
УДК 542.06+66.061+674.04

СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ КАК МЕТОД ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ КЛЕТОЧНОЙ СТЕНКИ ДРЕВЕСИНЫ

^{1,2}**К. Г. Боголицын, ¹М. А. Гусакова, ¹А. А. Красикова*,
^{1,2}**А. Д. Ивахнов, ¹С. С. Хвиюзов, ²Д. Г. Чухчин, ¹И. Н. Зубов****

¹*Институт экологических проблем Севера УрО РАН, Архангельск, Россия*

²*Северный (Арктический) федеральный университет им. Ломоносова, Архангельск, Россия*

* ann.krasikova@gmail.com

Поступила в редакцию 17.03.2016 г.

Представлены результаты исследования термохимической активации лигноуглеводной матрицы методом сверхкритической флюидной экстракции. Получены данные о наличии лабильных и стабильных участков лигноуглеводных образований, распределенных в клеточной стенке, об изменениях компонентного состава древесины и ультрамикростроения клеточной стенки, происходящих во время обработки. Показана возможность применения сверхкритической флюидной экстракции диоксидом углерода как метода направленного воздействия на слабые Н-связи лигноуглеводного комплекса с целью получения новых данных об особенностях состава и строения древесного вещества и его компонентов.

Ключевые слова: термодинамическая совместимость, клеточная стенка, сверхкритическая флюидная экстракция, лигноуглеводная матрица, древесина, термохимическая активация.

ВВЕДЕНИЕ

Древесина — это сложная многокомпонентная полимерная композиция, являющаяся естественно возобновляемым природным сырьем и источником различных ценных химических компонентов. В работе [1] показана возможность рассмотрения ее как нанобиокомпозита, основой которого служат целлюлозные нанофибриллы (20—50 нм) и лигноуглеводные образования глобулярной формы (диаметром 5—60 нм). Однако в настоящее время нерешенными остаются многие вопросы биосинтеза индивидуальных полимеров, их взаимодействия при формировании надмолекулярной структуры в различных слоях клеточных оболочек, а также состава и устойчивости формирующихся надмолекулярных образований. Для решения этих вопросов необходимо использовать новые методологические подходы, позволяющие селективно воздействовать на определенные участки клеточной стенки и/или группы веществ. Одним из таких подходов может являться термохимическая активация биокомпозита за счет направленного изменения термодинамического равновесия системы и модификации его структуры. К числу таких методов можно отнести сверхкритическую флюидную экстракцию (СКЭ).

Применение сверхкритических флюидов (СКФ) в качестве растворителей в химии древесины обусловлено их уникальными особенностями, такими как:

возможность изменения химических свойств СКФ в широком диапазоне, высокая растворяющая способность, а также инертность большинства применяемых растворителей [2]. Управление процессом извлечения/деструкции компонентов в этом случае осуществляется с помощью настройки ключевых параметров процесса (давление, температура, расход реагентов, время обработки) [3].

Представленная ранее [4, 5] концепция термодинамического состояния лигноуглеводной матрицы, а также возможность регулирования областей термодинамической совместимости ее компонентов за счет химического и/или физического воздействия позволяют рассматривать СКЭ не только в качестве инструмента для направленного изменения структуры и свойств биокомпозита на молекулярном уровне, но и как способ более глубокого изучения и понимания морфологического строения древесины.

Согласно указанной концепции [4, 5] синтез элементарных фибрилл целлюлозы происходит одновременно с формированием макромолекул гемицеллюлоз. Ввиду ограниченной совместимости данных полисахаридов происходит расслаивание бинарной системы «гемицеллюлозы — целлюлоза» с образованием элементарных фибрилл, окруженных гелем гемицеллюлоз, и формированием на поверхности фибрилл за счет диффузии родственных по химической природе молекул гемицеллюлоз термодинамически неустойчивого переходного слоя, состоящего из гемицеллюлоз и целлюлозы. При этом отмечается строгая ориентация молекул гемицеллюлоз вдоль целлюлозных фибрилл. Таким образом, термодинамически несовместимые целлюлоза и лигнин образуют микрогетерогенные области, окруженные гелем гемицеллюлоз. Гемицеллюлозы при этом играют роль совместителей за счет образования переходного слоя на поверхности элементарных фибрилл целлюлозы и наличия ограниченной термодинамической совместимости как с лигнином, так и с целлюлозой.

Направленная модификация древесины методом СКЭ позволяет расширить область гетерогенности системы за счет деструкции гемицеллюлоз. Как было показано в работах [6, 7], отсутствие модифицирующей способности чистого сверхкритического (СК) CO_2 вызывает необходимость введения добавок-сопротивителей (модификаторов). С этой целью в реакционную среду помимо чистого СК- CO_2 необходимо введение сопротивителя, направленно воздействующего на Н-связи и приводящего к деструкции полисахаридной составляющей. Поскольку гемицеллюлозы являются полисахаридами, склонными к кислотному гидролизу, то в качестве такого реагента целесообразно использовать уксусную кислоту (УК) [8, 9]. Высокая проникающая способность СК- CO_2 позволяет применять его в роли своеобразного «проводника» для улучшения доступа УК к более глубоким слоям клеточной стенки и ускорения диффузионных процессов. Мягкое воздействие, происходящее в процессе обработки СКЭ с УК, приводит к нарушению термодинамического равновесия и повышению гетерогенности системы за счет разрушения гемицеллюлоз.

Целью данной работы является исследование взаимодействия лигноцеллюлозной матрицы со сверхкритическим раствором CO_2 с уксусной кислотой в качестве сопротивителя и реагента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования. В качестве объекта исследований выбран можжевельник обыкновенный *Juniperus communis L.* — древесная порода, в которой проявляются

Сверхкритическая флюидная экстракция как метод термохимической активации клеточной стенки древесины

особенности биосинтеза и формирования структуры и химического состава древесины, свойственные как для хвойных, так и для лиственных пород [1, 10–15].

Отбор представительных образцов древесины можжевельника осуществлялся согласно ГОСТ 16128-70 в зоне северной тайги ($31^{\circ}49'$ в.д., $64^{\circ}40'$ с.ш.). Возраст исследуемых образцов определен на поперечных срезах у основания ствола и составляет 85 ± 5 лет. Для проведения исследований использовалась нижняя прикорневая часть ствола. Древесную стружку получали из предварительно высушенной до воздушно-сухого состояния и очищенной от коры и луба древесины можжевельника. Образцы измельчались в лабораторной роторной ножевой мельнице LM-201 с водяной системой охлаждения для предотвращения нагрева древесины и ее модификации, а затем просеивались на ситах от 0,25 до 2 мм. Для анализов использовалась усредненная фракция опилок 1–2 мм.

Оборудование и условия проведения обработок. Термохимическая активация древесной матрицы методом сверхкритической флюидной экстракции предусматривает воздействие на исходное сырье сверхкритического CO_2 с уксусной кислотой. СКЭ проводилась на установке SFE-5000 (Thar Process, США) в течение 1 ч после достижения заданных давления и температуры (25 МПа и 120°C), подобранных таким образом, чтобы направленно воздействовать на гемицеллюлозы, не приводя к деструкции полимеров (целлюлозы и лигнина). Скорость подачи CO_2 — 25 мл/мин, скорость подачи модификатора — 5 мл/мин; объемные скорости приведены для $t_{\text{комн}} = 20^{\circ}\text{C}$ и давления обработки 250 атм, т. о. объемная концентрация подаваемого модификатора в экстрагенте — 20 %. После проведенной обработки образцы подвергались лиофильной сушке. Полученный экстракт сливался из приемника и использовался для дальнейших анализов.

Анализ древесины до и после обработок. В исследуемых образцах древесины определялся компонентный состав (зольность, содержание целлюлозы, лигнина, легкогидролизующихся полисахаридов и веществ, экстрагируемых горячей водой и этанолом) по стандартным методикам [16]. Содержание лигнина в древесине определяли сернокислотным методом (лигнин Класона) в модификации Комарова [16]. С целью оценки влияния обработки на высокомолекулярные компоненты древесины рассчитывали такие показатели как степень делигнификации (СД) и степень удаления углеводов (СУУ) по формулам (1) и (2) соответственно:

$$СД = 100 - \frac{B \cdot C}{A}, \quad (1)$$

$$СУУ = 100 - \frac{B \cdot (100 - C)}{100 - A}, \quad (2)$$

где A — исходное содержание лигнина в древесине, %; B — выход остатка древесины, %; C — содержание лигнина в остатке, %.

Образцы древесины до и после обработки были охарактеризованы методом ИК-спектроскопии. Спектры исследуемых материалов в смеси с бромидом калия записывались на ИК Фурье-спектрофотометре Shimadzu IRAFFINITY-1 (Япония) в диапазоне от 4000 до 400 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} при числе сканов 30. Для оценки изменения компонентного состава древесины рассчитаны величины относительной оптической плотности основных компонентов по формуле (3)

$$K = \frac{D_{\text{ком}}}{D_{\text{ст}}}, \quad (3)$$

где $D_{\text{ком}}$, $D_{\text{ст}}$ — оптическая плотность полосы поглощения компонента и внутреннего стандарта.

Интенсивности полос поглощения 1510 и 1060 см^{-1} были использованы для характеристики содержания лигнина и углеводной составляющей соответственно. В качестве внутреннего стандарта использованы полосы поглощения при 2930 см^{-1} . Оптические плотности определены относительно базовой линии, которую проводили по волновым числам 4000, 3800, 2300, 1900, 850 см^{-1} .

Степень кристалличности образцов древесины определена методом рентгеновской дифрактометрии на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (Япония). Для анализов использовались таблетки толщиной 0,6—0,8 мм, получаемые прессованием в пресс-форме диаметром 25 мм с усилием 10^4 кгс. Параметры работы рентгеновской трубки: ускоряющее напряжение — 50 кВ; ток — 30 мА; материал мишени — Cu. Диапазон сканирования по углу θ — от 10 до 700; скорость сканирования — 0,5 град/мин; шаг — 0,020. Степень кристалличности образцов рассчитана с помощью программного обеспечения дифрактометра.

Для микроскопических исследований брались продольные и поперечные сколы образцов древесины можжевельника, на поверхность которых наносили золото-пallадиевое покрытие толщиной до 5 нм. Снимки древесины можжевельника до и после термохимической активации получали на сканирующем электронном микроскопе Sigma VP ZEISS [1].

Анализ экстрактов после обработок. Спектры экстрактов древесины после СКЭ с различными модификаторами записывались в диапазоне длин волн от 190 до 400 нм на УФ-спектрофотометре (Shimadzu UV-1800) относительно воды.

Хроматографический анализ модельных соединений, родственных фенолу, выполняли с использованием системы Nexera X2 LC30AD для сверхбыстрой хроматографии (Shimadzu, Япония). Для разделения применяли обращенно-фазовую колонку Nukleodur PolarTec, 150×3,0 мм, 3 мкм (Macherey-Nagel, Германия). В качестве элюента использовали смеси ацетонитрила и высокочистой воды I типа с удельным сопротивлением 18,2 МОм·см. Детектирование осуществляли в диапазоне длин волн 200—400 нм со спектральным разрешением 1,2 нм. Для нейтрализации кислотных экстрактов использовали 0,1 М раствор гидроксида аммония NH_4OH . Полученные растворы фильтровали при помощи мембранныго нейлонового фильтра (0,22 мкм), разбавляли ацетонитрилом и вводили в хроматографическую систему.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности структурной организации полимерной матрицы древесины можжевельника. Древесина можжевельника, так же как других хвойных пород, имеет более простое и однородное строение по сравнению с лиственными. Известно, что 90—95 % общего объема древесины можжевельника составляют прозенхимные клетки — трахеиды (Tr), что обусловлено отсутствием других анатомических элементов. Основу клеточной стенки трахеид составляет слой S2, состоящий из преимущественно односторонних микрофибрил целлюлозы. Данный слой обеспечивает необходимую жесткость и прочность трахеиде и дереву в целом. Более тонкие слои S1 и S3 окружают S2 с наружной и внутренней сторон клеточной

стенки соответственно. Микрофибриллы целлюлозы слоя S1 преимущественно односторонние, а слой S3 содержит перекрещивающиеся по направлению целлюлозные пластины — ламели, количество которых невелико (рис. 1 *a, б*). Стоит отметить, что наряду с первичной Р и вторичной S оболочками можжевельника нами обнаружено наличие бородавчатого слоя W клеточной стенки древесины, который выстилает внутренние полости клеток, а также поверхности пор [1].

Большинство исследователей считает, что микрофибриллы целлюлозы во вторичной оболочке расположены спирально под различными углами [17, 18]. Подобная структура для линейных полимеров, в соответствии с их физико-химической моделью, является наиболее устойчивой с точки зрения как механической, так и термодинамической стабильности, обеспечивая максимальную устойчивость клеточной стенки к воздействиям различного типа. Однако экспериментальных данных, подтверждающих наличие в клеточной стенке спиральных структур, до настоящего времени получено не было. Визуально подтвердить подобное расположение микрофибрилл в клеточной стенке древесины позволило предложенное нами внедрение стадии криомеханической подготовки [1]. Такое воздействие привело к расщеплению и частичному разрушению слоев вторичной клеточной оболочки и более явному проявлению спиральной структуры (рис. 2).

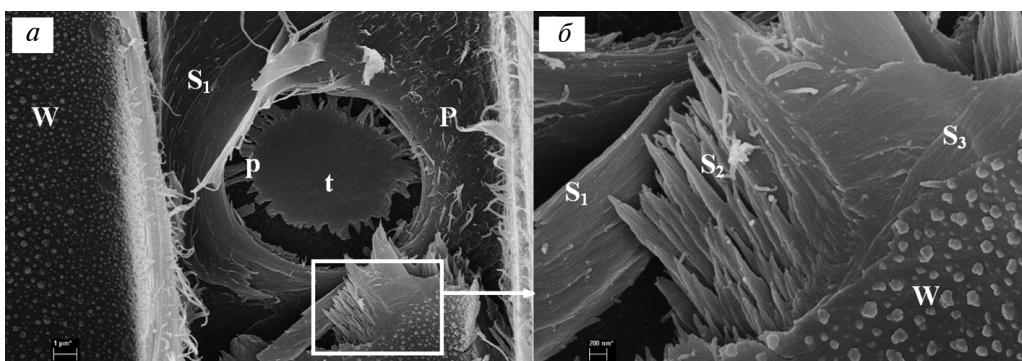


Рис. 1. СЭМ изображения разрыва клеточной стенки древесины можжевельника; увеличение:
a — 5 000×; *б* — 20 000×

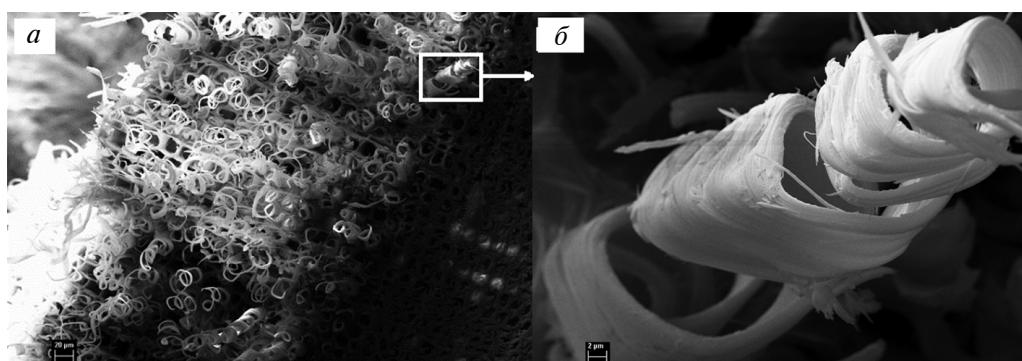


Рис. 2. СЭМ изображения спиральной структуры клеточной стенки трахеиды; увеличение:
a — 200×; *б* — 2 000×

Таблица

**Компонентный состав древесины до и после проведенной обработки,
в % к абсолютно сухой древесине**

Образец	Лигнин Клосона	Целлюлоза	Легкогидролизуемые полисахариды	Вещества, экстрагируемые этанолом	Вещества, экстрагируемые горячей водой	СД	СУУ
Исходный	30,20	43,10	18,71	4,50	2,66	—	—
После СКЭ	29,02	39,83	14,83	1,73	2,12	3,92	8,76

Таким образом, были получены данные, подтверждающие рассмотрение древесной матрицы как суперпозиции взаимопроникающих полимерных сеток основных компонентов древесины. Однако для более глубокого ее изучения и получения новых данных о составе и строении оболочек клеточной стенки необходимо привлечение современных методов исследования структурной организации древесины, например, таких как сверхкритические воздействия.

Влияние термохимической активации методом сверхкритической флюидной экстракции на структурную организацию полимерной матрицы древесины можжевельника. Целостность растительной матрицы обусловлена большим количеством водородных, углерод-углеродных и эфирных связей, обеспечивающих устойчивость этого биокомпозита к различным воздействиям. Наиболее слабым звеном этой системы являются водородные связи между гемицеллюлозами и лигнином, гемицеллюлозами и целлюлозой, склонные к кислотному гидролизу, а также эфирные связи. Учитывая этот факт, в качестве сорасторителя нами была выбрана уксусная кислота [8, 9, 19], являющаяся слабой кислотой; при концентрации 1 М ее водный раствор имеет pH = 2,4.

Для оценки глубины воздействий, происходящих в древесине можжевельника в процессе термохимической активации методом сверхкритической флюидной экстракции с уксусной кислотой, нами были определены изменения ее компонентного состава до и после обработки (таблица). Согласно полученным данным количество компонентов, экстрагируемых горячей водой, в остатке после обработки снижается. Как известно [16], в горячем водном экстракте содержатся такие высокомолекулярные соединения, как полисахариды, пектиновые вещества, камеди, поэтому полученные данные свидетельствуют об удалении полисахаридной составляющей в процессе термохимической активации. Извлечение продуктов деструкции гемицеллюлоз также подтверждается наличием в экстрактах редуцирующих углеводов в количестве 0,16 % и величиной СУУ = 8,8 %. Помимо этого, удаление гемицеллюлоз и разрушение аморфных областей в микрофибриллах целлюлозы приводят к росту степени кристалличности целлюлозы, что подтверждается данными рентгеновской дифрактометрии. Так, в случае обработки можжевельника в СК условиях степень кристалличности целлюлозы возрастает с 30 до 35 %.

Анализ представленных данных позволяет сделать вывод о том, что извлечения из древесной матрицы высокомолекулярных соединений ароматической природы (лигнина) практически не наблюдается (СД = 3,9 %). В условиях обработки происходит удаление лишь части низкомолекулярных ароматических соединений, о чем свидетельствует снижение количества веществ, экстрагируемых этанолом, в образце после СК экстракции более чем в 2 раза.

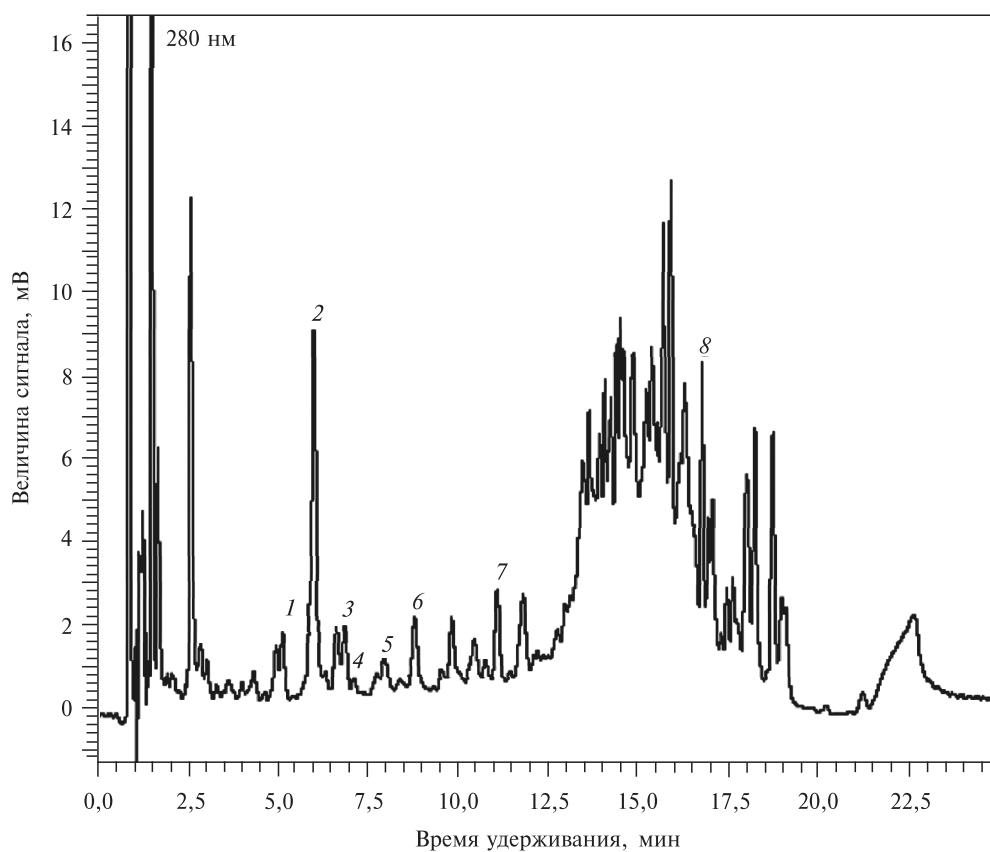


Рис. 3. Хроматограмма экстракта после обработки древесины можжевельника СК- CO_2 с уксусной кислотой:

1 — ванилиновая кислота; 2 — ванилин; 3 — ацетованилон; 4 — гвякол; 5 — фенол; 6 — феруловая кислота; 7 — вератрол; 8 — эвгенол

Исследование СК-экстрактов после обработки древесины методом УФ-спектроскопии позволило установить наличие в них компонентов фенольной природы, о чем свидетельствует максимум в области 280 нм. Последующий анализ методом ВЭЖХ подтвердил наличие растворенных низкомолекулярных фенольных соединений, в том числе продуктов деструкции лигнина (монолигнолов), среди которых были обнаружены ванилиновая кислота (1,788 мг/л), ванилин (6,111 мг/л), ацетованилон (1,753 мг/л), гвякол (0,82 мг/л), фенол (5,08 мг/л), вератрол (7,604 мг/л) и др. (рис. 3).

Изменения в компонентном составе древесины в результате термохимической активации подтверждены и методом ИК-спектроскопии (рис. 4). В образце древесины после обработки наблюдается значительное снижение содержания углеводов за счет уменьшения количества легкогидролизуемых полисахаридов (гемицеллюлоз). Так, величина К для исходной древесины составляет 2,03, а для обработанной 1,79 (при 1060 см^{-1}). При этом относительное содержание лигнина в обработанной древесине меняется незначительно (величина К при 1510 см^{-1} равна 1,01 и 1,07 для исходной и обработанной древесины соответственно).

Согласно концепции термодинамического состояния лигноуглеводной матрицы низкомолекулярные фенольные соединения образуются одновременно с ге-

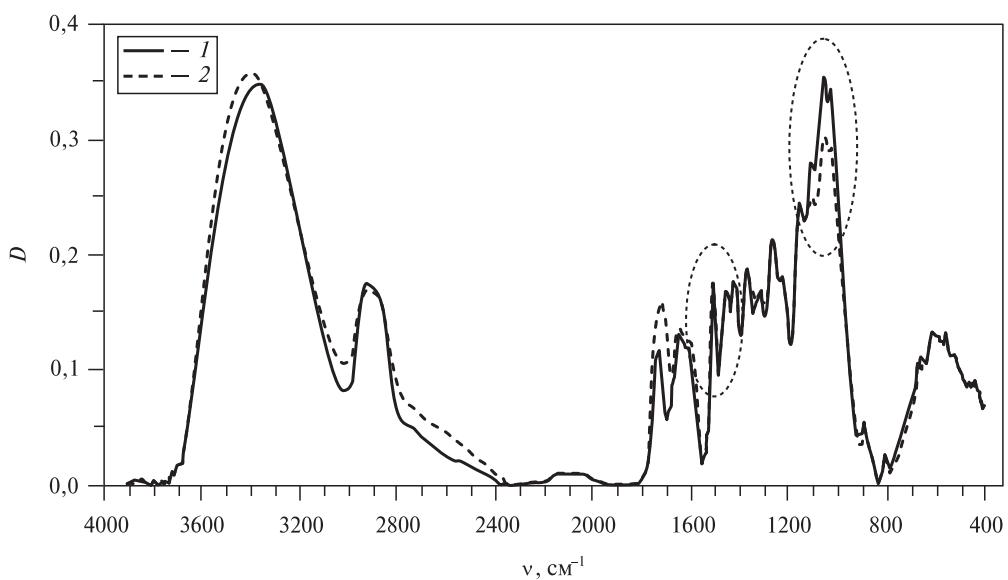


Рис. 4. ИК-спектры образцов древесины:
1 — до обработки; 2 — после обработки $\text{CK}-\text{CO}_2$ с уксусной кислотой

мицеллюлозами, поэтому деструкция гемицеллюлоз в ходе кислотного гидролиза приводит к их совместному извлечению с фенольными соединениями в форме лигноуглеводного комплекса.

Проведенные морфологические исследования клеточных оболочек древесины (рис. 5) показали, что целостность клеточных оболочек в процессе термохимической активации древесины методом сверхкритической флюидной экстракции $\text{CK}-\text{CO}_2$ с УК нарушается незначительно. После проведения обработки отмечается наличие пустот между фибриллами целлюлозы, связанное, по всей видимости, с удалением гемицеллюлоз (рис. 5a). Удаление раствора лигнина в гемицеллюлозах

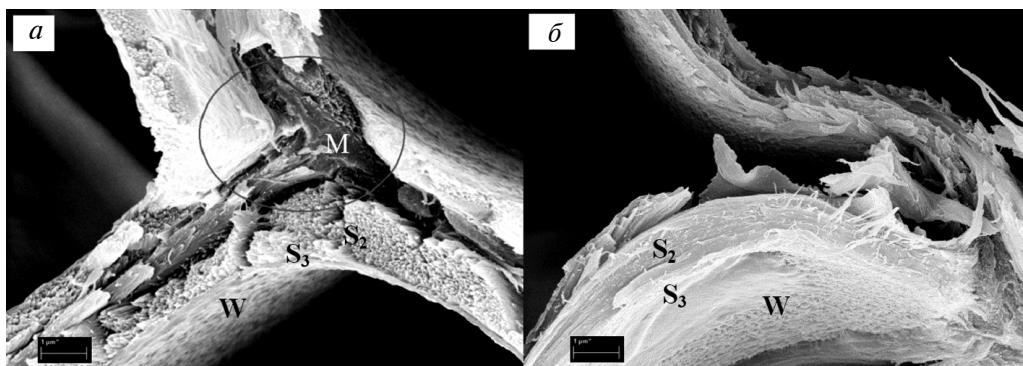


Рис. 5. СЭМ изображения структуры слоев клеточной стенки трахеиды на поперечном сколе образца древесины можжевельника после обработки CKЭ с уксусной кислотой;
увеличение 10000 \times :

S₂, S₃ — слои вторичной клеточной стенки; W — бородавчатый слой; M — межклеточное вещество

с поверхности микрофибрилл целлюлозы также способствует повышению гибкости пучков микрофибрилл, что приводит к изгибу клеточных стенок под действием высокого давления обработки (рис. 5б). Приведенные снимки также подтверждают устойчивость в ходе данной обработки высокомолекулярных соединений ароматической природы — твердого раствора гемицеллюз в лигнине межклеточного пространства (рис. 5а).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования позволили подтвердить положения о возможности рассмотрения древесной лигноуглеводной матрицы как биокомпозита, обладающего высокой гетерогенностью структуры, проявляющейся в наличии лабильных и стабильных участков лигноуглеводных образований. В результате термохимической активации происходит направленная деструкция слабых водородных и эфирных связей, приводящая к удалению гемицеллюз — «совместителей» лигнина и целлюлозы, а также лигнина в виде лигноуглеводного комплекса, вследствие чего повышаются термодинамическая неравновесность и гетерогенность системы.

Исследования выполнены при финансовой поддержке ФАНО России в рамках темы № 0410-2014-0029 «Физико-химические основы изучения основных закономерностей фундаментального цикла “строение — функциональная природа — свойства” природных матриц арктических экосистем». Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» (САФУ) при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (уникальный идентификатор работ RFMEFI59414X0004) и на оборудовании ЦКП НО «Критические технологии РФ в области экологической безопасности Арктики» (ИЭПС, ИФПА УрО РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bogolitsyn K.G., Zubov I.N., Gusakova M.A., Chukhchin D.G., Krasikova A.A. Planta. 2015. Vol. 241. No. 5. P. 1231.
2. Поляков М., Багратиони В.Н. Ж. Рос. хим. общ.-ва им. Д.И. Менделеева. 1999. Т. 43. № 2.
3. Hawthorne S.B. Anal. Chem. 1990. Vol. 62. P. 633A.
4. Боголицын К.Г., Лунин В.В., Косяков Д.С., Карманов А.П., Скребец Т.Э., Попова Н.Р., Малков А.В., Горбова Н.С., Пряхин А.Н., Шкаев А.Н., Иванченко Н.Л. Физическая химия лигнина: Монография / Под ред. К.Г. Боголицына, В.В. Лунина. М.: Академкнига, 2010. 492 с.
5. Боголицын К.Г., Красикова А.А., Гусакова М.А. СКФ-ТП. 2014. Т. 9. № 3. С. 83.
6. Ивахнов А.Д., Боголицын К.Г., Скребец Т.Э. Химия и технология растительных веществ. Материалы V Всероссийской научной конференции. Уфа, 2008. С. 35.
7. Argyropoulos D.S., Gaspar A., Lucia L., Rojas J.O. La Chimica e l'Industria. 2006. Vol. 8. Is. 1. P. 84.
8. Богомолов Б.Д., Грошев А.С. Химия древесины. 1980. № 3. С. 3.
9. Сухович Б.С., Зильберглейт М.А., Резников В.М. Химия древесины. 1986. № 3. С. 34.
10. Adams R.P. Juniperus of the world: The genus Juniperus. 2nd ed. Vancouver: Trafford Publishing Co., 2008.
11. Зубов И.Н., Хвицов С.С., Лобанова М.А., Гусакова М.А., Боголицын К.Г. Изв. вузов. Лесной журнал. 2012. № 1. С. 113.
12. Соколов С.Я., Шишkin Б.К. Деревья и кустарники СССР. Дикорастущие, культивируемые и перспективные для интродукции. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1949. Т. I. 464 с.
13. Еришов Р.В., Ежов О.Н. Афиллофороидные грибы осины на северо-западе русской равнины. Архангельск: ИЭПС УрО РАН, 2009. 124 с.

14. Зубов И.Н. Дис. ... канд. хим. наук. Архангельск, 2013. 122 с.
 15. Барзум О.С. Автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. Архангельск, 2007. 18 с.
 16. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 с.
 17. Горшкова Т.А. Биогенез растительных волокон. М.: Наука, 2009. 264 с.
 18. Мокшина Н.Е., Горшков О.В., Горшкова Т.А. Фундаментальная гликобиология: Материалы VII сателлитной всероссийской школы-конференции молодых ученых. Саратов, 2014. С. 43.
 19. Боголицын К.Г., Красикова А.А., Гусакова М.А., Ивахнов А.Д., Чухчин Д.Г., Хвиузов С.С., Зубов И.Н. Тезисы материалов VIII всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации». Зеленоградск, 2015. С. 166.
-

SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION AS A METHOD OF THERMOCHEMICAL ACTIVATION OF WOOD CELL WALLS

**^{1,2}K.G. Bogolitsyn, ¹M.A. Gusakova, ¹A.A. Krasikova, ^{1,2}A.D. Ivakhnov,
¹S.S. Khviuzov, ²D.G. Chukhchin, ¹I.N. Zubov**

*¹Institute of Ecological Problems of the North, Ural Division, Russian Academy of Sciences,
Arkhangelsk, Russia*

²Lomonosov Northern (Arctic) Federal University, Arkhangelsk, Russia

Thermochemical activation of lignocellulose matrix in the course of supercritical fluid (SC) extraction is studied and changes of chemical composition and morphology of the wood substance determined. A high heterogeneity of the wood substance structure is demonstrated that is revealed in the presence of labile and stable regions of lignin-carbohydrate formations distributed in the cell wall and the middle lamellae. A new data about chemical composition and morphological features of the wood substance and its components can be obtained via the directed impact onto weak H-bonds of lignin-carbohydrate complex in the SC-CO₂ medium.

Key words: thermodynamic compatibility, cell wall, supercritical fluid extraction, lignin-carbohydrate matrix, wood substance, thermochemical activation.
