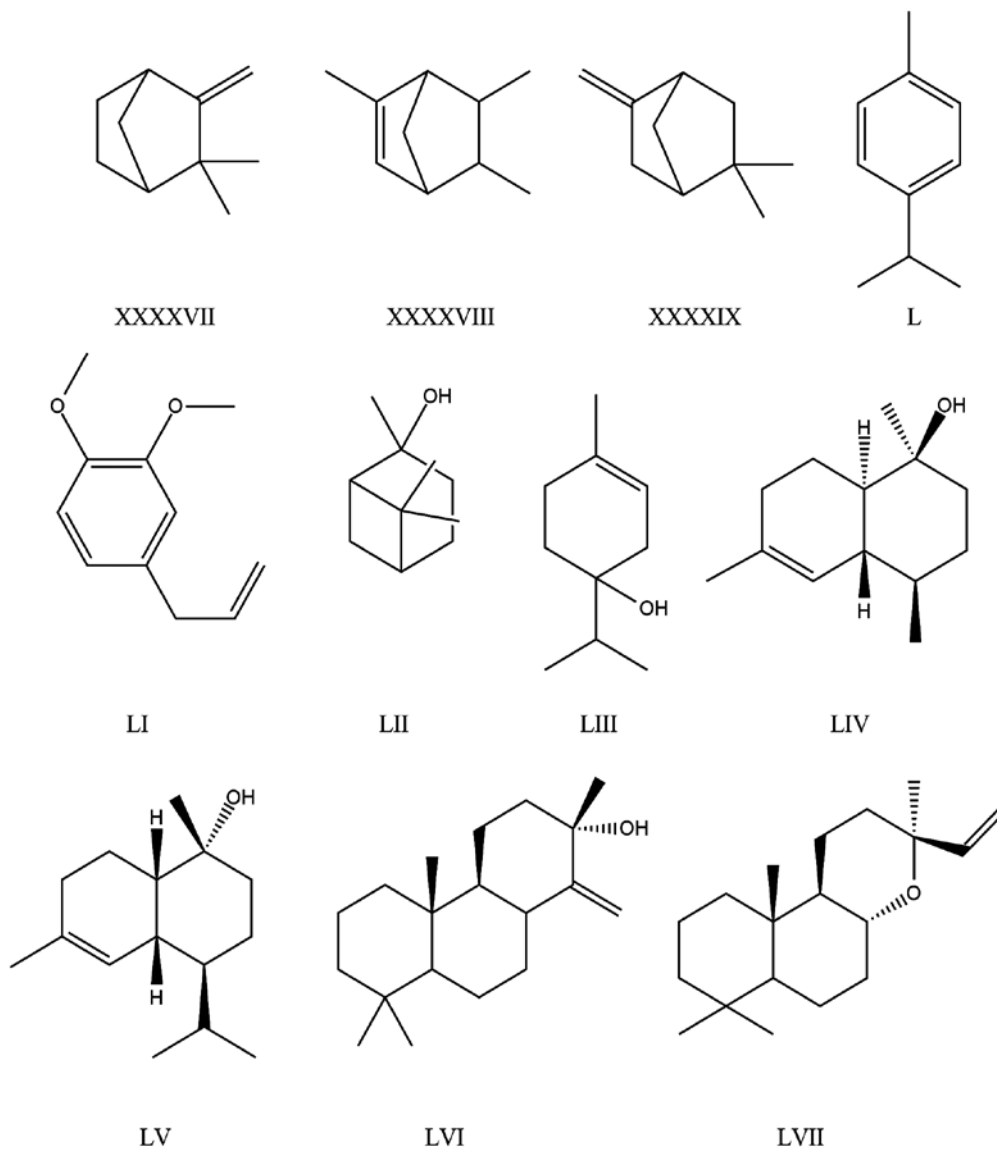


Рис. 11. Структурные формулы терпенов и терпеноидов «бурой гнили»
Fig. 11. Structural formulas of terpenes and terpenoids of «brown rot»

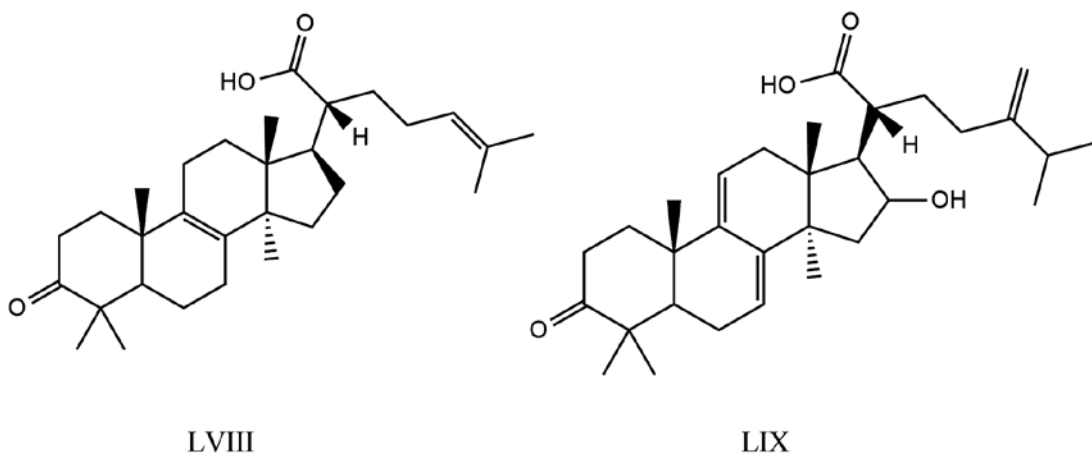


Рис. 12. Структурные формулы производных стерина «бурой гнили»
Fig. 12. Structural formulas of «brown rot» sterol derivatives

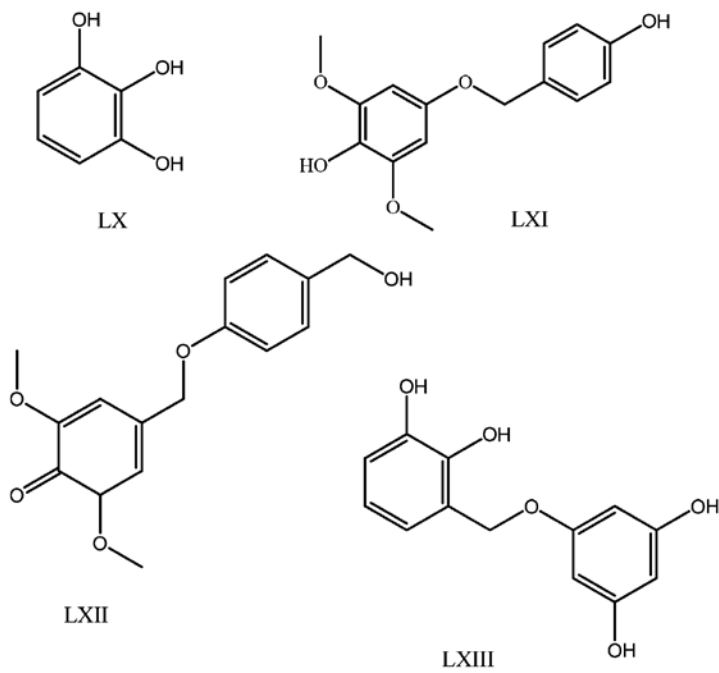


Рис. 13. Структурные формулы фенольных продуктов миколиза «белой гнили» древесины березы

Fig. 13. Structural formulas of phenolic mycolysis products of «white rot» birch wood

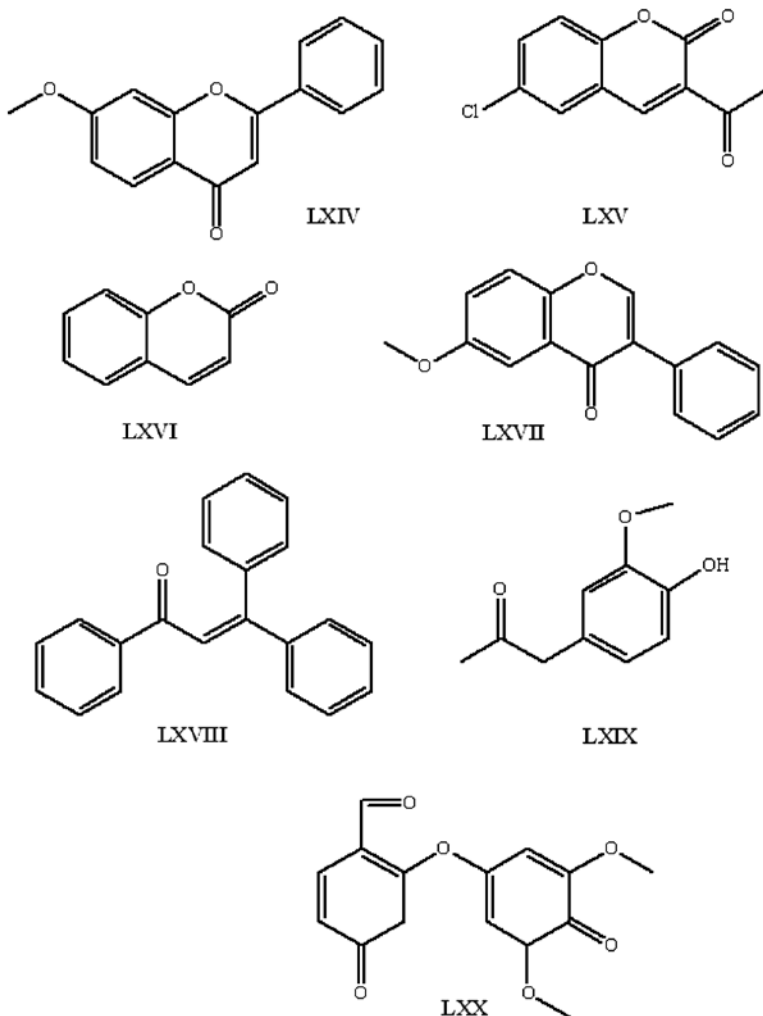


Рис. 14. Структурные формулы карбонильных продуктов миколиза «белой гнили» древесины березы

Fig. 14. Structural formulas of carbonyl mycolysis products of «white rot» birch wood

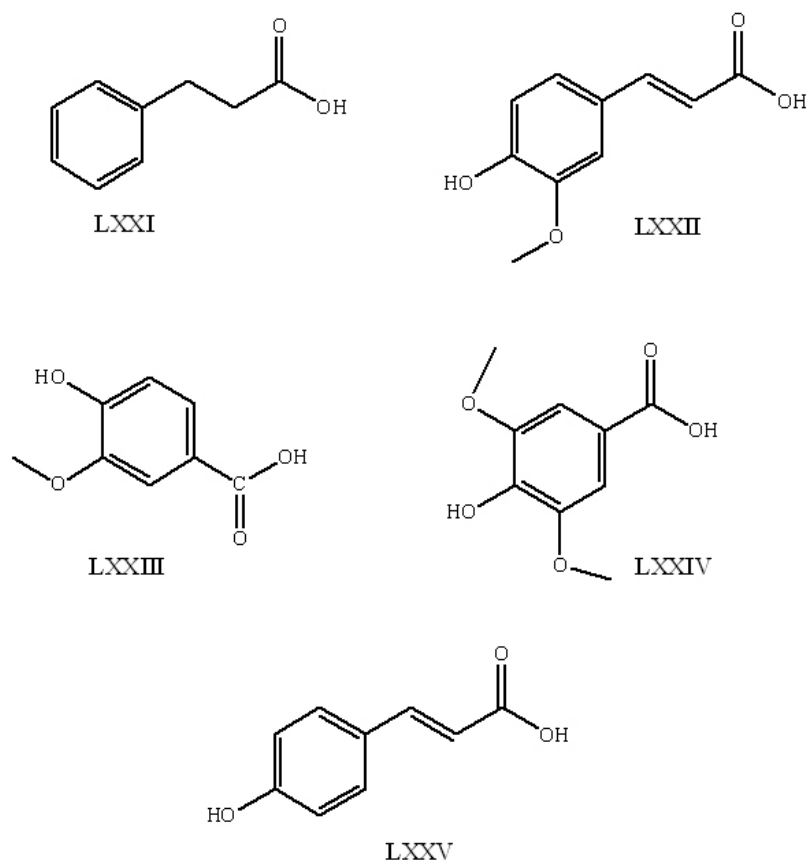


Рис. 15. Структурные формулы карбоксильных продуктов миколиза «белой гнили» древесины березы

Fig. 15. Structural formulas of carboxyl mycolysis products of «white rot» birch wood

Выводы

Микологически разрушенная грибами «бурой гнили» древесина обогащена лигнином и низкомолекулярными фенольными соединениями, общее содержание которых достигает почти 50 %, может быть использована для дальнейшей химической переработки в качестве их источника или природного композита для биопластиков.

Древесина с «белой гнилью» является глубоко делигнифицированным продуктом. Содержание целлюлозы в ней в 4 раза превышает содержание лигнина, что позволяет рассматривать ее как перспективный полуфабрикат и углеводное химическое сырье.

Помимо присущих исходной древесине экстрактивных веществ и продуктов их трансформации в микологически разрушенной древесине присутствуют продукты жизнедеятельности самих дереворазрушающих грибов, экстрагируемых из их спор и гифов, однако их содержание незначительно.

Многокомпонентность микологически разрушенной древесины позволяет предположить многоплановость ее перспективного использования.

Список литературы

- [1] Рабинович М.Л., Болобова А.В., Кондращенко В.И. Теоретические основы биотехнологии древесных композитов. Кн. I. Древесина и разрушающие ее грибы. М.: Наука, 2001. 264 с.
- [2] Singh A.P., Singh T. Biotechnological applications of wood-rotting fungi: A review // *Biomass and Bioenergy*, 2014, v. 62, pp. 198–206.
- [3] Кононов Г.Н. Химия древесины и ее основных компонентов. Лабораторный практикум. М.: МГУЛ, 2005. 138 с.
- [4] Wang W., Zhu Y., Cao J., Sun W. Correlation between dynamic wetting behavior and chemical components of thermally modified wood // *Applied Surface Science*, 2015, v. 324, pp. 332–338.
- [5] Шиврина А.Н. Биологически активные вещества высших грибов // М.; Л.: Наука, 1965. 200 с.
- [6] Häder D.P. Biotechnological substances from fungi *Natural Bioactive Compounds // Technological Advancements*, 2021, ch. 13, pp. 267–273.
- [7] Haverly M.R., Ghosh A., Brown R.C. The effect of moisture on hydrocarbon-based solvent liquefaction of pine, cellulose and lignin // *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2020, v. 146, pp. 167–177.
- [8] Семенов А.А. Очерк химии природных соединений. Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 2000. 664 с.
- [9] Thomas da Silva D., Herrera R., Batista B.F., Heinzmann B.M., Labidi J. Physicochemical characterization of leaf extracts from *Ocotea lancifolia* and its effect against wood-rot fungi // *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017, v. 117, pp. 158–170.

- [10] Valette N., Perrot T., Sormani R., Gelhaye E., Morel-Rouhier M. Antifungal activities of wood extractives // *Fungal Biology Reviews*, 2017, v. 31, no. 3, pp. 113–123.
- [11] Bouslimi B., Koubaa A., Bergeron Y. Effects of biodegradation by brown-rot decay on selected wood properties in eastern white cedar (*Thuja occidentalis* L.) // *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2014, v. 87, pp. 87–98.
- [12] Пентегова В.А., Дубовенко Ж.В., Ралдугин В.А., Шмидт Э.Н. Теорпеноиды хвойных растений. Новосибирск: Наука, 1987. 200 с.
- [13] Sumthong P., Romero-González R.R., Verpoorte R. Identification of Anti-Wood Rot Compounds in Teak (*Tectona grandis* L.f.) Sawdust Extract // *J. Wood Chemistry and Technology*, 2008, v. 28, pp. 247–260.
- [14] Ovejero-Pérez A., Rigual V., Domínguez J.C., Alonso M.V., Oliet M., Rodríguez F. Acidic depolymerization vs ionic liquid solubilization in lignin extraction from eucalyptus wood using the protic ionic liquid 1-methylimidazolium chloride // *International J. of Biological Macromolecules*, 2020, v. 157, pp. 461–469.
- [15] Durmaz S., Özgenç Ö., Boyacı I.H., Yıldız Ü.C., Erişir E. Examination of the chemical changes in spruce wood degraded by brown-rot fungi using FT-IR and FT-Raman spectroscopy // *Vibrational Spectroscopy*, 2016, v. 85, pp. 202–207.
- [16] Fackler K., Stevanic J.S., Ters T., Hinterstoisser B., Schwanninger M., Salmén L. Localization and characterization of incipient brown-rot decay within spruce wood cell walls using FT-IR imaging microscopy // *Enzyme and Microbial Technology*, 2010, v. 47, no. 6, pp. 257–267.
- [17] Beck G., Thybring E.E., Lisbeth Garbrecht Thygesen L.G. Brown-rot fungal degradation and de-acetylation of acetylated wood // *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2018, v. 135, pp. 62–70.
- [18] Eller F.J., Kirker G.T., Mankowski M.E., Hay W.T., Palmquist D.E. Effect of burgundy solid extracted from Eastern Red Cedar heartwood on subterranean termites and Wood-decay fungi // *Industrial Crops and Products*, 2020, v. 144, pp. 112–123.
- [19] Thybring E.E. Water relations in untreated and modified wood under brown-rot and white-rot decay // *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017, v. 118, pp. 134–142.
- [20] Naidu Y., Siddiqui Y., Rafii M.Y., Saud M.H., Idris A.S. Investigating the effect of white-rot hymenomycetes biodegradation on basal stem rot infected oil palm wood blocks: Biochemical and anatomical characterization // *Industrial Crops and Products*, 2017, v. 108, pp. 872–882.
- [21] Wang X., Hou Q., Zhang X., Zhang Y., Liu W., Xu Ch., Zhang F. Color evolution of poplar wood chips and its response to lignin and extractives changes in autohydrolysis pretreatment // *International J. of Biological Macromolecules*, 2020, v. 157, pp. 673–679.
- [22] Cetera P., Russo D., Milella L., Todaro L. Thermo-treatment affects *Quercus cerris* L. wood properties and the antioxidant activity and chemical composition of its by-product extracts // *Industrial Crops and Products*, 2019, v. 130, pp. 380–388.
- [23] Lühr C., Pecenka R. Development of a model for the fast analysis of polymer mixtures based on cellulose, hemicellulose (xylan), lignin using thermogravimetric analysis and application of the model to poplar wood // *Fuel*, 2020, v. 277, pp. 118–169.
- [24] Du H., Cheng Ju, Wang M., Tian M., Yang X., Wang Q. Red dye extracted sappan wood waste derived activated carbons characterization and dye adsorption properties // *Diamond and Related Materials*, 2020, v. 102, pp. 107–146.
- [25] Vichi S., Santini C., Natali N., Riponi C., López-Tamames E., Buxaderas S. Volatile and semi-volatile components of oak wood chips analysed by Accelerated Solvent Extraction (ASE) coupled to gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS) // *Food Chemistry*, 2007, v. 102, no. 4, pp. 1260–1269.
- [26] Jungel P., Koning S., Brinkman U., Melcher E. Analyses of the wood preservative component N-cyclohexyldiazoniumdioxide in impregnated pine sapwood by direct thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry // *J. of Chromatography A*, 2002, v. 953, no. 1–2, pp. 199–205.
- [27] Pe'rez-Coello M.S., Sanz J., Cabezudo M.D. Analysis of volatile components of oak wood by solvent extraction and direct thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry // *J. of Chromatography A*, 1997, v. 778, no. 1–2, pp. 427–434.

Сведения об авторах

Кононов Георгий Николаевич — канд. техн. наук, доцент МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), чл.-корр. РАЕН, ученый секретарь секции «Химии и химической технологии древесины» РХО им. Д.И. Менделеева, kononov@mgul.ac.ru

Веревкин Алексей Николаевич — канд. хим. наук, доцент МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), verevkin@mgul.ac.ru

Сердюкова Юлия Владимировна — ст. преподаватель МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), caf-htdip@mgul.ac.ru

Зайцев Владислав Дмитриевич — аспирант МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), kelertak@bk.ru

Горячев Никита Леонидович — канд. техн. наук, руководитель испытательного центра целлюлозно-бумажной продукции ОАО «ЦНИИБ», nlgoryachev@bk.ru

Поступила в редакцию 27.01.2021.

Принята к публикации 17.05.2021.

MYCOLYSIS OF WOOD, ITS PRODUCTS AND THEIR USE

IV. COMPONENT ANALYSIS OF MYCOLOGICALLY DESTROYED WOOD

G.N. Kononov¹, A.N. Verevkin¹, Yu.V. Serdyukova¹, V.D. Zaitsev¹, N.L. Goryachev²

¹BMSTU (Mytishchi branch), 1, 1st Institutskaya st., 141005, Mytishchi, Moscow reg., Russia

²JSC «TSNIIB», 15/1, Lenin st., 141260, Pravdinsky settlement, Moscow reg., Russia

kononov@mgul.ac.ru

The article is devoted to the study of the component composition of mycologically destroyed wood. As a result of wood mycolysis under the action of wood-destroying fungi enzymes, so-called «rot» is formed with a chemical composition different from healthy wood. It is noted that the «brown rot» of wood is enriched with lignin components of wood and «white rot» with carbohydrate components of wood. The results of analyses of ligno-carbohydrate complexes of spruce wood «brown rot», birch wood «white rot» and a group study of low-molecular compounds isolated by extraction methods with various solvents are presented. It is noted that the content of lignin in the sample of «brown rot» wood is four times higher than in the sample of «white rot». It is shown that birch wood with «white rot» is significantly enriched with cellulose. The chemical nature of some groups of extractive substances has been revealed. In the extracts of mycologically destroyed wood, substances of phenolic, alcoholic and quinone nature were found. The presence of derivatives of aromatic and aliphatic carbonyl and carboxyl compounds is noted. Among the products of mycolysis, carbohydrates, flavanoids and terpenoids have been identified. Based on the analysis, an assumption is made that mycologically destroyed wood contains a wide range of phenolic and carbohydrate compounds contained both in the original wood and in the spores and hyphae of wood-destroying fungi themselves. The idea is substantiated that the study of extractive substances of mycologically destroyed wood makes it possible to predict possible directions of the prospective use of this raw material for obtaining target products. This article is the fourth in the cycle «Wood mycolysis, its products and their use», the previous ones were published in the journal «Forestry Bulletin», 2020, v. 24, no. 2, 6; v. 25, no. 1.

Keywords: ligno-carbohydrate complex, extractives, aromatic compounds, quinones, carbohydrates, aliphatic compounds, terpenes

Suggested citation: Kononov G.N., Verevkin A.N., Serdyukova Yu.V., Zaitsev V.D., Goryachev N.L. *Mikoliz dreresiny, ego produkty i ikh ispol'zovanie. IV. Komponentnyy sostav mikologicheskoi razrushennoy dreresiny* [Mycolysis of wood, its products and their use. IV. Component analysis of mycologically destroyed wood]. *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin*, 2021, vol. 25, no. 5, pp. 85–96. DOI: 10.18698/2542-1468-2021-5-85-96

References

- [1] Rabinovich M.L., Bolobova A.V., Kondrashchenko V.I. *Teoreticheskie osnovy bio-tekhologii dreresnykh kompozitov. Kniga I. Dreresina i razrushayushchie ee griby* [Theoretical bases of biotechnology of wood composites. Book I. Wood and the fungi destroying it]. Moscow: Nauka, 2001, 264 p.
- [2] Singh A.P., Singh T. Biotechnological applications of wood-rotting fungi: A review. *Biomass and Bioenergy*, 2014, v. 62, pp. 198–206.
- [3] Kononov G.N. *Khimiya dreresiny i yeyo osnovnykh komponentov. Laboratornyy praktikum* [Chemistry of wood and its main components. Laboratory workshop]. Moscow: MSFU, 2005, 138 p.
- [4] Wang W., Zhu Y., Cao J., Sun W. Correlation between dynamic wetting behavior and chemical components of thermally modified wood. *Applied Surface Science*, 2015, v. 324, pp. 332–338.
- [5] Shivrina A.N. *Biologicheskii aktivnyye veshchestva vysshikh gribov* [Biologically active substances of higher fungi]. Moscow, Leningrad: Science, 1965, 200 p.
- [6] Häder D.P. Biotechnological substances from fungi Natural Bioactive Compounds. *Technological Advancements*, 2021, ch. 13, pp. 267–273.
- [7] Haverly M.R., Ghosh A., Brown R.C. The effect of moisture on hydrocarbon-based solvent liquefaction of pine, cellulose and lignin. *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2020, v. 146, pp. 167–177.
- [8] Semenov A.A. *Ocherk khimii prirodnykh soyedineniy* [Essay on the chemistry of natural compounds]. Novosibirsk: Nauka. Siberian Publishing Company RAS, 2000, 664 p.
- [9] Thomas da Silva D., Herrera R., Batista B.F., Heinzmann B.M., Labidi J. Physicochemical characterization of leaf extracts from *Ocotea lancifolia* and its effect against wood-rot fungi. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017, v. 117, pp. 158–170.
- [10] Valette N., Perrot T., Sormani R., Gelhaye E., Morel-Rouhier M. Antifungal activities of wood extractives. *Fungal Biology Reviews*, 2017, v. 31, no. 3, pp. 113–123.
- [11] Bouslimi B., Koubaa A., Bergeron Y. Effects of biodegradation by brown-rot decay on selected wood properties in eastern white cedar (*Thuja occidentalis* L.). *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2014, v. 87, pp. 87–98.
- [12] Pentegova V.A., Dubovenko Zh.V., Raldugin V.A., Schmidt E.N. *Terpenoidy khvoynykh rasteniy* [Terpenoids of coniferous plants]. Novosibirsk: Nauka, 1987, 200 p.
- [13] Sumthong P., Romero-González R.R., Verpoorte R. Identification of Anti-Wood Rot Compounds in Teak (*Tectonagrandis* L.f.) Sawdust Extract // *J. Wood Chemistry and Technology*, 2008, v. 28, pp. 247–260.
- [14] Ovejero-Pérez A., Rigual V., Domínguez J.C., Alonso M.V., Oliet M., Rodríguez F. Acidic depolymerization vs ionic liquid solubilization in lignin extraction from eucalyptus wood using the protic ionic liquid 1-methylimidazolium chloride. *International J. of Biological Macromolecules*, 2020, v. 157, pp. 461–469.

- [15] Durmaz S., Özgenç Ö., Boyacı I.H., Yıldız Ü.C., Erişir E. Examination of the chemical changes in spruce wood degraded by brown-rot fungi using FT-IR and FT-Raman spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 2016, v. 85, pp. 202–207.
- [16] Fackler K., Stevanic J.S., Ters T., Hinterstoisser B., Schwanninger M., Salmén L. Localization and characterization of incipient brown-rot decay within spruce wood cell walls using FT-IR imaging microscopy. *Enzyme and Microbial Technology*, 2010, v. 47, no. 6, pp. 257–267.
- [17] Beck G., Thybring E.E., Lisbeth Garbrecht Thygesen L.G. Brown-rot fungal degradation and de-acetylation of acetylated wood. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2018, v. 135, pp. 62–70.
- [18] Eller F.J., Kirker G.T., Mankowski M.E., Hay W.T., Palmquist D.E. Effect of burgundy solid extracted from Eastern Red Cedar heartwood on subterranean termites and Wood-decay fungi. *Industrial Crops and Products*, 2020, v. 144, pp. 112–123.
- [19] Thybring E.E. Water relations in untreated and modified wood under brown-rot and white-rot decay. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017, v. 118, pp. 134–142.
- [20] Naidu Y., Siddiqui Y., Rafii M.Y., Saud M.H., Idris A.S. Investigating the effect of white-rot hymenomycetes biodegradation on basal stem rot infected oil palm wood blocks: Biochemical and anatomical characterization. *Industrial Crops and Products*, 2017, v. 108, pp. 872–882.
- [21] Wang X., Hou Q., Zhang X., Zhang Y., Liu W., Xu Ch., Zhang F. Color evolution of poplar wood chips and its response to lignin and extractives changes in autohydrolysis pretreatment. *International J. of Biological Macromolecules*, 2020, v. 157, pp. 673–679.
- [22] Cetera P., Russo D., Milella L., Todaro L. Thermo-treatment affects *Quercus cerris* L. wood properties and the antioxidant activity and chemical composition of its by-product extracts. *Industrial Crops and Products*, 2019, v. 130, pp. 380–388.
- [23] Lühr C., Pecenka R. Development of a model for the fast analysis of polymer mixtures based on cellulose, hemicellulose (xylan), lignin using thermogravimetric analysis and application of the model to poplar wood. *Fuel*, 2020, v. 277, pp. 118–169.
- [24] Du H., Cheng Ju, Wang M., Tian M., Yang X., Wang Q. Red dye extracted sappan wood waste derived activated carbons characterization and dye adsorption properties. *Diamond and Related Materials*, 2020, v. 102, pp. 107–146.
- [25] Vichi S., Santini C., Natali N., Riponi C., López-Tamames E., Buxaderas S. Volatile and semi-volatile components of oak wood chips analysed by Accelerated Solvent Extraction (ASE) coupled to gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS). *Food Chemistry*, 2007, v. 102, no. 4, pp. 1260–1269.
- [26] Jünger P., Koning S., Brinkman U., Melcher E. Analyses of the wood preservative component N-cyclohexyl-diazeniumdioxide in impregnated pine sapwood by direct thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry. *J. of Chromatography A*, 2002, v. 953, no. 1–2, pp. 199–205.
- [27] Pe´rez-Coello M.S., Sanz J., Cabezudo M.D. Analysis of volatile components of oak wood by solvent extraction and direct thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. *J. of Chromatography A*, 1997, v. 778, no. 1–2, pp. 427–434.

Authors' information

Kononov Georgiy Nikolaevich — Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor of the BMSTU (Mytishchi branch), Corresponding Member of the Russian Academy of Natural Sciences, the Scientific Secretary of section «Chemistry and engineering chemistry of wood» RHO of D.I. Mendeleev, kononov@mgul.ac.ru

Verevkin Aleksey Nikolaevich — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the BMSTU (Mytishchi branch), verevkin@mgul.ac.ru

Serdyukova Yulia Vladimirovna — Senior Lecturer of the BMSTU (Mytishchi branch), caf-htdip@mgul.ac.ru

Zaytsev Vladislav Dmitrievich — Pg. Student of the BMSTU (Mytishchi branch), kelertak@bk.ru

Goryachev Nikita Leonidovich — Cand. Sci. (Tech.), Head of the Testing Center for pulp and paper products of the JSC «TSNIIB», nlgoryachev@bk.ru

Received 27.01.2021.

Accepted for publication 17.05.2021.