

На правах рукописи



Тютюкова Екатерина Александровна

**ВЛИЯНИЕ КЛИМАТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ
НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ДРЕВЕСИНЫ
ЛИСТВЕННОЦЫ ГМЕЛИНА (*LARIX GMELINII* (RUPR.) RUPR.)
В ЛЕСОТУНДРОВОМ ЭКОТОНЕ**

03.02.08 – Экология (биология)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата биологических наук

Томск – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель: доктор биологических наук,
Бенькова Вера Ефимовна

Официальные оппоненты:

Румянцев Денис Евгеньевич, доктор биологических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», кафедра ЛТ-2 «Лесоводство, экология и защита леса» Мытищенского филиала, профессор

Гаевский Николай Александрович, доктор биологических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет», кафедра водных и наземных экосистем, профессор

Савчук Дмитрий Анатольевич, кандидат биологических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт мониторинга климатических и экологических систем Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория динамики и устойчивости экосистем, старший научный сотрудник

Защита состоится 18 февраля 2021 г. в 14 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета «НИ ТГУ.03.02», созданного на базе Института биологии, экологии, почвоведения, сельского и лесного хозяйства (Биологического института) федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36 (корпус НИИ ББ ТГУ, к. 69).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке и на официальном сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» www.tsu.ru.

Материалы по защите диссертации размещены на официальном сайте ТГУ: <https://dissertations.tsu.ru/PublicApplications/Details/56b8f336-b262-4d60-81ad-8ca4cdf00780>

Автореферат разослан « ____ » января 2021г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат биологических наук



Франк Юлия Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Быстрое и значительное текущее потепление климата, его влияние на растительные сообщества вызывает озабоченность во всем мире. Особое внимание привлекают экосистемы Крайнего Севера, экстремально чувствительные к климатическим изменениям [WMO, 2002]. В исследованиях адаптивной способности древесных видов, составляющих лесные экосистемы, к изменению климата и локальным условиям произрастания, в частности, на уровне ксилемы [Гамалей, 2008; Гамалей, 2011], заключена возможность установления функциональных механизмов формирования лесных границ, в том числе и полярных [Tranquillini, 1979; Korner, 1998], и прогнозирования качества древесины. Ранее полученные результаты показали, что деревья лиственницы Гмелина (*Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.), из которых на 100% состоят древостои непосредственно на границе с тундрой на севере Средней Сибири, характеризуются высокой чувствительностью радиального прироста к изменению погодных условий [Наурзбаев и др., 2001; Бенькова и др., 2012 и др.], а также размеров трахеид, обеспечивающих водный транспорт от корней к кроне [Gurskaya et al., 2012; Фархутдинова, 2017]. Вместе с тем, до настоящего времени, вопрос о влиянии межсезонного и внутрисезонного изменения погодных условий на изменение свойств самих клеточных стенок, разработан недостаточно.

Слабо изученными остаются влияние изменения климата на лесные экосистемы, механизмы этого влияния; воздействие сходных изменений климата в прошлом на рост древесных растений. Дискуссионными являются вопросы, касающиеся развития лесных экосистем в аспекте динамики первичной продуктивности древесных сообществ, которые чувствительны к изменению климата. Наше исследование направлено на поиск ответа на вопрос о внутреннем и внешнем контроле ксилогенеза в изменяющейся среде. В связи с вышеизложенным, исследование влияния климатических факторов на биохимические свойства древесинного вещества у деревьев лиственницы Гмелина, произрастающих на северной границе леса в условиях современного климатического тренда, является актуальным.

Степень разработанности темы. В современной литературе широко обсуждается вопрос о влиянии внешних условий на строение ксилемы на биохимическом уровне. Установлено, что условия произрастания влияют на массовую долю и химический состав гемицеллюлоз, массовую долю и степень кристалличности целлюлоз [Шарков, 1972; Kostianen et al., 2007; Xu et al., 2012], угол наклона микрофибрилл целлюлозы [Xu et al., 1997; Poletto et al., 2012], относительно оси трахеид [Xu et al., 2012], массовую долю лигнина и степень метаксилирования [Antonović et al., 2010], соотношение в его структуре количества фенольных и спиртовых гидроксилы и, как следствие, степень «упаковки» макромолекулы [Gower, Richards, 1990]. Можно ожидать, что в течение конкретного вегетационного периода синтезируется полимерная композиция клеточной стенки древесины лиственницы на северной границе леса, «уникальная» по своим характеристикам, отвечающим этому периоду: по соотношению массовых долей полимерных компонентов и экстрактивных

веществ, пространственной структуре лигноуглеводной матрицы, а также плотности древесины годичного слоя.

Исследования такого рода имеют высокую теоретическую значимость в развитии концепции образования (синтеза) и строения древесинного вещества как природной полимерной композиции. Перспективным подходом, в данном случае, является использование современных прецизионных информативных и экспрессных физических методов исследования – ИК-Фурье-спектроскопии (ИКФС), термического анализа – термогравиметрии (ТГ/ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), а также растровой (сканирующей) электронной микроскопии.

Цель исследования – определить физико-химические характеристики ранней и поздней древесины в годичных слоях у лиственницы Гмелина (*Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.), произрастающей на границе с тундрой, и выявить климатические факторы, существенно влияющие на свойства древесинного вещества.

Для достижения цели решались следующие **задачи**:

1. Показать эффективность использования комплекса экспериментальных экспрессных физических методов для индивидуализации последовательных годичных слоев ранней и поздней древесины по физико-химическим показателям потери массы, скорости потери массы и изменения энтальпии в процессе термодеструкции у лиственницы Гмелина, произрастающей на границе с тундрой.

2. Определить кинетические параметры термического разложения древесины индивидуальных годичных слоев с использованием кинетических моделей Озавы–Флинна–Уолла (ОФУ), Бройдо и Колмогорова-Ерофеева.

3. Установить сходство и различия ИК-спектральных показателей лигноуглеводной матрицы в древесинном веществе ранней и поздней древесины в годичных слоях. Оценить степень кристалличности целлюлозы и состояние связанной воды.

4. Выявить климатические факторы, существенно влияющие на физико-химические свойства ранней и поздней древесины, сформированной в один и тот же сезон и в разные сезоны.

Научная новизна:

1. Впервые показано, что использование комплекса экспрессных физических методов (термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и ИК-Фурье спектроскопии) эффективно для индивидуализации последовательных годичных слоев и ранней и поздней древесины по физико-химическим характеристикам у лиственницы Гмелина, произрастающей на границе с тундрой.

2. Впервые, с применением кинетических моделей Озавы–Флинна–Уолла (ОФУ) и Бройдо установлена значимая вариабельность химического состава древесины, образованной при разных погодных условиях и выявлена предпочтительность первой, в оценке кинетических параметров термического разложения древесины индивидуальных годичных слоев.

3. По результатам ИК-Фурье-спектроскопии ранней и поздней древесины годовых слоев лиственницы Гмелина впервые выявлена значимая вариабельность степени кристалличности целлюлозы и свойств связанной воды в клеточных стенках в связи с различием погодных условий их образования.

4. Выявлены климатические факторы, существенно влияющие на физико-химические свойства ранней и поздней древесины в последовательных годовых слоях у лиственницы Гмелина, произрастающей в лесотундровом экотоне непосредственно на границе с тундрой.

Теоретическая и практическая значимость. Реализованный подход с использованием физико-химических методов исследования древесины является эффективным инструментом для ряда аспектов изучения древесины: в дендрэкологических исследованиях, при решении задач о влиянии климатических условий на древесину в ботаническом, физиолого-биохимическом, физико-химическом, а также в лесоводственном аспектах; в технологическом, что обусловлено потребностью в информации о термоустойчивости древесины индивидуальных пород как конструкционного материала, разработки новых технологий термического модифицирования древесины, создания новых композиционных материалов на основе древесины, эксплуатируемых в различных условиях, а также для разработки новых технологий пиролиза и утилизации отходов лесопиления и производства целлюлозы как биоэнергетического ресурса. Кроме того, знание «спектра» показателей термического разложения древесины (горения) имеет важное практическое применение в решении задач лесной пирологии. В целом, изложенный в работе материал позволит, по нашему мнению, выйти на новые аспекты в оценке влияния погодных условий на физические свойства и химический состав формирующейся древесины ствола деревьев на северной границе леса и прогнозе качества древесины в лиственничниках, произрастающих в лесотундровом экотоне, в условиях современного климатического тренда.

Полученные результаты могут быть использованы в учебных курсах по физиологии древесных растений, экологической анатомии древесины, дендрэкологии, техническом и биологическом древесиноведении, лесоведении.

Основные положения, выносимые на защиту. Погодные условия сезона роста существенно влияют на процесс образования лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз в клеточных стенках ранних и поздних трахеид у лиственницы Гмелина, произрастающей в экстремально суровых экологических условиях на границе с тундрой, а именно, на соотношение основных полимерных компонентов в клеточных стенках ранних и поздних трахеид, а также на межмолекулярные взаимодействия в лигноуглеводной матрице. Степень этого влияния определяется неравномерным распределением основных полимерных компонентов в стенках клеток и особенностями взаимодействия между ними.

Степень достоверности результатов исследования определяется применением сертифицированных термогравиметрической системы и дифференциального сканирующего калориметра фирмы «NETZSCH»

(Германия), ИК-Фурье-спектрометра «Vertex-80» («Bruker», Германия) сканирующего электронного микроскопа TM-1000 («НИТАСИ», Япония); реперных веществ и стандартов, поставляемых с приборами; обработкой экспериментальных данных в программных средах «NETZSCH Proteus Thermal Analysis 4.8.4» и «Orus»; статистической обработкой конечных результатов измерений.

Личный вклад автора. Автор лично проводил аналитические исследования влияния погодных факторов вегетационного периода на физико-химические характеристики ранней и поздней древесины лиственницы Гмелина с помощью методов термического анализа (термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия) и инфракрасной Фурье-спектроскопии. Автор принимал непосредственное участие в планировании и выполнении экспериментов, сборе данных, анализе отечественных и зарубежных информационных источников.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались на II(X) Международной ботанической конференции молодых ученых (Санкт-Петербург, 2012), 8-ой Тихоокеанской региональной конференции по анатомии древесины (PRWAC) (Нанкин, Китай, 2013), V Международном симпозиуме РКСД «Строение, свойства и качество древесины – 2014» (Москва, 2014), конференциях молодых ученых Институт леса СО РАН (Красноярск, 2012, 2013, 2017, 2018 гг.). Полученный в рамках госзадания научный результат «Термический анализ древесины лиственницы Гмелина: корреляция показателей деструкции с климатическими факторами» признан важнейшим результатом фундаментальных исследований по проекту № АААА-А17-117101970008-9 «Ксилогенез основных лесообразующих пород Сибири: инвариантность и изменчивость метаболизма, физико-химических показателей и анатомического строения древесины в изменяющихся условиях» за 2017 г. (ИЛ СО РАН).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 14 работ, в том числе 5 статей в журналах, включённых в Перечень российских рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук, на соискание учёной степени доктора наук (в том числе 1 статья в научном журнале, входящем в Web of Science, 2 статьи в научных журналах, входящих в Scopus), 1 статья в прочем научном журнале, 8 статей в сборниках материалов международных и российских научных и научно-практических конференций.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложений. Текст работы изложен на 154 страницах, иллюстрирован 29 рисунками 20 таблицами. Список использованной литературы содержит 193 источника, из которых 125 работ на иностранном языке.

Благодарности. Автор выражает благодарность за научное руководство, консультации и обсуждение результатов исследования доктору биологических наук, старшему научному сотруднику лаборатории структуры древесных колец В. Е. Беньковой; доктору химических наук, заведующему лабораторией

физико-химической биологии древесных растений С. Р. Лоскутову за консультации по работе с приборами ТГ/ДТГ, ДСК, ИКФС и обсуждение полученных результатов. Автор выражает благодарность заведующему лабораторией структуры древесных колец кандидату физико-математических наук А. В. Шашкину и кандидату биологических наук В. В. Симанько за предоставленные образцы древесины деревьев *Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr., ценные советы и рекомендации; научному сотруднику М. А. Пляшечник за сканирующую электронную микроскопию образцов древесины.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1 РОСТ И СТРОЕНИЕ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ НА СЕВЕРНОЙ ГРАНИЦЕ ЛЕСА ПРИ СОВРЕМЕННОМ ПОТЕПЛЕНИИ КЛИМАТА

В последние десятилетия накапливается информация о воздействии современного потепления на динамику лесной растительности Крайнего Севера, которое способствует возрастанию густоты и продуктивности древостоев, приводит к изменению их видового разнообразия и экспансии территории тундры [Luckman, Kavanagh, 2000; Наурзбаев и др., 2003; Watson, 2003; Devi et al., 2008; McDonald et al., 2008 Kirilyanov et al., 2012; Kharuk et al., 2009 и др.]. Среди множества факторов, определяющих равновесие в лесных экосистемах в суровых условиях Заполярья, самым важным является абсолютное доминирование лиственницы [Поздняков, 1975; Абаимов и др., 1997]. При современном изменении климата особую важность приобретают перестройки в ксилеме деревьев лиственницы, происходящие в результате приспособления к новым климатическим условиям, и этому вопросу посвящены многочисленные исследования [Чавчавадзе, Сизоненко, 2002; Бенькова, Бенькова, 2006; Schweingruber et al., 2011; Esper, Schweingruber, 2004; Vaganov et al., 2013; и др.]. Между тем, до настоящего времени вопрос о том, как при изменении климатических условий модифицируются сами клеточные стенки, остается недостаточно разработанным [Panyushkina et al., 2016; Гурская, Бенькова, 2013]. Подробно рассмотренные методические особенности термического [Brostow et al., 2009; Barneto et al., 2011; Traore et al., 2016] и спектроскопического анализов [Rana et al., 2010; Xin et al., 2017] позволили сделать вывод, что применение точных экспресс-методов, таких как термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, является перспективным решением этого вопроса. В связи с вышеизложенным, тема диссертационной работы, посвященная исследованию влияния климатических факторов на физико-химические показатели древесинного вещества клеточных стенок лиственницы Гмелина (*Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.) на северной границе леса является важной и актуальной.

2 ПРИРОДНО-КЛИМАТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ РАЙОНА ИССЛЕДОВАНИЯ ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Район исследования находится на юго-востоке п-ова Таймыр. Климат резко-континентальный. Субарктический термический режим. Сплошное распространение вечной мерзлоты. Средняя температура января -29.6°C , июля $+12.5^{\circ}\text{C}$, среднегодовая температура -13°C , очень низкие значения годовых осадков (247 мм в год). Вегетационный период длится 60–65 дней. Древостои на 100% состоят из лиственницы Гмелина (*Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.).

Ключевой участок «Котуй» расположен на стыке плато Путорана и Анабарского плато, в долине р. Котуй ($70^{\circ}52'53''$ с.ш., $102^{\circ}58'26''$ в.д.) и характеризуется наличием сплошной границы «редколесье-тундра». В древостое, произрастающем непосредственно на границе с тундрой (рисунок 1), в ходе комплексных исследований в 2008 г. была заложена пробная площадь (ПП, таблица 1). Для решения задач настоящей диссертационной работы было выбрано одно *типичное здоровое дерево*, со ствола которого был взят спил на высоте 1.3 м над поверхностью почвы.



Рисунок 1 – Лиственничник, выбранный для исследования непосредственно на границе с тундрой (вид из тундры)

Решение выбрать одно дерево имело следующие основания:

1. Ранее проведенный дендроэкологический анализ на этой пробной площади по тридцати деревьям [Бенькова и др., 2012] выявил высокую синхронность их индексированных хронологий радиального прироста ($R=78-86\%$), то есть деревья на пробной площади синхронно реагировали (по динамике радиального прироста) на влияние климатических факторов. Сделано предположение, что не только динамику радиального прироста, но и погодичную динамику физико-химических свойств стенок трахеид, из которых состоят годовичные слои, с достаточной степенью достоверности может представлять одно дерево.
2. Биометрические характеристики выбранного дерева соответствовали средним значениям по древостою (таблица 1).
3. Количество образцов и масса образцов древесины, изготовленных из одного годовичного слоя на спиле, соответствовали инструкции прецизионных методов, обеспечивающих 100%-ю точность определения физико-химических характеристик веществ, которые были использованы в настоящей работе.

Таблица 1 – Характеристика древостоя на пробной площади

| | |
|------------------------------|------|
| Средний возраст, лет | 66 |
| Сомкнутость крон | 0.20 |
| Средний диаметр деревьев, см | 7.95 |

Окончание таблицы 1

| | |
|---|-----------|
| Средняя высота, м | 4.72 |
| Средняя протяженность кроны, м | 1.23 |
| Средний диаметр кроны, м | 2.07 |
| Средний прирост за последние 50 лет, мм год ⁻¹ | 0.52±0.24 |
| Высота мохового покрова, см | 2–4 |

Датировка годовых слоев на взятом с дерева спиле проводилась на измерительном комплексе LINTAB v3.0. В связи с трудностью разделения очень узких годовых слоев (типичных для деревьев в северных древостоях) на раннюю и позднюю древесину, для исследования была выбрана серия из одиннадцати последовательных сравнительно широких слоев, которые были сформированы с 1988 по 1998 гг. То есть, их структура сформировалась при возрастающей интенсивности потепления с начала 80-х годов прошлого века [Наурзбаев и др., 2003; Devi et al., 2008; Kirilyanov et al., 2012 и др.].

Раннюю и позднюю древесину в годовых слоях разделяли под микроскопом при десятикратном увеличении. Для удаления экстрактивных веществ по методу настаивания использовали спирто-толуольную смесь [Оболенская и др., 1991]. Приготовленные экспериментальные образцы (11 образцов ранней и 11 поздней древесины) кондиционировали до равновесной влажности с окружающей средой, влажность которой была близка к 65 % при температуре 20±2°C.

Термический анализ образцов древесины осуществлялся с помощью методов термогравиметрии (ТГ/ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием приборов TG 209 F1 и DSC 204 F1 («NETZSCH», Германия), соответственно.

Термогравиметрия

Образцы древесины анализировали в атмосфере воздуха при следующих условиях: скорость нагрева 10; 20; 40 °С/мин от 25 до 700 °С, скорость потока защитного и продувочного газов 20 мл/мин⁻¹; масса образца от 2.50 до 2.99 мг, тигель корундовый цилиндрической формы. Калибровка TG 209 F1 осуществлялась по инструкции и с использованием реперных веществ, прилагаемым к приборам. Взвешивание образцов для анализа проводили на лабораторных весах XFR-125E. Обработка результатов измерений осуществлялась с помощью пакета программ, поставляемого с прибором – «NETZSCH Proteus Thermal Analysis 4.8.4»

Дифференциальная сканирующая калориметрия

Образцы древесины анализировали в атмосфере воздуха при следующих условиях: скорость нагрева 10; 40 °С/мин от 25 до 590 °С, скорость потока защитного и продувочного газов 40 мл·мин⁻¹; масса образца от 1.05 до 1.38 мг, тигель алюминиевый с перфорированной крышкой; эталон–пустой алюминиевый тигель. Калибровка DSC 204 F1 осуществлялась по инструкции и с использованием реперных веществ, прилагаемых к прибору. Взвешивание образцов для анализа проводили на лабораторных весах XFR-125E. Обработка результатов измерений осуществлялась с помощью пакета программ,

поставляемого с прибором – «NETZSCH Proteus Thermal Analysis 4.8.4» [Di Blasi, 2008; Barneto et al., 2011].

Инфракрасная-Фурье спектроскопия

ИК-спектры были получены с помощью инфракрасного Фурье-спектрометра «VERTEX 80V» (Bruker Optics, Германия) в спектральном диапазоне от 8000 до 350 см⁻¹. Спектральное разрешение ±0.2 см⁻¹; воспроизводимость волнового числа ±0.05 см⁻¹. Для снятия спектров использовали тонкие таблетки бромида калия с запрессованными в них образцами древесины: ~1.5 мг древесины растирали в ступке со 100 мг KBr; измельченный материал помещали в пресс-форму.

Кинетические методы в термическом анализе

Результаты ТГ-измерений термоокислительной деструкции древесины анализировались в рамках кинетических моделей Бройдо и Озавы-Флинна-Уолла (ОФУ) [Mamleev et al., 2004; Gašparović, et al., 2009].

В соответствии с методом Бройдо использовали уравнение:

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{y} \right) \right] = -\frac{E_a}{RT} + \ln \left(\frac{ART_m^2}{\beta E_a} \right), \quad (1)$$

где y – массовая доля неразложившегося вещества исследуемого образца; E_a — энергия активации; T_m – температура (К), соответствующая максимуму на дифференциальной термогравиметрической кривой (ДТГ); A – предэкспоненциальный множитель (частотный фактор); T – температура (К); β – скорость нагрева; R – универсальная газовая постоянная.

По изоконверсионной модели ОФУ применяли уравнение:

$$\ln(\beta) \cong \ln \left(\frac{AE_a}{RF(\alpha)} \right) - 5.3305 - 1.052 \frac{E_a}{RT}, \quad (2)$$

где функция $F(\alpha)$ – математическое представление кинетической модели.

Для анализа кинетики неизотермической термодеструкции древесины в опытах по дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК-кривые) использовали двухпараметрическое топохимическое уравнение Колмогорова-Ерофеева [Дельмон, 1972]:

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n}, \quad (3)$$

где α – степень завершенности теплового эффекта на отдельной стадии термической разложения древесинного веществ; k – параметр, определяющий константу скорости реакции по Саковичу; n – параметр, указывающий на характер процесса. Константу скорости реакции находили по формуле Саковича:

$$K = n \cdot k^{1/n}. \quad (4)$$

3 ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАННЕЙ И ПОЗДНЕЙ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ ГМЕЛИНА НА ГРАНИЦЕ С ТУНДРОЙ

С помощью методов термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии ранее было показано, что различие химического состава древесины разных пород по основным полимерным компонентам обуславливает неодинаковую кинетику термодеструкции древесинного

вещества [Лоскутов и др., 2015]. Очевидно, что решение обратной задачи также перспективно и позволит по кинетическим характеристикам термодеструкции оценить вариацию химического состава клеточных стенок образцов древесины.

Результаты термогравиметрии древесинного вещества в годичных слоях 1988–1998 гг.

Значения потери массы связанной воды (Δm_1), гемицеллюлоз (Δm_2), целлюлозы (Δm_3), лигнина, а также потери массы при сгорании образовавшегося угля (Δm_4) из образцов ранней (а) и поздней (б) древесины, взятых из годичных слоев 1988–1998 гг., представлены на рисунке 2. У ранней и поздней древесины, сформированной в период с 1988 по 1998 гг., сравнительно низкие абсолютные значения принимает показатель Δm_1 , а высокие — Δm_3 ; погодичная изменчивость Δm_1 также самая низкая среди показателей Δm (рисунок 2).

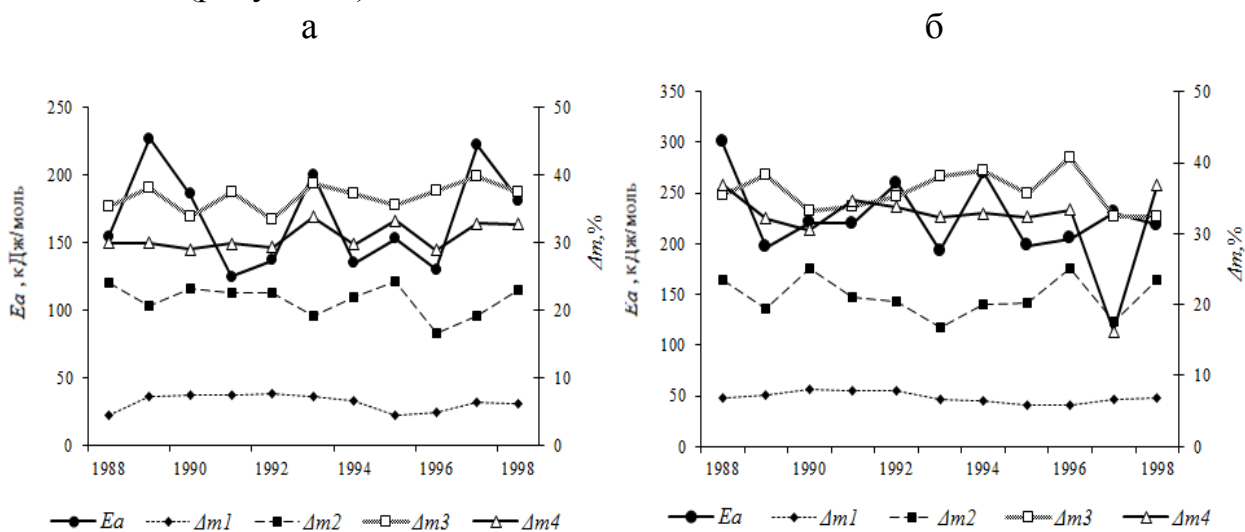


Рисунок 2 – Термические показатели (Ea (по методу ОФУ), Δm_1 , Δm_2 , Δm_3 , Δm_4) ранней (а) и поздней (б) древесины в годичных слоях, образованных в период с 1988 по 1998 гг., у лиственницы Гмелина

Для ранней и поздней древесины соответствующие средние за период с 1988 по 1998 гг. значения показателей Δm для ранней и поздней древесины (соответственно) ($\Delta m_1=6.39\%$ и 6.94% ; $\Delta m_2=21.57\%$ и 21.15% ; $\Delta m_3=36.76\%$ и 35.83% , $\Delta m_4=30.83\%$ и 32.10%) по критерию Стьюдента достоверно не различаются ($P \geq 0.95$).

Важным показателем изменения (или постоянства) свойств древесины является энергия активации термодеструкции (Ea). Значения Ea для ранней и поздней древесины сформированной в период с 1988 по 1998 гг. рассчитаны по методам Бройдо и Озавы-Флинна-Уолла (ОФУ) (уравнение 1 и 2, Глава 2). Значения Ea , рассчитанные по методу Бройдо у ранней древесины, изменяются от 148 до 194 кДж/моль, у поздней – от 162 до 218 кДж/моль (то есть, Ea изменяется фактически в одинаковых пределах). Значения Ea углеводного комплекса, рассчитанные по методу ОФУ, изменяются у ранней древесины от 214 до 339 кДж/моль, а у поздней – от 307 до 422 кДж/моль, т.е. различие по этому показателю между ранней и поздней древесиной более выраженное.

Рисунки 3 и 4 иллюстрируют ярко выраженную погодичную изменчивость энергии активации E_a термодеструкции компонентов углеводного комплекса как ранней, так и поздней древесины (при оценке обоими методами). Это — отражение заметного влияния погодных условий на образование основных полимерных компонентов клеточной стенки.

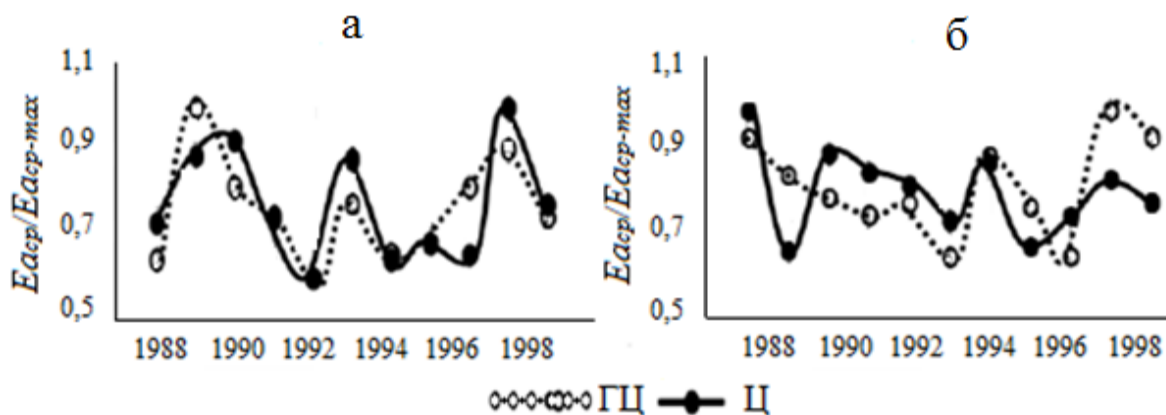


Рисунок 3 – Нормированная средняя энергия активации термического разложения гемицеллюлоз (ГЦ) и целлюлозы (Ц) в ранней (а) и поздней (б) древесине, рассчитанная по методу ОФУ, в годичных слоях 1988–1998 гг.

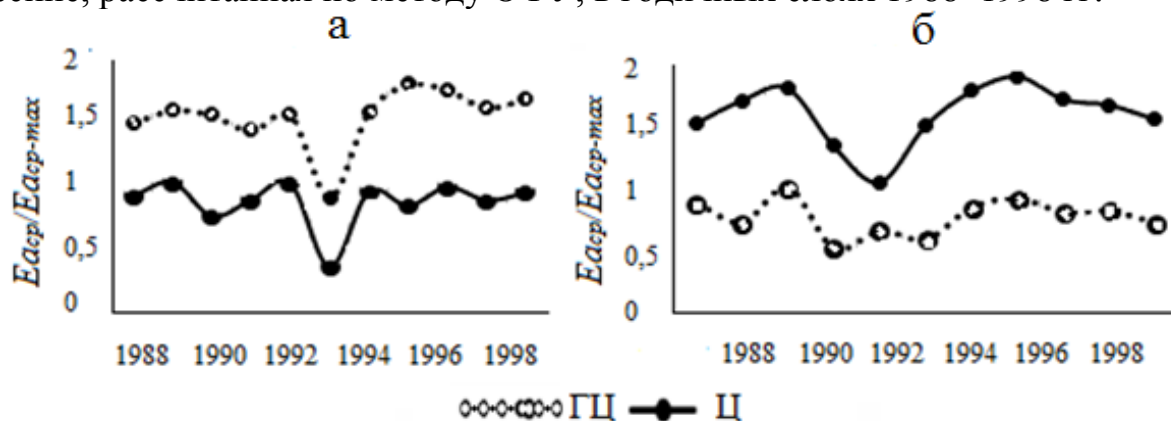


Рисунок 4 – Нормированная средняя энергия активации термического разложения гемицеллюлоз (ГЦ) и целлюлозы (Ц) в ранней (а) и поздней (б) древесине, рассчитанная по методу Бройдо, в годичных слоях 1988–1998 гг.

Судя по рисункам 3 и 4, нормированные значения температурных диапазонов, соответствующих термическому разложению гемицеллюлоз и целлюлозы в клеточных стенках как в ранней (а), так и в поздней (б) древесине под влиянием погодично изменяющихся климатических факторов меняются довольно синхронно. В то же время, судя по количеству и абсолютным значениям экстремумов на графиках, можно сделать вывод, что энергия активации термического разложения, рассчитанная по методу ОФУ (рисунок 3) более «чувствительна» к влиянию погодично меняющихся климатических факторов, чем рассчитанная по методу Бройдо (рисунок 4), поэтому в расчетах предпочтительнее использовать метод ОФУ.

Таким образом, результаты термогравиметрии указывают на различие процесса термического разложения древесины (ранней и поздней) в годичных слоях в температурных интервалах термодеструкции углеводных компонентов (гемицеллюлоз и целлюлозы) и ароматической части – лигнина.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

В результате экспериментов получены ДСК-кривые для ранней и поздней древесины каждого годичного слоя из исследованных одиннадцати, сформированных в 1988–1998 гг. (на рисунке 5 представлены результаты для ранней древесины 1988 и 1997 гг.) В температурном диапазоне от 25 до 130°C испаряется гигроскопическая влага (эндоэффект (Endo) на рисунке 5). При увеличении температуры от 200 до 507–525°C регистрируется экзотермический процесс (Ехо на рисунке 5) окислительной термодеструкции древесинного вещества.

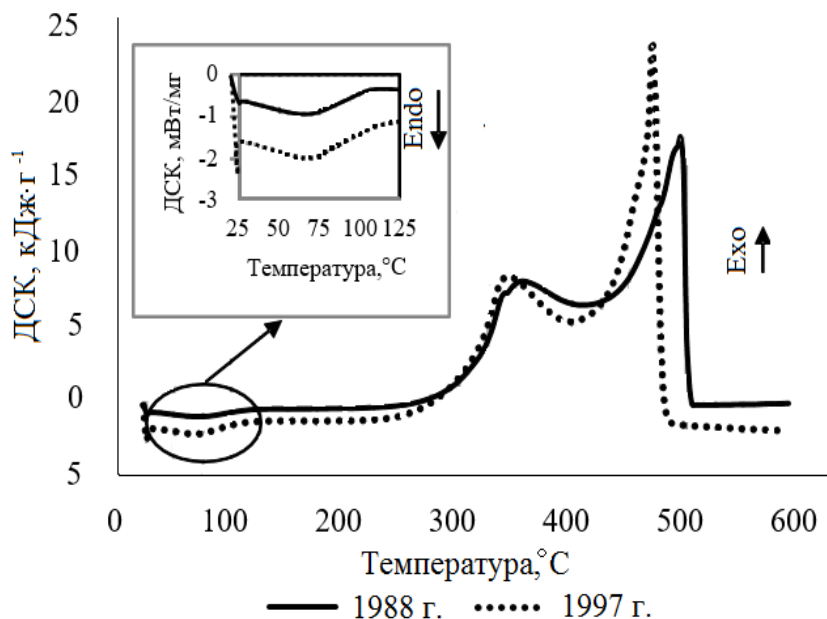


Рисунок 5 – ДСК-кривые ранней древесины годичных слоев 1988 и 1997 гг. в температурном диапазоне испарения гигроскопической (связанной) влаги

По ДСК-кривым выявлено различие между ранней и поздней древесиной, сформированной в один и тот же год, по энергии связи гигроскопической

влаги с основными полимерными компонентами. Выявлено также, что соотношение основных полимерных компонентов и их «упаковка» в клеточных стенках ранней древесины, сформированной в разные годы (то есть, при разных погодных условиях) неодинаковое; то же относится и к поздней древесине.

Из ДСК-эксперимента получены значения термических показателей выделения (Q) и поглощения ($-Q$) теплоты, минимальной температуры испарения связанной воды (t_{min}), максимальных температур разложения углеводного комплекса (t_{max1}) и лигнина (t_{max2}) для ранней и поздней древесины за 1988–1998 гг. (рисунок 6 а, б). Поздняя древесина (рисунок 6 б) заметно отличается от ранней (рисунок 6 а) по абсолютным величинам и динамике показателей $-Q$ и t_{min} .

Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии выявили различия ранней и поздней древесины в разных годичных слоях по термическому разложению. Об этом свидетельствуют динамика показателей эндотермических и экзотермических процессов, а также минимальная температура испарения связанной воды и максимальная температура разложения лигноуглеводной матрицы (рисунок 6). Значения $-Q$, и t_{min} , как видно из рисунка 6, отличаются заметной погодичной вариабельностью, то есть, «чувствительностью» к климатическим условиям сезонов роста.

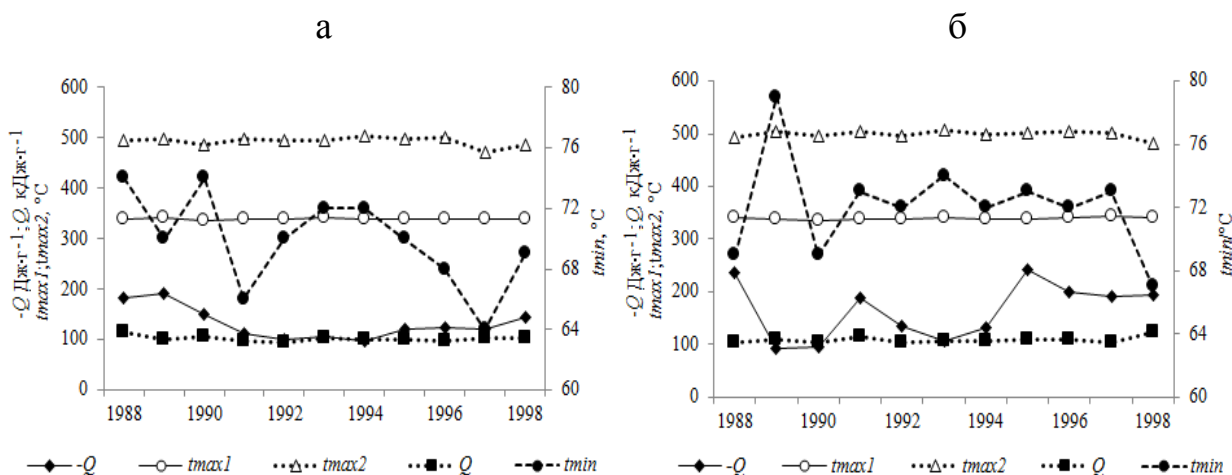


Рисунок 6 – Термические показатели ранней (а) и поздней (б) древесины лиственницы Гмелина в годичных слоях, сформированных в 1988–1998 гг.

Таким образом, по результатам исследования древесины термическими методами, получено:

1. Ранняя и поздняя древесины в годичном слое отличаются: а) по кинетике термодеструкции углеводных компонентов (гемицеллюлоз и целлюлозы) и ароматической части – лигнина; б) по степени гигроскопичности. Поздняя древесина чаще характеризуется повышенной гигроскопичностью по сравнению с ранней; в) по термической стабильности, обусловленной неодинаковым распределением полимерных компонентов в древесинном веществе; г) по энергии, расходуемой на термическое разложение основных полимерных компонентов древесинного вещества; д) по характеристикам тепловых эффектов испарения влаги и термодеструкции древесинного вещества; е) по температуре минимумов эндотермы испарения влаги и максимумов на экзотермической части кривых ДСК.

2. Физико-химические свойства ранней древесины — энергия активации термодеструкции углеводного комплекса, кинетические показатели термодеструкции углеводного и ароматического комплекса в ранней и поздней древесине, характеристики теплового эффекта в годичных слоях, соответствующего испарению связанной воды, — погодично варьируют.

3. Физико-химические свойства поздней древесины погодично варьируют, но в большей степени, по сравнению с ранней древесиной. Это следует из погодичного варьирования: а) показателей потери массы углеводного комплекса; б) энергии активации термодеструкции углеводного комплекса, найденной методом ОФУ; в) значениям теплового эффекта, соответствующего испарению влаги; г) минимальной температуры на эндотермической части кривой в эксперименте ДСК; е) кинетических показателях термодеструкции ароматического комплекса в древесинном веществе. Предполагается, что погодичная вариабельность этих показателей связана с погодичным изменением климатических условий.

4 СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РАННЕЙ И ПОЗДНЕЙ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ ГМЕЛИНА НА ГРАНИЦЕ С ТУНДРОЙ

ИК-спектры ранней и поздней древесины из годовичных слоев, сформированных в период с 1988 по 1998 гг., имеют определенные сходства и различия (рисунок 7). Различия по интенсивности поглощения явно проявились в полосах, которые соответствуют межмолекулярным колебаниям в основных полимерных компонентах древесинного вещества, а также в полосах, соответствующих колебаниям в связанной воде. Наиболее резкие различия ИК-спектров ранней и поздней древесины лиственницы Гмелина наблюдали в диапазоне частоты «отпечатков пальцев». Различия выявляли, анализируя значения отношения интенсивности полосы поглощения лигнина I_L (скелетные колебания ароматического кольца при $k=1510 \text{ см}^{-1}$) к интенсивности характерных полос углеводного комплекса $I_{УК}$ ($k=1733-1735, 1373, 1157-1159, 894-896 \text{ см}^{-1}$) ранней и поздней древесины (отношение $I_L/I_{УК}$ впервые для анализа применялся в работе [Pandey, Nagveni, 2007]). Отношение $I_L/I_{УК}$ для ранней и поздней древесины характеризуется средней и высокой погодичной вариабельностью, но в поздней древесине – более высокой, чем в ранней. Кроме того, выявлена заметная вариабельность индекса кристалличности целлюлозы, рассчитанная по методу [Котенёва и др., 2011; Lionetto et al., 2012]; более высокой вариабельностью этого показателя также характеризуется поздняя древесина.

Важной характеристикой изменения (или постоянства) физико-химических свойств древесины являются спектральные показатели связанной воды в клеточных стенках. Полоса в диапазоне $1637-1645 \text{ см}^{-1}$ является разновидностью деформационных колебаний валентного угла НОН (полоса поглощения прочно связанной воды), полоса приблизительно при 700 см^{-1} является разновидностью либрационных колебаний НОН [Еремина, 2007; Бессонова, Стась, 2008]. Анализ спектральных показателей связанной воды в клеточных стенках ранней и поздней древесины проведен по всем годовичным слоям, сформированным в период с 1988 по 1998 гг. Установлено, что интенсивность полосы поглощения в области $1650-1630 \text{ см}^{-1}$, характеризующая свойства связанной воды в древесинном веществе, в поздней древесине оказалась на 3–20% выше (в разные годы), чем в ранней. Полоса поглощения при 778 см^{-1} в ранней и поздней древесине достоверно не различалась по интенсивности. У ранней и поздней древесины, сформированной в период 1988–1998 гг., сравнительно низкими значениями максимальной интенсивности характеризуются полосы поглощения при $791-762 \text{ см}^{-1}$ (либрационные колебания НОН) и $1760-1720 \text{ см}^{-1}$ (колебания в неконъюгированной кетогруппе ксилана), высокими значениями — полосы $1650-1630 \text{ см}^{-1}$, $1520-1496 \text{ см}^{-1}$ и $1435-1400 \text{ см}^{-1}$, которые соответствуют межмолекулярным колебаниям в лигноуглеводной матрице (рисунок 7). Погодичная вариабельность интенсивности полос поглощения имеется на всех семи кривых, представляющих полосы поглощения на ИК-спектрах (рисунок 7). Сравнительно высокой стабильностью характеризуется полоса поглощения в

области $791\text{--}762\text{ см}^{-1}$ в поздней древесине, соответствующая межмолекулярным колебаниям в связанной воде в стенках поздних трахеид.

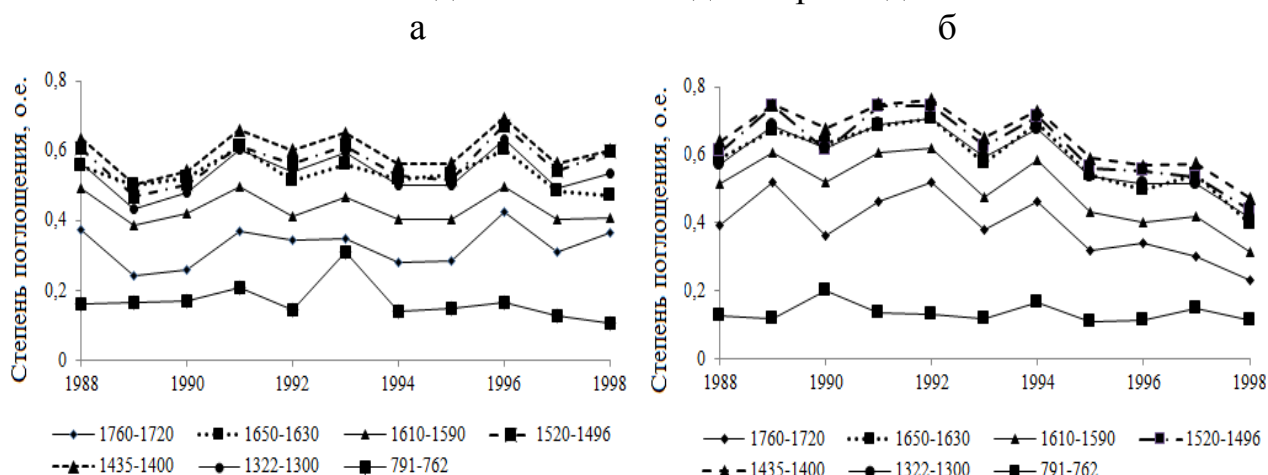


Рисунок 7 – Полосы поглощения в ранней (а) и поздней (б) древесине лиственницы Гмелина в годичных слоях, сформированных в 1988–1998 гг.

Таким образом, по результатам исследования методом инфракрасной-Фурье спектроскопии, получено:

1. Ранняя и поздняя древесина, сформированная в один и тот же год, различается по: а) спектральным показателям в диапазоне частоты «отпечатков пальцев» (от 1800 до 600 см^{-1}); б) интенсивности полос скелетных колебаний ароматического кольца с максимумами при 1610 см^{-1} (сирингильного (S) типа) и 1510 см^{-1} (гваяцильного (G) типа).

2. Годичные слои, сформированные в разные годы, различаются по ИК-спектральным показателям ранней и поздней древесин, а именно, по положению максимумов полос поглощения и их интенсивности, соответствующие межмолекулярным колебаниям в углеводной части древесинного вещества разных лет образования, характеризующие степень кристалличности целлюлозы и состояние связанной воды, а также по положению максимумов полос поглощения и их интенсивности, соответствующие межмолекулярным колебаниям в ароматической части древесинного вещества.

3. Спектральные показатели ранней древесины существенно погодично варьируют по максимальной интенсивности полос поглощения, соответствующие а) либрационным колебаниям угла НОН; б) колебаниям С–Н связей лигнине.

4. Спектральные показатели поздней древесины погодично варьируют в гораздо большей степени, чем ранней. Это следует из погодичного варьирования максимальной интенсивности полос поглощения, соответствующие: а) колебаниям кето-группы в ксилане (гемицеллюлозы); б) деформационному колебанию валентного угла НОН; в) интенсивности полос скелетных колебаний ароматического кольца сирингильного (S) и гваяцильного (G) типов; г) колебаниям С–Н связи в целлюлозе и колебаниям С₁–О связи в производных сирингильных группах; д) колебаниям ароматического кольца сирингильного типа и колебаниям С–О связи в лигнине и ксилане;

е) колебаниям С–О–С связи в целлюлозе; ж) колебаниям С–О связи в целлюлозе и гемицеллюлозе.

5 КЛИМАТИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СТРОЕНИЕ КЛЕТОЧНЫХ СТЕНОК РАННЕЙ И ПОЗДНЕЙ ДРЕВЕСИНЫ (ПО ДАННЫМ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА)

С помощью методов термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии было показано (Глава 3), что неодинаковая кинетика термодеструкции древесинного вещества в годичных слоях, обусловлена различием химического состава древесины (как ранней, так и поздней) по основным полимерным компонентам, и это обусловлено различием погодных условий сезонов роста. Для выявления периодов в сезоне со значимым влиянием климатических факторов применяли расчет и анализ статистических связей термических показателей ранней и поздней древесины с климатическими переменными — среднемесячной температурой воздуха и количеством месячных осадков в период 1988—1998 гг.

Анализ корреляционной связи с климатическими факторами показателей, определенных методом термогравиметрии (ТГ/ДТГ) в ранней и поздней древесине

Температура воздуха достоверно коррелирует только с показателями потери Δm_3 (целлюлоза) и Δm_4 (лигнин) только в поздней древесине. Δm_3 отрицательно связан с температурой июня ($R=-0.58$), а Δm_4 — с температурой апреля и мая ($R=-0.82$; -0.72). Энергия активации термодеструкции ранней древесины достоверно связана с температурой апреля и мая ($R=0.65$ и 0.58), а поздней древесины — с температурой апреля ($R=0.58$).

Показатели потери массы Δm_1 (связанная вода); Δm_2 (гемицеллюлозы); Δm_4 (лигнин) достоверно ($P \geq 0.95$) коррелируют с весенними (апрельскими и майскими) осадками. У ранней древесины только показатель Δm_2 «чувствителен» к осадкам ($R=-0.67$); у поздней древесины «чувствительными» к осадкам оказались показатели Δm_1 и Δm_4 : первый положительно коррелирует с апрельскими осадками ($R=0.60$), второй — отрицательно с майскими ($R=-0.58$).

Анализ корреляционной связи с климатическими факторами показателей, определенных методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в ранней и поздней древесине

У поздней древесины показатели t_{min} и Q достоверно коррелируют с температурой воздуха: t_{min} отрицательно связана с температурой июня ($R=-0.62$), а показатель Q отрицательно связан с майской температурой ($R=-0.62$) и положительно — с температурой августа ($R=0.64$).

Температура воздуха достоверно коррелирует с показателями Q (выделение теплоты), t_{max1} (максимальная температура термодеструкции углеводного комплекса и t_{max2} (максимальная температура термодеструкции лигнина) в ранней древесине: t_{max1} связан со средней температурой июня ($R=-0,77$), t_{max2} — с температурами апреля и мая ($R=-0,66$ и $-0,66$),

а показатель Q – с июньской температурой ($R=0,78$). У поздней древесины t_{min} отрицательно связана с температурой июня ($R=-0.62$), а показатель Q отрицательно связан с майской температурой ($R=-0.62$) и положительно – с температурой августа ($R=0.64$).

С месячными осадками достоверно (при $P \geq 0.95$) коррелируют показатели $-Q$; Q ; t_{max2} (таблица 5.4). У *ранней древесины* показатель $-Q$ положительно связан с июльскими осадками ($R=0.58$), а Q отрицательно связан с майскими осадками ($R=-0.63$). У *поздней древесины* «чувствительными» к осадкам оказались показатели t_{max2} и Q : первый положительно коррелирует с майскими ($R=0.62$) и отрицательно с июльскими ($R=-0.59$) осадками, второй – отрицательно коррелирует с июньскими осадками ($R=-0.63$).

Таким образом, в Главе 5 получены результаты детального анализа корреляционной связи показателей термодеструкции с погодными условиями сезона роста (с апреля по август) в период с 1988 по 1998 гг., которые заключаются в следующем. Интерпретация корреляционных связей заключается в следующем.

Влияние условий произрастания, в том числе и погодных, на соотношение ароматической и углеводной компонент в клетках ранней и поздней древесины специфично, и это обусловлено тем, что процесс синтеза стенок ранних и поздних трахеид происходит в разное время сезона, при разных условиях. Компонентный состав ранней древесины, в отличие от поздней, не зависит от температуры воздуха. В сезоны, характеризующиеся сравнительно высокими температурами апреля и мая, в стенках поздних трахеид уменьшается массовая доля лигнина, а при высоких температурах июня — целлюлозы. Обильные осадки в апреле определяют повышенную массовую долю связанной воды в стенках поздних трахеид, а майские – пониженную долю гемицеллюлоз в ранней древесине и лигнина в поздней древесине.

При повышенных значениях температуры воздуха апреля и мая межмолекулярные связи в лигнине ослабевают в стенках ранних трахеид. Повышение температуры воздуха в конце сезона роста ведет к усилению межмолекулярных взаимодействий в лигноуглеводной матрице в стенках поздних трахеид.

Межмолекулярные связи в лигнине в стенках поздних трахеид сильные, тем не менее, обильные осадки в июне могут привести к их ослаблению. Обильные осадки в мае могут ослабить межмолекулярные взаимодействия в лигноуглеводной матрице в ранней древесине. Стоит отметить, что усиление взаимодействия связанной воды с лигноуглеводной матрицей в ранней древесине связано с повышением количества июльских осадков.

Таким образом, погодные условия сезона роста существенно влияют на процесс образования лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз в клеточных стенках ранних и поздних трахеид у лиственницы Гмелина, произрастающей на границе с тундрой. Степень этого влияния определяется неравномерным распределением основных полимерных компонентов в стенках клеток и особенностями взаимодействия между ними.

Список сокращений

ТГ/ДТГ – термогравиметрия (метод термического анализа)

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия (метод термического анализа)

ИКФС – инфракрасная Фурье спектроскопия

РЭМ – растровая электронная микроскопия

Метод ОФУ – метод Озавы-Флинна-Уолла

ПП – пробная площадь

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В диссертации применен новый подход к анализу строения древесинного вещества, доказавший свою эффективность в индивидуализации годичных слоев и ранней и поздней древесины по физико-химическим свойствам и заключающийся в использовании точных экспрессных методов: термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и инфракрасной-Фурье спектроскопии.

2. Выявлены различия процессов термического разложения ранней и поздней древесины в годичных слоях по показателям потери массы и энергии активации методом термогравиметрии. Установленные величины тепловых эффектов испарения влаги и термодеструкции древесинного вещества свидетельствуют о значимой вариабельности химического состава древесины, образованной в разные годы.

3. Энергия активации термического разложения углеводного комплекса в ранней и поздней древесине лиственницы, рассчитанная по методу Озавы-Флинна-Уолла, продемонстрировала более высокую чувствительность межмолекулярных связей к погодным условиям, чем рассчитанная методом Бройдо.

4. Разная внутрисезонная и межсезонная термостабильность древесинного вещества, выявленная методами термического анализа и ИК-Фурье спектроскопии, обусловлена неодинаковым распределением основных полимерных компонентов в клеточных стенках, а также отличиями во взаимодействии компонентов между собой.

5. Установлены достоверные различия в ИК-спектральных характеристиках ранней и поздней древесины. Различия по интенсивности поглощения явно проявились в межмолекулярных колебаниях в основных полимерных компонентах древесинного вещества, а также в межмолекулярных колебаниях в связанной воде.

6. Выявлено, что погодные условия сезона роста существенно влияют на соотношение основных полимерных компонентов в клеточных стенках ранних и поздних трахеид:

– в апрель-майский период предсезонной реактивации камбия и начала сезона роста при повышенных температурах воздуха уменьшается массовая доля лигнина в поздней древесине; межмолекулярные связи в лигнине ослабевают в ранней древесине. Обильные апрельские осадки определяют повышенную массовую долю связанной воды в стенках поздних трахеид, а

майские – пониженную долю гемицеллюлоз в ранней древесине и лигнина в поздней древесине.

– в июньский период активного роста погодные условия не сказываются на компонентный состав в ранней древесине. Обильные осадки уменьшают массовую долю целлюлозы

7. Выявлено, что погодные условия сезона роста существенно влияют на межмолекулярные взаимодействия:

– обильные осадки в мае ослабляют межмолекулярные взаимодействия в лигноуглеводной матрице в ранней древесине и межмолекулярные связи в лигнине в стенках поздних трахеид.

– повышение температуры воздуха в конце сезона роста ведет к усилению межмолекулярных взаимодействий в лигноуглеводной матрице в стенках поздних трахеид.

В диссертации дано новое решение актуальной научной задачи установления влияния климатических факторов на физико-химические показатели древесины лиственницы Гмелина (*Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.) на северной границе леса на основе использования методов термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, инфракрасной-Фурье спектроскопии и стандартных дендрохронологических методов исследования.

Результаты исследования расширили и конкретизировали сложившиеся представления о лимитирующем влиянии субарктического климата на радиальный рост и строение клеточных стенок ранней и поздней древесины в годичных слоях лиственницы. Современные информативные и экспрессные физические термические и спектроскопические методы исследования, успешно примененные к древесине годичных слоев, сформированных в условиях экотона лесотундры, оказались эффективными для исследования влияния климата и погодных условий на свойства древесинного вещества. Благодаря этим методам установлено, как погодные условия (температура воздуха и количество осадков) модифицируют компонентный состав и межмолекулярные взаимодействия в ранней и поздней древесине. Полученные результаты имеют практическую значимость: они позволяют осуществлять прогноз качества древесины, сформированной в разных погодных условиях в лиственничниках, произрастающих в лесотундровом экотоне при текущем изменении климата.

На основе полученных результатов, с использованием прецизионных физико-химических методов исследования древесины индивидуальных годичных слоев, открывается перспектива количественного прогнозирования последствий современного климатического тренда, а именно: оценка экологической пластичности строения стволовой древесины у деревьев, образующих полярную границу леса, изменение продуктивности биомассы притундровых лиственничных лесов.

Результаты исследования позволят выйти на новый уровень определения условий плантационного лесовыращивания, обеспечивающего повышенную продуктивность насаждения и «заданные» биохимические характеристики древесины, определяющие доходность лесовыращивания.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, включённых в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук:

1. **Тютькова Е. А.** ИК-спектроскопия древесины индивидуальных годовичных слоев *Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr. / Е. А. Тютькова, С. Р. Лоскутов, Н. П. Шестаков // Хвойные бореальной зоны. – 2017. – Т. 35, № 3–4. – С. 61–67. – 0,65 / 0,21 а.л.

2. Лоскутов С. Р. Связанная вода в древесине лесообразующих пород Сибири: термический анализ и сорбция / С. Р. Лоскутов, А. А. Анискина, О. А. Шапченкова, **Е. А. Тютькова** / Сибирский лесной журнал. – 2019. – № 3. – С. 26–32. – DOI: 10.15372/SJFS20190304. – 0,43 / 0,1 а.л.

3. **Tyutkova E. A.** Thermal analysis of earlywood and latewood of larch (*Larix gmelini* (Rupr.) Rupr.) found along the polar tree line: correlation of wood destruction values with climatic factors / E. A. Tyutkova, S. R. Loskutov, A. V. Shashkin, V. E. Benkova // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2017. – Vol. 130, is. 3. – P. 1391–1397. – DOI: 10.1007/s10973-017-6550-7. – 0,7 / 0,17 а.л. (*Web of Science*).

4. **Tyutkova E. A.** FTIR Spectroscopy of early and latewood of *Larix gmelinii* growing along the polar treeline: the correlation between absorption bands and climatic factors / E. A. Tyutkova, S. R. Loskutov, N. P. Shestakov // Wood material science and engineering. – 2020. – Vol 15, is. 4. – P. 205–212. – DOI: 10.1080/17480272.2018.1562495. – 0,68 / 0,22 а.л. (*Scopus*).

5. **Тютькова Е. А.** Термический анализ древесины лиственницы (*Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.) / Е. А. Тютькова, О. А. Шапченкова, С. Р. Лоскутов // Химия растительного сырья. – 2017. – № 2. – С. 89–100. – DOI: 10.14258/jcprgm.2017021389. – 0,66 / 0,22 а.л.

Scopus: **Tyutkova E. A.** Thermal analysis of larch wood (*Larix Gmelinii* (Rupr.) Rupr.) / E. A. Tyutkova, O. A. Shapchenkova, S. R. Loskutov // *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*. – 2017. – № 2. – P. 89–100.

Публикации в прочих научных изданиях:

6. **Тютькова Е. А.** Термогравиметрия древесины из индивидуальных годовичных слоев сосны обыкновенной / Е. А. Тютькова // Исследование компонентов лесных экосистем Сибири : материалы конференции молодых ученых. Красноярск, 05–06 апреля 2012 г. – Красноярск, 2012. – Вып. 13. – С. 68–71. – 0,2 а.л.

7. **Тютькова Е. А.** Термогравиметрия древесины лиственницы Гмелина (*Larix gmelinii*) из индивидуальных годовичных слоев / Е. А. Тютькова, С. Р. Лоскутов // II (X) Международная ботаническая конференция молодых ученых : тезисы докладов. Санкт-Петербург, 11–16 ноября 2012 г. – Санкт-Петербург, 2012. – С. 54. – 0,06 / 0,03 а.л.

8. Loskutov S. R. The invariance some physico-chemical properties of wood / S. R. Loskutov, **E. A. Tyutkova** // Fundamental science and technology – promising development : Proceedings of the International Conference. Moscow, Russia, May

22–23, 2013. – Moscow, 2013. – Vol. 2. – P. 231–235. – 0,04 / 0,02 а.л.

9. Лоскутов С. Р. Термогравиметрия древесины индивидуальных годовичных слоев лиственницы (*Larix Gmelinii*) / С. Р. Лоскутов, **Е. А. Тютюкова** // Строение, свойство и качество древесины : тезисы докладов V Международного симпозиума РКСД. Москва–Мытищи, 22–25 сентября 2014 г. – С. 48–49. – 0,03 / 0,02 а.л.

10. Лоскутов С. Р. Термогравиметрия древесины индивидуальных годовичных слоев лиственницы (*Larix gmelinii*) / С. Р. Лоскутов, **Е. А. Тютюкова** // Фундаментальные и прикладные науки сегодня : материалы VI Международной научно-практической конференции. North Charleston, USA, 24–25 августа, 2015 г. – North Charleston, 2015. – С. 269–272. – 0,04 / 0,02 а.л.

11. **Тютюкова Е. А.** Термический анализ древесины лиственницы (*Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.) / Е. А. Тютюкова // Исследование компонентов лесных экосистем Сибири : материалы конкурса-конференции ФИЦ КНЦ СО РАН для молодых ученых, аспирантов и студентов. Красноярск, 05–06 апреля, 2017 г. – Красноярск, 2017. – Вып. 14. – С. 51–53. – 0,03 а.л.

12. **Тютюкова Е. А.** ИК-спектроскопия древесины индивидуальных годовичных слоев *Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.) / Е. А. Тютюкова // Исследование компонентов лесных экосистем Сибири : материалы конкурса-конференции ФИЦ КНЦ СО РАН для молодых ученых, аспирантов и студентов. Красноярск, 04 апреля, 2018 г. – Вып. 15 – С. 48–51. – 0,17 а.л.

13. **Тютюкова Е. А.** Термический и спектральный анализ ранней и поздней древесины лиственницы Гмелина, произрастающей на полярной границе леса: корреляция с климатическими факторами / Е. А. Тютюкова, С. Р. Лоскутов // Лесные экосистемы бореальной зоны: биоразнообразие, биоэкономика, экологические риски : материалы всероссийской конференции с международным участием. Красноярск, 26–31 августа 2019 г. – Красноярск, 2019. – С. 455–458. – 0,2 / 0,1 а.л.

14. **Тютюкова Е. А.** ИК-спектроскопия древесины индивидуальных годовичных слоев *Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.: степень кристалличности целлюлозы, связанная вода / Е. А. Тютюкова, С. Р. Лоскутов, Н. П. Шестаков // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика. – 2017. – № 9 (35). – С. 148–161. – 0,66 / 0,22 а.л.

Издание подготовлено в авторской редакции.
Отпечатано на участке цифровой печати
Издательского Дома Томского государственного университета
Заказ № 7246 от «28» декабря 2020 г. Тираж 100 экз.
г. Томск Московский тр.8, тел. 53-15-28