

АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛОРУССКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

А. И. СКРИГАН

ПРОЦЕССЫ
ПРЕВРАЩЕНИЯ
ДРЕВЕСИНЫ
И ЕЕ
ХИМИЧЕСКАЯ
ПЕРЕРАБОТКА

Под редакцией
кандидата химических наук
А. Д. АЛЕКСЕЕВА

МИНСК «НАУКА И ТЕХНИКА» 1981

ПРЕДИСЛОВИЕ

Исследование процессов превращения, происходящих в природных условиях в живой и ископаемой древесине, находившейся длительное время (в течение многих тысячелетий) в погребенном состоянии, имеет важное значение в расширении наших познаний о свойствах и строении, о характере связей компонентов древесины, равно как и о роли их в образовании горючих ископаемых — нефти и углей.

В связи с постепенным истощением запасов органического сырья в последние годы значительно повышается интерес к использованию древесины в качестве сырья для производства разнообразной химической продукции. Древесина постоянно возобновляется в процессе фотосинтеза, и это является одним из главных преимуществ растительной биомассы перед другими источниками органического сырья.

Несмотря на огромное количество образующейся древесной массы в процессе фотосинтеза, расширение лесоперерабатывающих производств (деревоперерабатывающей, целлюлозно-бумажной, гидролизной и лесохимической) требует более рационального и комплексного использования древесных ресурсов, более полного использования разнообразных малоценных источников древесины.

Изучение процессов превращения древесины и ее компонентов в зависимости от возраста — от месячных побегов до зрелой и погребенной тысячелетиями в торфяных залежах — показало, что с течением времени в толще растительной ткани происходят процессы гидрогенизации и дегидрогенизации.

Одновременно идут процессы декарбоксилирования, отщепление боковых цепей, «обнажение молекул». Так, например, процессы дегидратации и диспропорциониро-

вания водорода способствуют образованию из смоляных кислот углеводородов фильтелита и ретена. Аналогичные процессы проходят и в древесном комплексе, которые в конечном счете приводят к ароматизации углеводно-лигнинного комплекса.

Все эти изменения в погребенной древесине приводят к накоплению в ней систем с сопряженными связями и вторичных ароматических структур, представляющих собой сложный комплекс. Происходит определенное упорядочение углеродистого вещества. Этот процесс для погребенной древесины длится миллионы лет.

В настоящей монографии приводятся результаты исследований процессов химических превращений древесного комплекса в течение длительного времени в природных условиях, а также некоторые разработки рационального использования природных ресурсов растительного происхождения, проведенные в лаборатории химии природных высокомолекулярных соединений ИФОХ АН БССР.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ ТЕРПЕНОВ И СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ ЧВОЙНОЙ ДРЕВЕСИНЫ

1.1. Введение

Успехи, достигнутые в области химии терпенов, находятся в тесной связи с развитием органической химии. В этой отрасли органической химии, начиная с А. М. Бутлерова, работали выдающиеся отечественные ученые-исследователи Е. Е. Вагнер, Н. Д. Зелинский, Л. А. Чугаев, С. С. Наметкин, Н. М. Кипснер, А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов, Б. А. Казанский, В. Е. Тищенко, В. В. Шкателов, В. Н. Крестинский, Г. В. Пигулевский, К. Н. Коротков, И. И. Бардышев, а также зарубежные исследователи — Веллах, Скан, Байер, Земмлер, Симонсен и др.

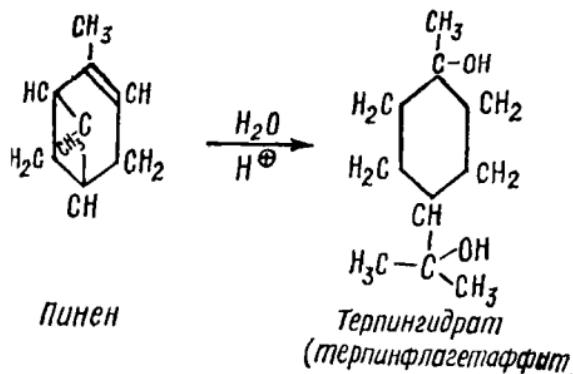
Работами советских и зарубежных ученых установлено, что скипидары, выделенные из сосны обыкновенной (живичные, осмольные, сухоперегонные, сульфатные и гидролизные), всегда содержат α -пинен, три-карен, β -пинен, камфен, лимонен, дипентен и алифатический терпен β -мирцен.

В состав отечественного соснового живичного скипидара входят α -пинен (60—70%), β -пинен (6—8%), три-карен (10—18%), камфен (2—3%), мирцен (1—2%), дипентен и лимонен (4—6%), терпинолен (2—3%) и цимол (2—4%). В составе осмольных скипидаров, кроме этих углеводородов, содержатся также α , β и γ -терпинолены, сильветерpineолы, собрелол, терпингидрат, борнеол, камфора, фенхиловый спирт, сесквитерпены (например, кадинен), дитерпены, п-цимол и другие соединения.

Несмотря на большое количество литературы в области терпенов, до настоящего времени не выяснена проблема образования терпенов в растениях. Нет еще установившегося взгляда на роль терпенов и их производных в растениях. Почти совсем не изучены состав

скипицаров и химические превращения, которые претерпевают терпены в погребенной сосновой древесине.

Исследованию процессов превращения терпенов, также как и веществ терпенового характера в ископаемой древесине, которые генетически связаны с эфирными маслами бальзамов, посвящено незначительное количество работ. Н. А. Орлов и В. А. Успенский [1] указывают на нахождение в ископаемой древесине только двух соединений терпенового характера, которые берут свое начало от эфирно-масляной части хвойных бальзамов. Одно из них — терпингидрат, описанный под названием минерала флагетаффита [2], содержится в межслойных трещинах ископаемых сосен в виде мелких бесцветных призматических кристаллов ромбической системы $a:b:c=0,807:1,0:0,476$. Удельный вес 1,092, $t_{пл}=121^{\circ}\text{C}$. Образование терпингидрата, по-видимому, следует представить в результате гидратации α -пинена по схеме



Второй минерал терпенового происхождения описан под названием симонеллита [3]. Состав его $C_{15}H_{20}$; строение не установлено. Предполагают, что этот минерал является сесквитерпеном. Обнаружен в трещинах ископаемой хвойной древесины (лишните) в виде мелких таблетчатых кристаллов ромбической системы $a:b:c=0,908:1:1,9694$. Температура плавления $t_{пл}=61-62^{\circ}\text{C}$, $T_{кип}=314-316^{\circ}\text{C}$. В литературе отсутствуют более подробные химические исследования терпеновых соединений ископаемой хвойной древесины.

Химии смоляных кислот посвящены работы многих выдающихся отечественных исследователей и зарубежных ученых. В течение последних десятилетий проведено значительное количество исследований, прояснивших многие спорные вопросы по составу и строению смоля-

ных кислот. К ним следует отнести работы А. Е. Арбузова, Б. А. Арбузова, В. Н. Крестинского, Н. Д. Зелинского, В. В. Шкателова, Н. Ф. Комшилова, И. И. Бардышева и др. Значительный вклад внесли и зарубежные учёные Чирх, Ружичка, Физер, Кемпбел.

В живице сосны обыкновенной были найдены следующие смоляные кислоты: левопимаровая, неоабиетиновая, абиетиновая, тетрагидроабиетиновая, дигидроабиетиновая, полюстровая, декстропимаровая, 7-изо-*d*-пимаровая.

Исследование состава и превращений смоляных кислот хвойной древесины в БССР проводилось В. В. Шкателовым на смолах, полученных из сосны обыкновенной (*Pinus silvestris*). Началом этих работ послужило исследование химического состава природных смол, полученных из живицы и канифоли [4]. Работа заслужила одобрение Д. И. Менделеева, который указывал, что исследования В. В. Шкателова доказывают возможность получения из сосны *Pinus silvestris* такой же канифоли, какую получают из морской сосны *Pinus maritima*. В работе «О тождестве абиетиновой кислоты с одним из изомеров сильвиновой кислоты» было окончательно доказано, что в составе смолы сосны *Pinus silvestris* имеются те же смоляные кислоты и скипидар, которые находятся в торговом обороте терпентина и канифоли американского и французского происхождения, причем смоляные кислоты и эфирные масла встречаются в изомерных изменениях.

Были изучены разные формы кристаллизации смоляных кислот и описаны формы кристаллов с кристаллографическим анализом абиетиновой кислоты. Предложен и вошел в практику того времени способ получения абиетиновой кислоты действием на спиртовой раствор канифоли газообразным SO_2 . Разработаны и внедрены способ предупреждения кристаллизации канифоли [6], а также способ ее осветления [7], метод получения технической абиетиновой кислоты [8] и переработки живицы холодным способом [9].

Был разработан метод получения гликолевого эфира абиетиновой кислоты в кристаллическом виде [10], синтезирован из бензальхlorида и абиетиновой кислоты сложный бензилидендиабиетиновый эфир [11], который был успешно испытан в лаковом покрытии пианино Борисовской фабрики.

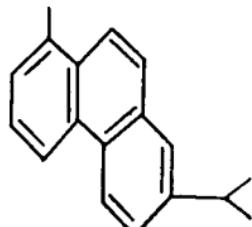
Проведены исследования состава скипидара живицы сосны *Pinus silvestris* и впервые В. В. Шкателовым (1925 г.) установлена его окислительная способность [12]. Состав и окислительная способность живичного и сухоперегонного скипидара исследованы академиком К. Н. Коротковым [13].

Многие вопросы химии смоляных кислот, их строения и расположения двойных связей отдельных индивидуальных первичных кислот детально изучены только в последнее время. Однако и теперь еще не достаточно выяснен механизм образования смоляных кислот в растениях, нет пока убедительных данных, позволяющих с уверенностью представить сложные процессы образования и химические превращения смоляных кислот при биосинтезе и в течение длительного пребывания смолистой древесины без доступа воздуха.

1.2. Ископаемые смолы хвойных

Литературные данные по исследованию смоляных веществ ископаемой сосновой древесины весьма скучны. Некоторые сведения можно почерпнуть из минералогии органических веществ. К сожалению, из множества ископаемых органических соединений только немногие являются кристаллическими веществами, представляющими собой индивидуальные химические соединения с совершенно определенными химическими и физическими характеристиками. Из разнообразного списка ископаемых органических соединений в настоящей работе рассмотрены только кристаллические вещества, генетически связанные со смолами и бальзамами поверхностной ископаемой хвойной древесины. Главными органическими соединениями, относящимися к этой группе, являются производные ретена — шеерерит, фихтелит и в некоторой степени гартиит.

Шеерерит-ретен (1-метил-7-изопропилфенантрен) имеет структурную формулу



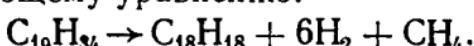
Кристаллы мягкие, со смолистым блеском, бесцветные, без вкуса и запаха. Удельный вес 1,13(?); $t_{\text{пл}} = 100,5 - 101^{\circ}\text{C}$ (98—99 $^{\circ}\text{C}$); $t_{\text{кип}} = 390^{\circ}\text{C}$, 158—165 $^{\circ}\text{C}$ ($\sim 26,6$ Па). Растворяется в эфире, хуже в этиловом спирте. Хорошо растворяется в сероуглероде, бензоле, хлороформе.

На основании того, что минерал шеерерит во всех случаях его нахождения сопутствует фихтелиту, Н. А. Орлов и В. А. Успенский [1] сделали предположение, что он является спутником фихтелита и связан с последним генетически. В 1934 г. фихтелит вместе с шеереритом был обнаружен В. А. Успенским в трещинах годичных колец сосновых пней на торфоразработках вблизи Гомеля и Ленинграда [14].

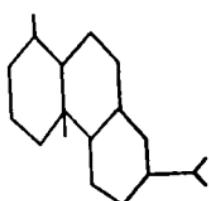
Фихтелит является полностью насыщенным углеводородом, близким к парафину как по своим химическим, так и по физическим свойствам. Кристаллизуется в бесцветные моноклинические пластинчатые кристаллы, иногда достигающие крупных размеров. Кристаллы без вкуса и запаха, имеют жирный блеск. Удельный вес $d_4^{20} = 0,938$; $n_D^{20} = 1,5052$; $t_{\text{пл}} = 46,5^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 355^{\circ}\text{C}$ [719]. Оптически активен: $[\alpha]_D^{20} = +19$ (в хлороформе).

Дегидрирование фихтелита при помощи серы приводит к ретену, что явилось доказательством определенной связи, существующей между этими двумя углеводородами.

В 1935 г. Ружичка и Вальдман [15] изучили процесс дегидрирования фихтелита в присутствии осажденного на угле палладия при температуре 330—370 $^{\circ}\text{C}$. Анализ выделенного газа показал, что, кроме водорода, в нем присутствовал и метан. По-видимому, дегидрирование идет по следующему уравнению:



В результате исследования Ружичка и Вальдман выдвинули предположение, что фихтелит и абиетиновая кислота обладают аналогичным строением:



Исследования Физера и Якобсона [16] подтвердили приведенную структуру фихтелита. Следует указать, что сосны, в которых он обнаружен, извлечены из торфяников или лигнитовых залежей высокой степени сохранности и относятся к видам *Pinus uliginosa*, *P. silvestris*, *P. austro-lalis*.

Из других углеводородов, найденных в лигнитах, можно указать на минерал гарнит. Он описан в 1925 г. Дальхом [17] как «кристаллический парафин», или «высокомолекулярный парафин» с $t_{\text{пл}} = 73,5^{\circ}\text{C}$, состоящий из углерода (86,41%), водорода (13,19%) и золы (1,32%). Строение его еще не вполне установлено. Предполагают, что при основном ретеновом ядре он содержит две метильные группы и трехчленный цикл. Встречается в виде белых корок (неясно кристаллических) в трещинах лигнитов буроугольных месторождений. Лигниты, в которых был обнаружен этот углеводород, имели сильную измененность, в связи с чем трудно было установить принадлежность этой древесины к какому-либо виду сосны или вообще хвойных.

1.3. Смоляные кислоты сосновых побегов

Для получения смоляных кислот разновозрастных сосновых побегов был проведен ежемесячный сбор побегов в течение вегетационного периода. Побеги собирали на территории Минского лесничества в 25—30-летнем сосновом насаждении, причем в течение всего вегетационного периода место сбора было одним и тем же. Этим устранились различия во влиянии климатических, почвенных и других условий на изменение природы смоляных кислот. Сбор производился 15 числа каждого месяца в период с марта по декабрь.

Сосновые побеги собирали в стеклянные бутылки, которые после заполнения хорошо закупоривали. После взвешивания побеги заливали серным эфиром. Двукратная экстракция путем настаивания длилась два-три дня, затем эфир отгоняли, а экстракт смеси смоляных кислот подвергали исследованию.

Исследование смоляных кислот производили следующим образом: навеску смоляного экстракта растворяли в серном эфире и фильтровали для удаления сора. Эфир

удаляли, и навеску высушивали в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом до постоянной массы. Определяли кислотность, йодное число, удельный вес, удельное вращение, электронные спектры поглощения природных смоляных веществ (для смеси смоляных кислот).

Из второй навески смоляных кислот отгоняли скипидар и уваривали канифоль. После удаления сора для канифоли определяли температуру плавления, кислотность, йодное число, удельный вес, удельное вращение и электронные спектры поглощения.

Почти все экстракты смоляных кислот сосновых побегов содержат хлорофилл. Попытка отделить смоляные кислоты от хлорофиллов не увенчалась успехом. Количественное определение хлорофиллов *A* и *B* в смеси проводилось по способу, описанному Т. Н. Годневым [18], без разделения компонентов. По этому способу на спектрометре измеряли величину поглощения как в максимуме хлорофилла *A* (660 нм), так и в максимуме хлорофилла *B* (642 нм). Было установлено, что в экстракте смоляных кислот сосновых побегов содержится почти исключительно только хлорофилл *A*.

Данные исследования показали, что смоляные кислоты, выделенные из сосновых побегов майского сбора, имеют высокие кислотные (323,6) и йодные (526,2) числа. Повышенные значения кислотного и йодного чисел в майских смоляных кислотах и канифоли (267,6 и 274,5) можно объяснить не столько относительно большим количеством в них α -хлорофилла, сколько тем, что в этих смолах присутствуют молекулы винилакриловой кислоты и изопрена, а также первоначальные продукты их полимеризации. Это представляет интерес, так как смолы майских побегов являются первоначальными продуктами смоляных кислот, образующихся в процессе биосинтеза в начале вегетационного периода. Замечено, что кислотные и йодные числа в смолах с увеличением возраста постепенно снижаются.

Данные, полученные при спектроскопии майских смол, подтверждают, что в их составе нет еще первичных α -сапиновой и левопимаровой кислот. Максимум ультрафиолетового спектра поглощения этих смол в спирте получен при 285—290 нм ($\alpha=13,3$). Максимум на кривой спектра поглощения майских смол по сравнению с максимумами известных смоляных кислот сдвинут в

область более длинных волн. Первичные смоляные кислоты поглощают в более коротковолновой области: левопимаровая при 272 нм, α -сапиновая при 262 нм.

Изучение изменения удельного вращения $[\alpha]_D^{20}$ и электронных спектров поглощения в период роста сосновых побегов дает основание предположить, что смоляные кислоты, вернее «материнское смоляное вещество», образующееся в период максимального фотосинтеза (май — июнь), обладает наибольшим отрицательным вращением ($-67, -65^\circ$) и наибольшей экстинкцией при 285, 290 нм, что свидетельствует о наличии в этих образцах смол большого количества первичной левопимаровой кислоты. К концу вегетационного периода (октябрь — ноябрь) удельное вращение переходит с левого в правое, что, вероятно, вызвано увеличением содержания правовращающих составных частей смол (неоабиетиновой, полюстровой и пимаровой кислот).

Аналогичное изменение вращения происходит и в канифоли, тем более что первичные смоляные кислоты, особенно левопимаровая и полюстровая, имеют чрезвычайную склонность к изомеризационным превращениям. Этим можно объяснить и то, что канифоль, полученная из августовских смол, резко меняет знак вращения (с $+17,7$ до $-1,3^\circ$) в сентябре, а затем снова повышает его (в ноябре наибольшее положительное вращение составляет $+66^\circ$). Замечено также, что смоляные кислоты, полученные из древесины осенних побегов, имеют отрицательное вращение: в сентябре $-39,01^\circ$, в октябре $-61,07^\circ$. Однако канифоль, полученная из них, имеет правое удельное вращение: $+1,38$ и $+45,03^\circ$ соответственно. Причем ноябрьская канифоль имеет максимум поглощения при длине волны 241 нм, что свидетельствует о наличии вторичной смоляной кислоты (абиетиновой) [19]. Абиетиновая кислота, имеющая резко выраженный максимум на УФ-спектре при длине волны 241 нм, найдена в смолах, полученных из сосновых почек мартовского и апрельского сбора. Она также обнаружена в смоляных кислотах, полученных из молодых почек сосновых побегов, собранных в октябре.

Содержание α -хлорофилла в смолах, извлеченных из древесины побегов, колеблется от 0,04 до 0,8%, причем наибольшее содержание его находится в майских побегах (0,8%), затем понижается в июне до 0,15% и снова

повышается в сентябре до 0,3%. В эти же сроки величина удельного веса, наоборот, понижается в мае до 0,993 и в сентябре до 1,002 при колебании в другие месяцы от 1,003 до 1,01. Наблюдаемые два максимума содержания α -хлорофилла в смолах майских и сентябрьских побегов совпадают с максимумами выхода живицы и интенсивности фотосинтеза в вегетационный период. Интересно отметить, что в молодых почках, образующихся в сентябре — октябре, также содержится α -хлорофилл, количество которого даже зимой постепенно возрастает.

Сходство электронных спектров поглощения смоляных кислот и канифоли, полученных из почек сосновых побегов, со спектром поглощения смоляных кислот и канифоли живицы указывает на то, что растение выделяет живицу не только при ранении дерева, но и для защиты молодых почек-побегов.

Результаты исследования смоляных кислот сосновых побегов позволяют заключить, что по мере роста побегов в молекулах смоляных кислот наряду с окислением протекают изомеризация и диспропорционирование.

1.4. Превращение терпенов и смоляных кислот ископаемой древесины

Для исследования характера превращений в зависимости от возраста сосновой древесины и давности пребывания в погребенном состоянии изучали изменения в составе терпеновых углеводородов [20]. По химическому составу скипидара и смолистой части, извлеченных из лежащих на различной глубине пней, можно проследить, какие изменения претерпевают терпены в условиях тысячелетнего пребывания в торфяных залежах.

Прежде всего проводили исследование химического состава терпеновых углеводородов, полученных из сосновых пней, залегавших на глубине от 1,5 до 3 м в карьере торфоразработок завода Плавуще-Галое (Минская область). Отгонку терпеновых углеводородов производили в смягченных условиях перегретым водяным паром на усовершенствованной Минской реторте Крупского смолоскипидарного завода (Минская область) [21]. Скипидар, полученный в этих же условиях из поверхностного осмола в количестве 7%, имел следующий

состав: *d*- α -пинена — 58,3%, *d*-три-карена — 20,5, дипентена+*d*-лимонена — 10,6, терпинолена — следы, α -терпинена — 3, спиртов — 6 и сесквитерпенов — 1%.

Скипидар из глубинного осмоля был получен при переработке 6874 кг сосновых глубинных пней в количестве 228 кг (3,38%) в виде легких масел темно-вишневого цвета с неприятным пригорелым фенольным запахом.

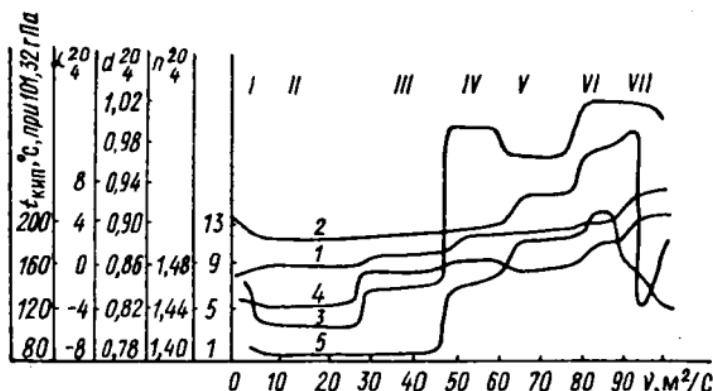


Рис. 1.1. Фракционирование скипидара, полученного из глубинного осмоля 1000-летнего возраста: 1 — температура кипения, $^\circ\text{C}$; 2 — $[\alpha]_D^{20}$; 3 — d_4^{20} ; 4 — n_D^{20} ; 5 — ν_{20} — вязкость, мг/с. Зоны: I — α -пинена; II — ментана; III — п-цимола; IV—VII — терпеновые спирты-фенолы

При перегонке масел с паром они разделялись на легкую (50%) и тяжелую (50%) фракции.

Легкая фракция после обработки щелочью и сушки разгонялась на ректификационной колонке эффективностью 32 теоретические тарелки. Первую фракционную перегонку провели при помощи острого водяного пара. Тяжелая фракция разгонялась на этой же колонке без предварительной обработки щелочью.

Данные перегонки легкого масла графически представлены на рис. 1.1. Полученные при перегонке фракции можно разделить на семь зон.

Первая зона (3,83%) характеризуется сравнительно высокими показателями преломления и удельного веса. Зона содержит α -пинен (фракции 3, 4 и 5). Присутствие три-карена во фракциях этой зоны не обнаружено.

Вторая зона составляет 22,84% и характеризуется низкими показателями преломления и удельного веса. При хроматографическом разделении масла этой зоны выделен п-ментан с константами: $t_{\text{кип}} = 60—69,5 ^\circ\text{C}$

(21,3 гПа); $n_D^{20} = 1,4392$; $d_4^{20} = 0,7928$; $MR_D = 46,47$). Параментан впервые найден в природном сырье в 1950 г. [22]. Фракции этой зоны содержат п-цимол. После удаления компонентов непредельного характера и последующего хроматографирования на колонке, наполненной активным силикагелем, получен чистый п-цимол. Таким образом, вторая зона содержит п-ментан (52%), непредельные углеводороды (28%) и п-цимол (20%).

Преобладающим компонентом третьей зоны является цимол, который имеет характерный для него УФ-спектр. Выделенный образец п-цимоля обладал следующими константами: $t_{\text{кип}} = 66,5 - 67,5^\circ\text{C}$ (~ 20 гПа); $n_D^{20} = 1,4902$; $d_4^{20} = 0,8555$; $MR_D = 45,30$.

Позже были исследованы легкие масла, полученные из сосновых пней более молодого возраста, т. е. лежащих в торфозалежах на глубине 0,8—1 м от поверхности на территории Смолевичского торфопредприятия Минской обл. Такая глубина залегания соответствует примерно тысячелетнему пребыванию пней в торфозалежи, т. е. примерно в 2—2,5 раза меньше по времени, чем из торфозалежи Плавуще-Галое.

Отгонка легких масел производилась также в смягченных условиях в Минской реторте Стрыевского смолоскипидарного завода. Выход скипидара-сырца составил 1,45% от древесины 30%-ной влажности. Скипидар-сырец, полученный таким образом, имел следующие качественные показатели: $d_4^{20} = 0,903$; $n_D^{20} = 1,4871$; кислотное число 15.

На Борисовском лесохимическом заводе из скипидара-сырца (6127 кг) было получено 3570 кг (58,4%) очищенного скипидара со следующими качественными показателями: $d_4^{20} = 0,845$; $n_D^{20} = 1,4704$; $[\alpha]_D^{20} = +3,9^\circ$; кислотное число 0,39. Пределы перегонки: начальная $t_{\text{кип}} = 165^\circ\text{C}$, отогналось до 170°C 38%, до 180°C 98%. Выход флотационного масла составил 4,2% от содержания скипидара. Свойства масла: $d_4^{20} = 0,95$; $n_D^{20} = 1,5051$; кислотное число 2,3; содержание терпеновых спиртов 30% и фенолов 24,4%. Начальная $t_{\text{кип}} = 205^\circ\text{C}$, до 220°C отгоняется 31%.

Перед исследованием скипидар-сырец очищали в лабораторных условиях [22]. Очищенный скипидар представляет собой светло-желтую прозрачную жидкость с неприят-

ным запахом и имеет $[\alpha]_D^{20} = +2,6^\circ$, $d_4^{20} = 0,85$, $n_D^{20} = 1,4698$, вязкость при 20°C $1\text{мПа}\cdot\text{с}$, остаток от испарения 0,36 %, кислотное число 0,02, эфирное 6,3, эфирное число после ацетилирования 33,6, что в пересчете на спирты с формулой $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ соответствует их содержанию, равному 7,1 %. Качественные показатели очищенного в лабораторных условиях скипидара несколько ниже показателей образца, полученного в заводских условиях. Это объясняется тем, что заводской скипидар был освобожден от терпеновых спиртов, в то время как лабораторный образец содержал их.

В составе легких масел, полученных при переработке сосновых пней, залегающих на глубине 1,5—3 м, в отличие от обычных скипидаров содержалось 37% п-ментана, 30% п-цимола и 5% α -пинена. Легкие масла, выделенные из сосновых пней, залегающих на глубине 0,8—1 м, содержали 16% α -пинена, камфена и компонента неустановленной природы, 32% п-ментана, 14% три-карена и дипентена, 22% цимола, 4% аллооцимена и 12% вышеперечисленных компонентов, в состав которых входит камфора, борнеол и α -терpineол.

На основании полученных данных был сделан вывод, что в результате тысячелетнего пребывания сосновых пней в торфяных залежах терпеновые углеводороды претерпевают процесс, аналогичный процессу гидрогенизационно-дегидрогенизационного катализа, открытого Н. Д. Зелинским [23]. Превращения терпеновых углеводородов представлены на рис. 1.2.

Смоляные кислоты в этих же условиях аналогично терпенам претерпевают процесс диспропорционирования водорода и декарбоксилирования [24].

Из глубинных сосновых пней (время залегания 500, 3000 и 140 000 лет) экстракцией серным эфиром получено фихтелитовое масло. В глубинном осмоле 3000-летней давности содержится 17% смол и 0,5% скипидара. В пне 140 000-летней давности содержится 2,9% смолистых веществ, летучие масла отсутствуют. В обычном пневом осмоле поверхностного сфагнового типа имеется 21% канифоли и 1% скипидара.

При хроматографировании фихтелитового масла на активной окиси алюминия (растворитель — петролейный эфир) удалось выделить смоляные кислоты и углеводороды: фихтелит и ретен (шеерерит). Фихтелит имел $t_{пл} =$

$=46-47^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20}=0,938$; $n_D^{20}=1,5052$, $MR_D=82,79$ (для $\text{C}_{19}\text{H}_{34}$). Температура плавления выделенного из масла образца ретена составляла 123°C , 1, 3, 5-тринитробензоата — 139 и ретенхинона — $197-197,5^{\circ}\text{C}$.

С увеличением глубины залегания сосновых пней в торфе относительное содержание смоляных кислот в смолах, выделенных из древесины, уменьшается и парал-

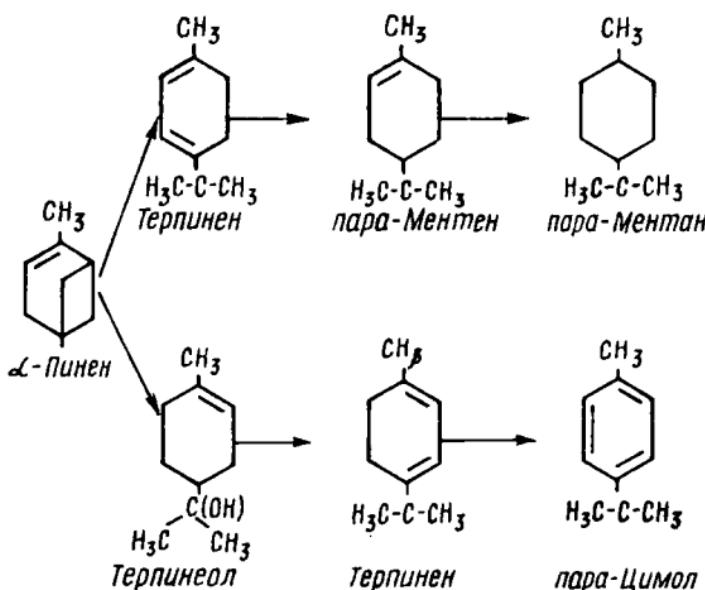


Рис. 1.2. Схема превращения терпенов

лько увеличивается содержание в смолах углеводородов фихтелита и ретена.

Смолы, полученные из пней 140 000-летней давности, содержат большое количество нерастворимых в петролейном эфире веществ, незначительное количество фихтелита и ретена. Наличие смоляных кислот в этих смолах не обнаружено. Смолистые вещества сосновых пней 500-летней давности, кроме фихтелита и ретена, содержали пироабиетиновую кислоту, впервые полученную в 1889 г. В. В. Шкателовым [4]. В настоящее время установлено, что пироабиетиновая кислота представляет собой смесь дегидроабиетиновой и ди- и тетрагидроабиетиновой кислот. Из маточного раствора, полученного при очистке кристаллов пироабиетиновой кислоты, получены характерные треугольной формы кристаллы низкоплав-

Таблица 1.1

Состав смолистых веществ, полученных из соснового осмоля разного «возраста», %

«Возраст» осмоля, лет	Вещества, не растворимые в петролейном эфире	Первичные смоляные кислоты	Абиетиновая кислота	Пироабиетиновая кислота	Фихтелит	Ретен
Из живицы						
20	1,18	95,00	3,8	—	—	—
50	3,42	71,58	25,0	—	—	—
500	5,34	34,66	60,0	—	—	—
3000	11,58	—	5,0	29,45	36,21	17,76
-140 000	2,84	—	—	21,31	51,22	24,70
	60,00	—	—	—	0,55	1,10

кой абиетиновой кислоты с температурой плавления 164—165 °С.

Полученные в настоящей работе результаты приведены в табл. 1.1. Они подтверждают, что с увеличением «возраста» осмоля количество смоляных кислот в нем уменьшается вследствие протекания процессов диспропорционирования водорода и декарбоксилирования смоляных кислот.

Присутствие абиетиновой кислоты в опытах с осмолом 500-летнего возраста подтверждено электронным спектром поглощения, на кривых которого имеется максимум при длине волны в 241 нм, характерный для абиетиновой кислоты. Что касается «пироабиетиновой» кислоты, то ее присутствие, помимо непосредственного выделения при хроматографическом разделении, подтверждается и данными исследования сосновой «живицы» тысячелетнего возраста. Такой образец получен на торфопредприятии «Михановичи» вблизи Минска, где на глубине 2 м из торфозалежи был извлечен сосновый глубинный осмол, обильно покрытый высохшей живицей. Из спиртового раствора смолистых веществ этой живицы была получена небольшая часть (1/5) кристаллической массы, имевшей $t_{пл}=179-181$ °С. После двукратной перекристаллизации температура плавления кристаллической массы повысилась до 188—189 °С. Эта часть смолистых веществ хорошо растворялась в серном эфире, спирте, а в петролейном эфире — только на 50%.

Разделение смоляных кислот, растворимых в петролейном эфире, методом адсорбционной хроматографии на колонке с активной окисью алюминия позволило выделить смоляную кислоту и углеводороды — фихтелит и ретен. Смоляная кислота, выделенная из эфирного экстракта окиси алюминия, имела следующие показатели: $t_{пл} = 189—190^{\circ}\text{C}$; кислотное число — 175; йодное число — 511; удельный вес — 1,0038; удельное вращение $[\alpha]_D^{20} = -40,1^{\circ}$. Ультрафиолетовый спектр поглощения спиртового раствора этой смоляной кислоты не имеет отличительных максимумов.

Температура плавления нерастворимой в петролейном эфире части ископаемой живицы составляла 213—

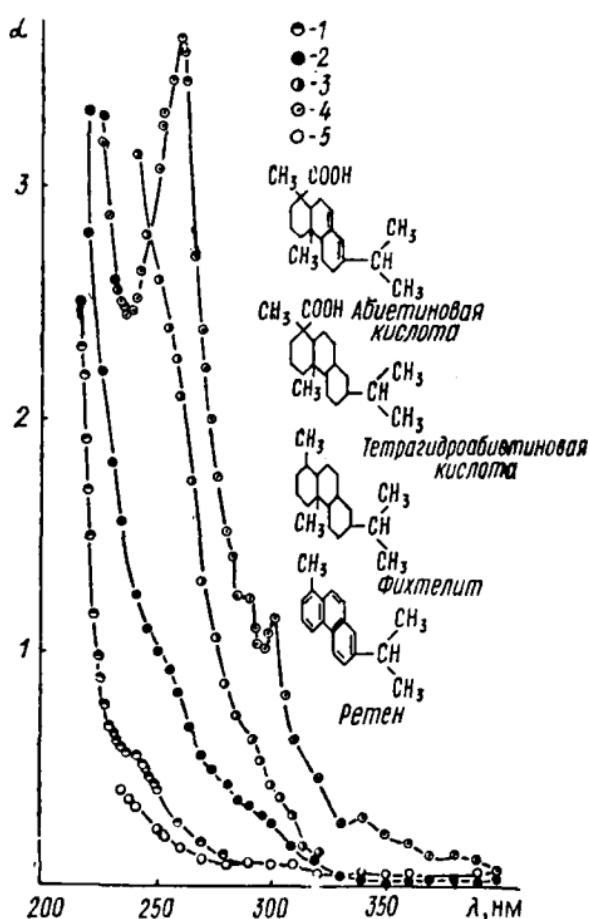


Рис. 1.3. УФ-спектры поглощения сосновой живицы тысячелетнего возраста: 1 — живица; 2, 3, 4 — смоляная кислота, фихтелит и ретен, выделенные хроматографией; 5 — нерастворимые в петролейном эфире вещества

214 °С. Электронный спектр поглощения спиртового раствора нерастворимых в петролейном эфире веществ не имеет в ультрафиолетовой части заметных максимумов (рис. 1.3).

Абиетиновая кислота, фихтелит и ретен исследованы методом инфракрасной спектроскопии в области 3000—700 см⁻¹ (рис. 1.4) [25]. Для всех трех веществ в области 3100—2900 см⁻¹ наблюдается сильное поглощение,

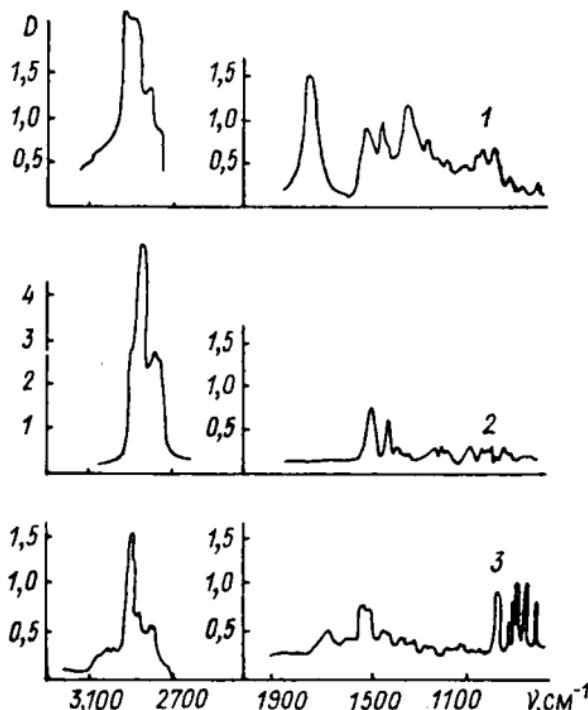


Рис. 1.4. ИК-спектры абиетиновой кислоты (1), фихтелита (2) и ретена (3)

связанное с наличием в их структуре групп $-\text{CH}=\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$.

В отличие от фихтелита в ИК-спектре ретена имеются три полосы (3082, 3017 и 3026 см⁻¹), которые следует приписать валентным колебаниям С—Н-группы, связанной с ароматическим кольцом. Кроме того, в ИК-спектре наблюдаются три интенсивные полосы (1614, 1539, 1472 см⁻¹), характерные для ароматической структуры. В спектре абиетиновой кислоты имеются полосы 1578 и 1471 см⁻¹, которые относятся к сопряженным двойным связям $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$. В ИК-спектре фихтелита такие полосы отсутствуют.

1.5. Рентгеноструктурная характеристика некоторых смоляных кислот, фихтелита и ретена

Рентгеноструктурные исследования позволяют установить признаки тождества или различия между образцами кристаллических смоляных кислот, полученных из сосновых побегов, смоляных кислот живицы, углеводородов — фихтелита и ретена.

Рентгеноструктурные съемки проведены по методу Дебая камерой большого диаметра ($D=86,2$ мм). В качестве источника X-излучения служила электронная трубка БСВ-4 с железным антикатодом. Трубка питалась током 10—12 мА при напряжении 35 кВ. Исследуемый образец истирали в агатовой ступке, а затем набивали в коллониевый капилляр с внутренним диаметром 0,7—0,8 мм. Во время съемки капилляр с образцом, установленным в центре камеры на пути пучка излучения, приводился во вращение с помощью специального устройства, которым снабжена эта камера.

Рентгеновские снимки смоляных кислот, фихтелита и ретена представлены на рис. 1.5¹.

Дебаеграммы фихтелита, ретена, абиетиновой и «пироабиетиновой» кислот значительно отличаются друг от друга. Резко различаются дебаеграммы кристаллической части живицы — смесь первичных смоляных кислот и смоляных кислот, полученных из молодых сосновых побегов майского сбора. Кристаллическая структура майских смоляных кислот совершенно не похожа на структуру первичных смоляных кислот живицы; по-видимому, они являются материнским продуктом образования первичных смоляных кислот.

Сопоставляя межплоскостные расстояния кристаллической решетки абиетиновой и «пироабиетиновой» кислот, можно заметить, что многие из них являются одинаковыми или близкими для этих кислот. Межплоскостные расстояния кристаллической решетки углеводородов фихтелита и ретена имеют различные характеристики, которые не повторяются для смоляных кислот. Данные характеристики смоляных кислот майских побегов отли-

¹ С благодарностью отмечаем, что экспериментальную съемку и вычисление межплоскостных расстояний выполнили для нас сотрудники ИФОХ АН БССР Лазеров М. Я. и Зарецкий М. В.

чаются по кристаллической структуре от всех других исследуемых образцов, а также от смеси первичных смоляных кислот живицы.

Исследования [26] показали, что кристаллическая решетка абиетиновой кислоты характеризуется моноклинной структурой, а первичная декстропимаровая кислота обладает ромбической структурой. Позднее было показано, что и первичная левопимаровая кислота по кристаллической структуре также относится к ромбической системе. Рентгенографически было показано [26], что элементарная ячейка у абиетиновой и декстропимаровой кислот построена из четырех молекул $C_{20}H_{30}O_2$.

Смоляные кислоты, извлеченные из молодых побегов майского сбора, характеризуются самыми высокими по-

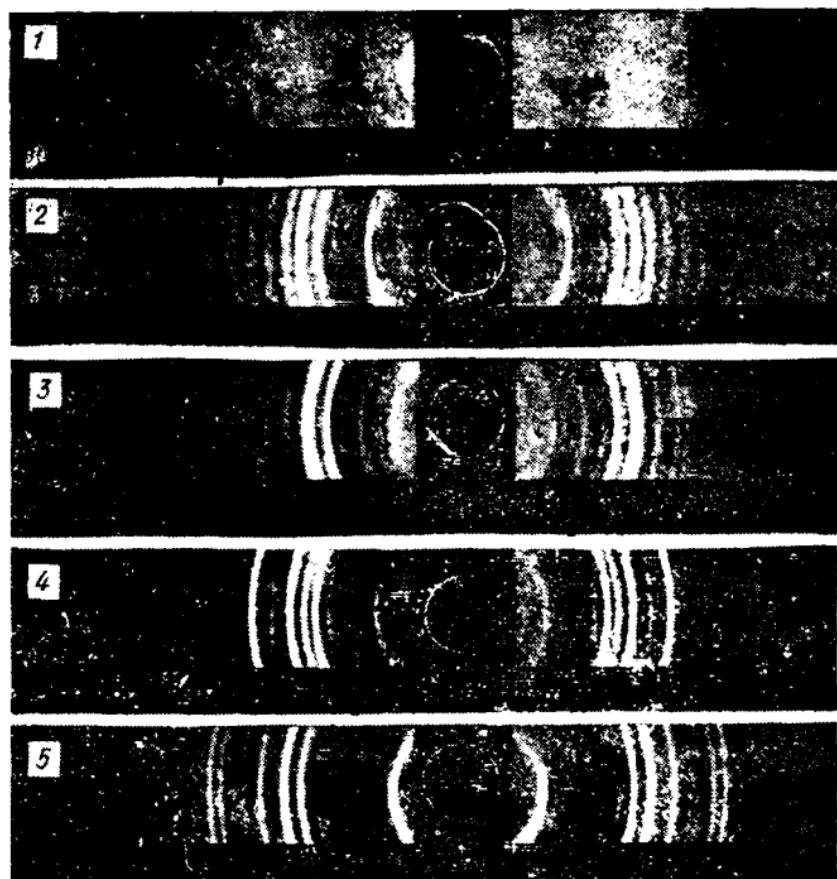


Рис. 1.5. Рентгенограммы смоляных кислот майских побегов (1), абиетиновой кислоты (2), «пириоабиетиновой» кислоты (3), фихтелита (4) и ретена (5)

казателями кислотного и йодного чисел и наибольшим отрицательным удельным вращением. Максимум ультрафиолетового спектра поглощения приходится на область 285—290 нм, что отличает эти кислоты от всех известных первичных смоляных кислот. Из литературных данных [27] известно, что соединения, содержащие две конъюгированные связи в одном кольце, как, например, соединения эргостеринового ряда, имеют максимум поглощения между 260 и 280 нм. Соединения, содержащие две сопряженные связи между соседними кольцами, характеризуются максимумом между 230 и 245 нм. Видимо, в первоначальных смоляных кислотах имеет место сложное взаимодействие сопряженной системы с соседними циклами, что можно объяснить передвижением полосы поглощения в сторону длинных волн.

Рассматривая данные ультрафиолетовых спектров поглощения июньских и июльских побегов, можно заметить превращения первоначальной смоляной кислоты («материнское смоляное вещество») в первичные α -сапиновую и левопимаровую смоляные кислоты. По кривым спектров поглощения можно заметить, что в августе, сентябре и октябре идет более интенсивное образование смоляных кислот, чем в июне и июле. При этом в результате окисления и изомеризации образуются смоляные кислоты с правым удельным вращением: неоабиетиновая, полуостровая и пимаровые.

Опыты по изомеризации первичных смоляных кислот под действием соляной кислоты и кратковременного нагревания показали, что они изомеризуются в неоабиетиновую кислоту, максимум поглощения которой лежит в области 250 нм.

Химические превращения смоляных кислот можно представить схемой, изображенной на рис. 1.6.

Экспериментально установлено, что содержание кислотных групп в смоляных кислотах, так же как и их температура плавления, с возрастом постепенно уменьшается. «Канифоль», полученная из глубинного осмола, имеет низкую кислотность, фихтелит — главная составная часть этой смолы — не содержит карбоксильной группы и имеет $t_{пл}=46-47^{\circ}\text{C}$. Идет процесс оживления смоляных кислот и углеводородов хвойных.

Таким образом, превращения смоляных кислот, проходящие в течение роста дерева и в результате пребыва-

ния сосновых пней в торфяных залежах, приводят к процессу изомеризации с одновременным дегидрированием и восстановлением. Процесс декарбоксилирования смоляных кислот, протекающих с течением времени, приводит к образованию углеводородов — фихтелита и ретена. При этом из трех молекул смоляной кислоты образуются две молекулы фихтелита и одна ретена. Эти процессы изомеризации с одновременным дегидрированием

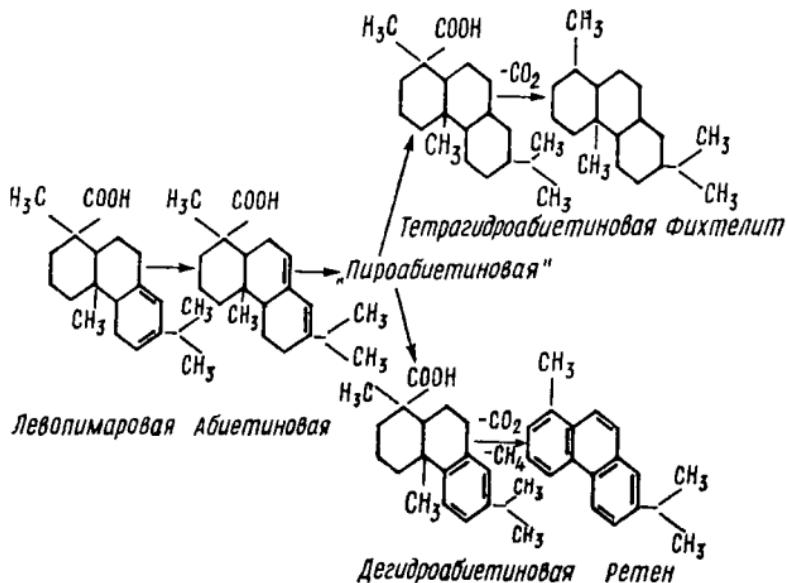


Рис. 1.6. Схема превращения смоляных кислот в разновозрастной сосновой древесине

нием, восстановлением и декарбоксилированием смоляных кислот экспериментально подтверждены и при исследовании сосновой «живицы» тысячелетнего возраста.

Приведенные результаты, помимо теоретического, представляют и практический интерес, поскольку фихтелит и ретен могут служить в качестве исходных продуктов для тонкого органического синтеза. Эти углеводороды по химическому строению близки к стероидам — группе органических веществ растительного и животного происхождения, в основе которых лежит углеводород стеран (цикlopентан-пергидрофенантрен). Как известно, стероиды имеют важное значение в живой природе и используются в качестве ценных лекарственных средств.

Предварительные испытания фихтелитового масла показали, что оно обладает относительно хорошо выраженными лечебными и дезинфицирующими свойствами, в частности может быть использовано для лечения кожных заболеваний.

Имеющиеся в стране запасы глубинного болотного осмоля позволяют организовать новое в лесохимической промышленности производство фихтелитового масла, фихтелита, ретена, соснового флотационного масла [28—30].

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ДРЕВЕСИНЫ

2.1. Введение

Исследования строения нативной целлюлозы, растительных клеточных стенок и агрегатов растительных клеток, составляющих древесину, проводятся уже более ста лет. Тем не менее состав и структура одревесневшей растительной ткани недостаточно изучены. В этих вопросах между исследователями имеются серьезные разногласия, что, возможно, является результатом того, что до сих пор еще нет бесспорных методов исследования тонкой структуры клеточных стенок. К сожалению, этому вопросу не уделяется должного внимания, и трудности, возникающие при получении из древесного комплекса менее измененных, менее деструктированных компонентов, еще не разрешены [1]. До настоящего времени практика продолжает пользоваться методами выделения такого важного компонента, как целлюлоза, разработанными еще в прошлом столетии.

Древесный комплекс, как и другие природные высокомолекулярные соединения, очень чувствителен к различного рода воздействиям, причем слабые химические воздействия недостаточно очищают высокомолекулярное вещество от спутников, сильные же заметно изменяют выделяемый компонент. В результате из древесной растительной ткани почти всегда получается не исходный природный продукт, а продукт более или менее измененный, деструктированный [1].

В связи с этим методы количественного определения компонентов древесины — целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина — не вполне точны, а аналитические данные о составе древесины до некоторой степени условны. Так, например, количество целлюлозы, определенное различными методами, колеблется в пределах 40—60% от мас-

сы древесины [2, 3], содержание же целлюлозы в клеточных стенках травянистых растений обычно составляет 30—40%, достигая в волосках хлопчатника 90—95% [4].

Возможность существования химической связи между отдельными компонентами древесины создает определенные трудности количественного выделения одного из них без разрушения одновременно других компонентов. Причем следует учесть, что часть гемицеллюлоз и целлюлоза практически имеют одинаковый химический состав, а следовательно, произвести их точное или количественное разделение не представляется возможным. Исходя из этого, для характеристики химического состава различных образцов древесины необходимо пользоваться каким-либо определенным методом: при выполнении этого условия хотя и получаются относительные данные, но их можно сравнивать между собой.

Изучением химического состава древесины различных пород занимались многие исследователи [2—6, 8]. Большая работа в этом направлении проведена В. И. Шарковым с сотр. [7], которые исследовали древесные породы различных областей СССР. Этому вопросу посвящены работы многих иностранных ученых [9—11].

Изучение изменения химического состава древесины в зависимости от возраста проводил Швальбе с сотр. [12]. Ими показано, что, за исключением молодых побегов, состав древесины ели, сосны и бук в возрасте от 13 до 124 лет меняется незначительно. Количество целлюлозы в сосне с возрастом несколько уменьшается, а в ели и буке увеличивается. Содержание лигнина в древесине сосны и ели увеличивается, а в буке не изменяется. Количество гемицеллюлоз в молодой сосновой древесине больше, чем в спелой, в то время как для бук наблюдается обратная картина. В работе [13] показано, что с увеличением возраста в древесине повышается количество целлюлозы и лигнина, причем в ветвях содержится значительно меньше целлюлозы, но больше лигнина. Содержание же гемицеллюлоз практически не изменяется.

Более заметное изменение состава одревесневших клеточных оболочек происходит в результате гниения и брожения, вызываемых различными бактериями и грибками [1]. Как показали наши исследования [14], содер-

жение целлюлозы в древесине сосны, поврежденной гнилью *Trametes pini*, несколько повышается, содержание лигнина и пентазонов уменьшается, а у древесины, поврежденной *Merulius lacrimans* и *Pinus vaporaria*, относительное содержание лигнина заметно увеличивается. Изменения в химическом составе древесины происходят и в кучах опилок старых отвалов лесопильных заводов. Проведенные исследования [15] показывают, что за сравнительно небольшой срок хранения (50—70 лет) химический состав древесных опилок претерпевает изменения, постепенно теряются углеводы и соответственно увеличивается негидролизуемый остаток.

Исследования древесины сосны, взятой из разных горизонтов торфозалежи, проведенные Е. В. Раковским и В. А. Высоцкой [16], также показали, что по мере увеличения глубины залегания она теряет водорастворимые вещества, а количество веществ, экстрагируемых спирто-бензолом, возрастает.

В древесном волокне лигнин и гемицеллюлозы распределяются между фибриллами целлюлозы. Это подтверждается тем, что диаграммы рентгеновской дифракции древесины не меняются после делигнификации и удаления гемицеллюлоз. Техническая целлюлоза, полученная из древесины, практически всегда содержит большое количество гемицеллюлоз. Некоторые исследователи приписывают лигнину и гемицеллюлозам защитную роль. Так, например, известно, что на чистую целлюлозу сульфитный раствор действует разрушающее. До настоящего времени все еще точно не установлено, существует ли химическая связь между лигнином и целлюлозой.

Еще не удалось выделить отдельные составные части в том виде, в каком они находятся в самой древесине. В процессе получения компоненты древесины претерпевают значительное изменение. Выделенная составная часть всегда содержит в том или ином количестве примесь сопутствующих веществ.

Ряд ученых, в частности Эрдман, Ланге, Урбан, Классон, Хегглунд, Штаудингер, Н. Н. Шорыгина, П. Н. Одинцов, считают более вероятным существование химической связи между лигнином и целлюлозой в стенках одревесневшей растительной клетки. Наличие химической связи между отдельными составными частями дре-

весины в настоящее время признается многими учеными и подтверждается рядом фактов.

Во-первых, при действии медно-аммиачного раствора на древесину целлюлоза переходит в раствор только после предварительной обработки древесины разбавленными растворами минеральных кислот. В пользу химической связи говорит и то, что из метилированной древесины, содержащей 44,5% метоксильных групп, не представляется возможным выделить метилцеллюлозу действием веществ, в которых она растворяется. Такие же результаты получаются при попытках разделения ацетилированной древесины. Растворение метил- и ацетилцеллюлозы происходит значительно легче, если древесину предварительно обработать двуокисью хлора.

Многие вопросы химии древесины, к числу которых относятся процесс образования основных компонентов древесины в растении, характер связи между полисахаридами и лигнином, а также характер химических превращений при росте дерева и в погребенной древесине, требуют дальнейшего исследования. Изучение некоторых из них было проведено на образцах сосновой древесины различного возраста — от побегов в течение вегетационного периода до годичного возраста, зрелой до 150 000-летней (межледниковой) древесины и древесины миллионного возраста. Образцы исследовались на установление их «возраста», т. е. давности погребения с тем, чтобы изучить процессы превращения составных частей древесины, протекающие в течение определенного времени.

2.2. Определение возраста исследуемой древесины

Процессы изменения всех составных частей древесины протекают во времени. Исходя из этого, определение возраста имеет существенное значение при изучении характера превращений составных частей древесины. В данной работе характер этих превращений исследовался на образцах сосновой древесины различного возраста, от месячного и годичного до 150 000-летней давности.

Для изучения сосновые побеги собирали в течение вегетационного периода ежемесячно в одних и тех же климатических и почвенных условиях. Определение возраста растущего дерева не представляет больших труд-

ностей. По годичным слоям (концентрическим кольцам стволовой или пневой части сосны) можно довольно точно определить возраст дерева. Годичные кольца у сосны резко выделяются и имеют разную окраску.

Совершенно иначе обстоит дело с определением возраста, точнее давности погребения, ископаемой древесины (термин «возраст» ископаемой древесины заимствован из литературы по геохимии). Ниже приведены основные приемы и методы определения возраста глубинной древесины, сохранившейся в торфяных залежах, и межледниковой ископаемой древесины. Возраст древесины, погребенной в торфяниках, может определяться по ежегодному нарастанию мха и других торфообразователей. Величину прироста торфа, например, за несколько последних лет можно вычислить по ежегодно отмирающим листьям мутовки болотного растения росянки, которая каждую весну разбрасывает на поверхности ковра сфагнума розетку листьев.

До последнего времени наиболее признанным считался способ определения «возраста» торфяной залежи по высоте нарастающего торфяного покрова, считая от корневой шейки растущей на болоте сосны. Зная возраст сосны по годичным кольцам и среднегодичную величину нарастания мха, вычисляют возраст торфяного месторождения.

На основании различных методов было установлено, что примерно за тысячу лет нарастает однометровый слой торфяной залежи. Из этого следует, что если основная пневая древесина — глубинный осмол — извлекается из торфозалежи трехметровой глубины без учета верхней живой или недавно отмершей растительности, то возраст этой древесины составляет примерно 3000 лет.

Сложнее определить возраст ископаемой древесины, пребывающей в погребенных торфяниках. При определении относительного возраста пород или пласта, имеющего органические остатки, в частности остатки древесной растительности, приобретает большое значение спорово-пыльцевой анализ.

В результате работ, проведенных В. С. Доктуровским, Я. Трели, Я. Дьяковской и особенно Л. Н. Вознячуком и Н. А. Махнач (1954), было выявлено и подробно описано значительное количество межледниковых отложений в БССР.

Для исследования погребенную древесину извлекали из межледниковых торфяников у д. Лясковичи и Дорожевичи на р. Припяти и в ряде других мест. С целью уточнения возраста ископаемого торфяника у д. Дорожевичи на р. Припяти и д. Н. Боярщина Смоленской обл. был проведен спорово-пыльцевой анализ образцов разреза торфозалежи. В результате изучения ископаемого торфяника, где максимум пыльцы сосны составил 94%, а вторым преобладающим компонентом в спектрах была ольха, образующая в период кульминации максимум (79%), было установлено, что диаграмма этого месторождения во многом имеет сходство со средней частью диаграмм разрезов других межледниковых торфяников. При сопоставлении данных исследования этого торфяника с другими было определено, что возраст его относится к концу фазы климатического оптимума первого нового межледникового.

Аналогичное исследование погребенных образцов спорово-пыльцевым анализом было проведено и для древнеозерных и болотных образований у д. Н. Боярщина Смоленской обл. на р. Каспли. Расположение погребенного торфяника между горизонтами ледниковых образований не вызывает сомнений в том, что этот торфяник образовался в межледниковое время первой половины новой эпохи (рисс — вюрмс) [17].

В работах А. П. Виноградова [18], А. Н. Несмеянова и др. [19] применялся эффективный метод определения возраста по постепенному «вымиранию» радиоактивного изотопа C^{14} . Образование в атмосфере радиоактивного углерода происходит под влиянием действия космических лучей на азот N^{14} по реакции $N^{14} + n = C^{14} + H'$. В результате многочисленных лабораторных исследований было установлено, что под действием нейтронов различной энергии на реакционный азот воздуха образуются радиоактивные изотопы углерода с массой 14 и периодом полураспада в 5568 ± 30 лет.

Образующийся в атмосфере радиоактивный углерод окисляется до углекислоты. В атмосфере существует равенство между интенсивностью образования радиоактивного углерода и интенсивностью его распада. Распад углерода идет по реакции $C^{14} = \beta'' + N^{14}$.

Образовавшаяся углекислота с радиоактивным угле-

родом смешивается с атмосферной углекислотой и поглощается растениями. В растущем дереве в течение жизни имеют место равновесные процессы аккумуляции и распада радиоуглерода. После отмирания в растительном материале, в том числе и в древесине, происходит только распад радиоактивного углерода C^{14} , по остаточному количеству которого можно определить абсолютный возраст древесины в пределах 1000—25 000 лет.

Способ нахождения возраста по содержанию C^{14} предложен сравнительно недавно, но за последние годы опубликовано большое количество работ по этому вопросу. В. Ф. Либби [20] и его сотрудники провели возрастные радиоуглеродные определения на большом количестве образцов древесины и других растительных материалов. В большинстве случаев даты, установленные радиоуглеродным методом, согласуются с археологическими и геологическими данными.

Для датирования возраста ископаемой древесины радиоуглеродным методом образцы ее проходили специальную химическую подготовку. С этой целью древесина тщательно очищалась от торфа и песка, а затем обрабатывалась 2%-ным раствором соляной кислоты для удаления карбонатов и продуктов гниения, которые могли быть в трещинах. Так как концентрация C^{14} в углероде чрезвычайно мала (1 г углерода дает в среднем 16 распадов атомов C^{14} в 1 мин), то перед измерением необходимо максимально повысить содержание углерода в образце. Химическая подготовка объектов исследования проводилась на специальной установке (рис. 2.1). В результате

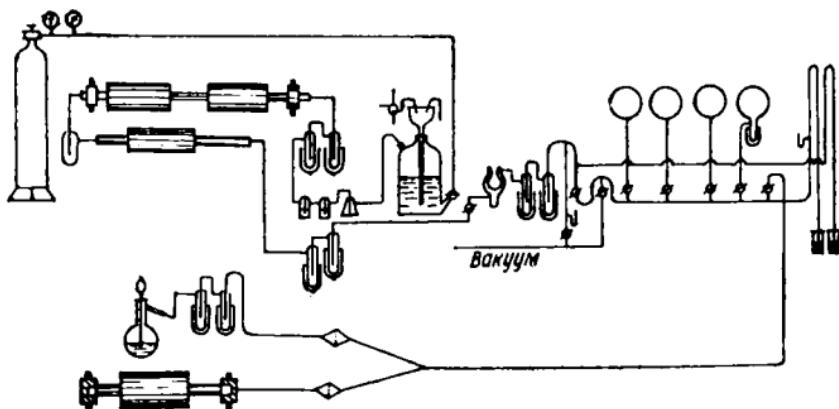


Рис. 2.1. Схема установки для сжигания и восстановления соединений углерода

двух-, трехкратной очистки в выделенном углероде измерялась радиоактивность.

Определение количества радиоактивного углерода, проведенное в Институте геохимии АН СССР им. В. И. Вернадского, показало, что углерод, выделенный из межледниковой древесины (погребенный торфяник, д. Дорожевичи), не содержит радиоуглерода и аналогичен по активности углероду, выделенному из каменного угля. Это подтверждает, что возраст исследуемой древесины находится за пределами точности метода, т. е. старше 25 000—40 000 лет.

Второй образец углерода, полученный из древесины глубинного осмола торфоразработок Плавуще-Галое (глубина залегания 2,8 м), датирован радиоуглеродным методом в 2000 лет. В соответствии с полученными данными откорректирован возраст всех образцов исследованной древесины. По мере увеличения возраста растительной ткани в ней изменяется анатомическая структура клеточных оболочек. Эти изменения обнаружены в разновозрастной древесине сосны микроскопическим методом.

2.3. Изменение анатомической структуры клеточных оболочек в зависимости от возраста древесины

Анатомическому строению клеточной стенки в настоящее время уделяется большое внимание при разработке технологических процессов химической переработки древесины, особенно в работах, посвященных субмикроскопическому строению отдельных слоев клеточной стенки, с целью использования ее в бумажном производстве [21].

На основании многочисленных исследований, проведенных разными авторами, можно приблизенно судить о распределении веществ в разных слоях клеточных стенок. Главная масса целлюлозы в сформировавшихся трахеидах содержится в микрофибрillaх вторичной клеточной стенки. Также несомненно, что основная масса лигнина (70—80%) сформировавшихся трахеид содержится во вторичной стенке [22]. На тончайших микросрезах было показано [23], что межклеточная срединная пластиинка и, по-видимому, прилегающие к ней две

первичные стенки соседних клеток состоят из 71% лигнина, 14% пентозанов, 4% целлюлозы, а также из гемицеллюлоз глюкуронового типа. По данным Ланге [24], в трахеидах ели концентрация лигнина составляет 60—90% в срединной пластинке, а во вторичной — 10—20%, целлюлоза же, вероятно, совсем отсутствует.

Процессу лигнификации древесины посвящены многочисленные работы. В настоящее время еще точно не установлено, как предшественники лигнина, присутствие которых обнаруживается в зоне камбия, диффундируют и откладываются в виде высокомолекулярного и нерасторимого лигнина в клеточных стенках древесных пород. Некоторые исследователи предполагают, что вещества—предшественники лигнина в процессе дыхания клетки подвергаются сложным превращениям (дегидратации, конденсации и полимеризации), в результате которых и образуется высокомолекулярный лигнин.

В наших работах анатомическая структура клеточных оболочек разновозрастной сосновой древесины изучалась на пяти образцах — годичном побеге, зрелой древесине (60—80 лет), глубинной (2000—3000 лет), межледниковой (150 000 лет) и древесине миллионного возраста.

На рис. 2.2 представлены торцовые, а на рис. 2.3 радиальные срезы древесины сосны различного возраста¹. На торцовых срезах (рис. 2.2, б, в, г, д) видны годичные слои, состоящие из весенних (широкие) и осенних трахеид. На срезах спелой и глубинной древесины видны вполне сформировавшиеся трахеиды, состоящие из двух структурных частей: первичной и вторичной стенок. Особенно это заметно в поздних осенних трахеидах. На срезе годичного побега трахеиды еще мелкие и не видно структуры разделения на первичную и вторичную стенки. Трахеиды состоят из срединной пластинки и первичной стенки. На срезах межледниковой древесины не заметны структурные разделения на первичную и вторичную стенки трахеид, а на срезе древесины миллионного возраста видны утолщенные стенки деформированных трахеид, не имеющих структурного разделения. На торцовом срезе (рис. 2.2, б) четко различимы два сердцевидных луча, состоящих из одного ряда паренхимных

¹ Торцовые и радиальные срезы получены Синюковым Н. П.

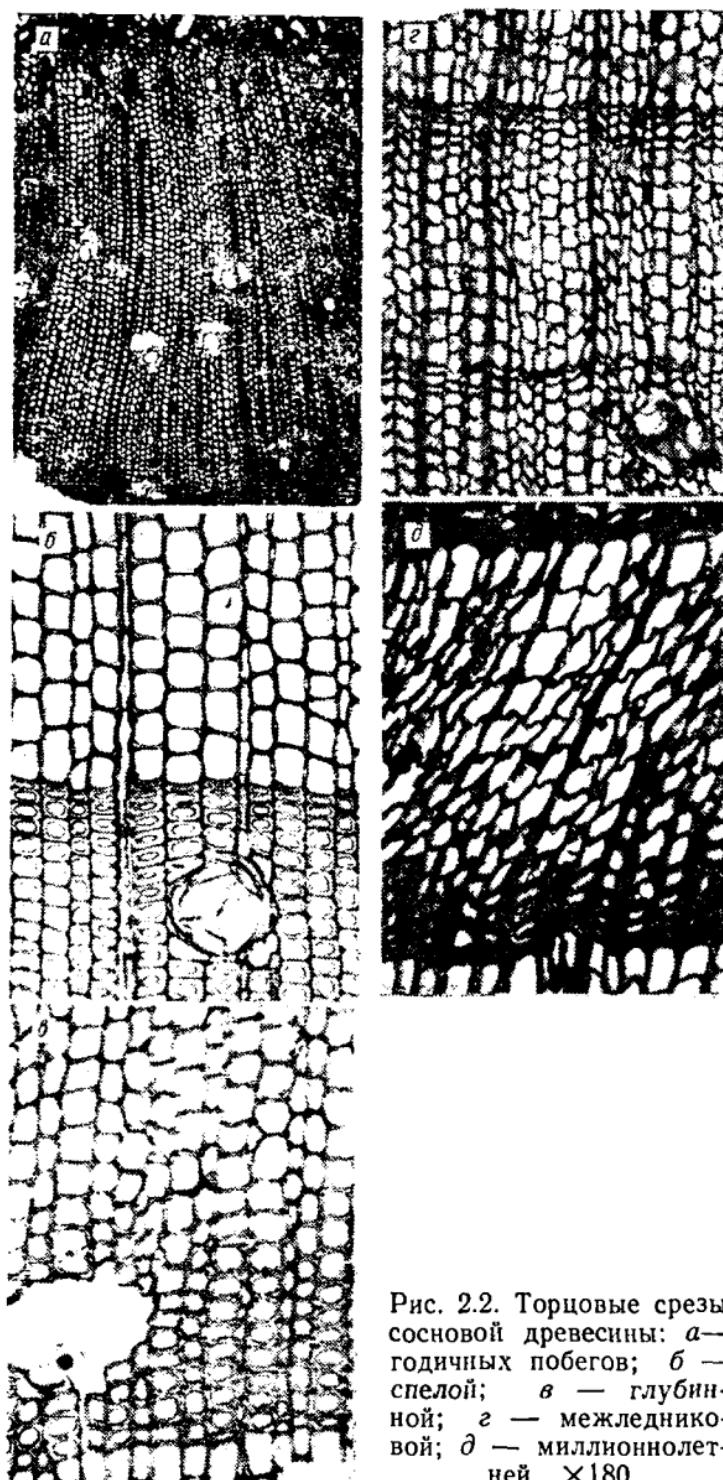


Рис. 2.2. Торцовые срезы сосновой древесины: *а* — годичных побегов; *б* — спелой; *в* — глубинной; *г* — межледниковой; *д* — миллионнолетней. $\times 180$

клеток, проходящих в радиальном направлении. Смоляные ходы хорошо заметны среди мелких трахеид на срезе годичного побега (рис. 2.2, *a*).

На радиальных срезах (рис. 2.3, *a*, *б*, *в*, *г*) видны окаймленные поры трахеид, простые поры паренхимных клеток сердцевинного луча и мелкие окаймленные поры щелевидной формы. На срезе межледниковой древесины

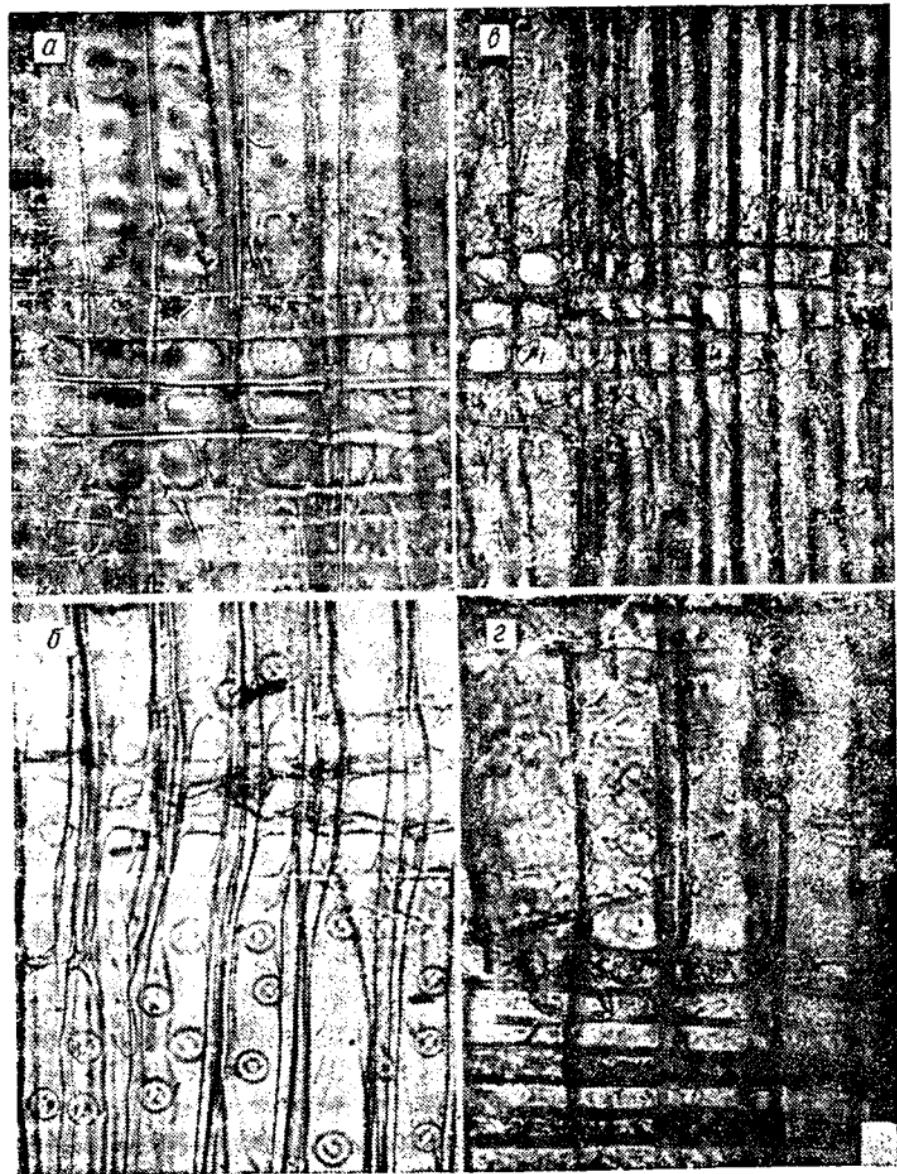


Рис. 2.3. Радиальные срезы сосновой древесины: *а* — спелой; *б* — глубинной; *в* — межледниковой; *г* — миллионной. $\times 400$

видно разрушение паренхимных клеток сердцевинных лучей, окаймленные поры трахеид слабо заметны, а на срезе образца древесины миллионного возраста совершенно отсутствуют паренхимные клетки сердцевинных лучей.

Смоляные ходы в осенней зоне годового кольца четко видны в срезе зрелой древесины с паренхимными клетками. В глубинной древесине смоляные ходы-каналы освобождаются от паренхимных клеток—образуются пустые каналы. На срезе межледниковой древесины смоляные каналы заполнены посторонними веществами минерального происхождения. Аналогичное явление наблюдается и в сердцевинных лучах межледниковой древесины, паренхимные клетки которой разрушены и каналы лучей заполнены посторонними веществами, по-видимому, минеральными солями. В срезе древесины миллионного возраста сердцевинные лучи и смоляные ходы частично деформированы и полностью заполнены посторонними веществами.

Таким образом, древесина, длительно находящаяся в торфозалежи, подвергается различного рода воздействиям (давлению, температуре), которые медленно, но постоянно действуют на клеточную стенку и постепенно изменяют ее, подобно быстродействующим термохимическим воздействиям. Древесина, пролежавшая в торфозалежи 2000—3000 лет, лишившись экстрактивных веществ, как бы обнажилась — осталась лишь ее внутренняя основа — клеточные оболочки.

Следовательно, в древесине, длительное время погребенной в торфозалежи, вначале происходит отслаивание вторичной стенки от первичной, которая претерпевает дальнейшие процессы превращения, в то время как срединные пластинки изменяются меньше. Дальнейшие сложные превращения сопровождаются процессами дегидратации, конденсации и полимеризации, в результате чего сохраняется сетка клеток, содержащих в основном лигнин и лигноподобные вещества с незначительным содержанием целлюлозы.

Отслаивание вторичной стенки в глубинной древесине практически может быть подтверждено тем, что процесс делигнификации такой древесины как в лабораторных, так и в производственных условиях проходит быстрее и с меньшим количеством химикатов, чем в обычной

древесине. Это же можно подтвердить и тем, что глубинная древесина легче, чем обычная, подвергается прямой нитрации при получении нитратов [25].

Рассматривая торцовые и радиальные срезы глубинной древесины, можно заключить, что она может использоваться для получения целлюлозы, пригодной не только для целлюлозно-бумажной промышленности, но и для химической переработки.

2.4. Химический состав древесины сосновых побегов

Изучение содержания отдельных компонентов в молодой растущей древесине способствует не только выяснению процессов образования древесины и целлюлозы, но и познанию характера превращения органических веществ, возникающих в результате фотосинтеза и дальнейшей жизнедеятельности зеленой части молодой растительной ткани. Выяснению этих весьма интересных процессов до сих пор посвящено немного исследований. Многолетние работы в этой области проведены Л. П. Жеребовым [26, 27]. Образованию полисахаридов в древесине сосны, механизму образования тканей луба из камбиальных соков сосны и химическому составу их и молодой древесины посвящены работы В. И. Шаркова с сотр. [28—31]. Однако вопросы образования отдельных компонентов древесины и особенно процессы их превращения исследованы явно недостаточно.

Нами изучалось изменение химического состава побегов, начиная с начальной стадии формирования древесины и до конца вегетационного периода. Изменение химического состава древесины сосновых побегов в течение вегетационного периода прослеживалось на тех же образцах побегов, из которых извлекались серным эфиром смоляные кислоты (см. гл. 1).

С целью более подробного изучения состава и прироста сосновых побегов в вегетационный период был произведен повторный сбор побегов в мае, июне и июле через каждые 10 дней.

Данные исследования показали, что максимальный прирост органической массы побегов происходит в июле (увеличивается на 35,06%), августе (на 19,38%) и сентябре (на 11,28%). При общем приросте всех составля-

ющих частей побега обращает на себя внимание постепенное увеличение массы древесины от 10 до 27%. Наоборот, содержание коры в побегах с увеличением возраста постепенно уменьшается (с 42,5% в майских до 16,5% в декабрьских побегах). Содержание хвои в побегах в течение всего вегетационного периода колеблется незначительно (54—65%). Резко отличаются данные количественного соотношения древесины, коры и хвои в побегах майского сбора по сравнению со всеми месяцами вегетационного периода. Они содержат максимальное количество древесины (28%), коры (42,5%) и несравненно меньшее количество хвои (29%).

Изучение содержания веществ, растворимых в горячей воде, легкогидролизуемых полисахаридов, целлюлозы и негидролизуемого остатка в древесине побегов (табл. 2.1) показало, что древесина молодых побегов в начале вегетационного периода содержит наибольшее количество водорастворимых и легкогидролизуемых полисахаридов. Содержание их в течение вегетационного периода по мере увеличения возраста побегов снижается с 81 до 38% в декабрьских побегах. С увеличением возраста побегов содержание целлюлозы в древесине постепенно возрастает: от 5—6% в побегах (почках) марта и апреля до 34—35% в ноябрьских и декабрьских побегах. Количество негидролизуемого остатка в древесине по мере роста побегов также постепенно возрастает (от 14 до 27%).

Аналогичное изучение химического состава коры показало, что содержание водорастворимых и легкогидролизуемых веществ в коре побегов, так же как и в древесине

Таблица 2.1

Химический состав древесины побегов, %

Компоненты древесины	Март	Апрель	Май	Июнь	Июль	Август	Сентябрь	Октябрь	Ноябрь	Декабрь
Растворимые в горячей воде	49	47	15,5	29	25	23	21,5	19	17	15
Легкогидролизуемые	32	31	45	38,5	34	30	26	23	22	23
Целлюлоза	5	6	8,5	14,5	24	29	31	34	34	35
Негидролизуемый остаток	14	16	31	18	17	18	21,5	24	27	27

сине, с увеличением возраста уменьшается с 68 до 45%. Следует отметить, что содержание целлюлозы в коре июньских побегов примерно такое же, как и в их древесине. Негидролизуемого остатка в коре содержится в 2 раза больше, чем в древесине.

Исследование изменения химического состава хвои сосновых побегов показало, что содержание водорастворимых веществ, легкогидролизуемых полисахаридов и целлюлозы почти не меняется в течение всего вегетационного периода.

2.5. Исследование разновозрастной древесины

Если исследования молодых побегов дают некоторые сведения об образовании компонентов древесного комплекса, то для познания характера распределения и превращения этих компонентов во времени представляло интерес изучить изменение химического состава разновозрастной древесины. С этой целью исследовалась сосновая древесина различного возраста (от месячного, годичного до 150 000-летней и миллионной давности погребения). Образцы межледниковой древесины (100 000—150 000-летнего возраста) извлечены из плотной массы погребенных торфяников. Будем считать, что плотно спрессованная торфяная залежь не подвергалась воздействию проточных грунтовых вод и из торфяников (и тем более из смолистой древесины) не вымывались растворимые органические вещества. Подтверждением этому может служить сходство анатомического строения клеточных оболочек в поверхностной и межледниковой стволовой древесине. Объемный вес абсолютно сухой обессмоленной поверхностной и межледниковой древесины также близок: соответственно 0,3307 и 0,3450 г/см³.

Известно, что обычная древесина лиственных и хвойных пород обладает сравнительно одинаковым элементным составом. Колебания процентного содержания углерода, водорода и кислорода в ней весьма незначительны. Определение же элементного состава сосновой древесины различного возраста представляет определенный интерес.

Результаты элементного анализа, метоксильных групп и уроновых кислот, рассчитанные на абсолютно

Таблица 2.2

Элементный состав и функциональные группы разновозрастной древесины сосны

Номер образца	Древесина	Возраст ¹ , лет	С	Н	О	ОСН.	Уроно-вые соои
1	Молодые побеги	1 мес.	46,8	6,2	47,0	0,89	2,36
2	Стволовая	1	49,6	6,4	44,0	2,15	1,67
3	»	100	49,6	6,4	44,0	4,30	1,42
4	Корневая	115	50,3	6,1	43,6	5,50	—
5	»	500	50,9	6,1	43,0	4,50	—
6	»	1000	51,3	5,9	42,8	4,68	—
7	»	2000	51,9	5,8	42,3	4,16	—
8	»	3000	51,7	6,3	42,0	4,39	1,29
9	»	100000	57,1	5,7	37,2	—	—
10	»	140000	56,9	5,7	37,4	1,73	—
11	Стволовая, ядро	140000	58,2	5,9	35,9	2,13	—
12	Стволовая, заболонь	140000	58,2	5,8	36,0	1,80	1,05
13	Корневая, светлая часть	150000	58,7	5,5	35,8	2,98	—
14	Корневая, темная часть	150000	58,7	5,4	35,9	2,28	—
15	Неустановленной породы	150000000	67,59	5,23	27,18	0,32	—
16	Лигниты		77,10	5,1	17,8	—	—
17	Бурый уголь		86,17	5,0	8,83	—	—
18	Антрацит		94,89	4,5	0,61	—	—

¹ Для образцов № 5 и следующих приведен геологический возраст.

сухую обессмоленную беззольную древесину, представлены в табл. 2.2. Как видно из таблицы, с увеличением возраста сосновой древесины в ней повышается содержание углерода и уменьшается содержание водорода и кислорода. В наибольшей мере это характерно для образцов межледниковой и миллионолетней древесины.

Содержание метоксильных групп и уроновых кислот с увеличением возраста уменьшается, что свидетельствует о протекании в погребенной древесине реакций деметоксилирования и декарбоксилирования.

Химический состав древесины спелой сосны (100—120 лет) обычно следующий: целлюлоза, свободная от пентозанов,—42,9%; лигнин (негидролизуемый остаток)—29,5; пентозаны — 10,8; гексозаны — 12,8; смоли-

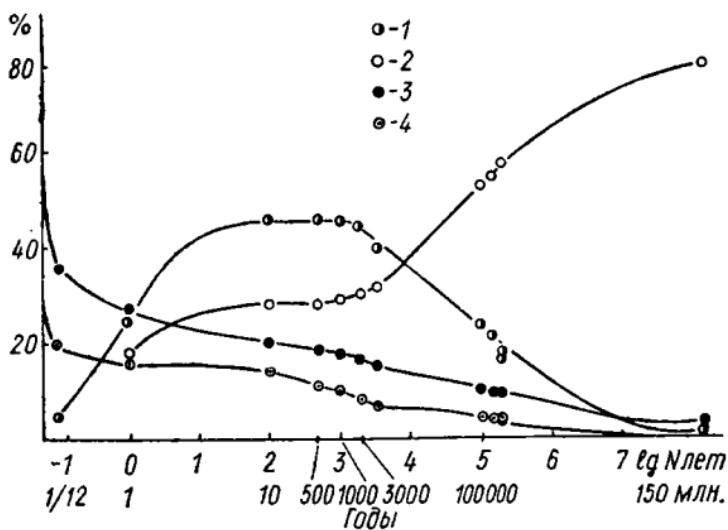


Рис. 2.4. Изменение химического состава древесины сосны с возрастом: 1 — целлюлоза; 2 — негидролизуемый остаток; 3 — легко гидролизуемые; 4 — сахара

стые вещества — 3,2; вещества, растворимые в горячей воде, — 1,8% [1, 3, 14, 20].

При исследовании химического состава сосновой древесины различного возраста применены общепринятые методы, указанные выше. В отличие от приведенной выше схемы исследования образцы после гидролиза 2,5%ной H_2SO_4 обрабатывались 0,1 н.едким натром до пол-

Таблица 2.3

Углеводный состав трудногидролизуемой части полисахаридов

Возраст древесины	Легкогидролизуемые вещества	Трудногидролизуемые		
		общее количество	ксилоза	арабиноза
Июньские побеги (15.06)	45,16	40,50	2,02	2,02
Июньские побеги (25.06)	40,22	36,50	6,20	Следы
Стволовая (100 лет)	18,61	49,80	3,80	»
Корневая (2000 лет)	9,20	41,20	2,88	Нет
Корневая (140000 лет)	4,97	12,20	1,20	»
Стволовая (миллионы лет)	Нет	1,46	—	—

ного извлечения всех растворимых в щелочи веществ. Остаток разделялся на три навески: в первой определялось количество негидролизуемого остатка сернокислым методом, во второй — количество целлюлозы по Кюршнеру, причем из фильтрата высаживался нитролигнин, а третья часть обрабатывалась бромистым ацетилом по способу Караваева [32].

Химический состав образцов сосновой древесины различного возраста представлен на рис. 2.4. Из рисунка следует, что с увеличением возраста древесины количество целлюлозы уменьшается, а количество негидролизуемого остатка и лигнина увеличивается. Содержание водорастворимых и легкогидролизуемых полисахаридов с увеличением возраста постепенно снижается, так же как и редуцирующих веществ (сахаров); например, в гидролизатах межледниковой древесины оно составляет только 1—2% [33]. Еще ниже содержание углеводов в образце древесины миллионочного возраста (150 млн. лет), которое составляет только 0,35%, в то же время содержание негидролизуемого остатка возрастает до 77,36%.

Состав полисахаридов в образцах разновозрастной древесины, определенный путем количественного гидролиза по методу Кизеля и Семигановского [34] с последующим определением моносахаридов в гидролизатах методом количественной хроматографии на бумаге, при-

разновозрастной древесины сосны, % от абсолютной сухой древесины

полисахариды				Целлюлоза по Кюршнеру	Негидролизуемый остаток	Сумма компонентов легко-, трудногидролизуемых и негидролизуемого остатка
манноза	глюкоза	галактоза	олигосахариды			
3,24	33,21	Следы	Нет	30,89	10,5	96,16
4,75	25,35	»	»	23,00	18,7	95,42
3,00	43,00	»	»	38,70	25,4	93,81
5,35	28,84	»	4,1	25,96	41,8	92,20
1,00	9,30	Нет	0,7	8,37	74,5	91,67
—	—	—	—	—	86,7	88,16

веден в табл. 2.3. Выход целлюлозы рассчитан по количеству глюкозы в трудногидролизуемой части полисахаридов.

Гидролизаты легкогидролизуемых полисахаридов содержат ксилозу, арабинозу, маннозу, глюкозу и уроновые кислоты. Гидролизаты трудногидролизуемой части полисахаридов имеют в своем составе в основном глюкозу с небольшой примесью ксилозы и маннозы.

Общее количество моносахаридов в гидролизатах по мере увеличения возраста постепенно снижается. Содержание ксилозы в гидролизатах, отнесенное к количеству редуцирующих веществ, для всех образцов разновозрастной древесины остается практически постоянным и составляет 8—10%. Несколько меньше содержится маннозы (6—8%). Арабиноза определена только в образце молодой древесины. В гидролизатах древесины тысячелетнего или межледникового возраста содержатся олигосахариды.

В гидролизатах древесины миллионного возраста в легкогидролизуемой части не обнаружено редуцирующих веществ. Гидролизаты трудногидролизуемой части содержат следы редуцирующих веществ, при хроматографическом разделении которых получены пятна, характерные для фенолов. Последние могли образоваться из лигнина или полисахаридов древесины, претерпевшей глубокие превращения.

Таким образом, исследование разновозрастной древесины показало, что содержание углерода с увеличением возраста древесины и времени ее погребения увеличивается, а содержание водорода и кислорода уменьшается. Наибольшее количество водорасторимых и легкогидролизуемых веществ содержится в молодой древесине и по мере увеличения возраста количество их уменьшается. Содержание целлюлозы в побегах 3—4-летней древесины практическое такое же, как и в спелой древесине, и сохраняется неизменным вплоть до тысячелетнего возраста, после чего постепенно снижается. Таким образом, кроме процесса дегидратации древесного комплекса с возрастом идут процессы постепенного деметоксилирования и декарбоксилирования.

2.6. Инфракрасные спектры поглощения древесины различного возраста

Применение спектральных методов при изучении древесного комплекса позволяет исследовать строение компонентов непосредственно в древесине без ее разрушения, а также выяснить характер связей между компонентами в растительной ткани. Инфракрасные спектры поглощения образцов разновозрастной древесины получены на инфракрасном спектрометре ИКС-11 по общепринятой методике [35].

Спрессованные пленки разновозрастной древесины тщательно высушивались под вакуумом над P_2O_5 в течение 7—9 сут. Перед снятием инфракрасных спектров пленки древесных волокон предварительно помещали в специальную кювету, где выдерживали без доступа воздуха над P_2O_5 . Кроме того, по мере возможности осуществлялся дополнительный контроль по полосе 6,07 мкм (деформационное колебание молекулы воды). Совпадение поглощения в этой области говорило о том, что количество связанной воды в сравниваемых образцах одинаково. Все исследуемые образцы приготовляли в совершенно одинаковых условиях. Ошибка в определении относительных значений коэффициента поглощения составляла 5—10%.

На рис. 2.5 приведены ИК-спектры 100-летней и 3000-летней сосновой древесины. По оси ординат отложены

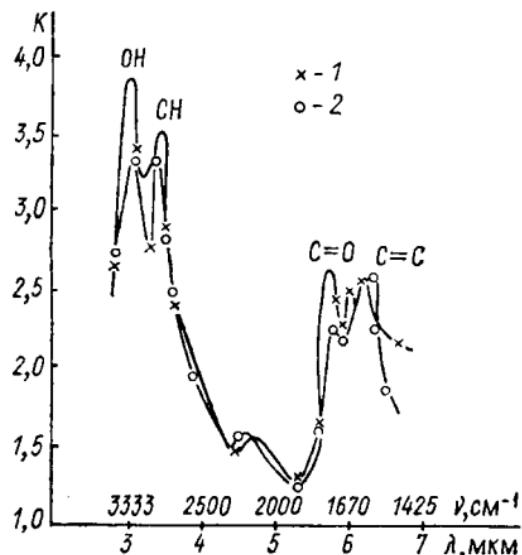


Рис. 2.5. Спектры сосновой древесины различного возраста: 1 — 100-летняя; 2 — 3000-летняя

коэффициенты поглощения (см^{-1}), уменьшенные в 100 раз, а по оси абсцисс — длина волн и частота. Сравнивая значение коэффициента поглощения разновозрастной древесины в области 3 мкм, видим, что количество гидроксилов несколько больше в 100-летней, чем в глубинной 3000-летней древесине. Тем самым подтверждается закономерность, установленная при исследовании разновозрастной α -целлюлозы [35]. В спектрах древесины, как и целлюлозы, наблюдается интенсивная полоса при 3333 см^{-1} (значение коэффициента поглощения в области 3 мкм для древесины несколько меньше, чем для целлюлозы), свидетельствующая о том, что и в древесине большинство гидроксилов включено в водородную связь.

Анализ спектров в области $1800—1550 \text{ см}^{-1}$, где проявляются частоты $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, показывает, что интенсивность полосы 1740 см^{-1} (колебания COOH) в 1000-летней древесине заметно меньше, чем в спелой древесине. Это подтверждает данные химических исследований, согласно которым с увеличением возраста в древесине протекают процессы декарбоксилирования.

Для сравнения реакционной способности гидроксильных групп в разновозрастной древесине произведено нитрование исследуемых образцов. Нитраты древесины получены по Штаудингеру в модификации И. П. Цветаевой и Н. И. Никитина [36]. Анализ азота в нитрованной древесине по методу Лунге показал, что реакционная способность гидроксильных групп древесины различного возраста изменяется незначительно от древесины июльских побегов (9,84% азота) до межледниковой (10,34% азота), проходя через небольшой максимум у 500—1000-летней древесины, соответствующий большему количеству гидроксильных групп, где содержание азота равно 11,59 и 11,83%, что характеризует ее как более реакционноспособную.

Сравнение спектров исходной и нитрованной древесины показывает, что количество гидроксилов в нитрованной древесине значительно меньше, чем в исходной. Наблюданное в спектре небольшое смещение полос поглощения OH -группы в нитратах древесины, аналогичное смещению в нитроцеллюлозах (см. гл. 3), может быть объяснено также разрывом водородных связей при нитровании древесины.

Исследование обменной реакции водорода на дейтерий в гидроксильных группах целлюлозы показало, что в обменную реакцию с дейтерием вступает только часть гидроксильных групп, по-видимому, в областях целлюлозных волокон, обладающих более низкой степенью ориентации. Ранее проведенные исследования [37] свидетельствуют о том, что гидроксильные группы макромолекул в наиболее упорядоченных кристаллических областях целлюлозных волокон совершенно не вступают в обменную реакцию с дейтерием.

По числу дейтерированных гидроксильных групп как в целлюлозе, так и в древесине можно судить о величине аморфной части и количестве наиболее реакционноспособных гидроксильных групп в различных целлюлозосодержащих препаратах. Поскольку OD-группы имеют свои полосы поглощения в области 2500 см^{-1} в отличие от полос OH-групп [38], было проведено дейтерирование гидроксильных групп разновозрастной древесины с последующим спектральным исследованием дейтерированных древесных волокон. Образцы древесного волокна обрабатывали тяжелой водой 4 ч при температуре 55°C [54].

На рис. 2.6 показаны спектры дейтерированных образцов разновозрастной древесины. Появление новой по-

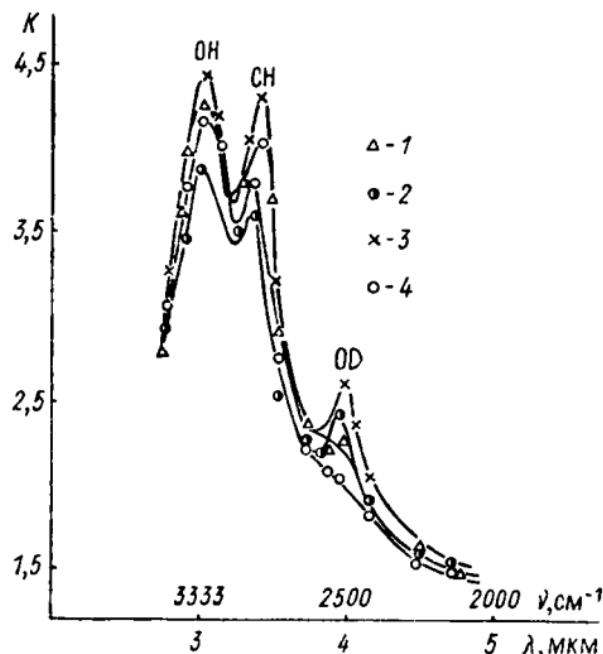


Рис. 2.6. Спектры дейтерированной сосновой древесины различного возраста: 1 — июльская; 2 — 100-летняя; 3 — 1000-летняя; 4 — 140000-летняя

лосы поглощения в области 2500 см^{-1} , которая однозначно приписывается колебанию OD-групп, показывает, что при этих условиях протекает дейтерирование древесины. Наибольшая интенсивность полосы при 2500 см^{-1} характерна для ИК-спектра древесины тысячелетнего возраста, целлюлозные волокна которой, вероятно, наименее ориентированы. Полоса поглощения OD-групп совершенно отсутствует в ИК-спектре древесины межледникового возраста, которая почти не содержит углеводов. Применение изотопного обмена при изучении разновозрастной древесины подтвердило, что образцы глубинной сосновой древесины тысячелетнего возраста обладают более высокой реакционной способностью вследствие некоторой деструкции (или разрыхленности) древесных волокон и как следствие более легкой доступности реагента к ним.

2.7. Химическая связь между компонентами разновозрастной древесины

Изучению характера связи между компонентами древесневшей растительной ткани посвящены работы многих исследователей, однако до настоящего времени этот вопрос недостаточно изучен.

На основании данных ультрамикроскопических исследований древесного волокна до и после делигнификации некоторые исследователи пришли к выводу, что микрофибриллы целлюлозы как бы пронизывают толщу лигнина и различные компоненты древесного комплекса лишь механически тесно переплетены между собой [39, 40]. Другие полагают, что целлюлоза соединена в растительной ткани с нецеллюлозными веществами химически, например по типу сложных эфиров [41, 42]. Наряду с этим есть гипотезы, рассматривающие древесину как комплекс веществ, разрушение которых приводит к получению целлюлозы и ее спутников [43—45].

П. П. Шорыгин указывал, что если даже лигнин и не соединен с целлюлозой химически, то все же их связь довольно прочная, так как реакционная способность целлюлозы, содержащей лигнин, во многих случаях весьма понижена по сравнению с чистой целлюлозой. Допускается существование связи по типу взаимной адсорбции

коллоидных растворов, которая тоже имеет значительную прочность и во многих случаях отличается от настоящей химической связи лишь отсутствием точных стехиометрических соотношений [1].

Для выяснения наличия связи между отдельными компонентами в древесном комплексе были использованы исследуемые образцы разновозрастной древесины. Опыты по получению целлюлозы из некоторых образцов разновозрастной древесины и хлопковой целлюлозы, а также из обескостренных льноволокнистых отходов были проведены с применением NaOD [46, 47]. Раствор NaOD готовился из тяжелой воды и перекиси натрия по реакции $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{D}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOD} + \text{D}_2\text{O}_2$. Перекись дейтерия разлагалась путем длительного (24 ч) кипячения в колбе с обратным холодильником. Варка целлюлозы производилась в стальном автоклаве 12%-ным раствором NaOD в тяжелой воде при гидромодуле варки 1:6 и температуре 160 °С. Время варки, включая и подъем температуры, составило 5 ч 40 мин. После варки от целлюлозы отжимался щелок, из которого отгонялась тяжелая вода по схеме, описанной в [48]. Дистиллят двукратно окислялся KMnO₄ для удаления органических веществ и подвергался дополнительно двукратной перегонке.

Изотопный анализ дистиллята производился с применением стеклянного прецизионного пикнометра по методу, описанному И. Киршенбаумом [49], а изотопный состав рассчитывался по способу, приведенному в работе [48].

Результаты исследования изотопного состава дистиллятов и выхода дейтерий-целлюлоз, проведенные А. М. Шишко [50], показали, что некоторая часть OH-групп древесного комплекса в процессе щелочной варки целлюлозы вступает в изотопный обмен и замещается на OD-группу. Наибольшее количество D₂O вступает во взаимодействие с компонентами древесины в процессе варки молодой древесины и наименьшее — глубинной. Это объясняется наличием значительного количества смол (17%) в последнем образце [51]. Вероятно, количество OH-групп разновозрастной древесины, участвующих в реакциях обмена при варке целлюлозы с D₂O₂, с увеличением возраста уменьшается.

На рис. 2.7 приведены спектры дейтерий-целлюлозы, полученной из спелой сосновой древесины (образец 1),

целлюлозы, полученной варкой с 12%-ным раствором NaOH (образец 2), и хлопковой целлюлозы, обработанной 12%-ным раствором NaOD в условиях варки целлюлоз из древесины (образец 3).

Для спектров всех исследуемых образцов характерно наличие интенсивной полосы в области поглощения OH -группы ($3600-3100 \text{ см}^{-1}$), а на спектрах образцов 1 и 3 характерна полоса OD -группы в области $2600-2400$

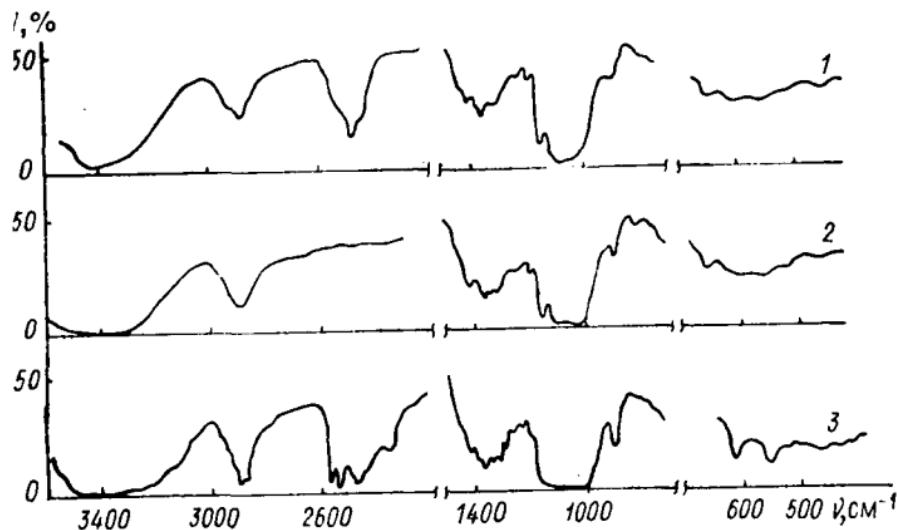


Рис. 2.7. Спектры целлюлозы, полученной варкой с 12%-ным раствором NaOD в D_2O (1), NaOH в H_2O (2), и хлопковой целлюлозы, обработанной 12%-ным раствором NaOD в D_2O и условиях варки (3)

см^{-1} , меньшая по интенсивности. Для образца 3 полоса OD образуется за счет непосредственного изотопного обмена и имеет ярко выраженную структуру, характерную, по-видимому, для OD -групп в трех возможных положениях. В спектре первого образца подобной структуры не обнаруживается, что свидетельствует об ином механизме образования OD -групп.

Для спектров целлюлоз, полученных варкой с 12%-ным раствором NaOD в D_2O (образец 1), характерно значительное уменьшение интенсивности полосы 1340 см^{-1} и исчезновение полосы 1320 см^{-1} по сравнению со спектрами целлюлоз, выделенных варкой с 12%-ным раствором NaOH в H_2O (образец 2). Как установлено [52, 53], полосы 1370 , 1340 и 1320 см^{-1} в спектре целлюлозы следует отнести к деформационным колебаниям

первичных гидроксилов разных поворотных изомеров. Поэтому наблюдаемые при переходе от второго образца к первому различия в этой спектральной области обусловлены, вероятно, образованием OD-групп у шестого углеродного атома. Последнее нельзя отнести только за счет изотопного обмена.

Действительно, спектры хлопковой целлюлозы, подвергнутой щелочной обработке в условиях дейтериоварки, и древесной целлюлозы, полученной обычной натронной варкой, в области 1300—1400 см⁻¹ близки и значительно отличаются от спектра древесной целлюлозы, выделенной дейтериоваркой.

Различия в спектрах легко объяснить, если предположить, что в древесном комплексе имеются химические связи между целлюлозой и ее спутниками, локализованные у 6-го углеродного атома некоторой части элементарных звеньев макромолекулы целлюлозы. В процессе варки древесной целлюлозы с NaOD происходит образование OD-групп не только за счет изотопного обмена, но и за счет разрыва химической связи.

Спектр льняной целлюлозы, полученной варкой с NaOD, близок к спектру целлюлозы спелой древесины. Это свидетельствует о том, что и в структуре льняного волокна целлюлоза не находится в свободном виде, а в какой-то степени химически связана с компонентами растительной ткани. Не исключена возможность, что такие связи имеются и в других местах. В то же время основная масса гидроксильных групп макромолекул целлюлозы древесного комплекса не связана с ее спутниками, что подтверждается наличием интенсивной полосы поглощения OH-групп в спектре первого образца [54].

2.8. Рентгеноструктурное исследование разновозрастной древесины

Исследование высокомолекулярных соединений, в частности целлюлозы, при помощи рентгеновских лучей в последнее время приобрело широкое развитие. Эксперименты показали, что рентгеновские диаграммы древесины и целлюлозы одинаковы [55], причем рентгенодифрактограммы древесины не меняются после удаления лигнина и гемцеллюлоз.

Разновозрастные древесины этим методом почти не

исследовались. Г. Марк указывает, что целлюлоза из кончиков спаржи, почек и других частей растений, находящихся в процессе роста, не отличается заметно от одревесневшего вещества бамбуковых стволов или других деревьев [56].

Многими исследователями показано, что при различной обработке ориентация макромолекул целлюлозного волокна изменяется. Однако это изменение в природных волокнах может быть осуществлено в сравнительно ограниченных пределах. Оно имеет место как при первоосаждении природной целлюлозы из растворов, так и при получении из нее гидратцеллюлозы без растворения: обработка целлюлозы концентрированными растворами щелочи, измельчение и др. [37].

При исследовании «аморфной» целлюлозы В. И. Шаркову удалось показать, что перевести природную целлюлозу с высокоориентированной или кристаллической структурой в «аморфное» состояние можно не только путем размоля в шаровых и вибрационных мельницах, но и при помощи сильного сжатия препаратов, где заметно исчезновение типичных для природной целлюлозы интерференций.

Рентгеноструктурное исследование разновозрастной древесины ранее не производилось. Выяснению сущности возрастных превращений в древесном комплексе по изменению рентгенограмм образцов древесины различного возраста посвящено настоящее исследование.

Рентгеноструктурное исследование образцов разновозрастной древесины сосны проводилось на электронной рентгеновской трубке БСВ-4 с железным антикатодом при токе 12—14 МА и напряжении 30 кВ. Длина волны К-серии $\lambda_{\alpha'} = 0,1932$ нм, $\lambda_{\beta_1} = 0,1753$ нм. Рентгенограммы были получены по способу Дебая — Шеррера камерой ВРС-3 (диаметр кассеты 143,2 мм). Излучение не отфильтровывалось. Съемка производилась при вращении столбика древесины толщиной 0,8 мм. Образцы целлюлозы, этилцеллюлозы и вискозного волокна, полученные из древесины 1000-летнего возраста, подготавливались для съемки путем набивания порошка в капилляр из целлюлоида. Толщина капилляра 0,8 мм. Фотометрирование рентгенограмм производилось на регистрирующем микрофотометре МФ-4 при масштабе записи 1:1. Данные приведены в виде кривых рассеяния на общей диаграмме

и в виде рентгенограмм 1000-летней древесины, целлюлозы, вискозного волокна и этилцеллюлозы (рис. 2.8).

С повышением ориентации макромолекул целлюлозы изменяется характер рентгенограммы — вместо расплывчатых на ней появляются отчетливо выраженные максимумы, характерные для высокоориентированной макромолекулы целлюлозы. Наиболее четкой является рентгенограмма древесины 1000-летнего возраста, в состав которой входит незначительное количество гемицеллюлоз и связи целлюлозы с лигнином в которой ослаблены.

Сравнивая рентгенограммы июньской и 1000-летней древесин, содержащих примерно одинаковое количество целлюлозы, можно заметить, что характер кривых различен. Если рентгенограмма июньской древесины имеет расплывчатые максимумы, то на рентгенограмме глубинной древесины 1000-летнего возраста они выражены четко. Из этого можно заключить, что целлюлоза в древесине тысячелетнего возраста имеет высокую ориентацию и, вероятно, менее связана со своими спутниками.

Рентгенограммы древесины межледникового и миллионолетнего возраста соответствуют рентгенограммам мелкодисперсного аморфного вещества. Древесина межледникового возраста содержит 8% целлюлозы, рентгенограмма ее имеет заметное плечо при $13-14^\circ$ и значительно отличается от рентгенограммы обычной древесины. Поскольку образцы древесины межледникового и миллионолетнего возраста полностью сохранили анатомическое строение клеточных стенок и годичных колец, то различие в рентгенограммах, а следовательно, и в структуре разновозрастной древесины нельзя объяснить наличием различных полиморфных форм целлюлозы. Это всецело зависит от превращений древесного комплекса с течением времени, приводящих к изменению химического состава и характера связи между целлюлозой и ее спутниками. По-видимому, от этого зависит соотношение между ориентированными и неориентированными микрообластями в древесном комплексе.

Рентгенограммы вискозного волокна и этилцеллюлозы заметно отличаются от рентгенограммы исходной целлюлозы, что для этилцеллюлозы объясняется скорее всего замещением гидроксильных групп целлюлозы в процессе этерификации [37], а в случае вискозной целлюлозы — понижением степени полимеризации.

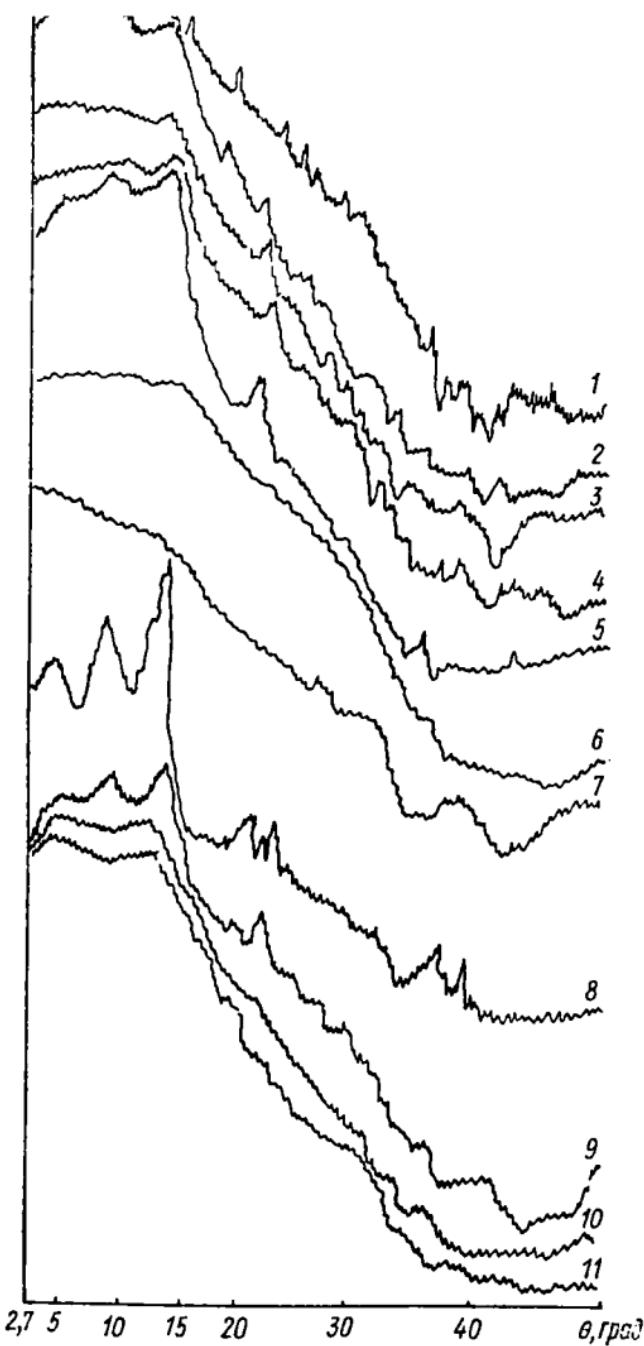


Рис. 2.8. Рентгенограммы разновозрастной древесины сосны, целлюлозы и ее производных. Древесина: 1 — майская; 2 — июньская; 3 — сентябрьская; 4 — 100-летняя; 5 — 1000-летняя; 6 — межледниковая; 7 — миллионнолетняя. Целлюлоза: 8 — сульфитная вискозная из еловой древесины; 9 — 1000-летняя сульфатная небеленная; 10 — вискозное волокно; 11 — этилцеллюлоза, полученная из целлюлозы 1000-летней древесины

Исследования химического состава сосновой древесины, пребывавшей длительное время в торфяной залежи, показали, что в древесном комплексе идет процесс постепенной дегидратации. Уже на этой стадии изучения можно предположить, что в геологических условиях имеет место ароматизация углеводной части древесины [57]. Для подтверждения процессов ароматизации использовали метод ЭПР [58].

Методом ЭПР обычно исследовали каменные угли и угли, полученные в результате низкотемпературного пирогенетического разложения различных органических веществ. Литературные данные по изучению этим же методом процессов превращения древесины и торфа в природных условиях не известны. Проведенные ранее исследования по выяснению механизма превращения углеводно-лигнинного комплекса древесины и торфа [59, 60] в зависимости от возраста и условий захоронения показали, что после начальной стадии микробиологического воздействия на углеводы происходят процессы дегидратации, гидрогенизации, дегидрогенизации, деметоксилирования и постепенной ароматизации углеводно-лигнинного комплекса.

Для изучения методом ЭПР взяты образцы разновозрастной сосновой древесины, описанные ранее в этой главе. Образцы древесины миллионного возраста извлечены из скважин возле г. Солигорска. Образцы торфообразователей — мха сфагnum-медиум, торфа степенью разложения 5 и 20% и погребенного торфа межледникового возраста (140 000—160 000 лет) — были взяты из торфозалежей республики. Образцы бурых углей были извлечены из скважин Антопольского участка Брестской обл.

ЭПР-измерения выполнены на радиоспектрометре РЭ-1301 при комнатной температуре. В качестве эталона использовался а-дифенил-β-пикрилгидразил (ДФПГ). Сигнал ЭПР всех образцов разновозрастной древесины, торфа и углей представляет собой синглет с $g=2,004 \pm 0,001$ и шириной между точками максимального наклона $\Delta H=6—8$ э. Концентрация парамагнитных центров (в расчете на обеззоленное вещество) растет по мере увеличения содержания углерода (рис. 2.9). Эта зависимость была отмечена ранее рядом исследователей для каменных углей и углей низкотемпературного пиро-

генетического разложения [61]. Нами показано, что она справедлива для разновозрастной и ископаемой древесины, торфа и бурых углей, которые в природных условиях проходят первую стадию углеобразования.

В сложных процессах превращения углеводно-лигнинного комплекса древесины относительное увеличение содержания углерода вполне коррелируется увеличени-

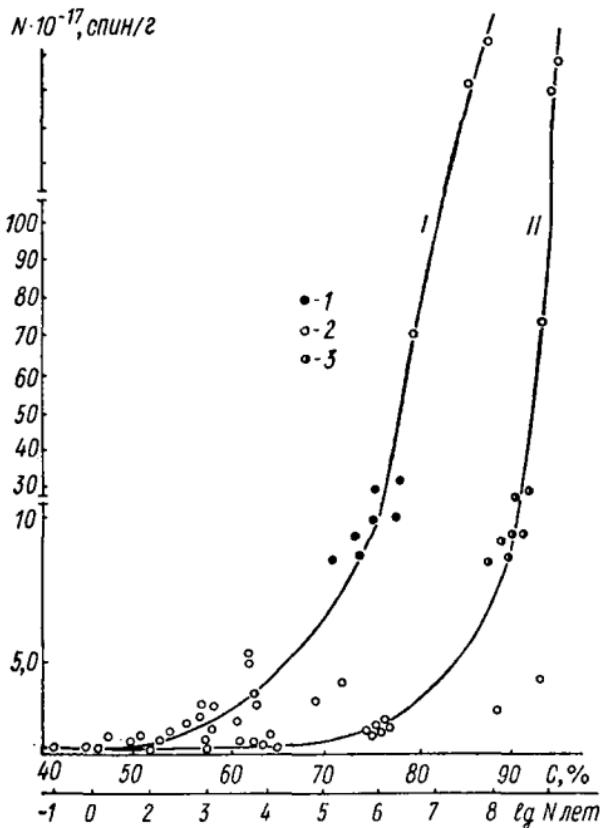


Рис. 2.9. Зависимость концентрации парамагнитных центров от содержания углерода (I) и возраста (II): 1 — уголь; 2 — древесина; 3 — торф

ем концентрации парамагнитных центров. Можно предположить, что в углях и в других продуктах карбонизации органических веществ парамагнитные центры возникают, по-видимому, в результате внутри- и межмолекулярных взаимодействий в полимерах с развитой системой сопряженных связей и не связаны с образованием обычных свободных радикалов [62, 63], хотя строгая теория этого явления пока еще не создана [64].

Таким образом, исследования методом ЭПР разно-

возрастной древесины и торфа подтвердили, что в растительной ткани по мере увеличения возраста и времени нахождения в погребенном состоянии постепенно протекают процессы дегидратации, деметоксилирования и ароматизации углеводно-лигнинного комплекса.

2.9. Превращения древесины при воздействии на нее ионизирующей радиации и пьезотермической обработки

Искусственное воспроизведение, или в узком понятии моделирование, широко применяется в естествознании (химия, физика, бионика и др.) и является одним из основных методов современного научного познания.

Для выяснения механизма превращения компонентов древесины проведено моделирование химических процессов, протекающих в ископаемой древесине в течение длительного периода времени. При этом использовались методы облучения древесины гамма-лучами и пьезотермической обработки — прессования.

Облучение древесины гамма-лучами, как показали исследования [64, 65], вызывает деструкцию углеводной части, причем воздействие ионизирующей радиации выше интегральной дозы $6 \cdot 10^5$ Гр вызывает в ней глубокие превращения: повышается водорастворимость, возрастает количество редуцирующих веществ и низкомолекулярных соединений. Лигнин также претерпевает превращения, частично переходя в легкорастворимые вещества. Однако благодаря наличию в молекуле лигнина бензольного кольца обеспечивается в некоторой степени радиационная стойкость углеводно-лигнинного комплекса древесины.

В. И. Шарков с сотр. [66] показали, что облучение древесины гамма-лучами дозой 10^6 — 10^7 Гр увеличивает гидролизуемость полисахаридов и сокращает время достижения максимума сахара с 55—60 до 6 мин, т. е. примерно в 10 раз. При облучении целлюлозы гамма-лучами дозой 10^4 Гр степень ее полимеризации снижается примерно вдвое [67—70]. Исследованиями И. Н. Абран-пальского [71] установлено, что при увеличении дозы облучения сосновой древесины от 10^5 до 10^6 Гр количество водорастворимых сахаров увеличилось почти в 3 раза.

за (от 3,6 до 12,6%), а содержание редуцирующих веществ трудногидролизуемых полисахаридов уменьшилось примерно на 30% (с 40 до 25,6%). Радиолиз полисахаридов частично приводит к образованию олигосахаридов, о чем свидетельствует увеличение содержания моносахаридов в водных экстрактах по сравнению с их содержанием в водорастворимых веществах древесины до инверсии.

Одновременно с деструкцией макромолекул полисахаридов радиационное излучение вызывает деструкцию и моносахаридов, что ведет к снижению суммарного выхода редуцирующих веществ при гидролизе древесины. Наименее стойки к гамма-облучению полисахариды, макромолекулы которых образованы в основном из арабинозных остатков. При увеличенных дозах облучения (до 10^6 Гр), по-видимому, происходят структурные и конформационные превращения части гексоз в пентозы, что отмечалось и в других исследованиях [72].

Кроме уже описанных образцов сосновой разновозрастной древесины, в качестве объектов исследования использована сосновая древесина пневмогенного осмола, прошедшая термическое обесскипидаривание на лесохимической установке «латвийская печь». Образцы облучались гамма-лучами на установке Института ядерной энергетики интегральной дозой в $7,74 \cdot 10^2$ Кл/кг.

Пьезотермическая обработка производилась при следующем режиме: давление $\sim 24,5$ МПа; температура 180 °С; выдержка 10 мин; охлаждение плит пресса до 25 °С [73]. Во всех образцах древесины, прошедших пьезотермическую обработку, по сравнению с исходной содержание целлюлозы уменьшается, а содержание негидролизуемого остатка, лигнина, соответственно возрастает.

В химическом составе облученной древесины наиболее интенсивному изменению подвергаются гемицеллюлозы. Особенно глубоко деструктируется молодая древесина. По данным химического анализа замечена некоторая аналогия в поведении древесины при облучении и прессовании. Чем жестче режим прессования или выше доза облучения, тем меньше в гидролизатах выход сахаров и выше выход сухого остатка. Под воздействием ионизирующих излучений в древесине происходят радиационно-химические превращения, которые, по-видимому, ведут

к процессам образования макрорадикалов дегидрирования и ароматизации.

ИК-спектры древесины майских и декабрьских побегов, спелой сосны и глубинной древесины, подвергнутые пьезотермическому прессованию (рис. 2.10), схожи с ИК-спектрами соответствующих образцов исходной древесины, но вид спектров более диффузный, что, очевидно, обусловлено более низкой степенью структурной упорядоченности.

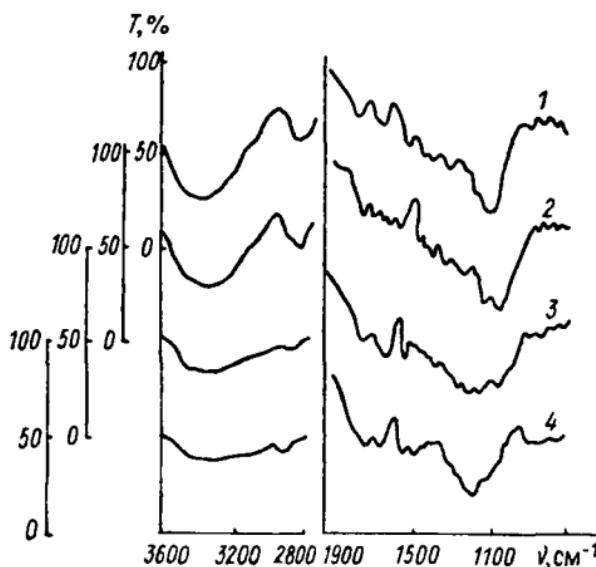


Рис. 2.10. ИК-спектры спелой сосны (1), спелой сосны прессованной (2), древесины межледникового возраста (3), межледникового возраста прессованной (4)

доченности. Такая же картина наблюдается и для древесины межледникового и миллионаового возраста, ИК-спектры которой после прессования образцов аналогичны по своему характеру спектрам исходных препаратов, за исключением того, что в спектрах межледниковой древесины наблюдаются некоторые изменения в области $700-1300\text{ см}^{-1}$, связанные, по-видимому, с изменением частот валентных колебаний глюкозидной связи $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, связи $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{C}$ и крутильных колебаний группы CH_2 (рис. 2.10).

Наиболее четкие спектры получаются при фотометрировании исходной древесины сосны 100-летнего возраста; молодая и ископаемая древесина 1000-летнего возраста имеет спектры более диффузного вида. Образцы древес-

сины межледникового и миллионолетнего возраста также имеют более четкие спектры с увеличением интенсивности полосы 1600 см^{-1} . Можно предположить, что в молодой древесине упорядоченность структуры увеличивается, в зрелой она достигает наивысшей степени, дальнейшее старение древесины ведет к процессам деструкции, после чего в древесине с увеличением ароматической части идет упорядочение структуры конденсированных колец.

Исследование парамагнетизма образцов древесины [73] до и после пьезотермической обработки и облучения показало, что концентрация парамагнитных центров (в расчете на обеззоленное вещество) в прессованных образцах увеличивается в несколько раз по сравнению с концентрацией этих центров в образцах исходной древесины (рис. 2.11). В облученных образцах концентрация парамагнитных центров выше, чем в необлученных. В работе [74] было показано, что гамма-облучение целлюлозы ведет к накоплению долгоживущих радикалов, которые являются первичными, а не возникающими под действием продуктов радиолиза воды.

Таким образом, в процессе пьезотермической обработки или облучения в древесном комплексе проходят сложные процессы превращения, приводящие к ароматизации углеводной части древесины. Меняя режим пьезометрической обработки или интегральную дозу облучения, можно получить древесину заданного возраста с

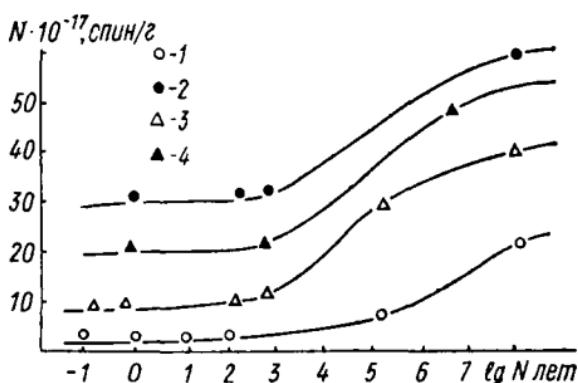


Рис. 2.11. Зависимость концентрации парамагнитных центров от прессования и облучения: 1, 2 — непрессованная соответственно необлученная и облученная древесина; 3, 4 — прессованная соответственно необлученная и облученная древесина

целью изучения процессов превращения по стадиям старения, вплоть до начальной стадии углеобразования, и проследить генезис горючих ископаемых. По-видимому, этот метод может быть использован при изучении старения и других полимеров, в которых при облучении преобладают процессы деструкции,— полиметилметакрилата, политетрафторэтилена, полизобутилена, бутилкаучука и др. Десятиминутное горячее прессование древесины в замкнутом пространстве или сравнительно непродолжительное облучение заменяют 1000-летнее пребывание древесины в погребенном состоянии в естественных условиях.

2.10. Превращение древесины и целлюлозы при термическом воздействии

Изучение процессов превращения, протекающих при термическом воздействии на разновозрастную древесину и выделенную из нее целлюлозу, дает возможность получить дополнительную информацию о структуре целлюлозы и природе химических превращений древесины на отдельных стадиях термолиза, а также сопоставить характер этих превращений с процессами, протекающими в погребенной древесине.

Термическая деструкция природных целлюлозосодержащих соединений сопровождается большим числом параллельных и последовательно протекающих реакций. В последнее время исследованию термической деструкции природных полимеров посвящено много работ [75—85]. Несмотря на это, механизм термической деструкции природных полимеров, в частности целлюлозы, не получил до последнего времени достаточно полного и объективного освещения. В исследовании [69] делается вывод о радикально-цепном механизме процесса термической деполимеризации целлюлозы. Выяснено, что при нагревании полисахаридов образуются два промежуточных соединения: моносахарид, способный перегруппироваться в левоглюкозан и другие ангидриды, и модифицированный остаток («ангидроцеллюлоза»), который затем разлагается с образованием кокса и летучих веществ.

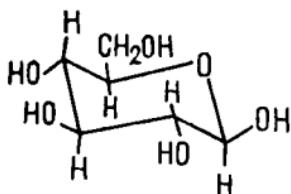
В исследовании О. П. Головой с сотр. [86] основное

внимание уделялось влиянию различных факторов на выход 1,6-ангидро-1,5-глюкопиранозы (левоглюкозана). Это соединение сохраняет брутто-формулу элементарного звена целлюлозы и образуется при термораспаде целлюлозы в вакууме. Термодеструкции подвергалась хлопковая целлюлоза и гидратцеллюлозное волокно при 315 °С и остаточном давлении 0,013 Па. Максимальный выход левоглюкозана из хлопковой целлюлозы составил 47% от массы разложившейся целлюлозы, а из гидратцеллюлозы не превышал 9,3%. После предварительной подготовки целлюлозы выход левоглюкозана достиг 65—73% от разложившейся гидратцеллюлозы и хлопковой целлюлозы [87].

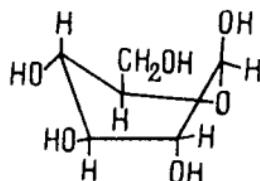
Изучение изменений степени полимеризации (СП) хлопковой целлюлозы в процессе термического разложения показало, что уже при разложении 4—8% целлюлозы СП снижается с 1000 до 200, а затем вплоть до 80%-ного разложения остается постоянной [87]. Для гидратцеллюлозы СП снижается постепенно до глубоких степеней превращения.

Авторы пришли к заключению, что при термодеструкции хлопковой целлюлозы реакция начинается с конца макромолекулы: вначале термодеструкция протекает до достижения предельного значения СП, а затем реакция идет по цепному механизму до полного разрушения. Для гидратцеллюлозы распад молекулы происходит равновероятно в любой ее части по цепному механизму по закону случая. Различия в выходах левоглюкозана предлагаемый механизм термического распада не объясняет, по-видимому, в данном случае играет роль межмолекулярное взаимодействие в различных видах целлюлозы.

Заслуживает внимания высказанное предположение А. А. Конкина [88], что, поскольку образование левоглюкозана связано с замыканием цикла между C₁ и C₆, существенную роль в реакции его образования должно играть пространственное расположение группы CH₂OH элементарного звена или конформация элементарных звеньев и возможность изменения последней под влиянием теплового воздействия. Шестичленная оксидная циклическая структура предопределяет возможность существования глюкозы в двух конформациях, а именно C1 (форма кресла I) и 1B (форма ванны II):



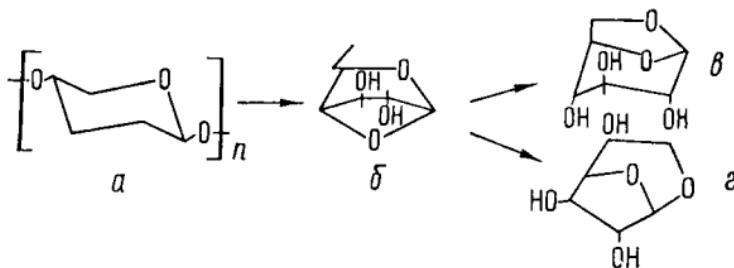
I



II

В соответствии с рентгеноструктурными данными глюкоза в кристаллическом состоянии имеет форму кресла и легко может претерпевать превращения кресло- \rightleftharpoons ванна [88].

Механизм деполимеризации целлюлозы при образовании левоглюкозана еще далеко не выяснен. По схеме Кильзера и Брайдо [89] при этом должны разорваться две связи и возникнуть одна новая:



где *a* — глюкопиранозное звено; *b* — 1,4-анидро- α -D-глюкопираноза; *в* — 1,6-анидро- β -D-глюкопираноза [80, 82]; *г* — 1,6-анидро- β -D-глюкофураноза.

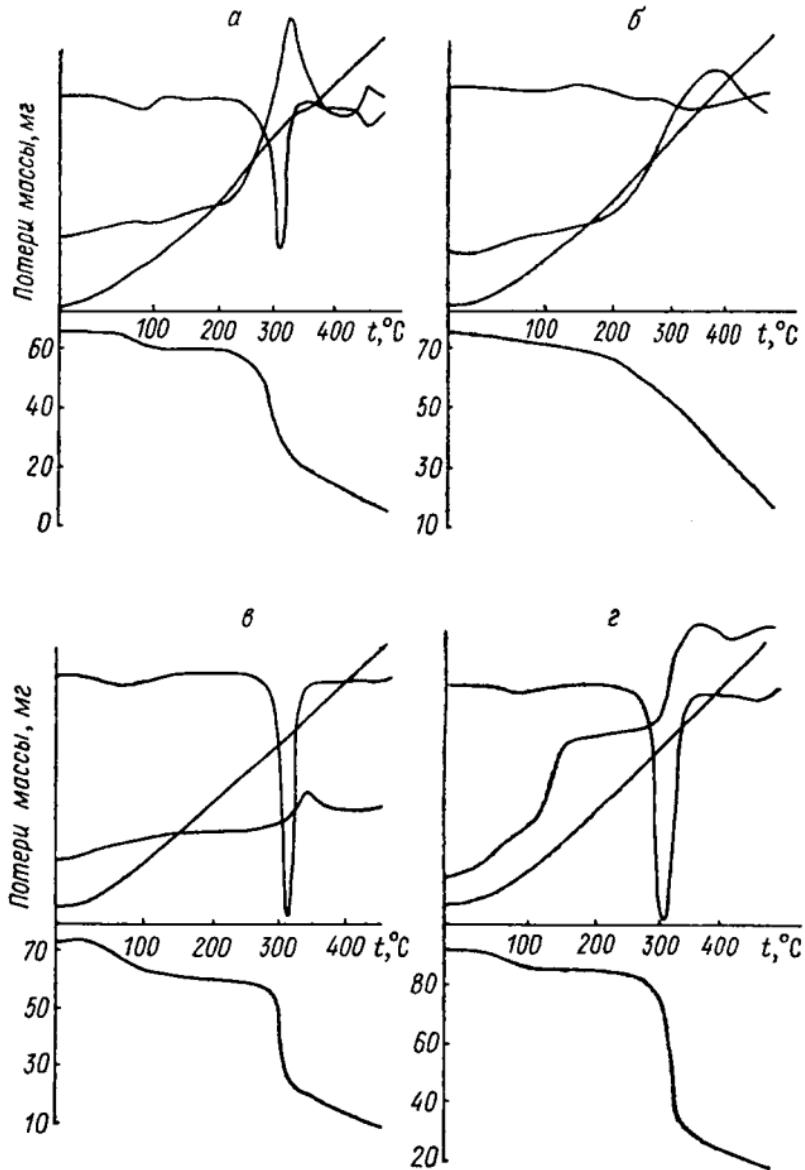
На процесс термической деструкции влияют различные факторы. Быстрое нагревание и выдерживание целлюлозы при 300—315 °C приводит к образованию заметного количества левоглюкозана [90]. Было показано [87], что на выход левоглюкозана влияет предварительная подготовка целлюлозы, плотность упаковки макромолекул целлюлозы и ее гидролизуемость, повышение которой сопровождается уменьшением выхода левоглюкозана.

Исследование термического разложения древесины и целлюлозы производилось на тех же образцах разновозрастной древесины. Термолиз исследуемых образцов проводился в вакууме с остаточным давлением 0,13 Па в интервале температур от 120 до 450 °C в течение 60 мин на каждой стадии. Сухой остаток от термолиза каж-

дой предыдущей стадии проходил термообработку на последующих участках.

Термографические характеристики получены на дифференциальном термографе системы Паулик и Эрдей по методике, описанной в [91].

Изменение фазового состояния компонентов в древесине всегда сопровождается изменением внутреннего теплосодержания и влечет за собой поглощение тепла. Превращение в целлюлозосодержащих материалах всег-



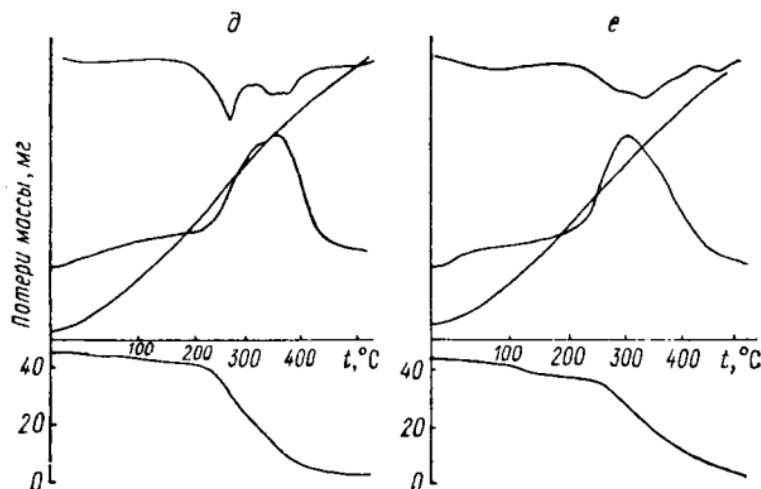


Рис. 2.12. Дериватограммы спелой древесины (а), межледниковой (б), α -целлюлозы спелой (в), межледниковой (г), гидролизного лигнина (δ) и бурого угля (ε)

да связано с изменением массы, которая в аппарате определяется с большой точностью термографическим методом. Преимущество дериватографа заключается в том, что, кроме интегральной кривой изменения массы, записывается еще и дифференцированная кривая, которая дает возможность получить данные для определения энергии активации. На рис. 2.12 показана дериватограмма древесины, целлюлозы, гидролизного лигнина и бурого угля.

Анализ дериватограмм показывает, что в ходе термического распада целлюлозосодержащих материалов после потери 50—60% массы дальнейшая убыль ее при температуре выше 250—350 °С для всех исследуемых образцов древесины и целлюлозы оказывается одинаковой. По-видимому, на этой стадии разложения для всех исследуемых образцов формируется аналогичный угольный продукт. Исключением может служить дериватограмма образца межледниковой древесины, у которой максимальная убыль массы происходит до 250 °С. Аналогичный характер дериватограмм имеют бурый уголь и лигнин, т. е. образцы, содержащие минимальное количество целлюлозы.

В интервале 100—120 °С происходит потеря влаги, причем для древесины и целлюлозы максимум потери массы несколько смешен в область более высоких темпе-

ратур, для которых кривые ДТГ имеют максимальную скорость потери массы.

При температуре 250 °С наблюдается второй этап потери массы, который, по-видимому, связан с внутримолекулярной дегидратацией, выделением воды и образованием летучих низкомолекулярных продуктов восстановительного и кислого характера. При температуре 275—350 °С имеет место третий максимум потери массы.

Таблица 2.4

Кажущаяся энергия активации процесса термолиза разновозрастной древесины

Образец	Энергия активации, ккал/моль	
	древесина	α -целлюлоза
Сульфатная целлюлоза	—	46,5
Годичные побеги	13,1	30,1
Спелая 90-летняя древесина	22,9	46,5
Глубинная 3000-летняя	32,4	46,3
Межледниковая 150 000-летняя	—	53,6

В этом температурном интервале протекают основные эндотермические реакции деполимеризации целлюлозосодержащих материалов с выделением летучих и жидкых продуктов, основным компонентом которых является левоглюкозан и другие ангидросахара. Обращает на себя внимание вид дериватограммы α -целлюлозы в интервале температур 320—420 °С, где, по-видимому, происходят экзотермические превращения и на кривых ДТГ, ДТА и ДГ образуются пики. При температуре 400—450 °С происходит небольшая потеря массы, что обусловлено дальнейшим декарбоксилированием карбоксилсодержащего продукта.

Используя методы расчета энергии активации, приведенные в работе [92], была определена кажущаяся энергия активации процесса термолиза исследуемых образцов древесины и целлюлозы, величина которой приведена в табл. 2.4. Для лигнина и бурого угля получены величины кажущейся энергии активации соответственно 36,5 и 10,7 ккал/моль.

Как видно из таблицы, энергии активации термического распада целлюлозы промышленной варки и целлю-

лоз спелой и глубинной древесины практически одинаковы. Несколько выше эта величина для целлюлозы, полученной из межледниковой древесины, что, вероятно, связано с большей энергией межмолекулярного взаимодействия макромолекул в этой целлюлозе.

Дериватограммы обнаружили основные температурные зоны разложения исследуемых образцов, поэтому в дальнейшем изучалась кинетика термической деструкции

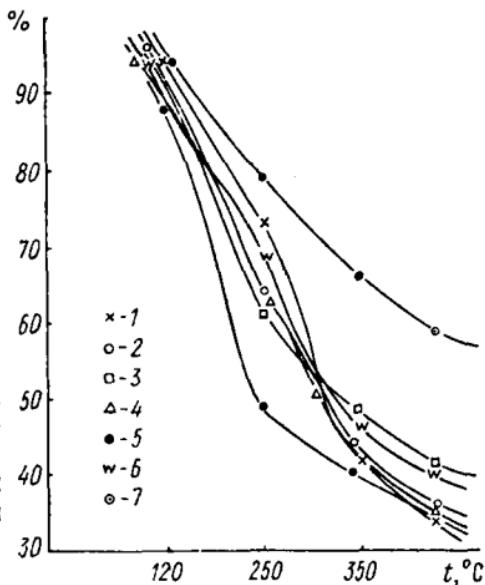


Рис. 2.13. Изменение массы сухого остатка в зависимости от температуры термолиза: 1 — целлюлоза; 2 — годичная сосновая древесина; 3 — спелая сосновая древесина; 4 — глубинная сосновая древесина; 5 — межледниковая сосновая древесина; 6 — гидролизный лигнин; 7 — бурый уголь

разновозрастной древесины в этих интервалах температур. Опыты проводились в колбе Вюрца из термостойкого стекла при вакууме 0,013—0,133 Па и температуре 120, 250, 350, 450 °C в течение 60 мин на каждой стадии. Термическому разложению подвергали навеску сухого целлюлозосодержащего материала в количестве 15—17 г. Такое количество материала необходимо для отбора проб по 0,8—1,0 г на каждой стадии превращения. Сухой остаток от каждого предыдущего опыта проходил термическую обработку на последующей стадии. После каждой стадии термической обработки собирались фракции конденсирующихся летучих веществ, которые подвергались масс-спектрометрическим исследованиям.

В проведенных опытах учитывались потери массы твердых остатков и количество конденсированных летучих веществ.

Полученные данные термического воздействия показаны на рис. 2.13. Наименьший выход сухого остатка

(50,8%) получен при термодеструкции образца ископаемой межледниковой древесины при температуре 250 °C и образца сульфатной целлюлозы при температуре 350 °C. Из этого следует, что основные процессы деструкции ископаемой межледниковой древесины завершаются при температуре 250 °C, а целлюлозы — около 350 °C.

В образцах сухого остатка древесины и целлюлозы, отобранных на каждой стадии термолиза, определен элементный состав. Для изучения процессов, происходящих при термической деструкции, использован метод структурно-статистического анализа, разработанный Ван-Кравеленом [93].

По данным элементного анализа подсчитан показатель, который выражает степень уплотненности молекулярной структуры вещества или степень ароматизации C_a . Эта величина рассчитана по формуле Ван-Кравелена [93]

$$C_a = 1 - \frac{H + \frac{1}{8}(O + I)}{\frac{1}{3}C}$$

и по формуле Веселовского [94]

$$C_{ap} = \frac{\frac{1}{C} - H - \frac{1}{8}O + \frac{2}{17}OH}{\frac{1}{3}C},$$

где C_{ap} — степень ассоциированности.

Степень ароматизации по формуле Ван-Кравелена вычислялась в связи с тем, что для формулы Веселовского необходимы данные по содержанию OH-групп, которые для всех образцов определить не удалось.

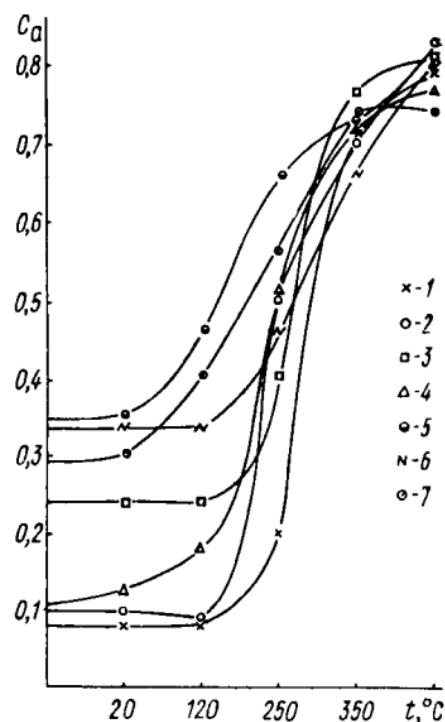
Данные элементного состава и отношения $\frac{H}{C} \cdot \frac{O}{C}$ подтверждают, что содержание в сухом остатке водорода [7,0 (120 °C) → 3,6 (450 °C)] и кислорода [43,3 (120 °C) → 13,1 (450 °C)] находится в обратной линейной зависимости от содержания углерода [49,6 (120 °C) → 83,4 (450 °C)]. Содержание кислорода находится в прямой линейной зависимости от содержания водорода.

Количество углерода, а следовательно, водорода и кислорода в сухом остатке зависит в основном от темпе-

ратуры термолиза. При повышении температуры от 120 до 450 °С содержание углерода в сухих остатках увеличивается от 40 до 85%, содержание водорода при этом снижается с 8 до 3,5%.

С увеличением температуры термолиза увеличивается степень ароматизации образцов (рис. 2.14). При относительно низких температурах вакуум-термолиза степень ароматизации остатков глубинной и межледниковой древесины выше степени ароматизации остатков от термолиза целлюлозы и спелой древесины вследствие того, что в ископаемой древесине в природных условиях в течение длительного времени уже частично прошли процессы ароматизации. Степень ароматизации исходной межледниковой древесины близка к степени ароматизации бурого угля.

Рис. 2.14. Изменение степени ароматизации сухого остатка по стадиям термолиза. Обозначения те же, что и на рис. 2.13



ни ароматизации бурого угля. В этой древесине прошел не только процесс дегидратации, но и частично процесс декарбоксилирования и деметанизации. Анализ результатов термолиза показывает, что при 250—350 °С завершаются основные процессы деструкции древесного комплекса.

Полученные данные подтверждают ранее высказанное предположение о том, что в природных условиях при длительном хранении без доступа воздуха происходит процесс ароматизации целлюлозосодержащих материалов. Этот процесс аналогичен быстрому термическому воздействию.

Экспериментальные исследования [95, 96] показали, что и при более низкой температуре происходят такие

же изменения, в частности наблюдается ароматизация целлюлозосодержащих материалов, как и при кратковременном термическом воздействии при более высокой температуре.

Анализ кривых спектров, снятых на спектрофотометре UR-20, сухих остатков от каждой стадии термической деструкции (рис. 2.15—2.18), как правило, подтверждает данные химических методов анализа. Для образцов, вы-

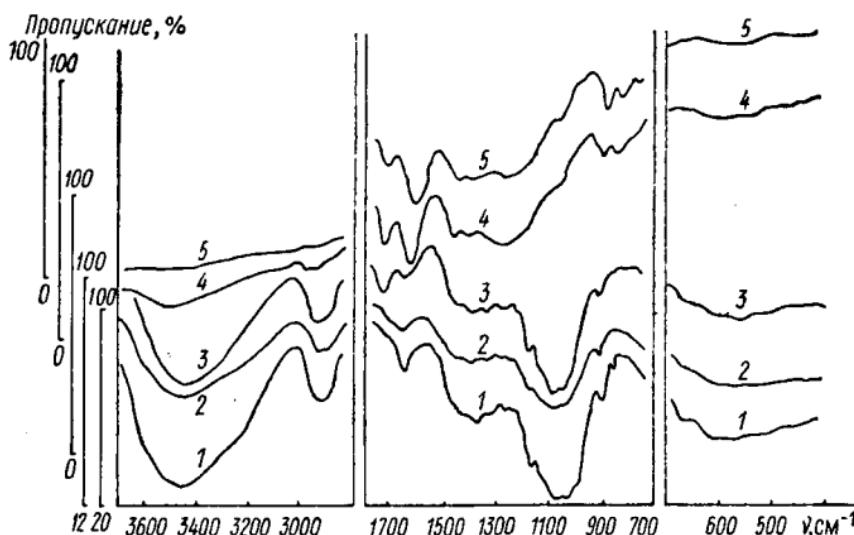


Рис. 2.15. ИК-спектры термообработанной целлюлозы: 1 — 20 °С; 2 — 120; 3 — 250; 4 — 350; 5 — 450 °С

держанных при температуре 220—250 °С, характерно накопление карбонильных групп (в небольшой степени) и ненасыщенных углерод-углеродных связей ароматических соединений. На стадии нагрева 250—300 °С происходит перегруппировка с образованием левоглюкозана, связанная с глубокой деструкцией элементарных звеньев.

В ИК-спектрах образцов, подвергнутых термолизу при 350—450 °С, появляются новые полосы с частотой 840 и 920 см⁻¹. Наличие этих полос в ИК-спектрах обусловлено присутствием в образцах левоглюкозана, образующегося при этих условиях термолиза. Уменьшение интенсивности полос в области 3400 и 1000—1200 см⁻¹ в ИК-спектрах исследуемых образцов свидетельствует о том, что процессы дегидратации и распада пиранового кольца в межледниковой древесине завершаются при более низкой температуре термолиза, чем в целлюлозе

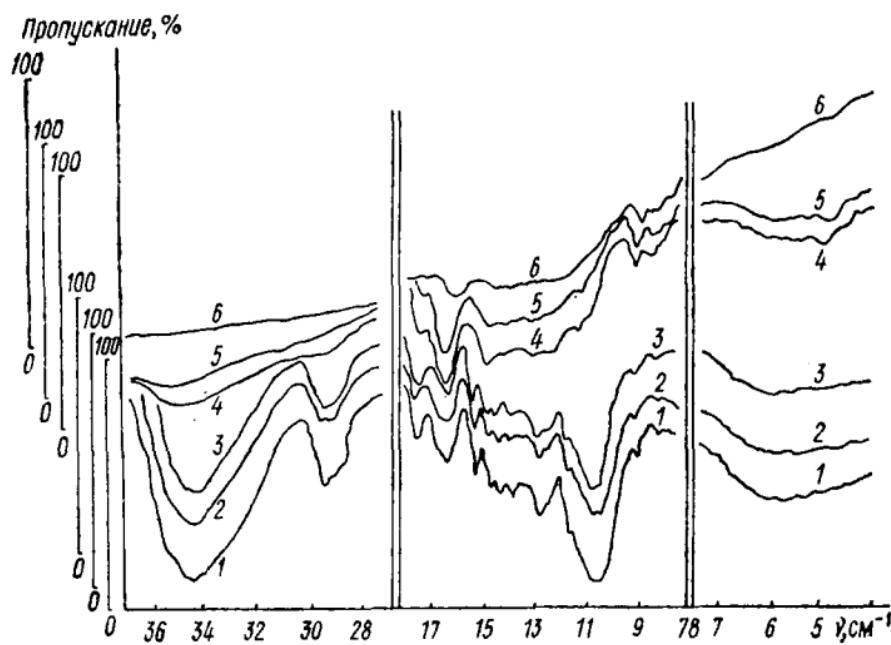


Рис. 2.16. ИК-спектры спелой сосновой термообработанной древесины. Обозначения те же, что и на рис. 2.15 (6 — 500 °C)

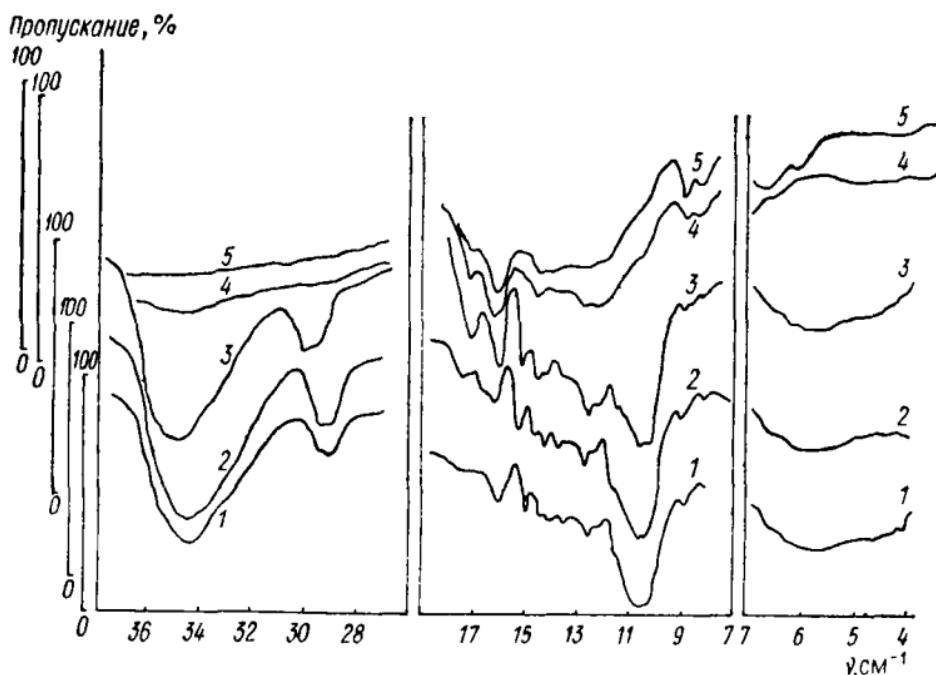


Рис. 2.17. ИК-спектры глубинной термообработанной древесины. Обозначения те же, что и на рис. 2.15

и других образцах древесины. На этой стадии значительная часть элементарных звеньев целлюлозы сохраняет пирановые кольца во всех целлюлозосодержащих препаратах. В таких условиях разрушается полиуглеводная структура с большим выделением тепла в результате конденсации осколков системы с последующим

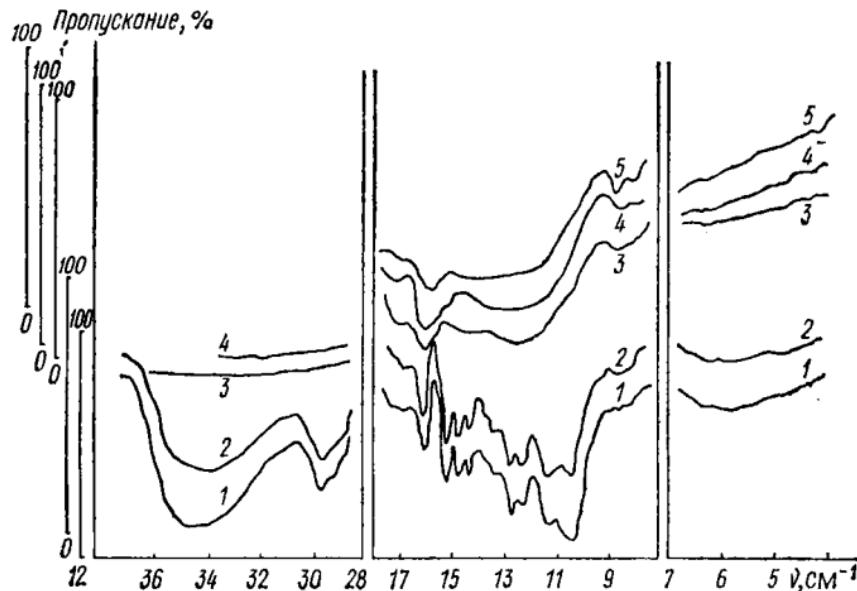


Рис. 2.18. ИК-спектры межледниковой термообработанной древесины. Обозначения те же, что и на рис. 2.15

эндотермическим процессом (450 °C), ведущим к образованию более стабильной структуры с сопряженными углерод-углеродными связями.

Сухие остатки изучаемых образцов после каждой ступени термолиза исследовались методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

В последние годы значительно возрос интерес к исследованию парамагнитного резонанса в угле и некоторых продуктах карбонизации. В нашей и зарубежной литературе имеется много работ, в которых приводятся данные о возникновении больших концентраций парамагнитных центров при обугливании органических веществ [85, 97, 98].

Данные ЭПР-измерений, представленные на рис. 2.19, свидетельствуют о росте концентрации парамагнитных центров по мере увеличения температуры термической деструкции и содержания углерода. Эта зависимость

справедлива как для образцов разновозрастной ископаемой древесины, так и для бурых углей [73]. Обращает на себя внимание образец целлюлозы, который при температуре 450 °С понизил концентрацию парамагнитных центров. По-видимому, в этих условиях идет процесс ароматизации в направлении к графиту.

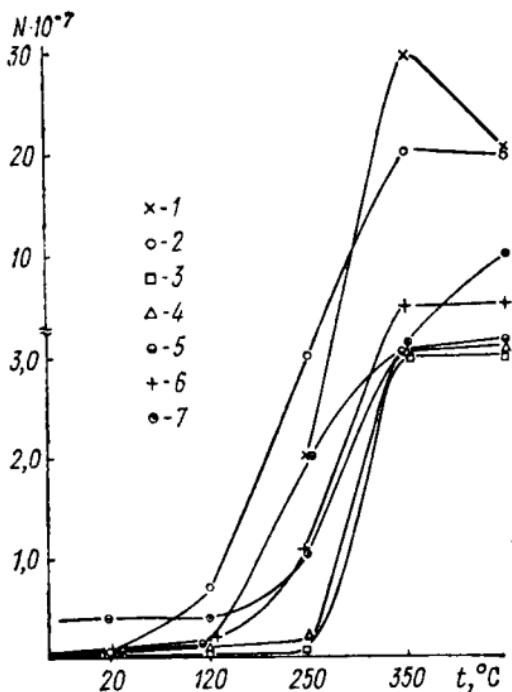


Рис. 2.19. Изменение концентрации парамагнитных центров в зависимости от температуры термолиза: 1 — целлюлоза; 2 — годичная сосновая древесина; 3 — спелая сосновая древесина; 4 — глубинная сосновая древесина; 6 — лигнин гидролизный; 7 — бурый уголь

Ранее отмечалось, что термораспад целлюлозосодержащих материалов при пониженном давлении протекает с большой потерей сухого остатка и с увеличенным выходом жидких продуктов. Вакуумтермическая деструкция, как известно, в значительной степени подавляет вторичные и окислительные реакции благодаря снижению температур кипения образующихся соединений и их ускоренному выносу из сферы термолиза. Все это благоприятствует изучению механизма процесса термодеструкции целлюлозосодержащих материалов на каждой стадии превращения.

Данные масс-спектроскопического анализа (рис. 2.20—2.22) летучих продуктов вакуумного термораспада

целлюлозы в области массовых чисел 39, 68 и 96 свидетельствуют об образовании в условиях термовакуума фурана (m/e 39, 68) и фурфурола (m/e 96), причем интенсивность линий наибольшая и в случае летучих продуктов вакуум-термолиза при 350 и 450 °C для фурана и при 450 °C для фурфурола. Получены примерно такие же линии и с аналогичной интенсивностью для летучих продуктов термораспада древесины.

По масс-спектрам летучих веществ заметно большое количество продуктов распада полисахаридов (m/e 81, 82, 91, 92), причем интенсивность линий возрастает по мере повышения температуры термораспада. По масс-спектрам целлюлозы и древесины, особенно при вакуум-

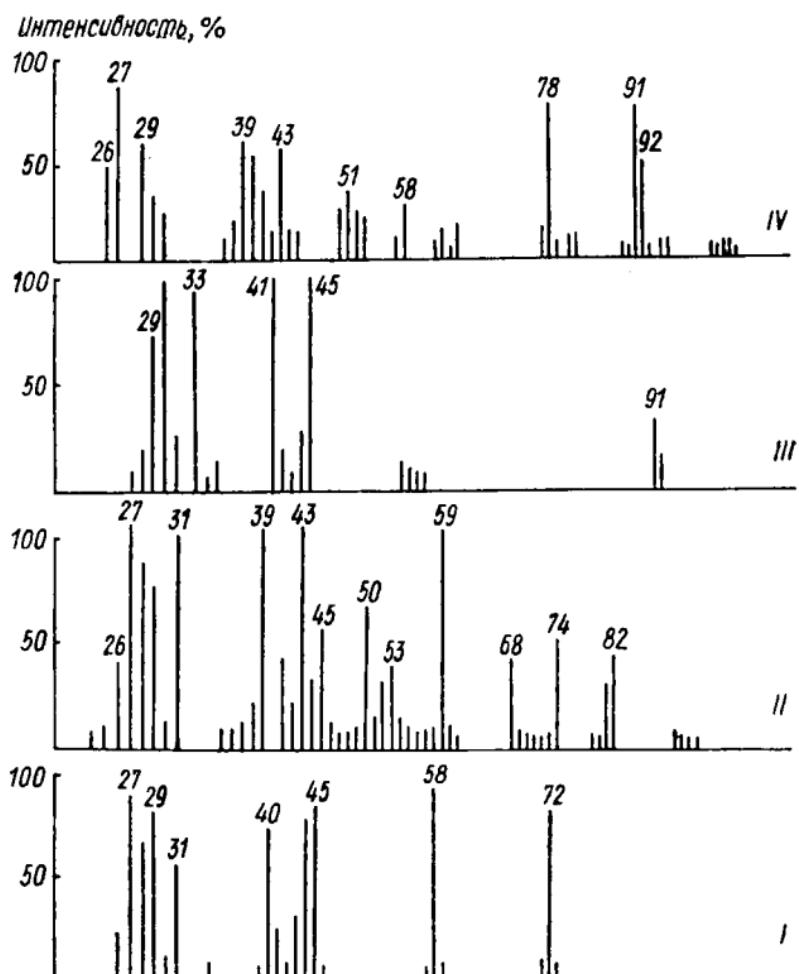


Рис. 2.20. Масс-спектры продуктов вакуум-термолиза спелой древесины. Стадии: I — при 120 °C; II — 250; III — 350; IV — 450 °C

термолизе при 120 и 250 °С, появились интенсивные линии диэтилового эфира (m/e 74, 59, 45, 31). Появление этих линий можно объяснить образованием инклюдированной целлюлозы.

При однодневном нагревании при 60 °С в высоком вакууме между цепями целлюлозы остается от 4 до 8% инклюдированной среды [22], т. е. одна молекула инклюдированной жидкости приходится на 8—12 глюкозных единиц целлюлозной цепи. С целью выяснения образования инклюдированной целлюлозы были получены масс-спектры летучих продуктов термораспада при

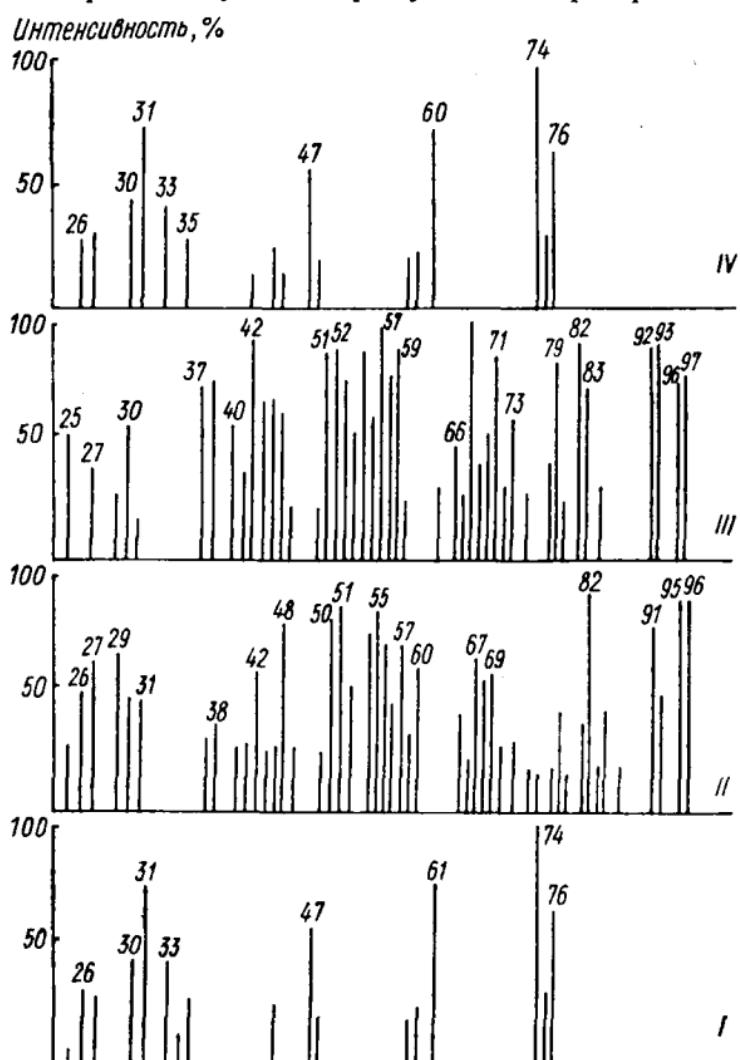


Рис. 2.21. Масс-спектры продуктов вакуум-термолиза глубинной сосной древесины. Стадии те же, что и на рис. 2.20.

350 °C целлюлозы, не экстрагированной диэтиловым эфиром. Рассматривая этот масс-спектр, можно заметить, что, действительно, линии m/e 74 и 59 отсутствуют.

Приведенные масс-спектрометрические данные показывают, что характер распада древесины в значительной степени определяется температурой и стадией превращения исходного образца. Так, масс-спектр летучих продуктов образца глубинной сосновой древесины (рис. 2.22, стадии II, III) имеет наибольшее количество интенсивных линий, характеризующих степень распада полисахаридов (m/e 82, 92, 93, 95, 96, 97).

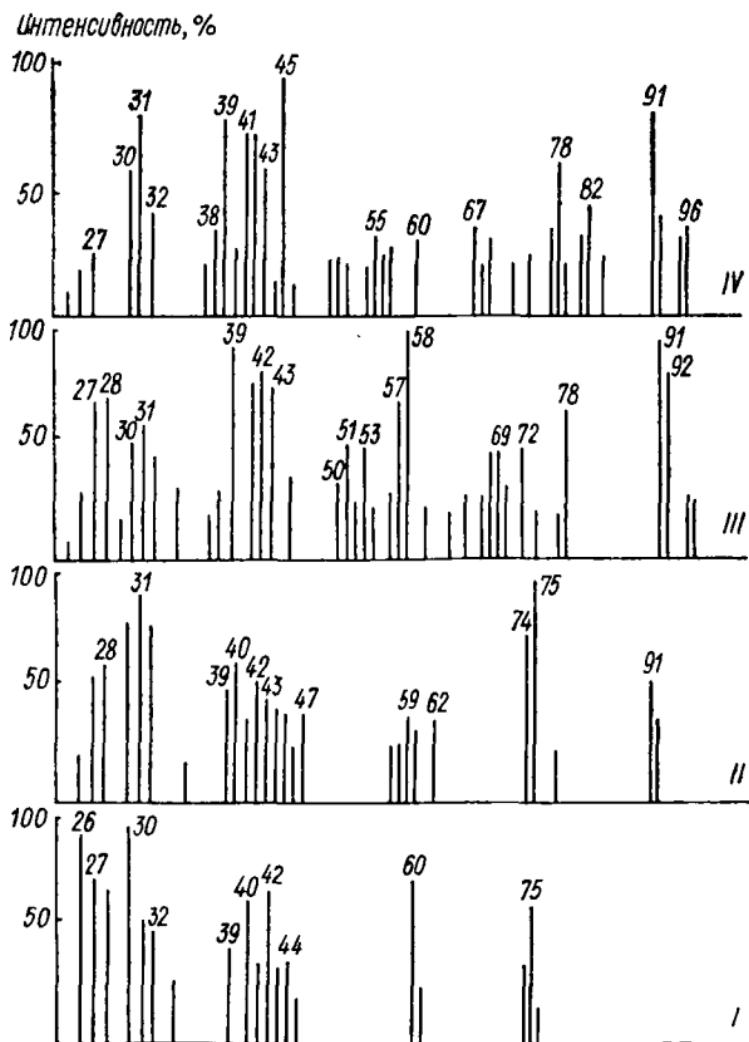


Рис. 2.22. Масс-спектры продуктов вакуум-термолиза межледниковой древесины. Стадии те же, что и на рис. 2.20

В этой древесине (рис. 2.22), как можно судить по электронограмме α -целлюлозы, нарушена плотноупакованная система миккофибрилл и содержатся участки, состоящие из беспорядочно переплетенных частиц с меньшими размерами.

Изучение кинетики термической деструкции древесины и целлюлозы показало, что в природных условиях при длительном хранении без доступа воздуха происходят процессы превращения, приводящие к ароматизации целлюлозосодержащих материалов. Эти процессы аналогичны кратковременному термическому воздействию.

2.11. Опытно-заводские работы по использованию глубинной древесины для химической переработки

При исследовании состава и химических превращений, протекающих в погребенной в торфяных залежах сосновой древесине, было показано, что древесные отходы торфоразработок вполне пригодны для химической переработки. Изменение физической структуры древесины, наличие межслойных трещин, увеличение пористости, такие изменения химического состава, как уменьшение содержания водорастворимых веществ и гемицеллюлоз, преобразование смоляных кислот в углеводороды фихтелит и ретен, увеличение реакционной способности, — все это является существенным фактором для облегчения химической переработки этой древесины.

Использование глубинного осмоля для получения флотационных и фихтелитовых масс, фихтелита и ретена. Глубинных пней в БССР ежегодно получают более 700 тыс. м³. Если даже десятая часть их имеет повышенную смолистость, то для производства фихтелита и ретена можно использовать не менее 50 тыс. м³.

Работы, проведенные на укрупненных лабораторных и полупромышленных установках, показали, что выход фихтелита и ретена методом экстракции составляет 12—15 кг, а при пирогенетическом способе переработки — 8—13 кг из 1 м³ осмоля.

На первичных лесохимических установках было проведено пирогенетическое разложение глубинного осмоля. Из 1 т древесной массы (примерно 2 м³ плотной древесины) получили в среднем 175 кг смолистых веществ, в том числе легких масел 24,5 кг, флотационных масел 63, тяжелых смоляных продуктов 144 кг.

Пиролизное фихтелитовое масло, полученное в количестве 300 кг, было испытано на Ново-Белицком лесохимическом комбинате в качестве пропитки (вместо парафина) при производстве строительных термоизоляционных древесно-волокнистых плит. Испытание проводилось во время опытно-производственных работ, причем технологический режим производства плит, включая парафиновую и фихтелитовую пропитки, выдерживался в строго одинаковых условиях. Полужесткие плиты, пропитанные пиролизным фихтелитовым маслом, имели повышенную водопоглощаемость. Пропитка этим маслом уступает более эффективной — парафиновой. Хорошие результаты получаются при пропитке смесью парафина с фихтелитом.

Пиролиз гемицеллюлоз древесины пневого осмоля. В опытно-заводских работах по изучению влияния термического обесскипидаривания на химический состав древесины пневого осмоля, проведенных на лесохимическом заводе (г. Слоним) на установке типа «латвийская печь», было показано, что термическое воздействие на древесину в течение 15—16 сут при сравнительно низкой температуре (93—108 °C) вызывает изменение ее химического состава [100]. Если содержание гемицеллюлоз в белой пневой древесине составило 19,03%, целлюлозы — 49,5, лигнина 30,27%, то в буром обесскипидаренном осмоле соответственно 9,56, 47,10, 42,0%. Таким образом, в процессе термического обесскипидаривания соснового осмоля содержание гемицеллюлоз уменьшилось на 50%, целлюлозы — на 2, а содержание лигнина увеличилось на 11,7%. Было замечено, что выход органических кислот, главным образом уксусной, в процессе отгонки скипидара коррелируется с уменьшением гемицеллюлоз в бурой древесине. Вероятнее всего, образование уксусной кислоты в процессе термолиза идет за счет гемицеллюлоз, которые гидролизуются до моносахаридов в присутствии влаги и далее разлагаются с образованием уксусной и других кислот.

Интересно отметить аналогию в составе и цвете сосновой глубинной древесины с составом и цветом термически обесскипидаренного бурого осмоля. Целлюлоза, выделенная и из глубинной древесины, и из бурого осмоля, имела желтый цвет. Вискозное волокно, полученное из целлюлозы глубинной древесины, также имело

желто-кремовый цвет. Это подтверждает высказанное предположение о том, что глубинная древесина, находящаяся тысячелетия в торфозалежи, претерпевает процесс, до некоторой степени близкий пиролизу, т. е. относительно непродолжительному термическому воздействию, происходящему во время отгонки скипидара.

Использование глубинной древесины в производстве волокнистых плит. В связи со всемерным расширением производства строительных материалов и дефицитом балансовой древесины важное значение в настоящее время приобретает использование различных древесных отходов для производства строительных древесно-волокнистых термоизоляционных плит.

Содержание целлюлозы в древесине глубинного осмола, извлеченного из разных глубин торфозалежи верхового, низинного и переходного типа со степенью разложения торфа 20% и выше, практически одинаково и составляет не менее 38—40%. Следовательно, практически все болотные сосновые пни торфоразработок следует рассматривать как целлюлозосодержащее сырье, пригодное для производства строительных древесно-волокнистых термоизоляционных плит.

Опытные работы подтвердили, что изоляционные плиты можно получить как из крупных пней (т/п «Осинторф», «Красное знамя»), так и из более мелких (т/п «Михановичи») [101]. Целесообразнее использовать более крупные сосновые пни, так как они транспортабельнее и дают мягкое и длинное волокно. Плиты получаются гибкие, более прочные, чем из свежей древесины, и отвечают всем требованиям ГОСТ.

Опытно-производственные работы по получению термоизоляционных плит из смеси древесного волокна сосновых болотных пней и льняной костры (до 25%) показали, что физико-механические характеристики плит увеличиваются. Это, вероятно, обусловлено большим содержанием пентозанов в костре и наличием длинного волокна в ней (до 15%) [102].

Использование глубинной древесины в гидролизно-дрожжевой промышленности. Применение сосновой пневовой древесины в гидролизном производстве может несколько пополнить местные сырьевые ресурсы для получения гидролизного этилового спирта [103]. Для проведения опытно-производственных работ на гидролизном

заводе в г. Бобруйске древесина т/п «Туголицкое» измельчалась на дисковой рубильной машине.

Проведены три опытные варки по принятому технологическому режиму. Установлено, что из древесины сосновых болотных пней получен более высокий выход этилового спирта, чем из обычной стволовой сосновой древесины (180 л против 156 л). Это объясняется тем, что гидролизаты болотной сосновой древесины содержат на 5—7% больше сбраживаемых сахаров по сравнению с гидролизатами из технологического сырья завода.

Из 1 т древесных отходов торфоразработок можно получить значительное количество этилового спирта (до 180—200 л). Это значит, что каждая тонна сухой древесной массы сосновых болотных пней, переработанная на спирт, высвобождает для пищевой промышленности и животноводства 0,7 т зерна или 1,6 т картофеля.

Опыты по гидролизу древесины глубинного осмоля подтвердили целесообразность улавливания летучих масел (скипидар, флотационные масла) и фихтелитовых смол при работе завода на этом сырье.

Получение сульфатной целлюлозы. В экспериментальном цехе Светогорского ЦБК Ленинградской обл. проведены опытные работы по получению сульфатной целлюлозы из древесины болотных глубинных пней [104], которые были доставлены с т/п «Красное знамя» Смолевичского р-на Минской обл. Глубина залегания пней в торфозалежи от 0,5 до 1,5 м. Глубинная древесина имела следующий химический состав: веществ, экстрагируемых серным эфиром, 7—8%, водой 2,3, спиртом 2,09%; легкогидролизуемых полисахаридов 19,3; целлюлозы по Коршнеру 46,69; негидролизуемого остатка (лигнина) 29,8%. Из приведенных данных следует, что глубинная древесина по сравнению с обычной сосновой содержит несколько меньше легкогидролизуемых полисахаридов и целлюлозы и несколько больше лигнина. Глубинные пни лишены коры, древесина имеет светло-коричневый цвет.

При измельчении древесины образуется значительное количество крупной (более 20 мм) щепы, которой было в 5—6 раз больше, чем в обычной технологической щепе завода. Влажность щепы колебалась от 22 до 40%.

Варка глубинной древесины производилась в котле емкостью 1,5 м³ с принудительной циркуляцией. В котел

загружалось от 134 до 216 кг щепы (в расчете на абсолютно сухую). Варки осуществлялись белым щелоком, имеющим концентрацию активной щелочи (Na_2O) 70 г/л, по режиму: подъем температуры до 105—110 °С в течение 1,5 ч; выдержка при температуре 105—110 °С 1 ч; подъем температуры до 160—165 °С в течение 1 ч и выдержка при температуре 4 ч. Общее время варки составило 7,5 ч. Выход небеленой целлюлозы — 35—40%.

Часть целлюлозы отбеливалась на опытной установке Светогорского сульфитцеллюлозного завода. Беленая целлюлоза имела следующие показатели: степень полимеризации по Дерингу 880; содержание α -целлюлозы 89,60%, пентозанов 4,87%; вязкость 0,7%-ного медно-аммиачного раствора 117,6 мл; реакционная способность 110/11 CS_2/NaOH , белизна 66%.

Качественные показатели полученных сульфатных небеленых и беленых целлюлоз подтверждают, что по содержанию α -фракции, пентозанов и реакционной способности они пригодны для химической переработки.

На Светогорском ЦБК проводилась отбелка только части целлюлозы, основная же ее масса была подвергнута двухступенчатой гипохлоритной отбелке без облагораживания на бумажной фабрике «Спартак». Гипохлоритная отбелка проводилась в две ступени с промежуточной промывкой и щелочением между ними [105]. Одна партия беленой целлюлозы была переработана в вискозное волокно на опытной установке Могилевского завода искусственного волокна [106]. В процессе переработки сульфатной целлюлозы не было заметных отклонений от обычной сульфитной еловой целлюлозы. Сериметрическое испытание вискозного волокна, полученного из сульфатной целлюлозы древесины болотных глубинных пней, соответствует требованиям ГОСТ на вискозный шелк.

Вторая партия беленой целлюлозы была использована для получения этилцеллюлозы в заводских условиях на Охтинском химкомбинате. Свойства этилцеллюлозы соответствовали требованиям ГОСТ. На основе этой этилцеллюлозы были приготовлены этрол, а также изделия из него, полученные путем литья и прессования. Физико-механические показатели этилцеллюлозного этрола, приготовленного из сульфатной целлюлозы глубинных пней, соответствовали ГОСТ [107].

Таким образом, научные исследования и опытно-производственные работы показали, что древесина глубинных пней может служить сырьем для получения целлюлозы, пригодной для химической переработки.

Качественные показатели выделенных сульфатных целлюлоз подтверждают, что древесина глубинных пней пригодна для варки качественной сульфатной целлюлозы.

Древесина глубинного осмола торфопредприятия «Червоное» испытана на Осиповичском картонно-рубероидном заводе для получения кровельного картона. Наработка опытной партии проводилась по технологическому режиму, принятому на заводе. Выпуск картона осуществлялся при следующем композиционном составе: тряпье — 25%, макулатура — 56, химдревмасса — 18%. Получено 4,5 т опытного картона на картоноделательной машине фирмы «Фампа» при скорости 90 м/мин. Опытная партия картона испытана на рубероидном агрегате для получения рубероида марки РМ-350.

Заводские испытания щепы глубинной древесины в картонно-рубероидном производстве показали, что ее переработка не вызывает никаких затруднений и изменений в технологическом режиме. Качество опытного картона и рубероида соответствует ГОСТ, а по показателям впитываемости и времени пропитки превосходит заводские образцы. И хотя имеются еще вопросы, которые ожидают своего решения (не испытана долговечность опытного картона и рубероида), в принципе установлена практическая возможность использования древесины глубинных пней торфоразработок в производстве кровельного картона и рубероида взамен древесины, привозимой в Белоруссию с Урала и Сибири. Таким образом, глубинную древесину следует рассматривать как дополнительный источник целлюлозосодержащего сырья.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗНОВОЗРАСТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

3.1. Введение

В современной химической промышленности целлюлоза является исходным сырьем для производства искусственного волокна, искусственной кожи, пластических масс, бумаги, картона и др.

Несмотря на значительные достижения в области создания новых классов синтетических полимеров и непрерывного расширения их производства, роль природного полимера — целлюлозы, ежегодно возобновляющегося в огромных количествах, для многих отраслей народного хозяйства становится все более важной. Техническое применение целлюлозы обусловило большое внимание многих ученых к этому полисахариду.

Исследования по химии и физике целлюлозы в последние десятилетия были обобщены в монографиях как советских [1, 2], так и зарубежных авторов [3]. Однако изучению свойств целлюлозы разновозрастной древесины, так же как и целлюлозы, выделенной из молодой растущей древесины, не уделялось достаточного внимания. Исследования целлюлоз разновозрастной древесины имеют не только самостоятельный интерес, но и позволяют пополнить наши знания относительно химического строения, физико-химических и физических свойств целлюлоз различной модификации.

3.2. Содержание целлюлозы в древесине сосны различного возраста

Содержание целлюлозы в древесине в зависимости от возраста изучено еще недостаточно. Имеются лишь указания на то, что молодые листья содержат 10% целлюло-

зы и с возрастом количество ее увеличивается, в сухих (опавших) листьях целлюлоза составляет 20%. И. М. Орлова [4], исследуя химический состав хвои сосны, нашла в ней 29% целлюлозы. А. И. Калниньш [5], изучая влияние почвенных условий на произрастание латвийской сосны, показал, что по мере увеличения концентрации питательных веществ в почве содержание целлюлозы в древесине, выращиваемой на этой почве, несколько по-

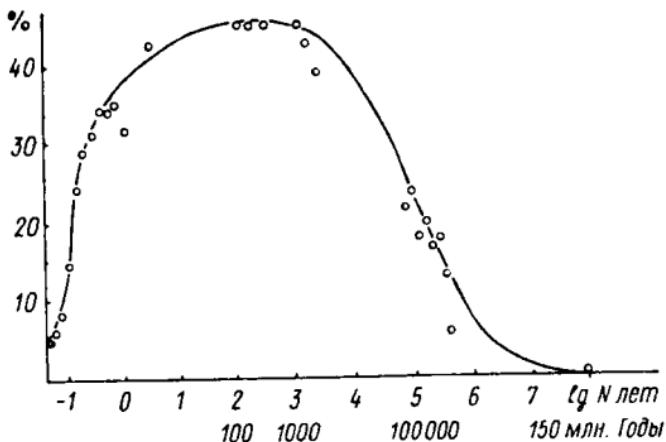


Рис. 3.1. Выход целлюлозы из древесины сосны различного возраста

вышается. Поскольку в литературе отсутствуют систематические исследования по рассматриваемому вопросу, то представляло интерес изучить содержание целлюлозы в древесине в зависимости от возраста. Приводимые здесь данные выхода целлюлозы получены для сосновых побегов, собранных в течение трех вегетационных периодов в одних и тех же почвенно-климатических условиях. Содержание целлюлозы определялось по методу Кюршнера в строгом соответствии с избранной схемой анализа древесины [6]. Количество целлюлозы в древесине сосновых побегов, в спелой и ископаемой древесине различного возраста представлено на рис. 3.1.

Из рисунка видно, что содержание целлюлозы в течение вегетационного периода постепенно возрастает, особенно интенсивно в июне и июле, достигая максимума и стабилизируясь к 3—5-летнему возрасту. В древесине сосновых пней тысячелетнего возраста практически содержится целлюлозы столько же, сколько и в обычной древесине; при более длительных сроках хранения по-

гребенкой древесины постепенно уменьшается. Древесина миллионного возраста содержит целлюлозы менее 1%.

3.3. Надмолекулярная структура целлюлозы разновозрастной древесины

В современном представлении о молекулярной, надмолекулярной и биоморфологической структуре целлюлозы водородным связям в ее различных структурных модификациях уделяется большое внимание. Структура имеет непосредственную связь с реакционной способностью целлюлозы, значение которой играет первостепенную роль при разработке более эффективных методов активации целлюлоз для получения ее производных [2].

Для изучения надмолекулярной структуры α -целлюлозы применен метод гидролиза [7], калориметрии и электронной микроскопии. Результаты, приведенные в табл. 3.1, показывают, что целлюлоза древесины годичных побегов сосны содержит несколько больше аморфной и меньше кристаллической части, чем α -целлюлоза спелой сосновой древесины. Более высокая интегральная теплота взаимодействия с водой говорит о том, что α -целлюлоза годичных сосновых побегов содержит больше центров сольватации.

По сравнению с α -целлюлозой спелой сосновой древесины α -целлюлозы ископаемой древесины содержит

Таблица 3.1

Характеристика надмолекулярной структуры сосновой α -целлюлозы различного происхождения

Древесина	Вы- ход	Аморф- ная	Мезо- морфная	Кристал- лическая	Ин- теграль- ная теплота взаимо- действия с водой Q, кал/г
	% _____				
Годичных побегов	41,0	10,0	8,1	81,8	17,8
Спелая (100 лет)	48,5	8,7	8,5	82,7	17,1
Глубинная (1000 лет)	45,9	20,2	1,1	78,6	6,2
Межледниковая (140 000 лет)	37,6	11,0	14,5	68,5	8,3

больше аморфной части и меньше кристаллической, а интегральная теплота взаимодействия их с водой в 2 раза ниже. Наблюдаемое несоответствие между содержанием легкодоступных областей и интегральной теплотой взаимодействия с водой, вероятно, можно объяснить тем, что во время пребывания древесины в захоронении в целлюлозе происходит разрыв межмолекулярных водородных связей кристаллических областей и образование новых прочных внутримолекулярных водородных связей. Об этом также свидетельствует более диффузионный характер ИК-спектров образцов ископаемой древесины, чем спелой сосновой древесины [8]. Электронномикроскопическое исследование проводилось на электронном микроскопе УЭМВ-К методом реплик¹. Препарирование образцов для электронномикроскопического просмотра было выполнено следующим образом: все образцы диспергировались ультразвуком (22 кГц) в дистиллированной воде в совершенно идентичных условиях в течение 0,5 ч. Тонкая суспензия наносилась на свежерасщепленную поверхность слюды. После испарения воды след от капли оттенялся окисью вольфрама, напылялся угольный слой и полученная реплика, отделенная от слюды, просматривалась в электронном микроскопе.

Из рис. 3.2 *а* видно, что в α -целлюзах, выделенных из молодой древесины сосны, еще нет высокоупорядоченной структуры, а микрофибриллы не представляют плотноупакованной системы. В α -целлюзах спелой древесины (рис. 3.2, *б*) прослеживается высокоупорядоченная структура в виде системы параллельно ориентированных и плотноупакованных микрофибрилл. Иную картину можно заметить на рис. 3.2, *в* (α -целлюз из глубинной древесины), где содержатся участки, которые состоят из беспорядочно переплетенных микрофибрилл, и наблюдаются осколки с меньшими размерами. Из рис. 3.2, *г* видно, что первоначальная фибриллярная структура совершенно исчезла и появилось большое количество осколков фибриллярных элементов с размерами значительно меньшими, чем структурные элементы α -целлюзы спелой древесины.

¹ Исследование выполнено в БГУ им. В. И. Ленина на кафедре химии высокомолекулярных соединений.

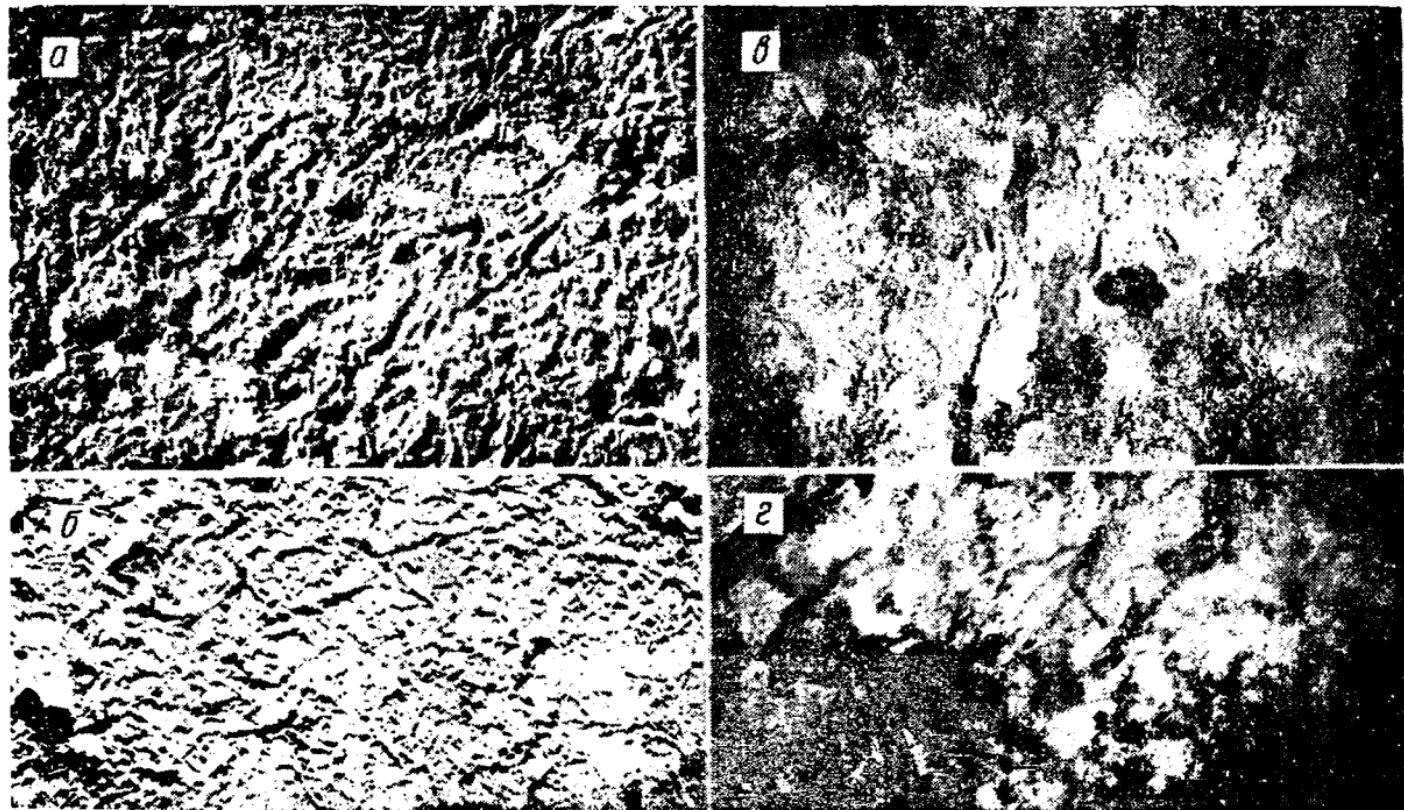


Рис. 3.2. Электронограммы α -целлюлозы: *а* — из годичных побегов, $\times 17000$; *б* — спелой древесины, $\times 21000$; *в* — глубинной, $\times 21000$; *г* — межледниковой, $\times 21000$

3.4. Исследование целлюлоз, полученных из древесины сосновых побегов

Исследование целлюлозы, выделенной из молодой древесины, помимо теоретического, представляет определенный практический интерес при получении целлюлозы и полуцеллюлозы из лесосечных отходов (ветвей, сучьев, хвои и др.).

Н. И. Никитин и А. П. Сахаров [9] исследовали свойства сульфитных целлюлоз, полученных из молодой (35 лет) и спелой (80 лет) еловой древесины. По их данным, выход целлюлозы из молодой древесины во всех случаях был ниже (48,3%), чем из старой (50,7%). Наши исследования [10] по варке сульфатных целлюлоз из сосновой древесины различного возраста также показали, что выход целлюлозы из молодых веток на 8—9% меньше, чем из спелой сосновой древесины. Состав сульфатных целлюлоз из молодой древесины также близок к составу целлюлоз, полученных из спелой сосновой древесины: С=44,38 и 44,40%; Н=6,50 и 6,21; О=49,12 и 49,39% соответственно.

К. Гесс [11] заметил отличие в свойствах целлюлозы, полученной из 14-дневных побегов бука и 385-летнего мамонтового дерева. Наши исследования также показали, что α -целлюлозы из молодых сосновых побегов отличаются по свойствам от целлюлоз, полученных из обычной сосновой древесины [12]. Для этого исследуемые целлюлозы были подвергнуты химическому анализу и микроскопическому исследованию. Определялись их выход при сульфатной варке, содержание α -целлюлозы и пентозанов, функциональные группы. Количество СОН-групп определялось йодометрическим методом в присутствии буры [13], а СООН-групп при С₆-атоме по методу Каверзневой и Соловой [14]. Для целлюлоз, полученных из сосновых побегов, проведена качественная реакция на остаточный лигнин и определены размеры волокон [6]. Результаты этих определений приведены в табл. 3.2.

Следует отметить, что даже такие образцы целлюлозы из весенних сосновых побегов, которые не имеют волокнистой структуры и по внешнему виду непохожи на целлюлозу, тем не менее дают характерную реакцию с цинкхлоридом на целлюлозу, т. е. синюю окраску.

Таблица 3.2

Характеристика целлюлозы сосновых побегов

Целлюлоза сосновых побегов (небеленая)	Выход целлюлозы к абсолютно сухой древесине	Содержание α -целлюлозы	Размеры волокна*			Пентозаны, по Толленсу	Пентозаны с учетом на уроновые и оксикислоты	СООН	СОН	СП по Штайднеру
			длина	ширина	отношение					
	%		мм				%	%		
Мартовская	10,6	—	0,1750	0,0187	5,0	13,10	7,20	1,855	1,815	1260
Апрельская	10,9	96,5	0,2150	0,0250	17,0	11,40	6,63	1,500	1,555	1002
Майская	13,1	81,5	0,6450	0,0250	32,0	12,25	8,37	1,220	1,640	1366
Июньская	26,1	85,6	0,6200	0,0375	50,0	11,50	7,59	1,230	1,245	1155
Июльская	26,8	87,5	1,1000	0,0125	58,7	11,83	8,79	0,956	1,115	1010
Годичного возраста	40,2	86,0	1,5125	0,0250	67,0	12,04	—	—	0,206	975
Спелой древесины	—	92,5	2,5125	0,0250	78,0	2,42	6,69	0,860	1,495	1105

* Приведены средние размеры.

Из табл. 3.2 видно, что целлюлоза из мартовских сосновых побегов, выход которой из древесины наименьший, содержит наибольшее количество СООН-групп в положении шестого углеродного атома. Целлюлоза же из спелой сосновой древесины, выход которой наибольший, содержит наименьшее количество СООН-групп. По-видимому, образование целлюлозы связано с исчезновением СООН-групп в положении шестого углеродного атома.

Таким образом, анализ СООН-групп в положении шестого углеродного атома в образцах целлюлоз растущей древесины показал, что в период роста растений происходит их уменьшение, вероятно, в результате процесса декарбоксилирования.

Количество пентозанов в период роста растения уменьшается. Однако если сделать поправку на пентозаны, образующиеся в процессе анализа из окисленных полиоз, то максимум их содержания приходится на целлюлозы из майских, июньских и июльских сосновых побегов, которые образовались в самый интенсивный период роста растения. На основании этих же данных можно предположить, что пентозаны в растении образуются из окисленных полиоз и уроновых кислот в результате их декарбоксилирования.

С увеличением возраста растения в период роста уменьшается количество СООН-групп в исследуемых целлюлозах [16]. Это может быть следствием как увеличения длины макромолекул, так и реакций декарбоксилирования. Для проверки предположения была определена степень полимеризации целлюлоз вискозиметрическим методом в растворе куприэтилендиамина [6].

Данные табл. 3.2 показывают, что сульфатные целлюлозы, выделенные из майских побегов, имеют наибольшую степень полимеризации [6], СП остальных целлюлоз изменяется незначительно. Таким образом, уменьшение количества СООН-групп с увеличением возраста растения происходит не из-за увеличения молекулярной массы целлюлозы, а вследствие процесса декарбоксилирования.

На примере целлюлозы, полученной из сосновых побегов, видно, что в период роста растения происходит увеличение длины волокна, при этом молодые целлюлозные волокна имеют круглую форму. В целлюлозе, полу-

ченной из майских сосновых побегов, эти волокна содержатся в большом количестве и образуют цепочки.

Выход целлюлозы из сосновых побегов по мере их роста увеличивается. Особенно резкое увеличение содержания целлюлозы происходит в период с 15 мая по 15 июня — выход целлюлозы из июньских побегов вдвое больше, чем из майских. Очевидно, началом образования целлюлозы является период с 15 мая по 15 июня, причем процесс в это время происходит наиболее интенсивно.

Содержание α -фракции в целлюлозах из сосновых побегов сначала уменьшается, а затем увеличивается при постоянном росте выхода целлюлозы. Это говорит о том, что в ранний период роста происходит образование веществ, очевидно, углеводного характера, способных растворяться в 17,5%-ном NaOH, которые впоследствии дают высокомолекулярные углеводы (целлюлозу, гемицеллюлозы).

3.5. Элементный и химический состав выделенных целлюлоз

Обычная древесная целлюлоза как из лиственных, так и хвойных пород обладает примерно одинаковым элементным составом. Колебания в содержании углерода, водорода и кислорода весьма незначительны. Однако элементный состав разновозрастной целлюлозы почти не исследован. Для определения элементного состава образцов беленой сульфатной целлюлозы, полученных из древесины различного возраста, использована α -фракция целлюлоз.

Результаты определения элементного состава разновозрастной α -целлюлозы, рассчитанные на беззольную основу, показали, что с увеличением возраста целлюлозы в ней несколько увеличивается содержание углерода (от 44,4% в молодой до 45,2% в межледниковой) и параллельно уменьшается количество кислорода (с 49,4 до 49%) и водорода (с 6,6 до 5,8%). Увеличение содержания углерода настолько незначительно, что можно говорить только о том, что в α -целлюлозе межледникового возраста имеется тенденция к увеличению содержания углерода и уменьшению кислорода и водорода.

Для изучения свойств целлюлозы, выделенной из дре-

Таблица 3.3

Химическая характеристика небеленых и беленых целлюлоз

	Золь- ность	Смоли- стость	Пенто- заны	Лиг- нин	Целлю- лоза
Целлюлоза					
% к исходной целлюлозе					
<i>Небеленая</i>					
Стволовая сосновая (100 лет)	2,06	1,92	9,42	8,40	92,5
Корневая болотная (глубина 0,5 м)	1,33	0,57	3,47	3,24	92,3
Корневая болотная (глубина 1 м)	2,25	0,94	5,49	9,18	90,1
Корневая болотная (глубина 3 м)	1,84	1,10	6,43	8,66	89,3
Стволовая заболонная межледниковая	7,48	1,72	6,32	—	88,3
Корневая межледниковая сборная	—	2,52	6,69	11,05	88,9
<i>Беленая</i>					
Стволовая сосновая*	1,40	0,31	7,00	0,80	90,7
Корневая болотная (глубина 0,5 м)	1,41	0,34	4,08	1,44	91,4
Корневая болотная (глубина 1 м)	2,75	0,60	4,72	3,00	88,4
Корневая болотная (глубина 3 м)	1,91	0,75	4,79	3,00	89,9
Стволовая заболонная межледниковая	6,39	0,66	6,95	—	88,1
Корневая межледниковая сборная	—	1,35	6,30	10,40	88,3

* По сосновой сульфатной целлюлозе приведены литературные

весины разновозрастной сосны, помимо химических, были привлечены и физические методы, в частности ИК-спектроскопия. Целлюлоза из ископаемой сосновой древесины выделялась путем 6-часовой сульфатной варки в жаростойкой колбе. Целлюлоза из образцов ископаемой древесины межледникового возраста получалась при тех же

СОН	СООН	СП	Результаты нитрования			Результаты ацилирования		
			выход нитроцеллюлозы, % к абсолютно сухой древесине	содержание азота, %	молекулярная масса элементарного звена	выход, %	содержание $\text{CH}_3\text{---COOH}$, %	степень содержания
%								
1,44	0,86	1100	171,6	12,63	272,7	169	60,30	2,85
0,39	1,38	840	172,6	12,71	273,6	165	60,50	2,87
0,52	1,96	920	175,7	12,28	267,3	154	61,10	2,96
1,7	2,13	1070	157,2	12,52	270,9	157	60,43	2,87
0,84	0,73	660	155,8	11,22	253,0	156	59,95	2,81
—	0,88	690	142,9	10,31	242,1	156	58,94	2,70
0,41	—	—	—	—	—	167	61,00	2,94
0,12	0,85	780	170,9	12,67	273,1	168	59,81	2,80
0,12	0,74	800	173,8	12,37	268,6	165	59,80	2,80
0,69	0,79	820	156,7	12,63	272,7	164	61,28	2,97
0,73	0,80	560	152,4	10,76	247,5	163	59,42	2,75
—	0,74	590	145,2	10,34	242,5	130	58,70	2,62

данные [17].

условиях, но за 4 ч, чтобы уменьшить деструкцию и разрушение.

Выход сульфатной небеленой целлюлозы из древесины сосновых болотных пней составляет 40—46%, а беленой — 38—44%. Подтверждено, что чем глубже залегают сосновые пни в торфянике, тем ниже выход целлю-

лозы [15]. Выход целлюлоз из образцов ископаемой сосновой древесины межледниковых торфяников составляет лишь 17—25%. Замечено также, что чем больше содержание смолистых веществ, фильтелита и ретена в древесине, тем выше выход целлюлозы [15].

В процессе отбеливания целлюлоз, полученных из древесины болотных пней, удаляется примерно 2% вещества, а при отбеливании целлюлоз, полученных из древесины межледниковых торфяников, потеря массы не наблюдалось.

Выделенные беленые и небеленые целлюлозы исследовали общепринятыми в химии древесины и целлюлозы методами. Результаты измерений приведены в табл. 3.3. Анализируя эти данные, можно отметить следующее.

1. Целлюлоза из древесины сосновых болотных пней практически содержит такое же количество зольных веществ, как и целлюлоза из сосновой спелой древесины, а из образцов межледниковой древесины — примерно в 3 раза больше.

2. Целлюлоза сосновых болотных пней содержит несколько больше смолистых веществ, чем целлюлоза из стволовой части сосновой древесины. Отбеливание растворами хлорной извести несколько снижает содержание смолистых веществ в обеих целлюлозах.

3. Содержание пентозанов в целлюлозе, полученной из ископаемой древесины, значительно ниже, чем в целлюлозе из стволовой сосновой древесины. Отбеливание целлюлоз приводит, как правило, к уменьшению в них пентозанов.

Содержание лигнина в целлюлозах стволовой и болотной корневой древесины примерно одинаково. Небеленые целлюлозы из древесины глубинных пней содержат в 1,5—3 раза больше лигнина, чем беленые.

Изучение изменения α -целлюлоз в небеленых и беленых целлюлозах показало, что в целлюлозах стволовой и ископаемой древесины, залегающей на глубине 0,5 и 1 м, в результате отбеливания растворами хлорной извести увеличивается количество щелочнорастворимых веществ. Этого не наблюдается для целлюлоз из более глубинной древесины (трехметровых и межледниковых), деструкция гемицеллюлоз которых прошла в процессе многолетнего пребывания в природных условиях. Таким образом, целлюлоза ископаемой древесины имеет тенден-

цию к увеличению степени однородности по мере возрастания глубины залегания древесины в торфозалежи [16].

3.6. Функциональные группы в целлюлозах ископаемой древесины

Альдегидные группы в исследуемых целлюлозах определялись йодометрическим методом. Как видно из табл. 3.3, содержание их в небеленых целлюлозах из ископаемой древесины значительно ниже, чем в небеленой целлюлозе из стволовой древесины. В процессе отбеливания целлюлоз стволовой и ископаемой древесины содержание альдегидных групп снижается в 2—3 раза.

Приведенные данные также подтверждают, что содержание альдегидных групп в целлюлозах ископаемой древесины, за исключением межледниковой, растет по мере увеличения возраста древесины.

Карбоксильные группы в положении шестого углеродного атома определялись по микроварианту метода [17]. Беленые целлюлозы древесины сосновых пней содержат СООН-групп в 2—3 раза меньше, чем небеленые. Интересно отметить, что содержание карбоксильных групп в небеленых и беленых целлюлозах межледниковой древесины практически одинаково.

Из данных табл. 3.3 видно также, что степень полимеризации целлюлоз из ископаемой древесины сосны несколько ниже, чем целлюлоз стволовой древесины сосны. Степень полимеризации целлюлоз межледниковой древесины в 1,5—2 раза ниже, чем спелой и ископаемой древесины. Из этой же таблицы видно, что беленые целлюлозы имеют меньшую степень полимеризации, чем небеленые. Это подтверждает, что в процессе отбеливания растворами хлорной извести исследуемые целлюлозы подвергаются деструкции.

3.7. Инфракрасные спектры целлюлоз ископаемой древесины

Количественный спектральный анализ методом инфракрасных спектров поглощения волокон представляет значительные экспериментальные трудности, главным образом из-за их большого светорассеяния. Почти все работы

в этом направлении носят качественный характер [18]. Форзиати, Ровен и Плиер [19] сделали первую попытку количественного анализа карбоксильных групп в хлопковой целлюлозе. Анализу же на содержание гидроксильных групп по полосе 3333 см^{-1} мешало сильное поглощение в соседней области различных органических масел, которыми обычно пользовались для увеличения прозрачности образцов. Р. Г. Жбанков и И. Н. Ермоленко [20] разработали специальную методику, позволяющую уменьшить светорассеяние целлюлозных волокон без применения различных масляных наполнителей. В работе о свойствах α -целлюлоз разновозрастной сосны [21], а также в данной работе сделана попытка применить эту методику для анализа содержания различных функциональных групп в древесных целлюлозах.

Исследовались ИК-спектры целлюлозы, полученные из разновозрастной древесины сосны, образцов дейтерированной целлюлозы, нитро- и ацетилцеллюлоз [21]. На рис 3.3, *a* изображен спектр целлюлозы из исследуемых образцов разновозрастной древесины сосны. Как видно из рисунка, ИК-спектры целлюлоз из разновозрастной древесины сосны практически совпадают во всей спектральной области, что показывает на одинаковое количество в них гидроксильных групп.

Для изучения фазового состояния образцы исследуемых целлюлоз подвергались обменной реакции водорода на дейтерий в гидроксильных группах. Реакция проводилась при заданной температуре в шкафу-термостате [21]. Дейтерированные препараты и полученные из них полупрозрачные пленки высушивались в вакуум-экскаторе над P_2O_5 .

На приведенных на рис. 3.3, *b* спектрах дейтерированных целлюлоз видна новая полоса поглощения в области 4 мкм (2500 см^{-1}), вызванная колебанием связи ОД-групп [22]. Из совпадения поглощения в этой области у различных образцов можно сделать вывод, что между ними нет различия в доступности к диффузии молекул дейтерия. Последнее говорит, по-видимому, об одинаковости набора межмолекулярных связей в данных образцах целлюлозы, что обусловливает условное деление целлюлозы на так называемую аморфную и кристаллическую части.

Результаты анализа нитроцеллюлоз приведены в

табл. 3.3. Выход нитроцеллюлоз уменьшается с увеличением возраста древесины (или глубины залегания древесины в торфе). Содержание азота, степень замещения и молекулярная масса элементарного звена в погребенных небеленых и беленых целлюлозах практически одинаковы; полученных же из межледниковых древесин несколько ниже, видимо, вследствие понижения реакционной способности их гидроксильных групп. То же явление наблюдается при отбеливании целлюлоз: из беленых целлюлоз выход нитроцеллюлоз ниже, чем из небеленых [22, 23].

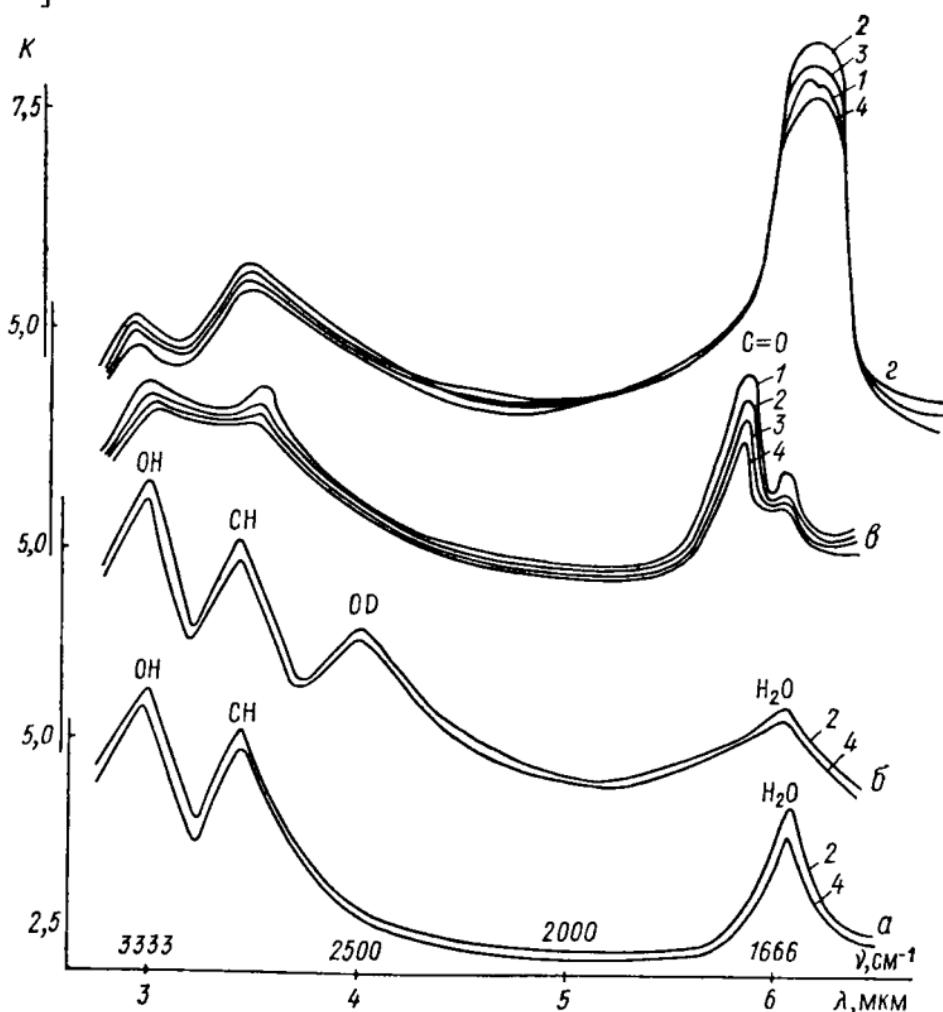


Рис. 3.3. Спектры целлюлозы разновозрастной сосновой древесины (а), дейтерированных целлюлоз (б), ацетилцеллюлоз (в), нитроцеллюлоз (г): 1 — июньская; 2 — 100-летняя; 3 — 3000-летняя; 4 — межледниковая

Получение ацетатов целлюлозы. Исследуемые целлюлозы ацетилировались в гетерогенной среде по методу, применяемому для ацетилирования разновозрастных α -целлюлоз [23]. Ацетилирование проводилось при комнатной температуре до получения растворимых в хлороформе ацетатов. Ацетилцеллюлоза отфильтровывалась от ацетилирующей смеси, промывалась бензином, затем спиртом и сушилась на воздухе.

Инфракрасные спектры поглощения ацетилцеллюлозы получали по принятой методике из свежеприготовленных образцов. Спектры ацетилцеллюлоз представлены на рис. 3.3, в, нитроцеллюлоз — на рис. 3.3, г.

Сравнивая интенсивность полосы поглощения 5,75 мкм (1740 см^{-1}), отвечающей колебаниям $\text{C}=\text{O}$ -групп, и полосы поглощения 5,97 мкм (1675 см^{-1}), характеризующей симметричные колебания нитрогруппы NO_2 , можно сделать вывод об относительном содержании данных групп в разных образцах. Как видно из приведенных спектров, количество ацетильных групп в различных образцах ацетилцеллюлозы (рис. 3.3, в) и нитрогрупп в образцах нитроцеллюлозы (рис. 3.3, г) примерно одинаково. Интересно отметить, что полоса поглощения гидроксильных групп 3 мкм в спектре нитроцеллюлозы заметно смещается в коротковолновую область, в то время как в спектре ацетилцеллюлозы она практически остается без изменения. Это подтверждает, что введение в макромолекулу целлюлозы нитрогруппы приводит к разрыву водородных связей, чего не замечается при введении ацетильных групп.

Следует отметить, что при более тщательном рассмотрении полученных результатов выявляется некоторая тенденция к увеличению содержания гидроксильных групп в молодых и старых целлюлозах. Однако это требует специальной экспериментальной проверки.

3.8. Удельный вес, водопоглощение и максимальная влажность целлюлоз

Определение удельного веса такого высокопористого волокнистого вещества, как целлюлоза, имеет ряд трудностей и требует применения специальных методов. Для его анализа бралась целлюлоза, выдержанная длитель-

ное время (3 месяца) в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом. Удельный вес исследуемых целлюлоз определялся пикнометрическим методом. Воздух из навески целлюлозы удалялся путем вакуумирования до прекращения выделения пузырьков.

После нахождения удельного веса целлюлозы определялось ее максимальное водопоглощение, т. е. общее количество воды в граммах, которое может поглотить 1 г целлюлозы при длительном (в течение 10—15 ч) вакуумировании.

Результаты по определению удельного веса, водопоглощения и максимальной влажности исследуемых целлюлоз показали, что удельный вес целлюлозы из корневой ископаемой древесины сосны практически равен удельному весу обычной сульфатной целлюлозы, а из древесины межледниковой давности несколько больший. По-видимому, макромолекулы целлюлозы из ископаемой древесины межледниковой давности претерпели процессы уплотнения благодаря разрушению и удалению из нее некоторой части неупорядоченной легкодоступной фазы [16].

Целлюлозы из глубинной древесины сосны и хлопковая имеют близкое водопоглощение, в то время как у целлюлозы из межледниковой древесины оно значительно ниже. Беленая целлюлоза из ископаемой древесины сосны имеет большее водопоглощение, обладает большей гидрофильностью, чем небеленая целлюлоза. Отбеливание целлюлоз из древесины межледниковой давности не увеличивает водопоглощения и не повышает их гидрофильности.

Исследование свойств целлюлозы из ископаемой древесины сосны показало, что она очень близка к обычной сульфатной целлюлозе [18].

3.9. Исследование α -целлюлозы, выделенной из древесины разновозрастной сосны

Исследование α -целлюлозы древесины различного возраста позволяет проследить химические изменения, протекающие самопроизвольно при сравнительно невысоких температурах в течение многих тысячелетий.

Исследование терпенов смоляных кислот и корневой древесины [23] сосны тысячелетнего возраста показало (см. гл. 1), что с течением времени в толще растительной ткани проходят гидрогенизация и дегидрогенизация аналогично гидрогениционно-дегидрогенизационному катализу Н. Д. Зелинского [24]. Одновременно идут процессы декарбоксилирования, отщепления боковых цепей, «оголения», «обнажения» молекул. Процессы дегидратации и диспропорционирования водорода приводили к образованию из смоляных кислот углеводородов фихтелита и ретена, а из углеводной части древесины образовывались карбоциклические соединения.

Целлюлоза для исследования выделялась из древесины разновозрастной сосны сульфатным способом. Варка и отбеливание ее производились по описанному режиму. Выход небеленой целлюлозы из сосновых пней торфоразработок составляет 40—46%, а беленой — 38—44%, уменьшаясь с увеличением возраста древесины: у межледниковой выход составляет только 15—25%. α -Целлюлоза выделялась путем обработки беленой и небеленой целлюлозы 17,5%-ным раствором NaOH. Содержание α -целлюлозы в разновозрастных образцах приведено в табл. 3.4. Из таблицы видно, что α -целлюлоза сосновых побегов месячного и годичного возраста после обработки ее хлорной известью содержит почти в 2 раза больше щелочерастворимых веществ.

Наибольшее содержание α -целлюлозы имеет целлюлоза из обычной стволовой древесины (100 лет). Сравнивая содержание α -целлюлозы в небеленых и беленых целлюлозах, можно отметить следующее.

1. В α -целлюлозах из обычной и ископаемой древесины, залегающей на глубине 0,5 и 1 м (возраст в 500 и 1000 лет), в результате отбеливания растворами хлорной извести увеличивается количество щелочерастворимых веществ. Это возрастание содержания щелочерастворимых веществ, очевидно, происходит в результате деструкции некоторой части низкомолекулярной целлюлозы.

2. В целлюлозах из ископаемой древесины (геологический возраст 3000 лет) и межледниковой в результате отбеливания растворами хлорной извести увеличения количества щелочерастворимых веществ не происходит.

Таблица 3.4

Выход, содержание СООН-групп и СП α -целлюлоз

Целлюлоза, возраст и глубина залегания	α -Целлюлоза					
	из небеленой целлюлозы			из беленой целлюлозы		
	выход, %	СООН, %	СП	выход, %	СООН, %	СП
Стволовая (годичные сосновые побеги)	86,00	—	1200	81,80	—	1000
Стволовая, 100 лет	92,55	0,26	1000	90,70	0,66	930
Корневая, 500 лет (0,5 м)	92,33	0,26	960	91,40	0,34	810
Корневая, 1000 лет (1 м)	90,10	0,24	920	88,40	0,28	850
Корневая, 3000 лет (3 м)	89,30	0,40	920	89,90	0,53	820
Корневая, 140 000 лет (межледниковая сборная)	88,89	0,30	660	88,36	0,84	530
Стволовая, 140 000 лет (межледниковая заболонная)	88,30	0,27	580	88,10	0,97	520

Следовательно, целлюлозы с большей молекулярной однородностью содержат меньше щелочерастворимых веществ после обработки их хлорной известью.

Таким образом, наименьшей однородностью обладают целлюлозы месячных и годичных сосновых побегов и наибольшей — целлюлозы межледникового возраста. Глубинные же целлюлозы имеют тенденцию к уменьшению неоднородности с увеличением возраста или глубины залегания сосновой древесины в торфяниках.

Исследование α -целлюлоз на наличие в них СООН-групп качественной реакцией показало более интенсивную окраску в беленых целлюлозах. Небеленые и беленые α -целлюлозы из межледниковой древесины имели одну и ту же розовую окраску с коричневым оттенком.

В последнее время функциональные группы целлюлозы подвергались детальному изучению. Так, в оксицеллюлозе установлено наличие общих карбоксильных, уроновых карбоксильных, кетонных, лактонных и углекислых эфирных групп [25].

Количество карбоксильных групп у шестого углеродного атома α -целлюлоз определялось по микровариантну метода декарбоксилирования [14].

Результаты определения СООН-групп, приведенные в табл. 3.4, показывают, что α -фракция беленых целлюлоз содержит СООН-групп в 2—3 раза больше, чем α -фракция небеленых. При этом общее содержание карбоксильных групп колеблется от 0,24 до 0,97%.

В разновозрастных α -целлюлозах определялось количество пентозанов по методу Толленса с поправкой на фурфурол, образовавшийся из уроновых кислот. Содержание пентозанов в целлюлозе межледниковой древесины больше, чем в целлюлозах из глубинных древесин. Отбелка целлюлоз из глубинной древесины приводит к некоторому уменьшению пентозанов, а в целлюлозах из межледниковых древесин, наоборот, к увеличению [16]. Увеличение пентозанов и уроновых кислот наблюдалось в целлюлозах, полученных из межледниковых торфов с высокой степенью разложения [26].

3.10. ИК-спектры α -фракции разновозрастных целлюлоз

Для исследования разновозрастных α -целлюлоз методом ИК-спектроскопии был использован способ приготовления полупрозрачных пленок прессованием целлюлозных волокон по методу Жбанкова и Ермоленко [20].

Спектры пропускания получались при помощи инфракрасного спектрографа ИКС-11 в области от 2 до 7 мкм при постоянных условиях.

Анализ разновозрастных α -целлюлоз подтверждает, что содержание гидроксилов выше всего в целлюлозе самой молодой (июньской) древесины. С увеличением возраста количество гидроксилов несколько снижается. В α -целлюлозах ее 3000-летнего возраста гидроксилов особенно мало. Уменьшение количества гидроксилов не связано с появлением двойной связи ($C=C$), так как это повлекло бы увеличение поглощения в области 6 мкм [22], чего не наблюдается. Во всех спектрах разновозрастных α -целлюлоз можно наблюдать интенсивную полосу поглощения при 3333 см^{-1} , наличие которой свидетельствует о том, что большинство гидроксилов включено в водородную связь. Присутствие водородной связи подтверждается еще и тем, что полосы поглощения ОН-групп в нитратах α -целлюлоз смещены с 3333 до 3550 см^{-1} , что обусловлено разрывом водородных связей [27].

Следует отметить, что даже в α -целлюлозе из самой молодой (июньской) древесины почти все гидроксилы включены в водородную связь.

3.11. Нитраты α -целлюлоз из разновозрастной древесины

Получение нитратов целлюлозы во многом зависит от реакционной способности отдельных гидроксильных групп структурной единицы целлюлозной молекулы — глюкозного остатка. Исследования П. П. Шорыгина и Н. Н. Макаровой-Землянской [28], В. А. Деревицкой и др. [29, 30] показали, что гидроксилы целлюлозы, стоящие у 2, 3, 6-го углеродных атомов, имеют неодинаковую реакционную способность при этерификации.

В нашем исследовании навески α -целлюлоз нитровались по методу Штаудингера в модификации И. П. Цветаевой и Н. И. Никитина [31]. α -Целлюлозы, полученные из обычной древесины и древесины 3000-летнего возраста, имеют примерно одинаковую способность к нитрации; в образцы же α -целлюлоз из древесины межледникового возраста вводится меньше азота.

Данные определения степени полимеризации нитратов разновозрастных α -целлюлоз, приведенные в табл. 3.3, свидетельствуют о том, что с увеличением возраста α -целлюлоз их молекулярная масса снижается. Степень полимеризации α -целлюлоз из корневой глубинной и обычной стволовой древесины примерно одинакова. Значительно меньшую величину СП имеют целлюлозы молодых побегов и ископаемой древесины межледникового возраста. Если низкие значения СП целлюлоз из молодой древесины можно объяснить их повышенной полидисперсностью, то у межледниковых α -целлюлоз, обладающих, как ранее указывалось, малой полидисперсностью, это, вероятно, связано с разрывом цепей, в результате которого уменьшается степень полимеризации.

Из этой же таблицы видно, что целлюлозы, обработанные растворами хлорной извести, имеют более низкие величины степени полимеризации. Таким образом, обработка приводит к разрыву глюкозидных связей и, следовательно, к уменьшению длины цепи. Следует отметить, что эта же обработка делает целлюлозы более реакционноспособными к реакциям этерификации.

Анализ ИК-спектров нитратов α -целлюлоз разновозрастной древесины (рис. 3.3) подтверждает, что больше всего нитрогрупп в образце, полученном из однолетней древесины. Примерно такое же их количество содержат нитраты α -целлюлозы из столетней древесины. Несколько ниже содержание нитрогрупп в α -целлюлозе майской древесины и еще меньше в межледниковой. Это подтверждает протекание процессов дегидратации в стареющей древесине. На спектре хорошо видно смещение полосы поглощения гидроксильных групп от 3333 до 3550 см^{-1} . Последнее согласуется с выводами В. Н. Никитина о том, что при нитрации хлопковой целлюлозы разружаются водородные связи [27]. В данном случае это подтверждается и при нитрации древесных α -целлюлоз.

3.12. Ацетаты α -целлюлоз из разновозрастной древесины

Чтобы избежать деструкции, ацетилирование целлюлозы ископаемой древесины необходимо проводить в возможно мягких условиях. В результате проведенной работы мы остановились на способе ацетилирования α -целлюлоз в гетерогенной среде [21], который представляет собой разновидность метода, описанного в литературе [32].

Ацетилирование проводилось при температуре (20—22 $^{\circ}\text{C}$) до получения растворимых в хлороформе ацетатов. Ацетилцеллюлоза отфильтровывалась от ацетилирующей смеси, промывалась бензолом и спиртом и сушилась на воздухе. Промывка спиртом производилась в тех случаях, когда ацетилцеллюлоза не растворялась и не набухала в нем. Началом реакции считалось время прибавления к α -целлюлозе ацетилирующей смеси, концом—полное растворение ацетилцеллюлозы в хлороформе. Наблюдением установлено, что некоторые ацетилцеллюлозы способны растворяться и набухать в этиловом спирте. Так, ацетилцеллюлозы, полученные из небеленых α -целлюлоз древесины сосновых пней 500, 1000 и 3000-летнего возраста, хорошо растворимы в этиловом спирте. Продолжительность ацетилирования составила 15—20 мин. Ацетилцеллюлозы, полученные из целлюлоз обычной древесины, в спирте не растворимы; продолжительность их ацетилирования 30 мин. Иначе ведут себя ацетилцеллюлозы, полученные из α -целлюлоз древесины

межледникового возраста: в этиловом спирте они не растворимы, а время реакции колебалось от 5 ч 40 мин до 22 ч 50 мин.

Анализ спектров (рис. 3.3, в) подтверждает, что с увеличением возраста целлюлоз содержание CH_3CO -групп в ацетатах несколько уменьшается, хотя это четко и не выражено. Обращает на себя внимание следующая особенность ацетатов α -целлюлоз: при хранении в течение месяца в закрытых стеклянных бюксах, помещенных в вакуум-экскатор, ацетилцеллюлозы выделяют большое количество уксусной кислоты и теряют способность полностью растворяться в хлороформе. Таким образом, ацетилцеллюлозы, полученные по описанному методу, оказались не стабильными. Эти наблюдения совпадают с литературными данными, указывающими, что ацетаты целлюлозы, полученные в гетерогенной среде, неустойчивы.

Инфракрасные спектры поглощения ацетатов α -целлюлоз имеют по сравнению с α -целлюлозой интенсивную полосу поглощения в области 1730 см^{-1} , характерную для $\text{C}=\text{O}$ -групп. Анализ этой полосы свидетельствует, что более всего ацетильных групп содержат ацетаты иульской α -целлюлозы, меньше 100-летней и еще меньше 1000-летней и межледниковой целлюлоз. Таким образом, содержание ацетильных групп в ацетатах α -целлюлоз с увеличением возраста древесины падает, причем эта закономерность в данном случае ясно выражена.

Важно отметить, что в спектрах α -целлюлозы полоса поглощения гидроксилов 3333 см^{-1} сохраняет свое положение. Это говорит о том, что при ацетилировании разновозрастных α -целлюлоз заметного расщепления водородных связей не происходит. Последнее в определенной мере характеризует более высокую прочность ацетатного шелка по сравнению с нитрошелком. Так, сопротивление разрыву нитрошелка составляет $186,2 \text{ МПа}$, ацетатного — $235,2$, а высокопрочного ацетатного $1234,8 \text{ МПа}$. Разрыв водородных связей в нитроцеллюлозах обусловливает в некоторой степени и ее большую пористость.

3.13. Дейтерирование гидроксильных групп разновозрастных α -целлюлоз

Исследование обменной реакции водорода на дейтерий в гидроксильных группах целлюлозы показало, что в обменную реакцию с дейтерием вступают атомы водорода не во всех гидроксильных группах [33]. Реакция замещения водорода на дейтерий в гидроксильных группах целлюлозы имеет высокую начальную скорость, а затем замедляется и не идет даже при значительном увеличении времени взаимодействия. Исходя из этого, можно допустить, что замещение водорода на дейтерий происходит в областях целлюлозных волокон, обладающих более низкой степенью ориентации. Гидроксильные группы макромолекул в кристаллических областях целлюлозных волокон не реагируют в обменной реакции с дейтерием.

По количеству дейтерированных гидроксильных групп в целлюлозе можно судить о величине аморфной части и количестве наиболее реакционноспособных гидроксильных групп в различных целлюлозных препаратах.

Поскольку OD-группы имеют отличные от OH- группы полосы поглощения в области 2500 см^{-1} , то представляло интерес провести дейтерирование разновозрастной α -целлюлозы с последующим оптическим исследованием полученных препаратов. Замещение водорода на дейтерий в гидроксильных группах разновозрастной α -целлюлозы осуществлялось тяжелой водой (D_2O). В первом опыте дейтерирование длилось 4 ч при 25°C , во втором — 270 ч при той же температуре, а в третьем — 116 ч при 55°C . Дейтерированные препараты α -целлюлозы и полученные из них полупрозрачные пленки высушивались в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 .

Спектры полученных препаратов показаны на рис. 3.4. Сравнивая интенсивность новой полосы поглощения образцов в области 2500 см^{-1} , которая однозначно приписывается колебанию OD-групп, можно отметить, что как длительное, так и кратковременное дейтерирование α -целлюлоз дает практически одинаковые результаты. Это подтверждает рис. 3.4, a, где штриховой линией показан спектр препаратов кратковременного дейтерирования, а сплошной — спектры исследуемых α -целлюлоз после длительного дейтерирования.

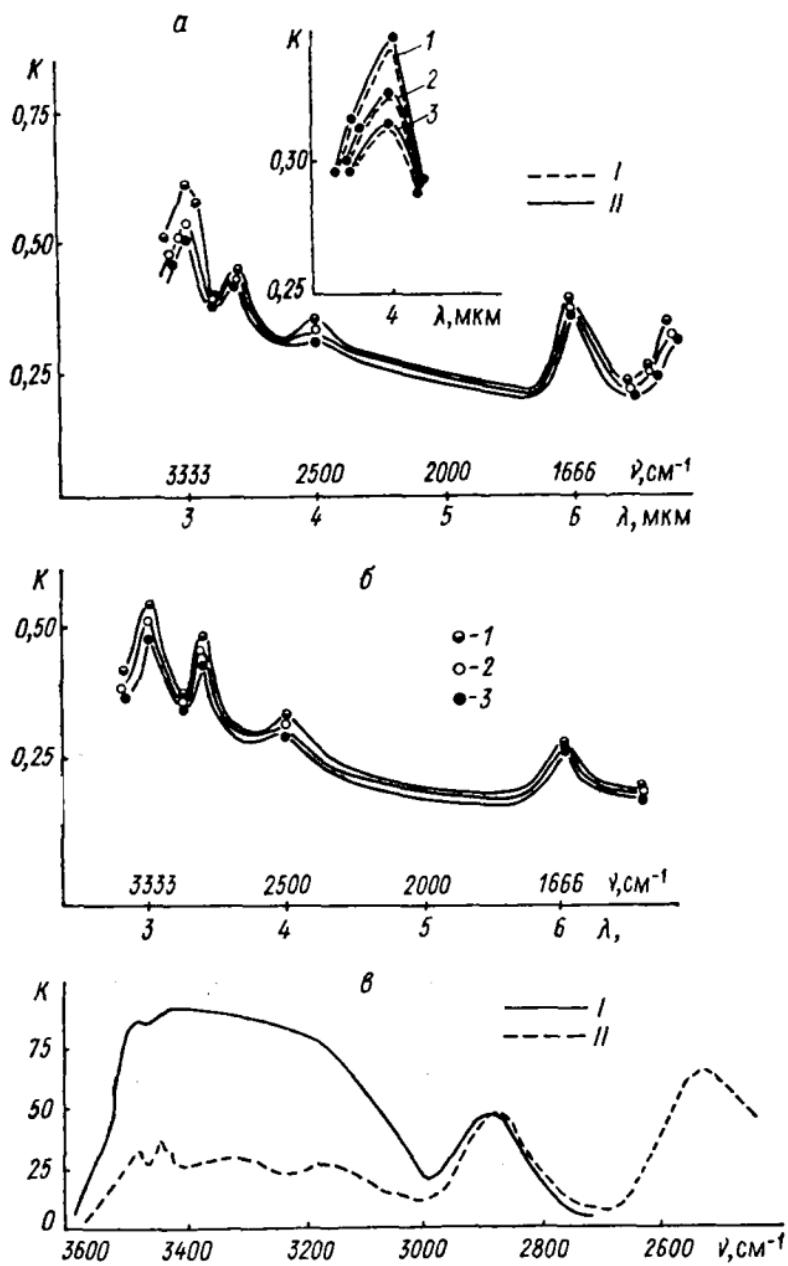


Рис. 3.4. Спектры дейтерированных α -целлюлоз: I — в течение 4 ч; II — 270 ч (а) (1 — июньской; 2 — 100-летней; 3 — межледниковой); б — дейтерированных в течение 116 ч при 55°C (обозначения те же); в — дейтерированной регенерированной целлюлозы (I — до дейтерирования; II — после 4-часового дейтерирования)

Маринан и Манн [34] производили кратковременное (4 ч) дейтерирование пленок регенерированной вискозной целлюлозы и наблюдали при этом большую разницу в области поглощения гидроксильных групп. Авторы предполагают, что после 4-часовой обменной реакции этот материал имеет почти целиком кристаллическую структуру, так как за это время дейтерий сможет проникнуть только в аморфную часть целлюлозных волокон. На рис. 3.4, *в* [34] показан спектр дейтерированной регенерированной целлюлозы, где видно, что значительная часть гидроксилов этой целлюлозы подверглась дейтерированию. Этот вывод, сделанный ими для регенерированной целлюлозы, подтверждается и другими авторами [33].

На рис. 3.4, *б* показан спектр длительного дейтерирования — 116 ч при 55 °С. Повышение температуры обменной реакции до 55 °С практически дает такие же результаты, как и кратковременное дейтерирование. Это свидетельствует о примерно одинаковой степени упорядоченности исследуемых образцов. Интенсивность полосы при 2500 см⁻¹ выше всего в α -целлюлозе июньской древесины, меньшая у 100-летней и целлюлозы межледникового возраста. Это подтверждает высказанное ранее предположение о том, что α -целлюлоза межледниковой древесины обладает низкой полидисперсностью, а молодой древесины — повышенной.

3.14. Водородная связь и метиленовые группы в α -целлюлозе разновозрастной древесины

Существование водородной связи в целлюлозе было доказано многими исследованиями. Однако применявшиеся методы не всегда позволяли непосредственно обнаруживать эту связь. В. Н. Никитин [27], проводя спектроскопические исследования природных волокон, показал, что все гидроксили в них включены в водородную связь.

При исследовании α -целлюлоз представляло интерес проследить, какие изменения в полосе поглощения водородной связи происходят по мере старения целлюлоз. С этой целью были получены спектры поглощения разновозрастных α -целлюлоз (рис. 3.5, *а*) и нитратов α -целлюлоз (рис. 3.5, *б*) в области 3600—2800 см⁻¹ на

призме LiF. Сравнение этих спектров со спектром регенерированной целлюлозы свидетельствует о значительном большем поглощении нативной целлюлозы в области $3400-3000 \text{ см}^{-1}$, чем в области $3600-3400 \text{ см}^{-1}$. Почти все гидроксили в ней включены в водородную связь, что и привело к смещению полос поглощения из области $3600-3400 \text{ см}^{-1}$ в область $3400-3000 \text{ см}^{-1}$. Спектр нит-

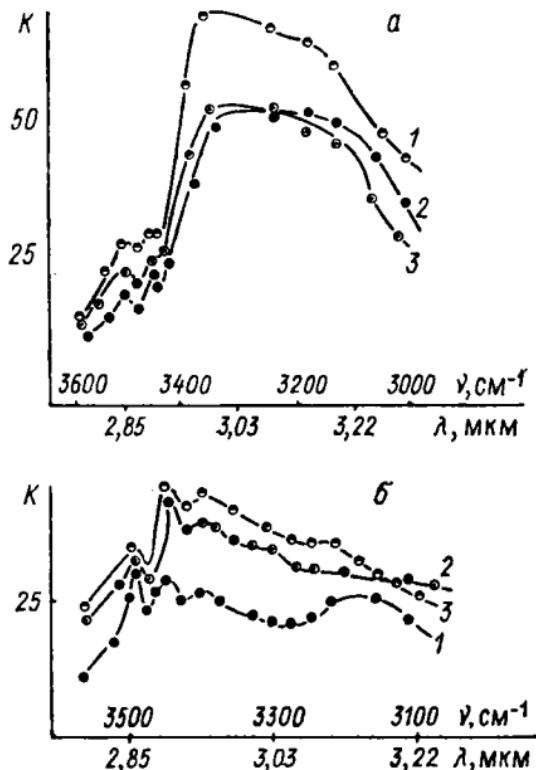


Рис. 3.5. Спектры: *а* — α -целлюлоз на призме LiF (1 — июньской; 2 — 100-летней; 3 — межледниковой); *б* — нитро- α -целлюлоз на призме LiF (обозначения те же)

ратов α -целлюлоз разновозрастной древесины в исследуемой области сходен со спектром регенерированной целлюлозы. Это говорит о том, что сильное поглощение в области $3400-3000 \text{ см}^{-1}$ следует приписать водородной связи. Кроме того, из спектров видно, что водородных связей больше всего в α -целлюлозе июньской и меньше в α -целлюлозах межледниковой и обычной древесины (рис. 3.5, *а*).

Как известно, в элементарном звене целлюлозы имеется одна первичная гидроксильная группа при C_6 -ато-

ме, которая составляет 8,64% от молекулярной массы глюкозного остатка. Содержание только одной CH_2 -группы в элементарном звене целлюлозы позволяет легко анализировать ее методом инфракрасной спектроскопии.

С целью определения содержания CH_2 -группы в разновозрастной целлюлозе были произведены измерения поглощения в области деформационных колебаний этих групп при 1440 см^{-1} . Спектральные исследования показали, что наблюдается тенденция к некоторому увеличению CH_2 -групп в целлюлозах с возрастом древесины. Следует отметить крайне слабое поглощение CH_2 -групп во всех образцах α -целлюлоз по сравнению с другими целлюлозными материалами. Наблюданное уменьшение интенсивности полосы 1440 см^{-1} во всех образцах целлюлозы послужило поводом для более подробного исследования этого явления. С этой целью изучена гидратцеллюлоза, полученная обработкой сульфатной беленой целлюлозы растворами едкого натра различной концентрации.

Элементный состав всех образцов гидратцеллюлозы независимо от концентрации растворов NaOH оказался весьма близким.

Исследования ИК-спектров поглощения образцов гидратцеллюлозы показали, что в целлюлозе, обработанной 12%-ным раствором едкого натра, несколько меньше CH_2 -групп (уменьшение интенсивности полосы при 1430 см^{-1}). Интенсивность полос с увеличением концентрации щелочи постепенно уменьшается, наименьшую интенсивность этой полосы имеет образец, обработанный 17,5%-ным раствором щелочи. Такую низкую интенсивность полосы поглощения имеют и образцы гидратцеллюлоз, полученных действием 25, 35 и 40%-ной щелочи [35].

Постоянство элементного состава всех образцов гидратцеллюлозы позволяет сделать вывод о том, что уменьшение CH_2 -групп в образцах целлюлозы, обработанных 12%-ным раствором щелочи и выше, обусловлено внутримолекулярным перераспределением водорода и изменением структурной модификации [36].

При действии щелочи разной концентрации на сульфатную целлюлозу было показано, что обработка целлюлозы 17,5%-ным раствором NaOH меняет физические свойства ее макромолекул, а 12,5%-ные растворы NaOH

и выше приводят, как это показали спектральные исследования, к изменению интенсивности полос поглощения при 1430, 1340 и 1325 см⁻¹. Наименьшая интенсивность полосы 1430 см⁻¹, которая характерна только для внутреннего деформационного колебания CH₂-группы, замечена у целлюлозы, обработанной 17,5%-ным раствором NaOH. Это позволяет заключить, что процесс мерсеризации приводит к изменению свойств и структуры целлюлозы [37].

Исследования теплового эффекта процессов гидратации и сольватации целлюлозы бензолом показали, что теплота гидратации природной целлюлозы составила 10,4 кал/г, а сольватации — 8,8 кал/г, что ниже теплоты гидратации и сольватации мерсеризованного хлопка (15,5 и 9,1 кал/г соответственно). Увеличение теплового эффекта гидратации мерсеризованной целлюлозы в 1,5 раза следует, видимо, объяснить изменением структурной модификации целлюлозы при обработке щелочью [38].

На основании проведенных экспериментальных исследований разновозрастной целлюлозы можно прийти к следующим выводам.

1. В цитоплазме молодой растительной ткани вегетационных побегов образуется целлюлоза, и выделяется она из молодой ткани в самом высоком гидратированном состоянии. Коллоидная система образовавшейся целлюлозы постепенно коагулирует, образуя типичную для геля внутреннюю сетчатую структуру. По мере увеличения возраста идет укрепление образовавшейся структуры, постепенное повышение степени упорядоченности целлюлозы с одновременным повышением степени кристалличности.

С момента образования целлюлозы (месячного возраста) количество ее быстро увеличивается, в 3—5-летней древесине ее столько же, сколько и в спелой столетней древесине. С ростом растения размеры волокна увеличиваются. В погребенной древесине с возрастом содержание целлюлозы постепенно уменьшается. Наибольшую степень полимеризации имеет самая молодая целлюлоза, полученная из сосновых побегов, собранных 15 мая. С увеличением возраста растения уменьшается содержание COOH- и COH-групп за счет непрерывного процесса декарбоксилирования.

Целлюлозы месячных и годичных сосновых побегов

обладают наименьшей однородностью; целлюлоза, полученная из межледниковой древесины, имеет большую однородность, чем выделенная из обычной спелой древесины. С увеличением возраста древесины наблюдается тенденция к увеличению степени однородности целлюлозы.

Удельный вес целлюлоз с увеличением возраста постепенно повышается, как и степень упорядоченности; происходит процесс уплотнения. Целлюлозы из межледниковой древесины обладают значительно меньшим водопоглощением (примерно в 2—3 раза), чем хлопковая и целлюлозы из обычной сосновой древесины и сосновых болотных пней. Отбеливание целлюлоз межледникового возраста не увеличивает водопоглощения и не повышает их гидрофильности.

2. В ИК-спектрах разновозрастных целлюлоз присутствуют полосы поглощения в области 3330, 2940, 1650, 1428, 1360, 1340, 1325, 1290, 1190, 1150—950 см^{-1} . Полосы поглощения 3330, 2940, 1650 см^{-1} отвечают валентным колебаниям гидроксилов, включенных в водородную связь, а также валентным колебаниям CH -групп, симметричным деформационным колебаниям молекул воды, сорбированных целлюлозой.

В спектрах разновозрастных α -целлюлоз и их ацетатов полосы поглощения гидроксилов сохраняют свое обычное положение, а полоса поглощения гидроксилов у нитратов α -целлюлоз смещается с 3330 до 3560 см^{-1} , что обусловлено разрывом водородных связей.

С увеличением возраста древесины степень полимеризации α -целлюлоз снижается, постепенно уменьшается также и количество OH - и CH_3CO -групп в ацетилцеллюлозах и NO_2 -групп в нитроцеллюлозах. Ацетильные группы во всех разновозрастных целлюлозах связаны с ними слабой связью.

α -Целлюлозы обладают высокой степенью упорядоченности, причем с увеличением возраста содержание кристаллической фазы увеличивается. Целлюлозы межледникового возраста обладают высокой молекулярной однородностью, а молодые — более широкой полидисперсностью. Интенсивность полосы при 2500 см^{-1} , отвечающей OD -группе, больше всего в самой молодой целлюлозе и меньше у 100-летней и целлюлозы межледникового возраста. Почти все гидроксили в целлюлозах

включены в водородную связь. Водородных связей больше всего в самой молодой (июньской) целлюлозе, с возрастом их количество уменьшается.

Имеется тенденция к некоторому увеличению CH_2 -групп с возрастом α -целлюлозы. Интенсивность полосы поглощения в области 1430, 1340 и 1325 см^{-1} для образцов гидратцеллюлозы значительно выше, чем в целлюлозных препаратах до мерсеризации. При этом с увеличением концентрации щелочи интенсивность полос постепенно уменьшается, достигая минимума для образцов, обработанных 17,5%-ным раствором щелочи. По-видимому, этот эффект можно объяснить внутримолекулярным перераспределением водорода и изменением структуры молекул.

Количество гидроксилов (полосы поглощения в области 3300 см^{-1}) уменьшается при действии на целлюлозу 2%-ного раствора NaOH , причем в алкалицеллюлозах, полученных воздействием 15, 17,5, 25, 35 и 40%-ных растворов щелочи, полосы поглощения гидроксилов почти исчезают, одновременно уменьшается интенсивность полосы, характерной для CH_2 -групп. Это сопряжено с самой высокой степенью замещения с получением, по-видимому, триалкалицеллюлозы.

Используя изменение интенсивности полос ИК-спектров мерсеризованных целлюлоз в области 10,5—11,5 мкм, разработан способ [39] контроля процесса мерсеризации целлюлозы. Появление новых полос в мерсеризованной целлюлозе в области 980 и 910 см^{-1} дает возможность не только контролировать процесс мерсеризации, но и довольно точно установить концентрацию раствора щелочи, которой обрабатывалась исходная целлюлоза [40].

3. Рентгенограммы разновозрастных целлюлоз имели отчетливую текстуру и примерно одинаковую ширину и расположение интерференционных полос, причем самые молодые целлюлозы дают менее отчетливые рентгенограммы, с увеличением возраста — более четкие. Структура разновозрастных целлюлоз одинакова и не зависит от возраста исходной древесины.

Исследование надмолекулярной структуры α -целлюлозы, выделенной из сосновой древесины различного происхождения с применением метода гидролиза, калориметрии и электронной микроскопии, показало, что

гидратцеллюлозы ископаемой древесины содержат больше аморфной и меньше кристаллической фазы по сравнению с аналогичными образцами спелой сосновой древесины, хотя интегральная теплота взаимодействия с водой ее в 2 раза ниже.

Изучением действия солей металлов переменной валентности (никеля, меди) и органических веществ (моноэтаноламина, этиленгликоля) на целлюлозу было показано, что таким путем можно направленно изменить ее надмолекулярную структуру. На основании исследований разработаны и испытаны в заводских условиях способы каталитической делигнификации древесины [42, 43]. Данные опытных варок полуцеллюлозы на Жидачевском картонно-бумажном комбинате показали, что введение медного купороса в варочный раствор в количестве 0,03—0,05% к массе переработанной древесины способствует получению более мягкого волокнистого вещества с более высокими механическими показателями, лучшей промывке, экономии электроэнергии, расходуемой на размол массы и газа, идущего на сжигание отработанных щелоков.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ СОСТАВА ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗ В РАЗНОВОЗРАСТНОЙ ДРЕВЕСИНЕ

4.1. Введение

Гемицеллюлозы входят в состав клеточных стенок и содержатся практически во всех растительных тканях в количестве от 17 до 41%. Наряду с целлюлозой гемицеллюлозы относятся к сложным полисахаридам. Гемицеллюлозы, или высшие полиозы, являются, как указывает П. П. Шорыгин [1], как бы связующим звеном между настоящей целлюлозой и крахмалом. По способности осахариваться при воздействии кислот они также занимают место между целлюлозой и крахмалом: полиозы осахариваются гораздо легче настоящей целлюлозы, но труднее крахмала.

В мировом запасе органического вещества растений, составляющем 210—250 млрд. т, на долю гемицеллюлоз приходится 50—60 млрд. т, причем значительная часть этих богатств сосредоточена на территории СССР [2].

Широкое применение гемицеллюлозы получили в гидролизной промышленности, где они вместе с целлюлозой подвергаются гидролизу до моносахаридов, которые затем используются для получения этилового спирта путем спиртового брожения гексоз, а гидролизат барды после отгонки спирта, содержащей несброживаемые на спирт пентозы, используется для выращивания кормовых дрожжей.

Лиственная древесина и некоторые однолетние растения, богатые пентозанами, широко используются в гидролизной промышленности для получения фурфурола, являющегося родоначальником большого числа соединений фуранового ряда, которые находят разнообразное применение в химической промышленности. Среди этих производных следует отметить фуриловый и тетрагидрофуриловый спирты, фуран, тетрагидрофуран, адипо-

нитрил, сильван и малеиновый ангидрид, которые используются как растворители и мономеры для синтеза многих полимерных веществ, а также как исходное сырье для производства ряда важных фармацевтических препаратов, инсектофунгицидов и других продуктов.

При гидролизе пентозанов в кристаллическом состоянии или в виде сиропа выделяется моносахарид — ксилоза. Она используется в медицине в качестве сырья для производства пятиатомного спирта — ксилита (сахар для диабетиков). При окислении ксилозы азотной кислотой получается триоксиглутаровая кислота. Промышленное использование гемицеллюлоз в настоящее время расширяется главным образом в бумажном производстве вместе с целлюлозой, а также в виде продуктов гидролиза.

Благодаря широкому применению новейших методов анализа и разделения смеси веществ, основанных на использовании бумажной, колоночной и газожидкостной хроматографии, фракционного осаждения, инфракрасной спектроскопии, электрофореза, ионообменной хроматографии, гельфильтрации и др., исследованиями советских и зарубежных химиков было показано, что гемицеллюлозы состоят из смеси сложных полисахаридов с разветвленными макромолекулами, к числу которых относятся глюкоманнаны, арабиноксиланы, ксилоурониды, арабиногалактаны и др.

Одной из важнейших трудностей, связанных с исследованием гемицеллюлоз растительной ткани, является проблема извлечения полисахаридов из древесины, в процессе которого их первичная структура сохранилась бы полностью.

Основные сведения в области химии гемицеллюлоз приведены в монографии В. И. Шаркова и Н. И. Куйбиной [2], в которой систематизированы результаты исследований в этой сложной части химии древесины.

В настоящей главе приводятся результаты изучения состава и строения полизозного комплекса древесины сосны вегетационного периода, спелой и ископаемой. При этом прослеживаются химические превращения, происходящие в период образования компонентов клеточных стенок, изменения этих компонентов в спелой древесине и в период пребывания ее в погребенном состоянии в те-

чение многих тысячелетий, что представляет научный интерес с точки зрения превращения полиоз во времени и участия их в образовании горючих ископаемых.

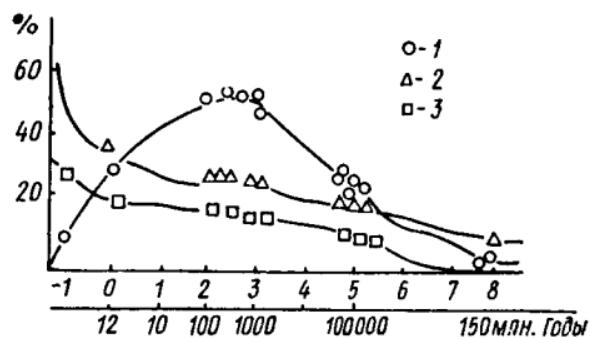
4.2. Изменение углеводного состава гемицеллюлоз с возрастом древесины

При изучении углеводного состава образцов древесины разновозрастной сосны были использованы общепринятые методы исследования. Схема анализа сводилась к следующему: экстракция смолистых веществ серным эфиром, извлечение веществ, растворимых в горячей воде, определение легкогидролизуемых полисахаридов. В гидролизатах анализировалось общее количество редуцирующих веществ, состав которых определялся методом распределительной хроматографии. Результаты анализа сосновой древесины различного возраста графически представлены на рис. 4.1.

Из характера кривых следует, что с увеличением возраста древесины содержание легкогидролизуемых полисахаридов постепенно снижается: в начале вегетационного периода оно достигает 27—30%, а в гидролизатах межледниковой древесины составляет лишь около 5% от абсолютно сухого вещества. Количество целлюлозы в молодых побегах в течение вегетационного периода постепенно возрастает и в 3—4-летней сосновой древесине практически равно количеству ее в спелой древесине (43—46%), а затем по мере пребывания древесины в торфозалежи уменьшается; в древесине межледникового возраста (150000-летней) оно составляет лишь 7—10%.

Количественные изменения легко- и трудногидролизуемых полисахаридов, вероятно, должны сопровождать-

Рис. 4.1. Изменение содержания целлюлозы, легкогидролизуемых и редуцирующих веществ в древесине сосны в зависимости от возраста:
1 — целлюлоза; 2 — легкогидролизуемые;
3 — сахара



ся и изменением состава их отдельных полисахаридов. Этот процесс был прослежен путем разделения гидролизатов легко- и трудногидролизуемых полисахаридов хроматографией на бумаге. Гидролиз проводился двухступенчато 2%-ной соляной и 80%-ной серной кислотой по методу Кизеля и Семигановского [3]. Количество моносахаридов в гидролизатах определялось после соответствующей подготовки гидролизатов по Бертрану [4].

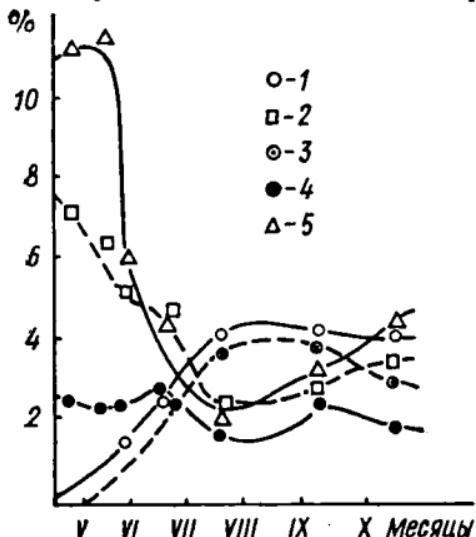


Рис. 4.2. Изменение содержания углеводов легкогидролизуемой части древесины сосны в вегетационный период (% к абсолютно сухой древесине):
 1 — ксилоза; 2 — арабиноза;
 3 — манноза; 4 — галактоза;
 5 — глюкоза

Результаты хроматографического анализа с количественным определением углеводов легкогидролизуемой части полисахаридов разновозрастной сосновой древесины представлены на рис. 4.2 и 4.3.

Как видно из рис. 4.2, в начале вегетационного периода самая молодая (майская) древесина содержит наибольшее количество остатков глюкозы (44—46% от общего содержания РВ), значительно меньше арабинозы (26—29%) и небольшое количество галактозы (9—10%). Экспериментально показано, что майская древесина в начальный период вегетации (побеги сбора 5, 15 и 25 мая) не содержит ксилозы и маннозы, появление которых отмечено только 5 июля. В этот же период обнаруживается образование волокнистой целлюлозы. Таким образом, в гидролизатах самой молодой (майской) древесины обнаружено преобладающее количество глюкозы; это подтверждает существующее мнение о том, что глюкоза является первым продуктом ассимиляции, а также мнение академика П. П. Шорыгина, предполагав-

шего, что в гемицеллюзах, играющих роль резервного вещества, преобладают гексозаны, а в гемицеллюзах, имеющих механические функции,— пентозаны. Полученные данные несколько противоречат данным Л. П. Жеребова [5], который утверждал, что максимальное количество сахаров, образующихся при гидролизе молодой древесины, составляют пентозы, а не гексозы и что фурфуролобразующие вещества в пересчете на пентозаны в

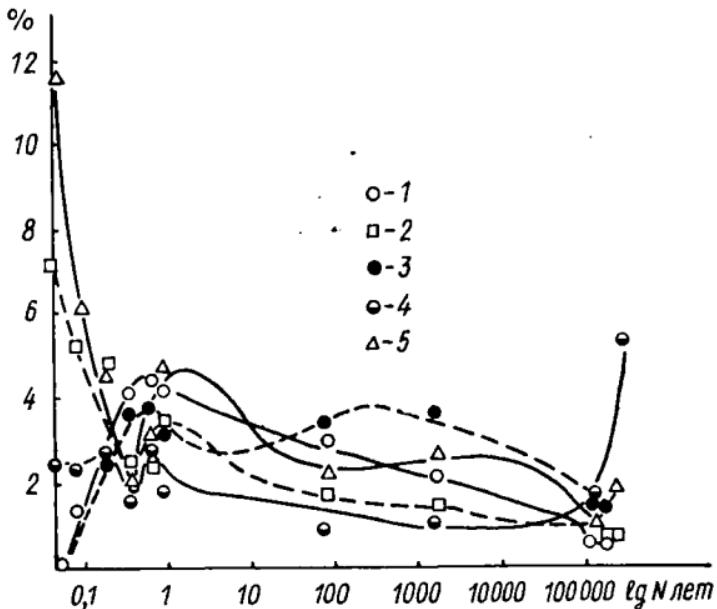


Рис. 4.3. Изменение содержания углеводов в легкогидролизуемой части древесины сосны в зависимости от возраста (% в абсолютно сухой древесине). Обозначения те же, что на рис. 4.2

1,5—2 раза превышают их содержание в спелой древесине. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что содержание пентозанов в древесине сосновых побегов держится приблизительно на одном и том же уровне в течение всего вегетационного периода; уменьшение арабинозы компенсируется увеличением содержания в древесине ксилозы. Однако при помощи анализа углеводного состава гидролизатов молодой древесины если было отмечено преобладание пентоз над гексозами. Исследования В. И. Шаркова [6] показали, что содержание пентозанов в весеннем слое древесины несколько выше, чем в летнем.

Результаты анализа свидетельствуют (рис. 4.3), что количество ксилозы, возросшее в течение вегетационно-

го периода, слегка уменьшается у глубинных пней (1000—3000-летних) и совсем незначительно в межледниковой древесине (140000—150000-летней).

Арабинозы больше всего обнаружено в гидролизате майской древесины; количество ее с дальнейшим ростом побегов уменьшается, но держится приблизительно на одном уровне от июля до октября и после следующего понижения у 1000-летних пней сохраняется приблизительно в том же количестве вплоть до 150000-летней древесины.

Манноза отсутствует в гидролизатах, полученных из древесины майских побегов, появляется в первой декаде июня; содержание ее увеличивается в июле и держится примерно на одном уровне вплоть до 3000-летней древесины, уменьшаясь затем в гидролизатах древесины межледникового возраста. Содержание маннозы в исследуемых образцах разновозрастной сосновой древесины колеблется от 13,3 до 32,7% от общего количества РВ, что несколько ниже литературных данных [7].

Галактоза присутствует в гидролизатах всех проб разновозрастной древесины в примерно одинаковом, сравнительно небольшом количестве. Исключение составляет древесина межледникового возраста (150000-летняя), в гидролизате которой обнаружено повышенное количество галактозы.

Наличие в древесных гидролизатах маннозы и галактозы обычно объясняют присутствием в древесине полисахаридов маннана и галактана. Применение метода хроматографического анализа позволило обнаружить в продуктах гидролиза древесины присутствие маннозы, что до сих пор не было доказано с полной достоверностью [7]. Согласно некоторым литературным данным [8], в древесине сосны (*Pinus silvestris*) маннана содержится 6,5—8% от количества абсолютно сухой древесины и до 2% галактана, но эти данные не доказаны [7].

Самое значительное количество глюкозы было обнаружено в гидролизатах древесины майских побегов. В июньских и июльских ее становится значительно меньше (рис. 4.2), в октябрьских же опять несколько возрастает, а затем по мере увеличения возраста количество глюкозы постепенно снижается. Наличие глюкозы в гидролизатах легкогидролизуемой части древесины отмечено рядом авторов [7,9—11]. В углеводном составе гид-

ролизатов ископаемой древесины находится незначительное количество целлюлозы, а также ксилозы, арабинозы, маннозы, глюкозы и галактозы (рис. 4.3), что отмечено и другими авторами [12].

Указанное содержание пентоз и гектоз в полиозном комплексе относится лишь к легкогидролизуемой части древесины и не охватывает результатов более глубокого гидролиза. Как свидетельствуют наши и литературные данные [13], некоторая часть маннана, ксилана и левулана гидролизуется с целлюлозой лишь при полном гидролизе всей углеводной части древесины [14, 15].

4.3. Динамика возникновения полисахаридов в молодой древесине

Исследование углеводного состава гемицеллюлоз древесины сосновых побегов было бы неполным без изучения динамики возникновения различных водорастворимых и легкогидролизуемых полисахаридов в молодой древесине. С этой целью работы по сбору побегов были продолжены в вегетационный период, причем, кроме сосновых, исследовались еловые и березовые побеги. Сбор молодой древесины проводился 17 апреля, 5, 15 и 25 мая, 5, 15 и 25 июня, 15 июля и 29 августа. Образцы отбирались в тех же лесорастительных и почвенно-климатических условиях, что и в прошлые годы.

Изучению подвергались гидролизаты, которые были получены путем обработки древесины горячей водой и 2%-ной HCl в колонке для ступенчатого гидролиза. В колонку загружалось 2,5 г абсолютно сухих измельченных побегов (без хвои и листьев), из которых при 98 °C в течение 2 ч экстрагировались водорастворимые вещества (объемом воды 40 мл). Затем экстракт сливали и дополняли промывными водами до 50 мл. Следующую фракцию в том же количестве получали в результате 15-минутного гидролиза 2%-ной HCl при 98 °C (гидролизат 1) и последнюю (гидролизат 2) путем 4-часового гидролиза при тех же условиях. В водном экстракте и в двух последующих гидролизатах определяли общее содержание редуцирующих веществ до и после инверсии и их состав.

Результаты хроматографического анализа водорастворимой и легкогидролизуемой части (первая и вторая

ступени гидролиза) полисахаридов молодой сосновой древесины представлены на рис. 4. 4.

В древесине сосновых побегов ксилоза была обнаружена в самом начале вегетационного периода, но в незначительном количестве (0,46% от абсолютно сухого вещества); по мере роста побегов ее содержание быстро увеличивается, достигая в конце августа 3,48%. В апрельских и майских побегах ксилоза обнаруживается только в гидролизате 2; начиная с июня она содержится и в гидролизате 1 (0,15—0,68% от абсолютно сухого вещества).

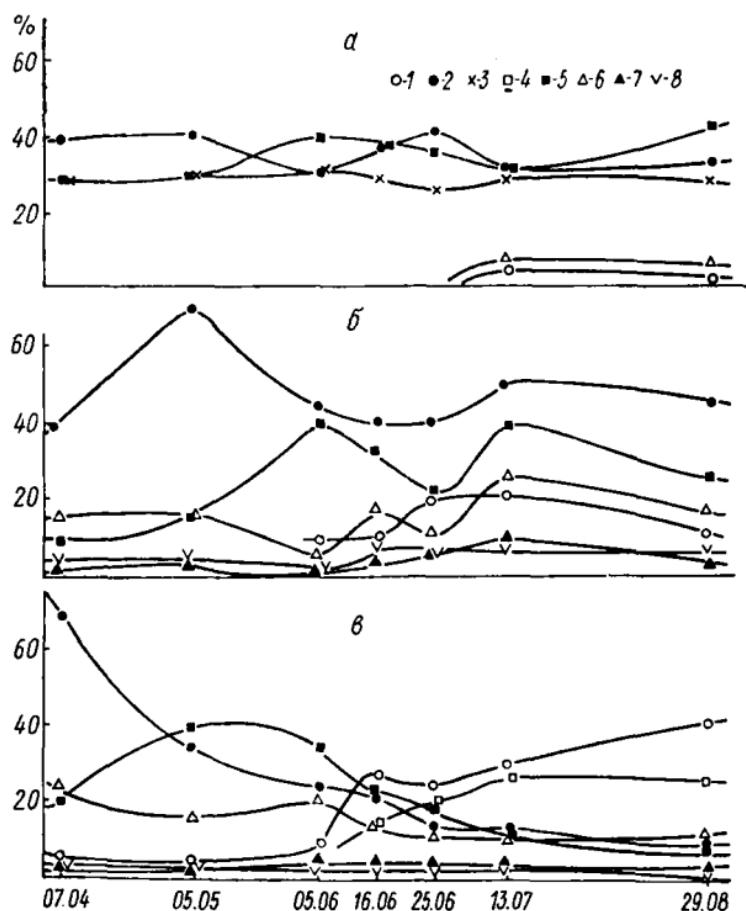


Рис. 4. 4. Динамика возникновения и содержание моносахаридов в водном экстракте (а), первой (б) и второй (в) стадии гидролиза молодой древесины сосны (пересчитано на глюкозу, % к абсолютно сухой древесине и % к общему РВ): 1 — ксилоза; 2 — арабиноза; 3 — фруктоза; 4 — манноза; 5 — глюкоза; 6 — галактоза; 7 — олигосахара; 8 — уроновые кислоты и остальные РВ

Манноза впервые обнаружена в побегах, собранных 5 июня (0,87%), а в древесине, собранной 29 августа, она составляла 1,9% от абсолютно сухого вещества. Содержится только в гидролизате 2.

Арабиноза преобладает среди моносахаридов сосны и уступает глюкозе в количестве только в начале июня. В древесине побегов сосны часть арабинозы находится в свободном состоянии, причем ее количество в водном экстракте до инверсии колеблется от 0,9 до 2,1% от абсолютно сухого вещества. С начала вегетационного периода арабиноза преобладает в гидролизате 2; начиная же с середины июня она является главной составной частью соединения, гидролизуемого при 15-минутном воздействии 2%-ной HCl, а также представлена в свободном состоянии (водном экстракте).

Количество галактозы колеблется от 1,6 до 3,9%, и наибольшее ее количество обнаружено в период от 5 мая до 5 июня.

В побегах, собранных 17 апреля, было обнаружено сравнительно мало глюкозы — 1,9% от абсолютно сухого вещества. Ее содержание быстро растет и достигает максимума (около 10%) в мае. Глюкоза содержится наравне с фруктозой и арабинозой в водных экстрактах, до и после инверсии всех образцов, причем в водном экстракте августовских побегов обнаружено наибольшее количество глюкозы — 2,72% от абсолютно сухого вещества.

В хроматограммах всех гидролизатов 2 имеются пятна уроновых кислот, а также в небольшом количестве не идентифицированные нами олигосахариды, пятна которых находятся на стартовой линии хроматограмм. Максимальное содержание общих редуцирующих веществ приходится на 5 мая, после чего их количество постепенно убывает.

Результаты хроматографического анализа водного экстракта и гидролизатов молодой древесины еловых побегов показали, что содержание редуцирующих веществ достигает максимума (24—25%) 27 мая, после чего постепенно уменьшается до 15,5% в августе. В еловых побегах в отличие от сосновых уже в середине апреля была обнаружена в гидролизатах 1 и 2 ксилоза (0,3 и 1,5%), а гидролизатах 2 — манноза (0,6%). Количество ксилозы достигает максимума в середине июня

(3,4%), маннозы — в августе (2%). Основное количество ксилозы обнаружено в гидролизате 2 и только от 15 до 30% ее найдено в гидролизате 1, поэтому ксилоза главным образом входит в состав относительно труднее гидролизуемого полисахарида (или же лучше защищена структурными элементами целлюлозы от воздействия реагента).

Полисахарид, составной частью которого является манноза, не переводится в водорастворимое состояние путем 15-минутного гидролиза 2%-ной HCl. Манноза обнаружена лишь в гидролизате 2. Но опыты прошлых лет показали, что из легкогидролизуемой части древесины манноза выделяется в раствор уже после часового гидролиза 2%-ной HCl. В литературе указывается, что значительное количество маннозы обнаруживается при более жестком гидролизе древесины (80%-ной H₂SO₄), т. е. среди так называемых трудногидролизуемых полисахаридов.

Преобладающим моносахаридом в водных экстрактах и гидролизатах еловых побегов является арабиноза — главный моносахарид в водном экстракте после инверсии и в гидролизате 1. В водном экстракте до инверсии она также обнаружена, особенно в значительных количествах в июньских образцах. Таким образом, арабиноза представлена в углеводном комплексе как в свободном состоянии, так и в виде водорастворимого олигосахарида, инвертирующего при тех же условиях, что и сахароза, а также в виде соединения, способного при 15-минутном гидролизе переходить в растворимое состояние. Содержание арабинозы в гидролизате 2 составляет в начале вегетационного периода около 50%, но уже начиная с мая и до ноября понижается до 20% и ниже от общего содержания арабинозы. Это прямо противоположно степени гидролизуемости полисахарида, в состав которого входит ксилоза. Максимум содержания арабинозы у сосны относится к началу мая, тогда как у ели — к концу мая.

Галактоза содержится в количестве от 0,5 до 1,9% во всех гидролизатах 2. Отмечено ее присутствие в водном экстракте побегов, собранных 16 июля. Уроновые кислоты в небольшом количестве были найдены также в гидролизатах 2, а фруктоза — преимущественно в гидролизате 1.

Содержание глюкозы достигает максимума (6,2%) к 5 июня, но ее количество также значительно 27 мая и 16 июня. В свободном состоянии наибольшее количество глюкозы накапливается к концу июня. Повышенное содержание водорастворимых (глюкоза, арабиноза) и инвертирующихся сахаров, которые появляются в результате биосинтеза или же деструкции сложных соединений, свидетельствует об усиленном метаболизме почек в конце мая — начале июля.

В гидролизатах побегов березы преобладающим моносахаридом является ксилоза. В апреле она была обнаружена в количестве 4,06%, в июле — 8,12, а в августе — 8,24% от абсолютно сухого вещества.

Манноза была найдена в гидролизатах 2 июльских и августовских побегов в небольших количествах (до 0,31%). Этот факт заслуживает внимания, так как некоторые авторы присутствие маннозы в лиственных породах не установили [8, 16].

Арабиноза преобладает только в апрельских побегах (8,59%), уступая в дальнейшем первенство ксилозе. Установлено, что пентозы в течение всего вегетационного периода составляют немного более 50% от общего количества РВ побегов березы, причем ксилоза преобладает в гидролизатах 2, а арабиноза — в гидролизатах 1.

Глюкоза является основной из гексоз и в гидролизатах березы, увеличиваясь от 3,75% в апреле до 7,57% в августе. Основное количество глюкозы содержится в водных экстрактах.

Галактоза в гидролизатах березы уменьшается в течение вегетационного периода от 1,57 до 1,10% от абсолютно сухого вещества.

В водных экстрактах, кроме арабинозы и глюкозы, обнаружена фруктоза. Во всех гидролизатах березовых побегов обнаружены уроновые кислоты и в небольших количествах фукоза и олигосахариды.

В гидролизатах древесин ивовых побегов (ивы шелюги и ивы конопляной) преобладает ксилоза — 72—76% от общего количества сахара, затем следует галактоза — 11—19, глюкоза — 8—10, арабиноза — 7—8 и фруктоза — 2—1,5%.

Из полиоз, входящих в состав древесины ивы, наиболее легко гидролизуется арабиноза, содержание которой в гидролизате 1 составляет около 80% от общего

количества сахаров, а также глюкоза, в водную вытяжку и в гидролизат которой попадает около 70% от общего количества сахаров. Более устойчива к гидролизу ксилоза. В основном 90% ксилозы от общего количества сахаров содержится в гидролизатах 1 и 2, т. е. после 15-минутного и 4-часового гидролиза.

В водной вытяжке содержатся фруктоза, глюкоза и галактоза.

При исследовании углеводного состава и структуры гемицеллюз ивы установлено, что основным полисахаридом ее является арабоксилоуронид разветвленной структуры [17].

К составу древесных гемицеллюз лиственных пород весьма близок углеводный состав гемицеллюз различных однолетних растений, где также преобладают ксиланы [18—24]. Хроматографический анализ гидролизатов, полученных при гидролизе измельченной растительной массы, показал, что содержание пентоз в ржаной и пшеничной соломе составляет 70%, гексоз — 30%. Примерно одинаковое количество пентоз и гексоз (по 50%) содержится в соломе люпина, льняной мякине и костре, торфяном очесе, березовых ветках и древесных опилках. В гидролизатах кукурузной кочерышки с зерном содержатся преимущественно гексозы (70%), причем на долю глюкозы приходится 50% всех сахаров. По количеству гемицеллюз и содержанию глюкозы можно определить кормовую ценность грубых кормов [19]. Максимальное количество глюкозы содержит кукурузная кочерышка с зерном, затем кочерышка без зерна, березовые ветки, торфяной очес, льняная мякина и костра, солома сладкого и горького люпинов, древесные опилки и солома пшеничная и ржаная.

Обобщая результаты исследований, можно заключить, что в самой молодой древесине в период интенсивного фотосинтеза содержится максимальное количество водорастворимых веществ. Из данных хроматографического анализа следует, что в них содержатся арабиноза, глюкоза и фруктоза. Арабиноза в молодых побегах сосны и ели преобладает в июне-июле (для сосны) и в конце мая и начале июня (для ели) с максимумом содержания 5% от абсолютно сухого вещества и 74% от редуцирующих веществ водного экстракта. Глюкоза содержится также в значительном количестве (1,5—2% от

абсолютно сухой древесины, 35—40% от РВ), но наивысшая ее концентрация совпадает с периодом интенсивного прироста древесины с конца июня и в первой половине июля (в ели содержание глюкозы достигает 2,5%, или 48—50% от РВ). К концу вегетационного периода содержание свободной арабинозы и глюкозы уменьшается, и она присутствует в небольшом количестве во всех водных экстрактах разновозрастной древесины. Кроме того, в водных экстрактах древесины молодых побегов обнаружена фруктоза, в сосне в равном количестве с глюкозой, а в ели и березе — 15—20% от РВ. В июльских и августовских побегах (сосна, ель) определено незначительное количество (0,2—0,3%) галактозы.

Результаты хроматографирования гидролизатов легкогидролизуемых гемицеллюлоз сосны показывают, что самая молодая майская и июньская древесина содержит наибольшее количество глюкозы (44—46% от общего РВ), значительно меньше арабинозы (26—29%) и небольшое количество галактозы (9—10%). Экспериментально показано, что гидролизаты молодой сосновой древесины в начальный период вегетации (побеги сбора 5, 15 и 25 мая) не содержат ксилозы и маннозы, появление которых отмечено только 5 июня. Однако гидролизаты молодых еловых побегов содержат ксилозу и маннозу с начала вегетации с максимумом в середине июня для ксилозы и в августе для маннозы.

Количество ксилозы, возросшее в течение вегетационного периода, слегка уменьшается в глубинных пнях (100—3000-летних) и совсем незначительно в межледниковой древесине (140000—150000-летней).

Арабинозы больше всего обнаружено в гидролизате майской древесины: количество ее с дальнейшим ростом побегов уменьшается, но сохраняется приблизительно на одном уровне от июля до октября и после следующего понижения у 100-летних пней остается практически неизменным вплоть до 150000-летней древесины.

Галактоза присутствует в гидролизатах всех проб разновозрастной древесины сосны в приблизительно равном, сравнительно небольшом количестве. Исключение составляет древесина межледникового возраста, в гидролизате которой обнаружено повышенное количество галактозы.

Манноза отсутствует в гидролизатах, полученных из древесины майских побегов, появляется в первой декаде июня, увеличивается в июле, затем держится примерно на одном уровне вплоть до 3000-летней древесины и уменьшается в гидролизатах древесины межледникового возраста. Содержание маннозы в исследуемых образцах разновозрастной сосновой древесины колеблется от 13,3 до 32,7% от общего количества РВ, что не совсем согласуется с ранее полученными данными [25]. Так, в древесине сосны *Pinus silvestris* приводится содержание маннана 6,5—8% от количества абсолютно сухой древесины и до 2% галактана [2, 26].

Самое значительное количество глюкозы было обнаружено в гидролизатах древесины майских побегов. В июньских и июльских ее становится значительно меньше, в октябрьских же опять несколько возрастает, а затем по мере увеличения возраста древесины количество глюкозы постепенно падает.

Определение углеводного состава фракций гидролизатов, полученных ступенчатым гидролизом (в течение 15 мин, 1 ч и 4 ч), показало, что во всех исследуемых образцах преобладает арабиноза в гидролизате 1. Она является главной составной частью гидролизуемых веществ при 15-минутном воздействии 2%-ным раствором HCl. В молодой древесине ксилоза присутствует только в гидролизате 2, начиная же с июня и июля она содержится и в гидролизате 1. Манноза содержится только в гидролизате 2.

В углеводном составе гидролизатов ископаемой древесины межледникового возраста, где находится незначительное количество целлюлозы, определено также небольшое количество ксилозы, арабинозы, маннозы, глюкозы, галактозы. Из этого следует, что пентозаны сопутствуют целлюлозе не только в трудногидролизуемой части обычной спелой древесины [2, 25], но и во всех образцах погребенной.

В некоторых образцах гидролизатов древесины миллионного возраста, в которых уже отсутствует волокнистая целлюлоза, не обнаружено моносахаридов, лишь выделены ароматические альдегиды и другие продукты окисления лигнина (см. гл. 5).

Несомненно, что в процессе образования гемицеллюлоз древесины основным исходным строительным мате-

риалом является смесь гексоз — глюкозы и фруктозы. В результате окислительно-восстановительных процессов, биохимических превращений из глюкозы и фруктозы образуются целлюлоза, гемицеллюлозы, дубильные и лигниновые вещества.

Отмеченное соотношение глюкозы и ксилозы при формировании целлюлозных волокон дает возможность подкрепить гипотезу [8], предполагающую, что в какой-то части остатков глюкозы C₆-атомы окисляются в карбоксильные группы, затем путем энзиматического декарбоксилирования через полиглюкуроновые кислоты превращаются в остатки D-ксилозы. В ископаемой же древесине со временем проходят процессы постепенной дегидратации, окисления и декарбоксилирования, в результате которых углеводы превращаются в карбоциклические соединения.

Следует отметить, что в составе гемицеллюлоз хвойной древесины преобладают нерастворимые в воде глюкоманнаны (ель, кедр) и галакто-глюкоманнаны (сосна, лиственница). Основная цепь макромолекул глюкоманнанов и галактоманнанов построена из остатков D-маннозы и D-глюкоманноз в соотношении (2,7—3,7):1 и соединенных $\beta, 1 \rightarrow 4$ связями. Молекулы этих полисахаридов имеют боковые ответвления, которые могут быть составлены из остатков D-глюкозы, D-маннозы и D-глактозы [2].

В составе гемицеллюлоз лиственной древесины преобладают 4-O-метилглюкуроноксиланы. Основная цепь макромолекул этих полисахаридов составлена из остатков D-ксилопираноз, соединенных $\beta, 1 \rightarrow 4$ связями. Остатки 4-O-метил-D-глюкуроновой кислоты присоединены к остаткам D-ксилопираноз главной цепи $\alpha, 1 \rightarrow 2$ глюкозидными связями. Полисахариды лиственной древесины характеризуются более низким содержанием уроновых кислот, а гемицеллюлозы отдельных видов древесины отличаются разным соотношением компонентов, степенью разветвленности и величиной молекулярной массы [17, 27].

В составе гемицеллюлоз однолетних растений и их частей преобладают ксиланы. По составу они близки к гемицеллюлозам лиственной древесины. В зависимости от вида растений ксиланы различаются между собой по химическому составу, структуре молекул и свойствам.

Так, для ксиланов злаков характерно присутствие в составе молекул L-арабофуранозы в виде единичных боковых цепей, обычно связанных с остатками D-ксилопираноз главной цепи 1→3 связями [20].

Относительное содержание отдельных компонентов в различных группах растительной ткани приведено в монографии В. И. Шаркова и Н. И. Куйбиной [2] и представлено на рис. 4.5.

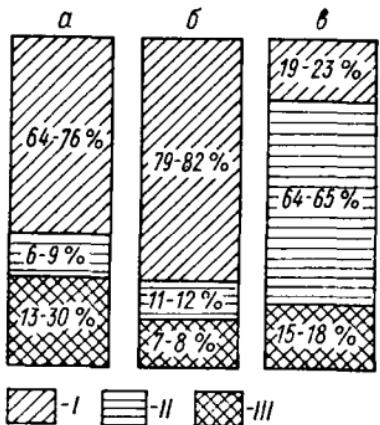


Рис. 4.5. Относительное содержание компонентов в гемицеллюлозах растительных тканей: *а* — однолетние растения; *б* — лиственная древесина; *в* — хвойная (*I* — полисахариды, содержащие ксилозу; *II* — глюкоманнаны и галактоглюкоманнаны; *III* — арабиногалактановая фракция)

Таким образом, содержание гемицеллюлоз в различных растительных тканях колеблется в широких пределах. Разнообразны они также по составу отдельных компонентов и структуре макромолекул, чем и обусловливаются их химические свойства.

4.4. Опытно-производственные работы по использованию гемицеллюлоз

Полисахариды гемицеллюлоз, входящие в состав различных растительных тканей наравне с целлюлозой, широко используются как сырье для различных гидролизных производств. При реакции гидролиза полисахаридов рвутся глюкозидные связи между отдельными остатками манноз и по месту разрыва присоединяются элементы воды Н и ОН с образованием моносахаридов. Образовавшиеся сахара используются для получения этилового спирта путем спиртового брожения гексоз, а несброживаемые на спирт пентозы используются для выращивания кормовых дрожжей.

При исследовании химического состава сосновой глубинной древесины было показано, что пневая древесина,

Таблица 4.1

Выход продукции опытных гидролизных варок

Древесина	Загруже- но в гид- ролизный аппарат	Получено нейтрали- зата	Средняя концентра- ция РВ	Сбражи- ваемые сахара	Выход спирта из 1 т сухой древесины, л
	м ³	%			
Сосна глубинная пне- вая	12	29	2,23	81,6	180
Сосновая стволовая	15	30	2,51	78,9	171
Щепа и опилки лист- венных пород	15	30	3,34	71,0	156

извлеченная из торфозалежи 1—1,5-метровой глубины, содержит по сравнению с обычной древесиной меньше на 3—3,5% гемицеллюлоз, на 1—1,5% целлюлозы и больше на 3—5,5% негидролизуемого остатка — лигнина [28]. Данные опытов по гидролизу этой древесины в лабораторном автоклаве подтвердили, что она содержит достаточное количество полисахаридов, способных осахариваться с образованием сбраживаемых продуктов.

Опытно-производственные работы проводились на Бобруйском гидролизном заводе по действующему режиму. Сосновая глубинная древесина доставлялась на гидролизный завод из ближайшего (4,5 км) т/п «Туголицкое». Измельчение древесины производилось на дисковой рубительной машине.

На заводе проведены три опытные гидролизные варки. Первая варка проводилась на щепе сосновой глубинной пневой древесины, вторая на сосновой древесине и третья на древесном сырье преимущественно лиственных пород (табл. 4.1).

Более высокий выход этилового спирта из древесины глубинных сосновых пней по сравнению с обычной сосновой древесиной и технологическим сырьем завода объясняется тем, что гидролизаты глубинной сосновой древесины содержат на 5—7% больше сбраживаемых сахаров, и повышенной реакционной способностью этого сырья [29].

Заводские опыты по гидролизу древесины глубинных пней подтвердили целесообразность улавливания летучих масел (скипидар, флотационные масла) и фиксаторных смол при работе завода на этом сырье.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЛИГНИНА

5.1. Введение

В древесине лигнин содержится в количестве 18—33% и является одной из главных составных частей стенок растительных клеток лиственных и хвойных пород. В древесине сосны и ели содержание лигнина равно 27—33%. В настоящее время твердо установлено, что лигнин в отличие от углеводной части растительных клеток имеет ароматическую структуру. Уже довольно полно изучен его химический состав, имеются теории, объясняющие образование лигнина в растениях.

В настоящей главе экспериментально показано, что в древесине по мере роста дерева, а затем по мере старения древесины в погребенном состоянии происходит увеличение содержания лигнина с параллельно идущим процессом постепенного превращения углеводной части растительных клеток в соединения с ароматической структурой.

Как известно, клетки древесины живой камбальной ткани и клетки вблизи камбия не содержат лигнина [1]. В дальнейшем по мере утолщения клеточных стенок в них образуется лигнин, относительное количество которого постепенно возрастает. Наибольшее количество лигнина откладывается в последней стадии развития клеток, перед их отмиранием. В этот период содержание лигнина в древесине достигает предельной величины, характерной для созревшей, мертвый, ткани.

По данным же Гибберта [2], к концу вегетационного периода в сосновых побегах образуется лишь 20% лигнина от количества содержащегося в спелой древесине. Проведенные В. И. Шарковым и Ф. А. Сартания [3] исследования содержания характерных для лигнина метоксильных групп верхушечных побегов сосны и ели при

тщательном разделении их на луб, древесину и сердцевину показали, что степень метоксилирования лигнина побегов во всех тканях с возрастом непрерывно увеличивается.

С. М. Манской с сотр. [4, 5] было изучено изменение активности окислительных ферментов, обнаруженных в камбимальном соке и в молодых слоях древесины. В результате было установлено, что процесс образования лигнина из камбия сопровождается явлениями, характеризующими нарушение работы дыхательного аппарата в растительной клетке. При этом наступает преобладание окислительных процессов над восстановительными, в результате чего происходят накопление окисленных продуктов и их уплотнение в лигнин. В клетках древесины, где нет окислительно-восстановительных процессов, имеют место конденсационно-полимеризационные процессы веществ фенилпропановой структуры, приводящие к образованию высокомолекулярного лигнина. Явление нарушения дыхательного аппарата в стареющих тканях растений наблюдали также А. Л. Курсанов и Н. Н. Крюкова [6].

Была прослежена динамика образования и использования кониферина, предшественника лигнина, по его выходу в разные сроки вегетационного периода [7]. Исследования показали, что содержание кониферина в камбимальном слое сосны непостоянно, оно меняется в течение всего вегетационного периода. Так, в конце июня содержание кониферина наибольшее, затем оно снижается и остается относительно постоянным до середины августа. В последующем кониферин в камбимальном соке начинает быстро убывать и в конце сентября обнаруживаются лишь его следы.

Предполагают, что ароматические соединения — полифенолы в растениях происходят как из соединений, поглощающих водород в процессе дыхания (дыхательных хромогенов — акцепторов водорода), роль которых могут выполнять конифериловый спирт и ванилин [8], так и из сахаристых веществ через промежуточное образование инозита (из гексоз) по реакции альдольной конденсации. При этом отмечено [6], что в течение светлого времени суток количество мезо-инозита в листьях чая возрастает, а за ночь вновь убывает.

Для подтверждения ароматической природы лигнина

была использована реакция расщепления простых эфирных связей под действием металлического натрия, предложенная ранее П. П. Шорыгиным [9, 10].

По представлениям Н. Н. Шорыгиной с сотр., большая часть связей между отдельными молекулами выделенного лигнина является простыми эфирными связями, а в молекулах природного лигнина имеются, кроме того, еще и ацетальные связи, образованные за счет фенольных или спиртовых гидроксильных групп. Имеющиеся экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что лигнин в растениях образуется постепенно, по мере одревеснения, причем имеет ароматическую структуру [2, 7, 11–16]. γ -Alk—O—Ag-связей в лигнине почти нет; содержание γ -ОН-групп составляет 1/ФПСЕ.

5.2. Лигнин ископаемой древесины

Лигнин ископаемой древесины очень мало изучен, и до сих пор не имеется точных методов исследования лигнина, встречающегося в значительных количествах и в очень измененной форме в ископаемых породах. Ископаемая древесина миллионного возраста представляет собой глубоко конденсированный, сильно измененный древесный комплекс, состоящий главным образом из лигнина. Эта древесина приобрела свои свойства в течение целого геологического периода при сочетании сложных условий образования ископаемых пород. Исследование ископаемого лигнина необходимо проводить с учетом принципов, выдвинутых В. И. Вернадским [17] и глубоко обоснованных в дальнейшем А. П. Виноградовым [18].

В. И. Вернадский отмечает, что лигнин является одним из самых распространенных в биосфере тел, создаваемых жизнью. Содержание его в ископаемых углях колеблется прежде всего в зависимости от состава организмов, образующих угли. Таким образом, изучение исходных простых органических соединений и их химических превращений, в результате которых образуются высокополимерные соединения лигнина, является необходимой предпосылкой для химических и биогеохимических заключений об ископаемом лигнине.

В настоящее время следует считать твердо установленным, что основная масса ископаемых углей состоит из измененного древесного растительного материала, хи-

мические превращения которого, происходящие в течение длительного геологического периода, еще мало изучены. Несомненно, что превращение ароматических соединений в живых клетках растений, сопровождаемое ферментативными окислительными процессами и приводящее к образованию конденсированных дубильных веществ или лигнина, в ископаемой древесине снова повторяется, в результате чего образуются горючие ископаемые.

5.3. Обнаружение лигнина в разновозрастной древесине

В исследовании процесса одревеснения и связанного с ним накопления лигнина применяется ряд цветных качественных реакций на лигнин с фенолами и ароматическими аминами [19—23].

Исследование цветных реакций М. С. Бардинской [20], проведенное с различными мономерными веществами, близкими по строению к структурному звену лигнина, показало, что конифериловый спирт, эвгенол, изоэвгенол, анетол, сафрол дают с флороглюцином различные оттенки красно-фиолетового цвета.

При воздействии реагента на разновозрастную древесину сосны почти всегда получали характерную окраску. Замечено, что интенсивность окрашивания с увеличением возраста повышается, особенно она интенсивна в образцах древесины 100000—150000-летнего возраста.

Обработка древесины сосновых побегов майского сбора (месячный возраст) не дает характерных цветных реакций на лигнин с фенолами и аминами. Качественные реакции с июньской древесиной (двухмесячный возраст) дали характерную окраску, но очень слабой интенсивности. И только древесина сентябрьского сбора (пятимесячный возраст) со всеми реагентами дала типичную окраску, характерную для спелой древесины. По-видимому, молодая древесина месячного возраста не имеет веществ, характерных для лигнина одревесневших растительных тканей.

Все образцы межледниковой древесины имели окраску сильной или очень сильной интенсивности, свидетельствующую о том, что количество веществ, близких по строению к структурному звену лигнина, с возрастом древесины увеличивается.

5.4. Содержание и химическая характеристика лигнина в разновозрастной древесине сосны

Для количественного определения негидролизуемого остатка древесины лигнина применен способ гидролиза полисахаридов крепкой серной кислотой [21].

Элементный состав лигнинов, выделенных из различных древесных пород разными способами, колеблется. По данным Гибберта и П. Н. Одинцова [2, 13], лигнин, выделенный 72%-ной серной кислотой из древесины сосны, ели, пихты, содержит углерода от 61 до 64%, водорода 5—6%. По данным Н. И. Никитина [12], в лигнине пихты, выделенном 41%-ной соляной кислотой, содержание углерода составило 62,6%, а лигнин той же породы, полученный с помощью гидролиза 1%-ной соляной кислотой (при нагревании под давлением), содержал углерода 68%. В то же время лигнин пихты, выделенный при щелочной варке целлюлозы, содержит только 60,5% углерода.

Результаты количественного определения негидролизуемого остатка, элементного состава и метоксильных групп в нем представлены в табл. 5.1. Как видно из таблицы, количество негидролизуемого остатка в древесине сосны с возрастом увеличивается: от 28% в образце 115-летнего возраста до 77% в миллионнолетней древесине.

В лигнине имеется значительное количество метоксильных групп. Причем негидролизуемый остаток, выделяемый концентрированной серной кислотой, обычно содержит некоторое количество полисахаридов. Лигнин же, осаждаемый из черного щелока сульфатной варки целлюлозы с помощью углекислого газа [12], является более чистым, однородным и реакционноспособным. Опыты по высаживанию лигнина из черных щелоков сульфатной варки целлюлозы позволили получить лигнина из древесины июньских побегов 3%, июльских 5, корневой древесины 500-летнего возраста 16,5, 1000-летнего возраста 47% [21]. Таким образом, количество высаживаемого углекислым газом сульфатного лигнина увеличивается с возрастом древесины, взятой для варки.

Данные табл. 5.1 показывают также, что содержание углерода в лигнине, полученном из сосны различного

Таблица 5.1

Характеристика лигнинов разновозрастной древесины

Древесина	Возраст, лет	Лигнин, %	Содержание, % от абсолютно сухого вещества		
			С	Н	ОСН ₆
Молодые побеги	0,17	18,0	66,63	6,00	0,91
	0,5	24,0	66,20	6,10	—
Стволовая	1	26,66	61,21	5,58	6,44
	100	25,87	65,12	6,58	14,95
Корневая	115	28,27	64,80	6,46	15,85
	500	29,29	63,31	6,49	13,60
	1000	29,25	64,41	5,56	14,02
	2000	28,46	63,61	4,92	15,28
	3000	30,05	61,46	5,93	12,87
	100000	52,19	65,24	6,44	10,54
	140000	64,98	66,64	5,76	4,85
Стволовая (ядро)	140000	69,80	64,43	5,26	8,12
Стволовая (заболонь)	140000	59,87	64,75	6,03	3,83
Корневая (светлая)	140000	72,73	65,45	5,45	9,12
Корневая (темная)	150000	74,78	65,12	5,20	7,08
Стволовая	150000000	77,36	67,59	5,23	0,66

возраста, колеблется от 61 до 66%. Обращает на себя внимание одинаковое содержание углерода в лигнине молодых побегов и лигнине межледниковой древесины. Максимальное количество углерода (67,59%) имеет лигнин, выделенный из древесины 150-миллионного возраста.

Лигнин, извлеченный из побегов месячного возраста, содержит небольшое количество метоксилов (0,91%), доля которых в нем возрастает по мере увеличения возраста древесины, достигая 15,85% в лигнине 115-летней сосны.

Содержание метоксилов в лигнине межледниковой древесины уменьшается до 4—7%, а в образце 150-миллионного возраста составляет лишь 0,66%. Последнее подтверждает, что по мере старения древесины в погребенном состоянии идет процесс деметоксилирования макромолекул лигнина.

Лигнин, выделенный из древесины, способен метилироваться и ацетилироваться, что доказывает наличие в нем свободных гидроксильных групп. Исследование Н. И. Никитина и И. М. Орловой [22] по содержанию

гидроксильных групп показало, что солянокислый лигнин содержит преимущественно спиртовые гидроксильные группы (10,1%) и лишь незначительное количество фенольных. Это подтверждают работы Фрейденберга и Гесса [23], а также Фрейденберга и Планкенгорна [24], которые методом тозилирования показали, что солянокислый лигнин содержит всего 1,8% фенольных гидроксильных групп.

В нашем исследовании общее количество гидроксильных групп в лигнинах разновозрастной древесины определялось по методу Кухаренко, а количество спиртовых гидроксилов находилось по способу Верлея путем ацетилирования смесью уксусного ангидрида и пиридина с последующим титрованием 0,1 NaOH [21].

Данные, полученные при определении общего количества гидроксильных групп и спиртовых гидроксилов в боковых цепях лигнина, приведены в табл. 5.2.

Из результатов видно, что если в лигнине спелой древесины содержится фенольных гидроксилов лишь 1,89%, то в межледниковом лигнине — 12,06%. Противоположное явление наблюдается в тенденции изменения содержания спиртовых гидроксилов. С возрастом древесины они уменьшаются с 13,67% для лигнина обычной спелой сосновой древесины до 4,09% для лигнина межледникового возраста.

Таблица 5.2

Содержание гидроксильных групп в лигнине разновозрастной древесины

Древесина	Возраст, лет	Общее количество OH	Количество спиртовых OH		Количество фенольных OH
			%		
Стволовая	100	15,56	13,67		1,89
Корневая	115	15,88	14,32		2,51
	500	16,02	14,67		1,35
	1000	16,87	12,54		4,33
	2000	16,83	11,26		5,57
	3000	16,88	9,10		8,78
	100000	15,71	9,60		7,11
	140000	14,26	5,01		9,25
Стволовая (ядро)	140000	15,45	9,69		5,76
Стволовая (заболонь)	140000	15,65	4,94		10,71
Корневая (светлая)	150000	16,02	5,12		10,90
Корневая (темная)	150000	16,15	4,09		13,06

Таким образом, в лигнине с возрастом заметно увеличивается доля фенольных гидроксилов, а содержание спиртовых групп резко уменьшается.

5.5. Нитробензольное и перманганатное окисление разновозрастного лигнина сосновой древесины

Лигнин разновозрастной древесины, как и другие компоненты в растущей и погребенной древесине, претерпевает химические изменения. О характере этих изменений, особенно в лигнине древесины, пролежавшей многие тысячи лет в погребенном состоянии, известно крайне мало. В то же время познание процессов превращения полнее раскрывает природу лигнина и освещает некоторые вопросы образования твердых горючих ископаемых.

Использование методов нитробензольного и перманганатного окисления наряду со спектральными позволяет в некоторой степени установить изменения структурных элементов лигнина [25].

Для исследования изменений в структуре лигнина были взяты образцы древесины на разных стадиях превращения: одногодичные побеги, спелая древесина и древесина, находившаяся в условиях погребения [26, 27]. Образцы ее экстрагировали спиртобензольной смесью и подвергали нитробензольному и перманганатному окислению и водному предгидролизу при 170 °C [28]. Продукты нитробензольного окисления исследовали по несколько измененной нами методике Леопольда [29]. В табл. 5.3 представлены результаты исследований. Продукты нитробензольного окисления погребенной и спелой сосновой древесины почти идентичны по составу, но различаются содержанием фенольных соединений. В продуктах нитробензольного окисления древесины возраста 100 000, 150 000 и 1 000 000 лет обнаружены пирокатехин и фенол. Уменьшение содержания ароматических соединений в погребенной сосновой древесине при нитробензольном окислении свидетельствует о процессах накопления в лигнине углерод-углеродных связей.

В водных предгидролизатах, полученных экстракцией исследуемых образцов сосновой древесины в течение 2,5 ч (подъем до температуры 170 °C в течение 1 ч, вы-

Таблица 5.3

Выход продуктов нитробензольного окисления из негидролизуемых остатков сосновой древесины, мг/г абсолютно сухой древесины

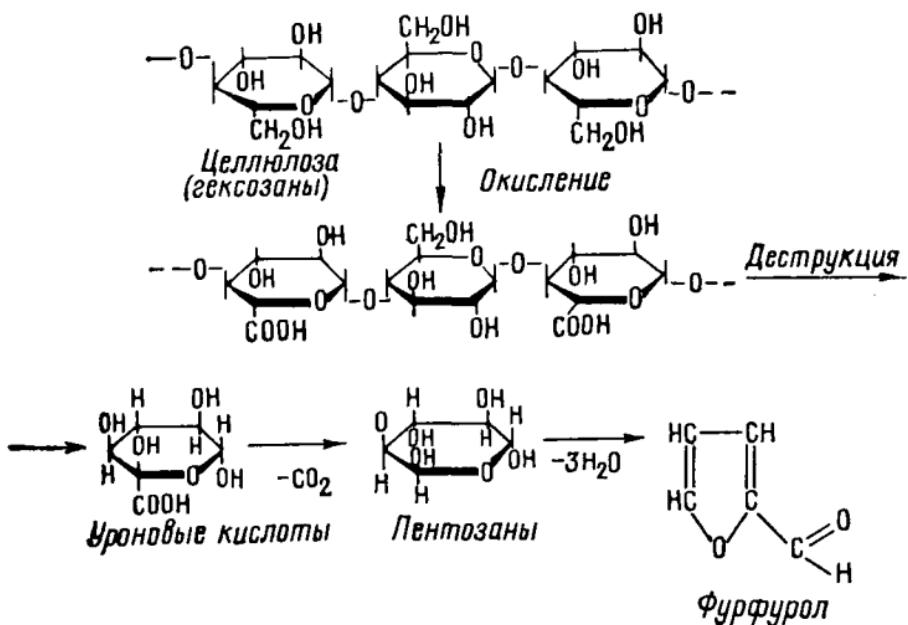
Древесина	Ванилин	п-Оксибензальдегид	Сиреневый альдегид	Дегидродинанилин	Ацетогвайякол
Одногодичные побеги	56	1,86	Нет	1,0	0,10
Спелая, 90 лет	64	0,57	0,16	2,1	0,15
Погребенная, лет:					
3000	79	2,93	0,19	2,8	0,21
100 000	51	0,92	0,12	2,2	0,17
150 000	46	0,69	0,10	1,7	0,14
100 000	14	0,18	Следы	0,7	0,09

Древесина	Гвайкол	5-Формилванилин	Ванилиновая кислота	5-Карбоксиванилин	Дегидродинаниловая кислота	Фенол
Одногодичные побеги	Нет	0,41	10,4	1,1	Следы	Нет
Спелая, 90 лет	Следы	0,48	12,1	2,6	0,09	»
Погребенная, лет:						
3000	0,06	0,67	16,7	3,8	0,22	
100 000	0,09	0,40	10,1	2,1	0,10	0,47
150 000	0,05	0,35	9,5	1,5	0,17	0,21
100 000	0,04	0,14	3,8	0,6	0,12	0,12

держивание при 170 °С в течение 1,5 ч), с помощью бумажной хроматографии по значениям R_f , цветным реакциям и УФ-спектрам поглощения были идентифицированы ванилин, ванилиновая кислота, гвайцилацетон, п-кумаровый альдегид, конифериловый альдегид, ванилоилметилкетон, п-оксибензальдегид [28].

По мере увеличения времени нахождения древесины в условиях погребения общее количество содержащихся в ней ароматических веществ, переходящих в водный раствор при предгидролизе, возрастает вплоть до образца 3000-летнего возраста (табл. 5.4), а при более старшем возрасте погребенной древесины уменьшается. В продуктах нитробензольного окисления выделенной водным предгидролизом углеводной части одногодичных побегов и спелой древесины не замечено фенольных соединений. Количество их выше в 3000-летней древесине и уменьшается с возрастом.

Присутствие ароматических соединений в эфирной фракции предгидролизата разновозрастной сосновой древесины может быть объяснено отщеплением их от лигнинной части. Этот факт может свидетельствовать о том, что превращения полисахаридов в погребенной древесине и при глубоких процессах торфообразования аналогичны. Следовательно, ароматические соединения могут образовываться по схеме, приведенной в работе [30], через параллельно идущие процессы окисления первичных спиртовых групп гексозанов и целлюлозы, деструкции, декарбоксилирования и дегидратации, приводящие к образованию структурных элементов, которые могут являться исходным продуктом в синтезе ароматических соединений:



При выделении кислотами и щелочами лигнин получается сильно измененным, поэтому его извлекали в более мягких условиях — диметилсульфоксидом в присутствии небольшого количества (0,1%) соляной кислоты при 120 °C в течение 2 ч при модуле 1:6. Содержание функциональных групп в образцах диметилсульфоксидного лигнина (ДМСФЛ), приведенное в табл. 5.4, показывает, что ДМСФЛ спелой древесины сосны по содержанию функциональных групп близок к лигнину Бьерк-

Таблица 5.4

Элементный состав, содержание функциональных групп, %, и

Препарат лигнина	С	Н	ОСН,	СО
Бъеркмана	63,84	6,04	15,75	2,4
Сульфатный промышленный	66,9	6,1	12,4	6,1
Фрейденберга	66,1	5,9	15,46	4,25
ДМСФЛ одногодичных побегов	61,84	6,22	10,23	2,62
ДМСФЛ спелой древесины, 90 лет	61,79	6,36	15,42	2,98
ДМСФЛ погребенной древесины, лет:				
3000	62,07	5,86	15,73	3,86
100 000	65,12	5,72	10,17	5,24
150 000	65,72	5,57	7,96	6,57
1000000	66,09	4,48	2,73	6,71

мана. Содержание функциональных групп изменяется в зависимости от стадии превращения лигнина. Количество метоксильных, общих гидроксильных и енольных групп по мере увеличения времени нахождения древесины в условиях погребения уменьшается. Увеличивается содержание фенольных гидроксильных, карбоксильных и карбонильных групп. В зависимости от стадии превращения лигнина увеличиваются его молекулярная масса и содержание углерода в нем, а количество водорода и кислорода уменьшается. Это свидетельствует о происходящих процессах дегидратации, ароматизации и конденсации.

Изучая лигниты, Н. М. Караваев и И. И. Матвеева [31] разделяли негидролизуемый остаток на растворимую и нерастворимую в бромистом ацетиле часть, называя нерастворимую часть «нелигнином», количество которого зависит от глубины изменения растительных остатков. Эта закономерность подтвердилась при изучении химического состава разновозрастной сосновой древесины [26]. Полученные данные представлены на рис. 5.1, из которого видно, что с увеличением возраста древесины количество целлюлозы уменьшается и параллельно увеличивается количество негидролизуемого остатка, лигнина и «нелигнина». Содержание водорасстворимых и легкогидролизуемых полисахаридов с уве-

молекулярная масса препаратов лигнина

СООН	Содержание ОН-групп			Молекулярная масса (эбулиоскопический метод)
	общих	фенольных (периодатный метод)	суммы феноль- ных и енольных	
Нет	10,6	0,30	2,65	6000—10000 (ультрацентрифуга)
3,7	10,2	—	6,84	—
Нет	10,4	—	1,70	—
1,08	9,34	0,54	3,46	4100
0,76	10,75	0,42	3,03	4550
1,94	10,26	2,94	5,07	4650
1,67	9,87	3,92	5,84	5100
1,92	10,02	4,82	6,58	5350
1,98	9,22	5,44	7,02	5600

личением возраста уменьшается. Снижается и содержание редуцирующих веществ (сахаров): в гидролизатах межледниковой древесины оно составляет только 1—2%.

Из рис. 5.1 видно, что кривые содержания «нелигнина» и нитролигнина идут параллельно и на небольшом расстоянии, при этом доля «нелигнина» по отношению к негидролизуемому остатку возрастает от 0,33 для спелой древесины до 0,5 для ископаемой (150000-летней). Учитывая, что нитролигнин получается только из ароматической части лигнина [32], эту закономерность можно

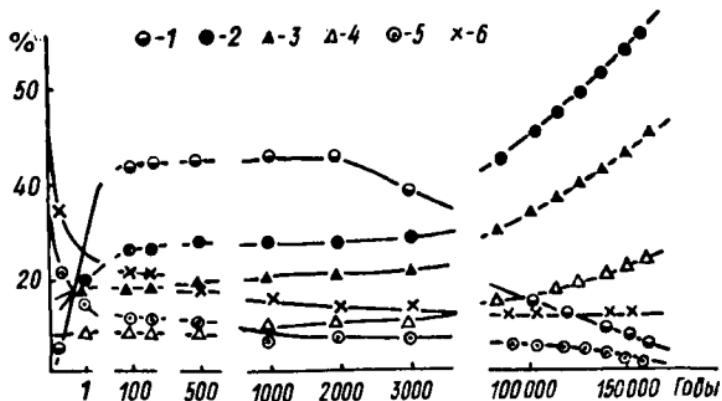


Рис. 5.1. Изменение химического состава древесины сосны с возрастом: 1 — цеплюлоза; 2 — негидролизуемый остаток; 3, 4 — лигнин и «нелигнин» по Караваеву; 5 — сахара; 6 — легкогидролизуемые

Таблица 5.5

Результаты исследования диметилсульфоксидного лигнина и

Древесина	Негидролизуемый остаток		Элементный состав диметилсульфоксидного лигнина, %				Ванилин	
	растворимый в CH_3COBr	неравстворимый в CH_3COBr	растворимый в CH_3COBr		неравстворимый в CH_3COBr			
			С	Н	С	Н		
Одногодичные побеги	—	—	61,67	6,27	—	—	—	
Спелая 90 лет	—	—	61,71	6,18	—	—	—	
Погребенная, лет:								
2000	29,1	3,6	—	—	—	—	86	
3000	30,9	3,4	62,24	6,02	64,07	5,14	80	
100 000	31,3	30,1	65,26	5,86	66,85	5,81	31	
150 000	33,3	33,4	—	—	—	—	20	
1000 000	19,7	49,1	66,12	4,34	67,02	4,22	4	

считать подтверждением процесса ароматизации древесины, который протекает в ископаемой древесине и приводит к росту содержания лигнина и ароматической части в нем.

Химический состав «нелигнина» исследован недостаточно, хотя он и представляет определенный интерес с точки зрения изучения процессов превращения лигнина. Эта фракция негидролизуемого остатка была подвергнута нитробензольному [33] и перманганатному окислению, а также был определен ее элементный состав. Результаты анализа показали, что более конденсированной частью диметилсульфоксидного лигнина является остаток, не растворимый в бромистом ацетиле, в состав которого входят соединения фенольного характера (табл. 5.5).

Интересно было изучить влияние конденсации лигнина, происходящей при действии концентрированной серной кислоты, на его растворимость в бромистом ацетиле. Для этого сернокислый лигнин, полученный из 90-летней древесины, обрабатывали бромистым ацетилом и определяли количество растворимой и неравстворимой в нем части. В раствор бромистого ацетила перешло 30,2% сернокислотного лигнина. Следует отметить, что часть

продуктов его окисления

Выход продуктов нитробензольного окисления нерастворимой в бромистом ацетиле фракции ДМСФЛ, мг/г сухого вещества					Выход бензолполикарбоновых кислот в продуктах перманганатного окисления, мг/г сухого вещества				
анилиновая кислота	дегидроди-ванилин	п-оксибен-зальдегид	б-формиля-нилин	б-карбокси-ванилин	меллитовая кислота		бензопентакарбово-вная кислота		
					ДМСФЛ	остаток	ДМСФЛ	остаток	
—	—	—	—	—	0,01	—	0,05	—	—
—	—	—	—	—	0,02	—	0,06	—	—
13,2	2,04	1,43	0,87	1,6	0,05	0,11	0,12	0,19	
10,9	1,82	1,21	0,82	1,4	0,07	0,12	0,15	0,23	
3,2	0,94	0,49	0,14	0,4	0,68	0,97	1,08	1,42	
2,1	0,76	0,44	0,08	0,3	1,12	1,57	1,32	1,86	
0,9	Следы	0,11	Следы	0,1	4,87	5,67	4,35	4,39	

лигнина, растворимая в бромистом ацетиле, растворяется полностью в ацетоне, тогда как известно, что сернокислотный лигнин в ацетоне нерастворим. Это можно объяснить, очевидно, ацетилированием некоторой части сернокислотного лигнина при действии бромистого ацетила. По-видимому, нерастворимая в бромистом ацетиле часть лигнина является более конденсированной, чем растворимая.

Из табл. 5.5 видно, что наряду с увеличением содержания негидролизуемого остатка увеличивается и фракция, не растворимая в бромистом ацетиле. Доля фракции, растворимой в бромистом ацетиле, вначале возрастает, а затем уменьшается (33,3% в 150000-летнем образце, 19,7 в 1000000-летнем).

В продуктах нитробензольного окисления лигноуглеводного остатка, оставшегося после выделения лигнина диметилсульфоксидом из погребенной древесины (образец 100000-летнего возраста), методом колоночной хроматографии на полиамиде идентифицировано вещество, которое, по данным элементного анализа и определения метоксильных групп, можно отнести к дегидроди-п-оксибензальдегиду. После перекристаллизации из разбавленной уксусной кислоты ($t_{пл}=297-298^{\circ}\text{C}$) для $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$

найдено $C=69,40\%$; $H=4,16$; $O=26,44$; подсчитано $C=69,42$; $H=4,13$; $O=26,45\%$.

Наличие дегидроди- α -оксибензальдегида свидетельствует об образовании в лигнине погребенной древесины углерод-углеродных связей и об отщеплении метоксильных групп.

На ИК-спектрах нерастворимой в бромистом ацетиле части лигнина (рис. 5.2) имеются полосы, характерные для бензольного кольца (1610 и 1525 см^{-1}).

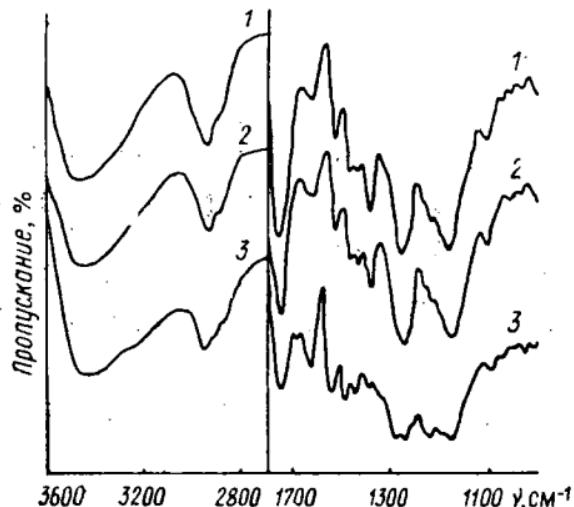


Рис. 5.2. ИК-спектры нерастворимого лигнина в CH_3COBr остатков 3000-летней (1), 100000-летней (2), 1000000-летней (3) погребенной древесины

На ИК-спектрах ДМСФЛ (рис. 5.3) имеются полосы в области 1000 — 1150 см^{-1} , характерные для метоксильных групп [34], которые более четко выражены для ДМСФЛ одногодичных побегов и спелой 90-летней древесины. Замечено также некоторое ослабление интенсивности полосы около 1515 см^{-1} для образца ДМСФЛ 1000000-летнего возраста, что, по-видимому, является результатом конденсации бензоидных производных, характерных для лигнина [35].

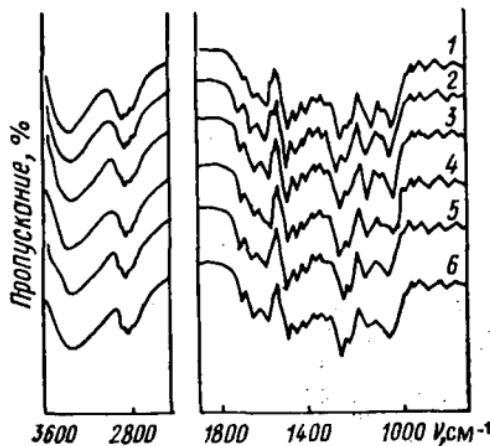
Для характеристики исследуемых образцов лигнина был применен метод ЭПР. Измерения проводили на радиоспектрометре РЭ-1301 при комнатной температуре. Сигнал ЭПР представляет собой синглет. Интенсивность сигнала сравнивалась с эталоном ДФПГ (табл. 5.6).

Из данных, представленных в таблице, видно, что в результате накопления конденсированных ароматических структур при нахождении древесины в условиях погребения увеличивается концентрация парамагнитных

центров и усиливается сигнал ЭПР. Это дает основание рассматривать лигнин погребенной древесины как сложный комплекс, включающий сопряженные системы и вторичные ароматические структуры, обладающие paramagnитными свойствами.

Так называемый «нелигнин» представляет собой более конденсированную часть, в состав которой входят ароматические соединения. По-видимому, в погребенной древесине вначале происходят изменения в полимолеку-

Рис. 5.3. ИК - спектры ДМСФЛ одногодичных побегов (1), спелой 90-летней древесины (2), погребенной 3000-летней (3), 100000-летней (4), 150000-летней (5), 1000000-летней (6) древесины [29]



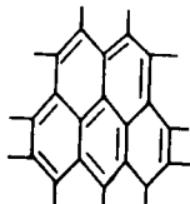
лах лигнина, сопровождающиеся разрывом некоторых связей и образованием димеров фенилпропановых структур, а также деметоксилирование и первичная конденсация по местам отщепления метоксильных групп [28]. Образование углерод-углеродных связей в погребенной древесине протекает более многопланово: путем реакций конденсации между освобождающимся пятым углеродным атомом бензольного кольца (при потере метоксилов) и гидроксильными группами боковой цепи, путем взаимодействия донорно-акцепторных элементов (например, хинонметидов и фенольных звеньев), путем радикальных реакций и путем взаимодействия функциональных групп боковых цепей. Все эти изменения лигнина погребенной древесины в конечном счете приводят к накоплению в нем систем с сопряженными связями и вторичных ароматических структур, представляющих собой сложный комплекс. В качестве фрагментов такой полимеризационной системы могут быть представлены [36] дифенильные и ароматизированные лигнинные структуры (по Фрейденбергу), конденсированные гвяцилипро-

Таблица 5.6

Концентрация свободных радикалов в образцах, исследуемых методом ЭПР

Образец	g-Фактор	ΔH	Концентрация свободных радикалов	Эти
Лигнин Класона из 90-летней спелой древесины	$2,004 \pm 0,001$	7,5	$3,6 \cdot 10^{17}$	282,0
ДМСФЛ из 90-летней спелой древесины	$2,004 \pm 0,001$	8,0	$6,2 \cdot 10^{16}$	49,0
ДМСФЛ из растворимой в CH_3COBr части древесины, погребенной, лет:				
3000	$2,004 \pm 0,001$	8,5	$2,2 \cdot 10^{16}$	17,2
100 000	$2,005 \pm 0,001$	7,0	$3,0 \cdot 10^{16}$	31,8
1000 000	$2,0035 \pm 0,001$	5,0	$3,5 \cdot 10^{16}$	63,5
ДМСФЛ из остатка от экстракции CH_3COBr из 90-летней спелой древесины	$2,002 \pm 0,001$	5,0	$1,3 \cdot 10^{16}$	17,5
Нерастворимый в CH_3COBr остаток древесины, погребенной, лет:				
3000	$2,0035 \pm 0,001$	5,0	$6,7 \cdot 10^{16}$	12,3
100 000	$2,003 \pm 0,001$	6,0	$7,3 \cdot 10^{16}$	80,1
1000 000	$2,0035 \pm 0,001$	5,0	$7,4 \cdot 10^{16}$	88,7

панонные звенья, гекса-, пента- и тетразамещенные бензольные ядра (вторичные ароматические структуры). По мере же дальнейшего старения древесины происходит образование бензоидной структуры



Позднее, по-видимому, начинается процесс образования углей, сопровождающийся, как замечено В. И. Касаточкиным [37], конденсацией углерода в плоские гексагональные сетки за счет уменьшения нерегулярной части, представляющей собой боковые цепи, периферийно связанные с сетками. Происходит определенное «упорядочивание» углеродистого вещества. Этот процесс для погребенной древесины длится миллионы лет.

5.6. Опытно-промышленные работы по использованию гидролизного лигнина

Гидролизный лигнин является многотоннажным отходом гидролизной промышленности, перерабатывающей древесину и другие одревесневшие растительные отходы (шелуха семян хлопчатника, кукурузные кочерыжки, одубина, подсолнечная лузга) на кормовые дрожжи, этиловый спирт и фурфурол. Выход гидролизного лигнина после гидролиза углеводов составляет 30—40% от перерабатываемого сырья. Общее количество этого отхода в СССР, где создана крупная гидролизная промышленность, составляет около 1,5—2 млн. т ежегодно (в пересчете на сухое вещество), или более 5 млн. т при влажности 62—65%. Он не нашел широкого применения, за исключением частичного использования в качестве топлива. Большая масса этого обременительного отхода попадает в отвалы, загрязняет обширные территории, а в некоторых городах и зеленые зоны отдыха. На вывоз лигнина расходуются миллионы рублей. На Бобруйском гидролизном и на Речицком гидролизно-дрожжевом заводах ежегодно выбрасывается около 500 тыс. т лигнина.

Над проблемой использования гидролизного лигнина работают многие исследователи. Так, путем хлорирования получен хлорлигнин [38], нитрованием — нитролигнин [38—40], сульфированный нитролигнин (сунил), нитролигнин, обработанный бисульфитом в щелочной среде [41], и реагент игетан, полученный из нитролигнина при обработке его содой. Полученные производные лигнина успешно прошли испытания в качестве добавок при бурении сверхглубоких скважин [42]. Путем ступенчатого нитрования с одновременным окислением и гидролизом азотной кислотой получена смесь поликарбоновых кислот (ХНПК), которые являются активными стимуляторами роста растений [43]; разработан способ изготовления активированных углей и намечены пути его промышленного использования.

Однако многие разработки можно рассматривать как частные решения, которые не охватывают проблему масштабного использования лигнина в целом по отрасли. Более перспективным направлением следует считать применение гидролизного лигнина вместе с минеральными солями в сельском хозяйстве в качестве удобрения [45].

Полученные данные щелочного окисления нитробензолом свидетельствуют о том, что по мере давности пребывания лигнина древесины в торфяных залежах происходят процессы превращения, ведущие к накоплению ароматических веществ и постепенному деметоксилированию [44, 46]. При медленном микробиологическом разложении лигнина растительных остатков в почве распад его макромолекулы также проходит через стадию деметоксилирования с образованием фенольных соединений, которые превращаются в гуминовые вещества, обуславливающие плодородие почв.

С целью изучения образования гуминовых веществ из гидролизного лигнина проведены исследования по моделированию процессов превращения его при анаэробном разложении в почвенном слое, т. е. в условиях, близких к природным. Опыты показали, что в процессе разложения гидролизного лигнина в течение 45 дней при температуре 30 °С влажностью 60% содержание гуминовых кислот в нем повышается почти в 2 раза, увеличивается также степень дисперсности и ароматизации [47].

Исследование взаимодействия кислого гидролизного лигнина, содержащего 0,3% и выше серной кислоты, с фосфоритной мукой показало, что питательность фосфоритной муки, выдержанной 5—10 дней с гидролизным лигнином, повышается в 1,6—2,2 раза. Изучение катализического действия окислов цинка, магния, железа, алюминия и огарков сернокислотного производства на гидролиз полисахаридов, оставшихся в лигнине, показало, что присутствие в реакционной смеси окислов металлов в большинстве опытов ускоряет реакцию гидролиза. Исследования лигнина методами инфракрасной спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса показали, что термообработка лигнина в присутствии окислов металлов, по-видимому, ведет к разрыву связей в его макромолекуле, вследствие чего быстрее происходит процесс гумификации [48].

Изучено влияние некоторых микроэлементов, обычно вносимых в почву,— меди, цинка, бора, молибдена, марганца и др., которые содержатся в огарках сернокислотного производства Гомельского химического завода, на гидролитическое расщепление полисахаридов, оставшихся в техническом лигнине, до моносахаридов. Последние, как известно, играют важную роль в углеродном питании

почвенных бактерий. Присутствие в реакционной смеси окислов этих металлов по большей части ускоряет реакцию гидролиза полисахаридов.

Исследование превращений гидролизного лигнина при нагревании в присутствии огарков и некоторых окислов металлов позволило предположить, что окислы металлов при гидролитическом расщеплении ослабляют водородные связи, атомы металла огарков внедряются в матрицу лигнина, что приводит к разрыву меж- и внутримолекулярных связей и образованию менее конденсированного лигнина, вследствие чего быстрее проходит его гумификация.

Было установлено, что в процессе промышленного производства удобрения на стадиях смешивания, аммонизации, обработки плавом нитрата аммония и высушивания при высокой температуре гидролизный лигнин подвергается окислительной деструкции с образованием алифатических углеводородов и оксикоричных кислот, *цис*-форма которых является стимулятором ростовых процессов растений.

При термической деструкции лигнина в присутствии минеральных солей образуются также металлоорганические соединения, которые хорошо удерживаются ионообменными структурами почв, в результате снижаются потери питательных веществ при вымывании атмосферными осадками и тем самым обеспечивается пролонгирующее действие удобрений.

Сравнительные исследования физических свойств сложносмешанных гранулированных четырехкомпонентных органоминеральных удобрений (ССОМУ) и сложносмешанных гранулированных трехкомпонентных минеральных удобрений (ССМУ) показали, что количество воды, отвечающее годовому количеству осадков в БССР (500 мл), вымывает из ССОМУ на лёссовидных суглинках на 28% азота и на 19,2% окиси калия меньше, чем из ССМУ.

Как известно, минеральные туки, внесенные в почву, используются корневой системой растений только на 40—60%, а остальное количество вымывается из корнеобитаемого слоя почвы. Велики потери калия и азота в легких почвах. Особенно это опасно для солей азота, когда происходит не только потеря ценных азотистых удобрений, но и возникает опасность накопления их в водо-

емах, приводящая к отравлению животных и даже людей.

Лигнин обладает развитой внутренней поверхностью, составляющей 180—280 м²/г, и является хорошим адсорбентом [49]. В процессе промышленного производства удобрений на стадиях смешивания, аммонизации и гранулирования гидролизный лигнин сорбирует минеральные соли. Сравнительное исследование скорости де-

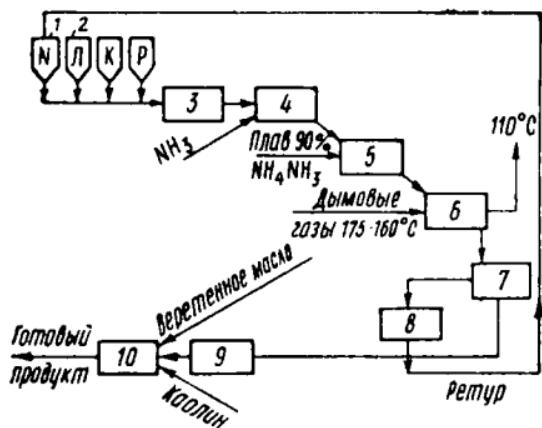


Рис. 5.4. Схема получения опытных партий удобрений: 1 — ретур; 2 — лигнин; 3 — смесительный барабан; 4 — аммонизатор; 5 — гранулятор; 6 — сушильный барабан; 7 — грохот; 8 — дробилка; 9 — охладитель гранул; 10 — кондиционер

сорбции — вымывания водой минеральных солей из почвы с удобрением, содержащим и не содержащим гидролизного лигнина, показало, что содержащее лигнин удобрение удерживает питательные вещества эффективнее. Так, объем воды, соответствующий годовому количеству осадков, вымывает в среднем из заводского удобрения 72,3% от всего количества аммиачной формы азота, в то время как из опытного, содержащего лигнин, — только 48,7%. Установлено, что легкорастворимые компоненты удобрения (производные азота и калия) с лигнином сорбируются ионообменными структурами связанных почв иочно удерживаются ими, что повышает коэффициент использования вносимого удобрения и обеспечивает его пролонгирующее действие [50—54].

Учитывая большую потребность сельского хозяйства в органоминеральных удобрениях, а также свойства гидролизного лигнина как стерильного органического удобрения, нами вместе с Гомельским химическим заводом (ГХЗ) разработана технология получения четырехкомпонентного гранулированного удобрения с включением органической добавки — гидролизного лигнина (рис. 5.4).

[52, 53]. Кроме обычных питательных компонентов — азота, фосфора и калия, в удобрение вводится углеродсодержащий компонент — гидролизный лигнин в соотношении 1:1:1:1.

За период с 1971 по 1976 г. было получено более 1000 т опытного удобрения. Опытные партии удобрения выпускались ГХЗ в основном уравновешенными. Так, состав первой партии (1971 г.) был следующий, %: азот — 13,3, калий (K_2O) — 11,2, фосфор (P_2O_5) усвоимый — 10,65 и водорастворимые — 6,87, углерод (расчетное значение) — 10 и H_2O — 1,2. Кроме того, было выпущено удобрение для торфяных почв (K_2O — 18%, P_2O_5 — 9,3, С — 12, Cu — 0,095%) и для песчаных почв (N — 13,3%, K_2O — 6,6, P_2O_5 — 8,8, С — 11,4, Cu — 0,08%).

Испытания на эффективность применения нового удобрения, проведенные БелНИИПиА МСХ БССР [51] в некоторых хозяйствах Минской, Гомельской и Брестской областей, а также НИИ удобрений и инсектофунгицидов им. Я. В. Самойлова (г. Москва), показали его положительное воздействие на культуру озимой пшеницы «Мироновская 808» на э/б Курасовщина (1972 г.), где испытывалась первая партия удобрений. На вариантах с внесением этого удобрения (с подкормкой и без подкормки азотом) были получены прибавки зерна 5,8—9,5 ц/га.

Значительный эффект получен от использования ССОМУ под ячмень сорта «Московский 121» на перегнойно- и торфянисто-глеевой мелиорированной почве на опорном пункте БелНИИПиА в колхозе «17 сентября» Столинского р-на Брестской обл. В этом хозяйстве испытывалось опытное удобрение уравновешенного состава (N, P, С, K по 11%). Прибавка урожая составила 8,3 ц/га. Положительные результаты дали и широкие производственные опыты во многих хозяйствах республики. Так, например, в совхозах «Краснооктябрьский» и «Руденский» Пуховичского р-на Минской обл., которые имеют пятилетний опыт производственного испытания этого удобрения, урожай картофеля повысился на 10,7%, кукурузы на силос — на 37,2, ячменя — на 50, свеклы столовой — на 18,6, моркови — на 23,4%. В опытах Гомельского зонального отдела НОТ в сельском хозяйстве, проведенных в 1974 г. в колхозах и совхозах Гомель-

ской обл., прибавка урожая картофеля составила около 20 ц/га на площади 400 га, ячменя — 7 ц/га на площади выше 200 га, льносемени — 2 ц/га на площади 123 га.

Суммарный экономический эффект от применения (310 т) гранулированного четырехкомпонентного ССОМУ по сравнению с применением эквивалентного количества трехкомпонентного минерального удобрения в хозяйствах Гомельской обл. составил 118,6 тыс. руб.

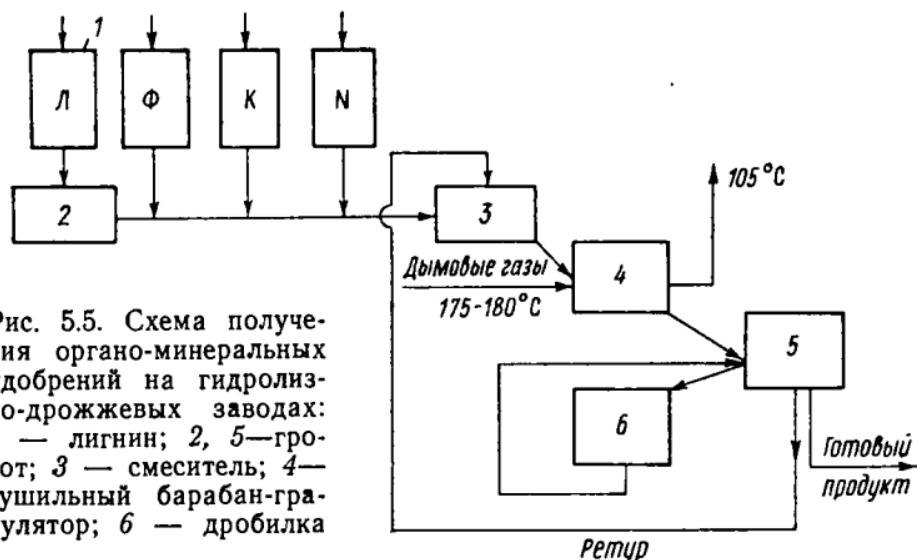


Рис. 5.5. Схема получения органо-минеральных удобрений на гидролизно-дрожжевых заводах:
1 — лигнин; 2, 5 — грохот; 3 — смеситель; 4 — сушильный барабан-гранулятор; 6 — дробилка

В связи с тем что на заводах гидролизный лигнин получается с высокой влажностью (до 65—70%) и является нетранспортабельным, то предлагается технологическая схема получения органо-минерального удобрения непосредственно на гидролизно-дрожжевых заводах (рис. 5.5) [52].

Помимо заводского изготовления удобрения, разработан способ массового использования кислого гидролизного лигнина путем компостирования его с фосфоритной мукой и хлористым калием с обработкой перед внесением в почву 25%-ным водным раствором аммиака. В 1 т лигнominерального компоста должно содержаться абсолютно сухого лигнина 330—380 кг, P_2O_5 7—7,6, K_2O 6—7,2 и азота 5,5,2 кг [55, 56].

В зависимости от задач и целей, стоящих перед хозяйством, лигнominеральные компости следует приго-

тавливать с различным содержанием питательных минеральных веществ. В том случае, когда ставится задача больше внести органических веществ в почву, рекомендуется, чтобы в 100 т компоста содержалось лигнина 96,7 т, фосфоритной муки 1,56, хлористого калия 0,5, 25%-ного водного раствора аммиака 1,25 т. Такого компоста под различные сельскохозяйственные культуры можно вносить по 30 т/га. Внесение компостов в количествах, превышающих 30 т/га, нежелательно, так как замечено угнетение роста растений.

При умеренных дозах внесения органических веществ в почву (10—15 т/га) для приготовления лигноминерального компоста требуется лигнина влажностью 60—65% 94—95 т, фосфоритной муки 4, хлористого калия 1—1,2, 25%-ного водного раствора аммиака 2,5 т (аммиак вводится в компост перед внесением его в почву). Тогда в 1 т лигноминерального компоста должно содержаться абсолютно сухого лигнина 330—380 кг (33—38%), P_2O_5 7—7,6 кг (0,7—0,76%); K_2O 6—7,2 кг (0,6—0,72%), азота 5—5,2 кг (0,5—0,52%), влаги 600—620 кг (60—62%); pH продукта составляет 6,8—7.

Гидролизный лигнин и минеральные соли тщательно перемешивают, формируют из смеси караван, величина и размеры которого зависят от площади, на которую будет вноситься компост. Для прохождения более полной реакции между фосфоритной мукой и серной кислотой, присутствующей в лигнине, смешанную массу выдерживают в караванах не менее двух-трех месяцев.

Полевые испытания лигноминеральных компостов, проведенные в колхозе «40 лет Октября» Речицкого р-на Гомельской обл., показали, что компосты с лигнином значительно повышают урожай сельскохозяйственных культур. Так, например, в 1974 г. на участках, удобренных лигноминеральными компостами, был получен урожай картофеля на 84 ц/га выше, чем на участках, удобренных эквивалентным количеством минеральных удобрений, содержащихся в компосте; в 1975 г. от внесения данного компоста урожай картофеля увеличился на 22 ц/га, озимой ржи — на 4,2 ц/га.

Таким образом, заводские опыты по разработке химической технологии получения ОМУ и полевые их испытания показали полную возможность использования

гидролизного лигнина в качестве органического удобрения пролонгирующего действия. Производство ОМУ не только расширит сырьевую базу выпуска удобрений, но и повысит эффективность использования минеральных питательных туков.

Опытно-заводские работы, проведенные на Минском ордена Ленина тракторном заводе (1968—1969 гг.), по использованию гидролизного лигнина, обработанного 25%-ным аммиаком и необработанного, в качестве специальной добавки в формовочные смеси показали, что применение его позволяет получить отливки массой 250 кг без пригара и ужимин [57].

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ РАЗНОВОЗРАСТНОЙ ДРЕВЕСИНЫ

6.1. Введение

В древесном комплексе, помимо основных компонентов — целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина, содержатся экстрактивные вещества, которые в основном являются органическими соединениями. Органические экстрактивные вещества в большинстве случаев можно выделить посредством нейтральных растворителей (эфир, бензол, спирт, ацетон, бензин, вода или пар), так как они не являются частью клеточной стенки. Минеральные компоненты древесины распределяются между экстрактивными веществами и веществами клеточной стенки. Для хвойной древесины характерно присутствие значительного количества смолистых веществ, имеющих не только научный, но и практический интерес. Процессы превращения смолистых веществ с возрастом древесины рассмотрены в гл. 1.

В настоящей главе приведены результаты исследования серы в смолах межледниковой древесины. Включены также исследования такого малоизученного вопроса, как содержание и состав аминокислот в разновозрастной древесине сосны, рассмотрено изменение в ней минеральной части.

6.2. Содержание серы в смолах погребенной древесины

В древесине хвойных и лиственных пород сера находится в ничтожно малом количестве. Однако во многих растениях сера замечена в значительных количествах. Известно, что она играет большую роль в жизненных процессах. Содержание серы в белках доходит до 2,5%, а серу-содержащие аминокислоты — цистеин и метионин — входят

в состав большинства белков. Сульфидрильные группы (SH), входящие в цистеин и глютатион, участвуют в окислительно-восстановительных процессах, являясь переносчиками водорода. Ряд исследователей показали, что сера входит в состав всех растительных белков в форме цистеина $[\text{HOOCCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{S}]_2$.

Установлено, что растения, содержащие в значительном количестве белок, как, например, клевер, люцерна, сераделла и даже картофель, очень отзывчивы на серу, содержащую удобрения. Для удобрения почвы применяется измельченная комковая сера (от 60 до 120 кг на 1 га). Серу содержит в глюкозиде крестоцветных растений — синигрине, который при гидролизе специфическим ферментом мирозином расщепляется до глюкозы, кислого сернокислого калия и эфирного аллилового горчичного масла ($\text{C}_3\text{H}_5\text{CNS}$). В семенах черной горчицы содержание синигрина достигает 1,3%. Много его содержится в корнях хрена, значительно меньше — в листьях капусты, в репе, брюкве.

Данные о содержании серы, приведенные выше, относятся в основном к однолетним сельскохозяйственным растениям. Что касается содержания серы в древесной растительности, то такие данные отсутствуют. В смолах сосновой древесины, как в живице, так и в канифоли и даже в пиролизной сосновой смоле, сера не была обнаружена. Однако в пиролизной торфяной смоле она обнаружена в значительных количествах.

Хотя в древесине и не обнаружено серы, поскольку там содержится незначительное количество белков, в ископаемых смолах, которые генетически связаны с древесными смолами хвойных, всегда в заметных количествах содержится сера. Элементный химический состав ископаемых смол, по данным Ю. А. Жемчужникова [1], в среднем составляет 75—85% С, 9—12% Н, 5—14% О и 0,5% S.

Исследование ископаемых смол Артемовского месторождения, проведенное ВНИГИ [2], показало, что прозрачные ископаемые смолы, которые имеются в углях в виде многочисленных включений, содержат до 2,42% серы. Из углей Артемовского месторождения было выделено два типа смол: прозрачная от светло-желтого до янтарно-красного цвета с содержанием серы 1,22% и матовая, непрозрачная, довольно плотная, но весьма хруп-

кая снежно-белого или желтоватого цвета с содержанием серы 2,42%.

Чирх и Авенг [3] исследовали состав многих ископаемых смол, в том числе аллингита, иданита, глессита и сукцинита, которые являются разновидностями промышленных сортов янтаря. При экстракции сукцинита спиртом ими были получены две фракции, из которых первая, растворимая в спирте, представляла собой в основном сложный эфир борнеола и сукциноабиетиновой кислоты, а вторая, не растворимая в спирте, являлась нейтральным продуктом, названным авторами сукцином.

Исследованиями отечественных и зарубежных ученых показано, что все ископаемые смолы, несмотря на различие в отдельных характеристиках, обладают общей химической природой основной массы, состоящей преимущественно из соединений терпенового ряда. Приведенные выше данные позволяют сделать заключение, что ископаемые смолы являются остатками смоляных веществ хвойной растительности. Одновременно следует сделать важный вывод о том, что все ископаемые смолы, включая и промышленные виды янтаря, содержат серу. Исходя из этого, можно допустить, что древесные смолы после гибели растения с течением времени накапливают серу, в результате чего в составе смол, ископаемой древесины, имеющей возраст десятки тысяч лет, всегда присутствует сера. Она содержится также почти во всех горючих ископаемых, в том числе в углях и нефти.

В угле сера присутствует всегда. Что касается источников, то в первую очередь следует указать на белковые вещества протоплазмы живой клетки. При химических образованиях или при разложении белков протоплазмы выделяется сера, которую называют органической. Большая часть серы имеет минеральную основу и содержится в виде постоянно присутствующего в угле серного колчедана (сульфиды) и реже встречаемого гипса (сульфаты). Органическая и пиритная сера при горении соединяется с кислородом воздуха, образуя сернистый газ, и улетучивается; сульфатная сера переходит в золу. В связи с этим различают летучую и нелетучую серу.

Первую называют «вредной», так как сернистый газ разъедает стенку паровых котлов. Безвредной является только сульфатная сера, но и она вредна, если уголь перерабатывается в кокс, так как увеличивает общее со-

держание серы в коксе, что ухудшает качество чугуна, получаемого при применении этого кокса.

Таким образом, нахождение органической серы в ископаемых смолах и углях подтверждает, что хвойная растительность служила исходным материалом в процессе углеобразования.

В природных нефтях наряду с составляющими их углеводородами всегда имеются большие или меньшие количества сернистых соединений. Наличие серы в нефтях, характер сернистых соединений и их химические превращения тесно связаны с проблемой происхождения нефти.

В настоящей работе не рассматриваются подробно все гипотезы и высказывания о генезисе нефти. Однако необходимо в самой краткой форме остановиться на последних воззрениях в вопросе происхождения нефти.

В последнее время самое широкое распространение нашла сапропелевая гипотеза, или гипотеза смешанного растительно-животного происхождения нефти, которая признается теперь подавляющим большинством химиков и геохимиков. Согласно этой гипотезе, нефть происходит из сапропеля, образующегося на дне водоемов из остатков зоо- и фитопланкtonных организмов, водной растительности и фитоорганизмов планктона, высших береговых растений, а также остатков организмов и минеральных веществ, приносимых водными потоками и другими путями с суши.

Потанье [4] первым определил понятие о сапропеле и дал четко сформулированную гипотезу о происхождении из него нефти. По его мнению, большинство сапропелитов образовалось в районе морского побережья, в наиболее тихих его местах.

Химические превращения сапропелевого материала в направлении нефтеобразования подробно рассмотрены А. Ф. Добрянским [5]. По его представлениям, внешний механизм процесса состоит в потере кислорода в виде воды и углекислоты. Потери же этих элементов неизбежно ведут к относительному повышению процентного содержания углерода и водорода. Карбоксильная группа удаляется при этом в виде углекислоты, а гидроксильная — в виде воды. Первоначально углекислота и вода выделяются, по его мнению, в соотношении 1:1. К концу реакции, когда наличие гидроксильных групп в органи-

ческом веществе исчерпывается, кислород удаляется преимущественно в виде углекислоты. Это приводит к резкому обогащению органического вещества водородом и к изменению его физического состояния в направлении оживления.

При этом процессе происходит глубокое изменение самого вещества сапропелитов. Как отмечает А. Ф. Добрянский, в данном случае происходит не деполимеризация, а начальные стадии распада, при которых освобождаются более простые по строению молекулы. Важным моментом химического превращения органического вещества автор считает диспропорционирование водорода, когда одни молекулы обогащаются водородом за счет других. Вследствие диспропорционирования водорода тяжелые полиметиленовые и нафтаново-ароматические системы постепенно разрушаются. Это происходит путем раскрытия части циклов и отщепления боковых цепей. В результате появляется все большее количество менее сложных молекул. Следствием этого является постепенный переход вещества сапропеля сначала в тяжелые, а затем в легкие метановые нефти. Этот процесс, по мнению А. Ф. Добрянского, сопровождается накоплением простейших ароматических углеводородов, богатых углеродом, которые являются тем резервуаром, куда переходит лишний углерод при диспропорционировании водорода.

Работы [6] по исследованию характера изменения нефтяных масел показали, что смолистые вещества, содержащиеся в природной нефти, существенно отличаются от смол, полученных путем окисления нефтяных масел. В связи с этим существует мнение, что не смолистые вещества произошли из углеводородов, а наоборот, углеводороды нефти в соприкосновении с воздухом осмоляются.

Приведенные выше литературные источники дают достаточное основание полагать, что процессы окисительно-восстановительного характера и процессы осернения играют в геохимической истории нефти заметную роль и наряду с ее метанизацией являются одним из важных факторов образования различных нефтей.

Среди геохимиков существует мнение, что метанизированные, геологически более древние нефти в среднем беднее серой, чем нефти более молодого возраста, хотя

геологический возраст сам по себе не имеет особенного значения. Важен «химический» возраст нефти (т. е. глубина ее химических превращений), который может и часто действительно совпадает с геологическим возрастом. Исходя из этого, следует полагать, что одним из характерных показателей более молодого «химического» возраста нефти является высокое содержание в ней серы (обычно такие нефти смолистые) и повышенное количество азота. Сернистые нефти содержат полициклические углеводороды и имеют высокую плотность, что также говорит в пользу их более молодого «химического» возраста.

Ароматические углеводороды широко представлены во всех нефтях: они составляют от 5—7 до 20—25% и более и являются одной из главных составных частей всякой нефти. Ароматические углеводороды в легких фракциях нефти ($t_{\text{кип}} = 150—200^{\circ}\text{C}$) представлены бензолом и его ближайшими гомологами. В керосиновых фракциях встречаются нафталин и его простейшие гомологи, а в кипящих при более высокой температуре фракциях обнаружены гомологи антрацена и фенантрена. Ароматические углеводороды масляных фракций являются, по-видимому, сложными гомологами трициклических углеводородов, где боковые цепи и полиметиленовые циклы часто составляют большую часть молекулы, чем само ароматическое ядро. Исследования показали, что цикличность высших ароматических углеводородов снижается по мере метанизации нефти [5]. В более древних метанизированных нефтях трициклических углеводородов значительно меньше, чем в геологически более молодых нефтях.

Таким образом, в нефтях по мере уменьшения их удельного веса и в результате метанизации основная масса ароматических углеводородов передвигается из высоких фракций в низкие, в конце концов концентрируясь в наиболее легких фракциях.

Содержание серы в смоле ископаемой древесины. При исследовании смолистых веществ сосновой древесины, извлеченной из погребенного торфяника межледникового месторождения, впервые была обнаружена сера. Погребенный торфяник расположен на правом берегу р. Припяти возле д. Дорошевичи Петриковского р-на Гомельской обл.

Образцы древесины для исследования отбирались из срединной части торфяной залежи. Экстракция смолистых веществ из древесины производилась серным эфиром. Разделение смол осуществлялось путем хроматографирования на адсорбционной колонке с активной Al_2O_3 . Разделению подвергались растворы смолистых веществ в петролейном эфире. Нерастворимые в петролейном эфире смолистые вещества предварительно отделялись.

После вымывания ретена и смоляных кислот в последних фракциях и особенно в эфирном экстракте окиси алюминия были выделены кристаллы элементарной серы. Содержание серы по отношению к сухим смолистым веществам составляло от 0,4 до 0,9%. Через год нами были обнаружены желтые пятна на обнаженной высохшей части торфозалежи преимущественно на торцовой части сосновых смолистых остатков, выступающих из разреза торфозалежи. Из межслойных трещин древесины вытекала желтая смолистая масса и образовывала вспучивание и подтеки на обнаженных кусках сосновой древесины.

Смолистый желтый налет вместе с древесными остатками был помещен в банку с притертой пробкой. Извлечение смолистых веществ из этого материала производилось серным эфиром. После удаления растворителя из густой темно-коричневой смолистой массы выпали желтые кристаллы серы, содержание которой в этих смолах составляло от 20 до 23%. Хроматографированием полученных смол удалось выделить углеводороды фихтелит и ретен.

С целью дальнейшего исследования смолистых веществ, содержащих серу, образцы сосновой древесины, покрытые смолистым налетом, были собраны в третий раз на Дорошевичском торфянике. И в этот раз наблюдались желтые образования, а иногда и вытекание желтой смолы на обнаженных участках высохших древесных пней. Следует отметить, что на поверхности торфозалежи запах сероводорода обнаружить не удалось, вместе с тем констатировали приятный запах ванилина, образовавшегося в результате окисления лигнинной части растительного материала¹. Для выяснения возможного участия серобактерий в накоплении серы были взяты из

¹ См. гл. 5 «Исследование химических превращений лигнина».

вертикально-обнаженной и высохшей части торфозалежи образцы сосновой древесины со смолистым серным налетом.

Микробиологическое исследование этих образцов было произведено в Институте земледелия МСХ (А. А. Езубчик и З. И. Кудашкевич). Для обнаружения серобактерий в исследуемой древесине применялась среда, предложенная Бейерингом и Ван-Дельденом (состав: водопроводная вода 1000 г, молочнокислый натрий 5 г, аспарагин 1 г, сернокислый магний 1 г, гидрофосфат калия 0,5 г и следы железного купороса). Культура выращивалась при 25—28 °С на свету. Развитие бактерий начиналось через три недели и достигло максимума после шести-восьми недель. Образовавшаяся сероватая пленка выстилала стенки цилиндра.

При микроскопировании этой пленки можно было заметить различные формы бактерий. Среди этих форм выделялись свободные, бесцветные, подвижные нити, не покрытые слизистой оболочкой. В некоторых нитях содержалась сера в виде круглых капель. Отдельные нити были более крупными. Некоторые распадались на клетки, образующие цепочку из кокковидных форм. Отдельные клетки отличались более крупным размером и сильно преломляли свет. При разрушении пленки нити теряли тургор, в них были заметны перегородки, они как бы ломались и распадались на короткие части. Внутри клетки капли серы иногда образовывали мелкие кристаллы, которые при дальнейшей кристаллизации разрывали клетку.

Помимо бесцветных серобактерий, на стенке цилиндра, обращенной к свету, были обнаружены и пурпурные серобактерии, которые представляли собой овальные крупные клетки и, по описанию С. Н. Виноградского, относились к роду *Crotatium*.

Кроме бактерий, окисляющих H_2S с накоплением серы, внутри клеток обнаружена группа бактерий, окисляющих сероводород, тиосоединения ($Na_2S_2O_3$) и тетратиосоединения ($Na_2S_4O_6$) в серную кислоту без отложения серы внутри клеток. Этот особый вид бактерий—тионовые бактерии (*Thiobacillus thiaparus*) — представляет собой маленькие подвижные палочки.

Представляет интерес исследование смолы, извлеченной из керна вблизи м. Скригалово на расстоянии около

40 км от Дорошевичского торфяника. Из 260-метровой скважины был извлечен керн, обильно пропитанный темной смолистой массой.

Смолистая часть из керна экстрагировалась серным эфиром. Получено 14,38 г густой вязкой смолы темно-коричневого цвета, при этом содержание смолистых составило 4,19% от сухого вещества керна. Выделенная смола не имела летучих, и при температуре 90 °С и давлении 400 Па начиналось разложение. Разделение углеводородов смолы проводилось путем хроматографирования ее растворов на колонке с Al_2O_3 в петролейном эфире.

Содержание серы в этой смоле составляет 5,5%, фильтелита 3,14%. Значительное количество вещества приходится на фракции ретена (29,4%) и других ароматических углеводородов.

Когда углеводороды уже не вымывались из адсорбционной колонки петролейным эфиром, была произведена промывка серным эфиром широкого темного кольца, находящегося в верхней части колонки. В результате была выделена фракция смолы с зеркальным блеском — асфальтены (31,6%).

Сера в смолах нефти. Исследованию подвергалась тяжелая ельская нефть, образцы которой были взяты со дна буровой скважины, расположенной на расстоянии 70 км от Дорошевичского торфяника. От минеральных примесей нефть освобождалась путем экстракции серным эфиром. Количество серы в тяжелой ельской нефти составило 3,21%. Результаты фракционной разгонки 15,83 г нефти приведены в табл. 6.1.

Из таблицы видно, что в нефти содержатся сравнительно стойкие сернистые соединения (меркаптаны, сульфиты) и, по-видимому, незначительное количество дисульфидов, которые, как менее устойчивые, могли образовать сероводород в процессе перегонки нефти.

Разделение углеводородов, содержащихся в остатке разгонки тяжелой нефти, производилось путем хроматографии на активной окиси алюминия. Предварительно удалялись нерастворимые в петролейном эфире вещества, а раствор углеводородов в петролейном эфире подвергался разделению на адсорбционной колонке, заполненной Al_2O_3 .

При разделении смолистого остатка от разгонки

Таблица 6.1

Фракционная перегонка тяжелой ельской нефти

Номер фракции	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C,}$ при $P, \text{ Па}$	$t_{\text{кип}}^*, ^\circ\text{C,}$ приведенная к 101 гПа	Удельный вес, $\text{г}/\text{см}^3$	Коэффициент преломления n_{20}^D	Выход, %	Количество серы, %	
						от фракций	от общей серы
1	40—60(333)	140—168	0,7970	1,4452	1,20	3,00	5,88
2	61—80(1200)	169—196	0,8045	1,4650	6,26		
3	81—110(1200)	197—235	0,8348	1,4652	7,91	2,00	4,90
4	111—160(400)	266—340	0,8768	1,4820	9,30	8,15	6,27
5	161—170(400)	340—350	0,8900	1,5050	3,98	2,19	2,70
Остаток	—	—	—	—	66,07	3,86	79,01
Потери	—	—	—	—	6,07	0,69	1,21

нефти после того, как вымывание углеводородов петролейным эфиром прекратилось, была осуществлена промывка колонки серным эфиром. Асфальтены, растворимые серным эфиром, содержат серу и представляют собой твердые, хрупкие, неплавкие вещества, обладающие зеркальным блеском. Удельный вес выделенных асфальтов несколько больше единицы.

Смолистые вещества, извлеченные из органической массы тысячелетнего и миллионного возраста, всегда содержат в своем составе серу. Результаты исследования смол различного возраста на содержание в них серы и ароматических углеводородов приведены в табл. 6.2.

Как видно из таблицы, содержание серы в смолах увеличивается с возрастом древесины или пласта породы. Исключением являются смолы, имеющие значительное количество серы (23%), которые образуют желтые смолистые пятна на сосновых пнях межледникового возраста. Микробиологическое исследование этой древесины показало, что она густо заселена различного рода серобактериями.

Как было указано выше, во всех горючих ископаемых присутствует в том или ином количестве сера и сернистые соединения. В ископаемой древесине, смолах, углях, нефтях содержание серы достигает значительных количеств.

Источником появления серы в первую очередь следует считать протоплазму живой клетки. Впоследствии при

разложении органических веществ смолы как наиболее устойчивая часть растительного материала собирают, концентрируют серу и сернистые соединения, в незначительных количествах имеющиеся в древесине и другом растительном материале.

Концентрированию органической серы в смоляных продуктах способствуют микроорганизмы — серобактерии. Окисляя сероводород, выделенный при разложении растительных и животных остатков, серобактерии собирают серу, чем увеличивают содержание последней в смолистых веществах. Высказывается предположение, что серобактерии как бы прилипают к смолам и предпочитают поселяться на смолистой части обнаженного торфяника.

Помимо органической серы, смолы могут обогащаться серой за счет серного колчедана (сульфидов) и гипса (сульфатов). Восстановительные процессы сопровождаются деятельностью микроорганизмов в анаэробных условиях. В связи с этим следует указать, что в районе взятия образцов смол для исследования замечено повышенное содержание аниона SO_4 в грунтовой воде. Так, вода в колодцах г. Петрикова содержит SO_4 747,4 мг/л; сухой остаток воды составляет 2,78 г/л. В д. Веловск (возле г. Петрикова) на глубине 1 м грунтовая вода содержит SO_4 25 мг/л, на глубине 6 м — 25,6, а на глуби-

Таблица 6.2

Состав смолистых веществ, полученных из сосновой древесины различного возраста

Возраст, лет	Содержание серы, %	Содержание, % от сухого вещества смолы					
		нерастворимых в петролейном эфире веществ	смолистые кислоты	фенолита и парафина	ретена и других ароматических углеводородов	асфальтенов	потери
3000	Следы	2,62	18,57	45,0	21,67	—	12,14
140 000	0,7	27,69	—	23,50	23,50	3,87	21,44

Древесина

3000	Следы	2,62	18,57	45,0	21,67	—	12,14
140 000	0,7	27,69	—	23,50	23,50	3,87	21,44

Вытекающие смолы желтого цвета

140 000	23	51,37	—	4,72	21,58	7,02	15,41
$(1-3) \cdot 10^6$	5,5	14,13	—	3,14	29,37	31,61	15,69
$(7-10) \cdot 10^6$	4,6	29,71	—	6,06	37,03	26,99	0,21

не 10 м — 37,07 мг/л. Значит, сульфаты грунтовых вод также могут явиться источником пополнения серы в смолах.

Присутствие серы в смолах ускоряет дегидрогениационные процессы, происходящие в среде углеводородов в течение тысячелетий. Воздействие серы на углеводороды прежде всего ведет к процессам дегидрогенизации, при этом часть серы удаляется в виде сероводорода, а другая связывается с углеводородами. В условиях высыхания обнаженной торфозалежи происходит взаимодействие серы с углеводородами смолистых веществ, в результате чего этот процесс ведет к дегидрогенизации, увеличению количества ретена за счет фихтелита и образованию сероводорода по схеме



Сероводород, выделяющийся при этом, соприкасаясь с кислородом воздуха, окисляется и образует элементарную серу в наблюдаемых нами желтых смолистых пятнах. Одновременно серобактерии окисляют сероводород, выделяемый при интенсивном разложении растительных и животных остатков торфозалежи.

Вместе со смолами сера попадает в нефть. Поэтому источник одноядерных ароматических углеводородов, характерных для нефтей, можно отметить и в высших ароматических углеводородах полициклического характера, а механизм образования гомологов бензола надо понимать как раскрытие циклов. При этом превращения должны протекать в следующем порядке: трициклические углеводороды, затем бициклические и, наконец, моноциклические.

Для перехода смолистых веществ растительного материала в подвижную форму необходимо, чтобы произошло обогащение их водородом, но не извне, а путем диспропорционирования водорода среди молекул этого вещества.

Образование простейших ароматических углеводородов освобождает, следовательно, некоторое количество водорода, который может быть использован для насыщения других, восприимчивых к этому молекул. Таким образом происходит процесс гидрогенизации и дегидрогенизации трициклических углеводородов смоляных веществ. Аналогично можно представить распад сложной

молекулы ароматического полиметиленового ряда с образованием ряда простейших молекул метанового, нафтенового и ароматических рядов. Исходя из этого, можно ожидать, что нефти глубокого превращения (метанализированные) должны содержать относительно больше низших ароматических углеводородов, чем нефти малого превращения, в которых ароматические углеводороды должны содержаться лишь в высших фракциях. Эта закономерность в действительности подтверждается многими исследованиями и нашими опытами. Следовательно, диспропорционирование водорода неразрывно связано с уменьшением молекулярной массы углеводородов одной части нефти и с увеличением другой.

Таким образом, при сопоставлении данных, полученных при исследовании состава смол межледниковой древесины, с данными о составе смолистой части вблизи залегающей нефти подтверждается заключение Н. Д. Зелинского и Н. Н. Семигановского о том, что в процессе нефтеобразования смолы и смоляные кислоты хвойной растительности могли служить материнским веществом нефтяных углеводородов, богатых ароматическими соединениями.

6.3. Азотистые соединения в разновозрастной древесине

Исследование азотистых соединений в древесине и их роль в процессах ее превращения представляют значительный теоретический интерес. В связи с малым содержанием азота в древесине этому вопросу уделялось недостаточное внимание.

Н. И. Никитин [7] приводит данные об элементном составе древесины различных пород. Процентное содержание в древесине хвойных и лиственных пород углерода, водорода, кислорода почти одинаково. Некоторое увеличение содержания углерода, а в некоторых случаях и азота наблюдается в зеленых ветвях по сравнению со стволовой частью дерева. Так, в древесине ствала ели содержится 0,94% азота, а в сучьях — 1,12%. Авторы работы [8] нашли, что камбий обыкновенного ясения (*Fraxinus elatior*) содержит 29,4% протеина, а камбий ильма (*Ulmus sativa Mill.*) — 30%, в камбии обыкновенной сосны находится 20,8% протеина. Древесная ткань

этих деревьев содержит гораздо меньшее количество протеина. Так, в заболони ясеня, ильма и сосны находится соответственно 1,37, 1,73 и 0,83% протеина предположительно от высохшей протоплазмы, что в расчете на древесину составляет около 0,1—0,3%. Однако ни протеин камбия, ни протеин древесины не были изучены подробно [9]. В настоящей работе рассматриваются результаты А. Г. Осиновского по изучению связанного азота в разновозрастной сосновой древесине. Связанный азот в этой древесине может находиться в виде свободных аминокислот и в белках [10].

Свободные и связанные в белках аминокислоты древесины играют важную роль в образовании основных ее компонентов — целлюлозы и лигнина, но качественный и количественный состав аминокислот в древесине изучен недостаточно полно.

Исследованию была подвергнута древесина вегетативных побегов сосны, собранных с 15 мая по 30 октября из верхних ярусов 14—15-летних деревьев, произрастающих на участке «Боровлянская дача» Минского лесничества [10, 14]. Образцы весом 1—1,5 кг помещали в сушильный шкаф и нагревали в течение 1 ч при 80 °С, затем снимали с них кору и продолжали сушить несколько дней при 60—70 °С. После высушивания измельченные до размера частиц 0,1—0,2 мм образцы экстрагировали диэтиловым эфиром в аппарате Сокслета в течение 10 ч.

Для извлечения свободных аминокислот был применен метод [11], суть которого сводится к экстракции свободных аминокислот 80%-ным этанолом с последующим многократным осаждением попутно извлеченных белков хлороформом. Спиртоводный слой, содержащий свободные аминокислоты, концентрировали в вакууме при охлаждении до объема 1—2 мл [10]. Полученный раствор очищали от сахаров и органических кислот на колонке размером 9×300 мм, заполненной смолой Д50×8 в Н-форме. Колонку промывали 200 мл бидистиллята, подкисленного уксусной кислотой (0,01 н.).

Элюирование адсорбированных на катионите аминокислот проводили раствором 4 н. HCl. Соляную кислоту из раствора выпаривали в роторном испарителе при 40 °С и 26,66 гПа. Общий связанный азот и азот свободных аминокислот древесины определяли по методу

Кильдаля. Для определения связанных аминокислот древесина после удаления свободных аминокислот подвергалась гидролизу 6 н. HCl при 110 °C в течение 24 ч при гидромодуле 1 : 50. Удаление сахаров и других безазотистых веществ из гидролизатов проводили описанным выше методом. Фракции свободных и связанных аминокислот исследовали на автоматическом аминокислотном анализаторе фирмы IEOL типа ILC-БАН. Триптофан в щелочных гидролизатах определяли методом двухволнистой спектрофотометрии [12], окись калия в зоне — на пламенном фотометре ФПЛ-1.

В результате исследований установлено, что общее количество аминокислот в древесине побегов в пересчете на абсолютную сухую древесину по мере их развития уменьшается: для связанных с 21,73% (15 мая) до 1,02% (30 октября); для свободных с 2,37% (15 мая) до 0,11% (15 октября), но в октябре количество свободных аминокислот несколько возрастает и составляет 0,17% [14].

Замечено, что синтез и накопление белков в древесине зависят от концентрации в ней калия [13]. При уменьшении содержания калия в древесине происходит процесс гидролиза части белков, приводящий к накоплению свободных аминокислот и неорганических соединений аммония. Результаты исследования состава свободных и связанных аминокислот древесины в период ее формирования приведены в табл. 6.3 и 6.4.

Данные таблиц показывают, что древесная ткань в различное время ее формирования содержит обширный набор аминокислот. Все белковые фракции по своему количественному аминокислотному составу более однородны, чем фракции свободных аминокислот. Лишь в конце вегетации в аминокислотном составе белковых фракций наблюдаются значительные отклонения в их содержании от предыдущих периодов. Качественный состав свободных аминокислот постоянен в течение всего периода формирования древесины, за исключением β -аланина, который отсутствует среди свободных аминокислот во время активного синтеза белка и других органических соединений. В количественном же отношении начиная с июля в древесине усиливается процесс образования и накопления фенилаланина, метеонина и метионинсульфоксида, являющихся мономерными структурными предшественниками лигнина, причем увеличение

Таблица 6.3

Аминокислотный состав белковых фракций из древесины сосны, % от суммы аминокислот

Соединение	Время сбора образцов					
	15 мая	15 июня	15 июля	25 августа	25 сентября	30 октября
Триптофан	0,78	2,52	7,21	0,92	0,90	1,36
Лизин	1,41	4,45	3,48	1,19	1,72	2,02
Гистидин	2,59	2,53	0,42	0,72	0,63	0,36
Аммиак	2,52	1,45	6,12	8,24	8,76	10,56
Аргинин	7,96	4,82	3,94	4,41	10,56	25,52
Аспарагиновая кислота	Следы	0,73	2,52	0,99	1,17	4,27
Тreonин	1,95	2,46	1,17	1,25	1,08	1,60
Серин	2,22	5,84	2,18	4,15	3,79	4,15
Глутаминовая кислота	Следы	1,11	3,60	0,92	0,90	26,65
Пролин	12,19	7,06	1,68	1,71	0,63	1,13
Цистеин	2,58	1,79	2,77	1,19	2,25	1,07
Глицин	3,35	3,67	0,92	1,84	1,98	2,20
Аланин	8,10	8,54	2,18	3,23	3,34	2,08
Валин	3,94	4,68	2,64	4,94	5,96	0,77
Метионин	0,77	0,76	0,38	2,17	1,36	1,42
Метионин-сульфоксид	Следы	0,24	0,67	0,86	0,81	1,31
Изолейцин	0,97	2,37	3,31	1,32	0,99	0,71
Лейцин	4,86	3,97	4,74	1,19	1,72	0,65
Тирозин	3,82	3,31	2,43	2,18	3,25	1,36
Фенилаланин	2,41	2,49	33,71	21,67	18,59	3,68
Аспарагин	5,17	8,16	1,68	3,03	2,71	0,65
Глутамин	13,34	13,90	1,47	1,91	2,35	1,73
γ -Аминомасляная кислота	19,07	11,97	8,01	29,97	23,47	3,15
β -Аланин	—	1,18	2,77	Следы	1,08	1,60

ние происходит как за счет синтеза этих соединений, так и за счет гидролитического расщепления некоторой части белков. Последнее хорошо заметно из данных табл. 6.4 по уменьшению содержания указанных аминокислот в белках древесины этого периода.

В августе количество аргинина и аммиака возрастает (табл. 6.3), а в конце октября аргинин, глутаминовая кислота и аммиак преобладают среди остальных аминокислот. Одновременно (табл. 6.4) наблюдается количественное уменьшение соответствующих аминокислот в

белках. Накопление в свободном состоянии преимущественно аргинина, глутаминовой кислоты и аммиака в конце октября указывает на то, что в этот период в древесине преобладают процессы расщепления белков, содержащих большое количество этих компонентов.

В отличие от других исследователей в древесине сосны обыкновенной дополнительно найдены в свободном состоянии следующие аминокислоты: гистидин, пролин, метионин, метионинсульфоксид, изолейцин, тирозин, глутамин, аспарагиновая кислота, β -аланин, а также установлено, что в небелковых фракциях содержится полный набор аминокислот на протяжении всего периода роста побегов и формирования в них древесины [14].

Анализ литературных данных по качественному и количественному составу белков древесины [15] показывает, что до сих пор не уделялось должного внимания

Таблица 6.4

Аминокислотный состав гидролизатов древесины сосны, % от суммы аминокислот

Соединение	Время сбора образцов					
	15 мая	15 июня	15 июля	25 августа	15 сентября	30 октября
Триптофан	0,62	0,97	2,47	1,11	1,25	2,01
Лизин	7,40	6,04	7,10	7,25	5,90	7,00
Гистидин	2,04	1,58	1,70	1,87	1,79	2,59
Аммиак	3,00	4,67	2,43	3,09	3,21	4,58
Аргинин	8,26	6,32	5,57	6,37	5,00	4,32
Аспарагиновая кислота	10,36	10,13	9,69	9,59	9,66	8,11
Треонин	6,38	6,48	6,59	6,40	7,32	5,41
Серин	6,59	7,27	6,02	6,43	6,25	4,60
Глутаминовая кислота	10,07	10,82	12,85	11,54	11,98	11,68
Пролин	4,70	4,34	5,61	5,01	5,60	6,88
Цистеин	1,19	0,95	0,29	0,37	0,68	1,88
Глицин	6,51	6,54	5,36	5,87	6,54	4,07
Аланин	6,78	6,87	7,72	7,03	7,21	9,29
Валин	6,94	7,37	6,77	7,18	8,15	7,50
Метионин	1,21	1,33	0,56	1,88	2,16	2,08
Метионин-сульфоксид	—	—	1,14	—	—	0,76
Изолейцин	5,18	5,20	6,41	5,14	5,81	6,91
Лейцин	8,32	8,05	9,79	9,06	9,42	8,52
Тирозин	2,86	2,19	1,36	1,36	1,20	0,80
Фенилаланин	1,59	2,85	0,57	3,34	0,87	1,01

освещению связей белков древесины с ее основными компонентами — целлюлозой и лигнином. По-видимому, важные сведения по этому вопросу можно получить, исследуя изменения содержания связанных аминокислот в древесине сосны в процессе ее формирования [16]. В связи с этим был изучен состав связанных аминокислот в древесине сосновых побегов, собранных 15 июля, 25 августа и 15 сентября.

После экстрагирования свободных аминокислот 80%-ным этиловым спиртом древесину подвергали трехступенчатому гидролизу 6 н. HCl при гидромодуле 1 : 50 и температуре 110 °C в течение 24, 48 и 72 ч с периодическим удалением растворимых продуктов гидролиза через каждые 24 ч. Триптофан определяли, согласно [12], после щелочного гидролиза, проведенного с таким же временем, как и гидролиз соляной кислотой.

После первых 24 ч гидролиза в древесине расщепляются преимущественно белки протоплазмы, как наиболее доступные при данных условиях, а при дополнительном 48-часовом гидролизе — белки, прочно связанные с целлюлозой и лигнином. В связи с этим продукты первой ступени гидролиза исследовались отдельно от продуктов последующих двух ступеней. После третьей ступени гидролиза твердого остатка содержание аминокислот в гидролизате было незначительным, поэтому он был присоединен к гидролизату 48-часовой стадии.

В результате выполненных исследований было установлено, что общее количество связанных аминокислот в древесине побегов изменяется в зависимости от времени сбора образца: 15 июля 40,5 мг, 25 августа 41,7 мг, 15 сентября 31,7 мг в расчете на 1 г абсолютно сухой древесины. По отношению к общему содержанию белков в древесине доля легкогидролизуемых белков составила 62,35% (15 июля), 55,85% (25 августа) и 55,75% (15 сентября). Следует отметить, что некоторое увеличение общего содержания аминокислот в августе, по-видимому, связано со вторым периодом активности в синтезе органических соединений.

Количественное содержание отдельных аминокислот в зависимости от времени отбора проб и степени их гидролиза приведено в табл. 6.5.

Анализ этих данных показывает, что в прочно связанных с целлюлозой и лигнином белках, принадлежащих

Таблица 6.5

Аминокислотный состав белковых фракций из древесины сосны после ступенчатого гидролиза, % от суммы аминокислот

Соединение	Время сбора образцов					
	15 июля		25 августа		15 сентября	
	I ступень	II—III ступени	I ступень	II—III ступени	I ступень	II—III ступени
Триптофан	2,47	2,27	1,11	1,69	1,25	1,57
Лизин	7,10	8,97	7,25	3,99	7,00	6,75
Гистидин	1,70	7,51	1,87	2,56	1,79	3,42
Аммиак	2,43	7,17	3,09	4,28	3,21	5,99
Аргинин	5,57	6,20	6,37	5,95	5,00	7,71
Аспарагиновая кислота	9,69	6,73	9,59	9,27	9,66	9,50
Треонин	6,59	3,41	6,40	6,63	7,32	3,40
Серин	6,02	7,07	6,43	5,22	6,25	7,24
Глутаминовая кислота	12,85	11,59	11,54	11,82	11,98	12,98
Пролин	5,61	1,06	5,01	2,63	5,60	2,54
Цистеин	0,29	2,91	0,37	4,07	0,68	3,08
Глицин	5,36	5,26	5,87	6,14	6,54	4,77
Аланин	7,72	1,84	7,03	4,36	7,21	3,68
Валин	6,77	5,95	7,18	6,23	8,15	5,34
Метионин	0,56	2,22	1,99	1,49	2,16	Следы
Метионинсульфоксид	1,14	0,52	—	—	—	2,52
Изолейцин	6,41	6,32	5,14	7,09	5,81	6,56
Лейцин	9,79	11,30	9,06	11,38	9,42	11,43
Тирозин	1,36	1,20	1,36	1,51	1,20	0,86
Фенилаланин	0,57	0,50	3,34	3,69	0,87	0,66

образцам, собранным в июле и сентябре, содержится значительно больше основных аминокислот (лизин, гистидин, аргинин), чем в белках протоплазмы (I ступень гидролиза). Все фракции трудногидролизуемых белков содержат относительно большее количество цистеина, лейцина + изолейцина и меньшее пролина, аланина, валина и оксиаминокислот (треонина и серина). В продуктах 72-часового гидролиза сосновой древесины впервые был обнаружен и идентифицирован глюкозамин, количество которого в 1 г абсолютно сухой древесины сосновых побегов различного возраста составило 15 июля 0,104 мг, 25 августа 0,435, 15 сентября 0,228 мг [17].

Предполагается, что глюкозамин выполняет роль

связующего звена между целлюлозой и белками и входит в состав первичной клеточной стенки.

В работе [18] впервые показано наличие в α -целлюлозе азота, большая часть которого входит в состав α -аминокислот, связанных с α -целлюлозой межмолекулярными связями. Эти связи, по-видимому, образуются между концевыми карбонильными группами полисахаридов или карбоксильными группами уроновых кислот, с одной стороны, и концевыми свободными аминогруппами полипептидов, с другой.

В более поздних работах автора с А. Г. Осиновским [17] показано, что связи между белками древесины и полимерными цепями целлюлозы могут осуществляться при участии концевых аминогрупп лизина, аргинина, аспарагина и глутамина, а также сульфогидрильных групп цистеина и гидроксильных групп треонина и серина.

В древесине побегов, относящихся к начальному периоду образования целлюлозы (май), удалось обнаружить и выделить в довольно большом количестве (31,7% от абсолютной сухой массы побегов) гликопептиды различного строения [17]. Эти соединения с нингидриновым реагентом имеют красно-коричневую окраску, с кислым анилинфталатом — коричневую.

По внешнему виду гликопептиды представляют собой прозрачные стеклоподобные вещества.

Исследованиями установлено, что в состав гликопептида 1 (0,45% от массы гликопептида) входят глутаминовая, аспарагиновая, цистеиновая аминокислоты и треонин, серин, глицин, аланин, валин и метионин в соотношении 22:2:2:1:1:1:1:1:1. В его гидролизате также обнаружен аммиак, количество которого эквимолярно образовавшимся после гидролиза глутаминовой и аспарагиновой аминокислотам. Это свидетельствует о том, что глутаминовая и аспарагиновая аминокислоты до гидролиза в соединении находились в виде амидов. В этом соединении среди углеводов было обнаружено 99,55% глюкозы. Данное соединение сорбируется анионитом, что указывает на присутствие в нем свободных карбоксильных групп аминокислот. В состав гликопептида 2 (0,14% от массы гликопептида) входят серин, треонин, глутамин, аспарагин, глицин и аланин в соотношении 4:2:2:2:1:1. Из безазотистых веществ найдены

глюкоза (99,84%) и уроновые кислоты (0,02%). В составе гликопептида 3 обнаружены в эквимолярных соотношениях изогуанин и глюкозамин, 99,5% глюкозы и 0,06% уроновых кислот. Два последних гликопептида не сорбируются ионообменными смолами.

Структура и имеющиеся связи в гликопептидах были уточнены ИК-спектральными исследованиями.

Как видно из рис. 6.1, ИК-спектры всех выделенных веществ имеют диффузный вид, что подтверждает их

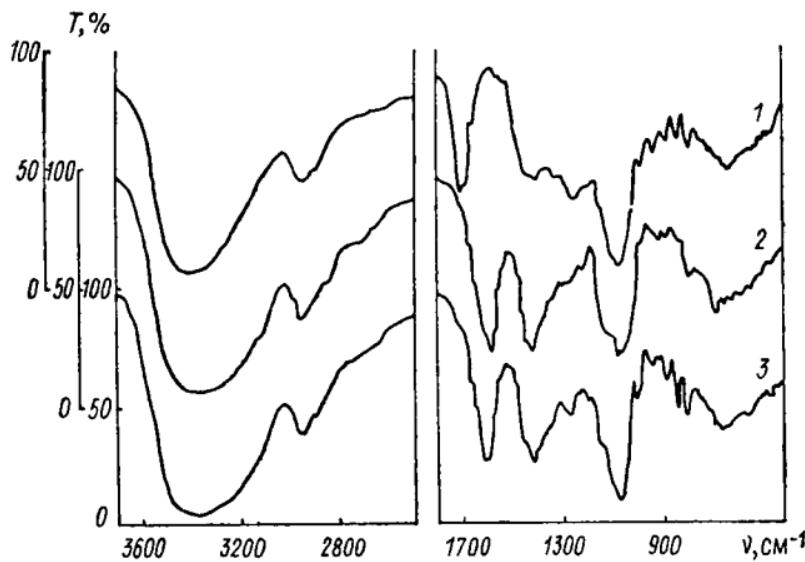


Рис. 6.1. ИК-спектры гликопептидов сосны: 1 — со свободными карбоксильными группами аминокислот; 2 — содержащих аспарагин, глутамин, треонин, серин, глицин и аланин; 3 — содержащих глюкозамин и изогуанин [17]

полимерный характер, но в то же время каждый из приведенных спектров индивидуален. Например, в спектре гликопептида, содержащего свободные карбоксильные группы аминокислот, наблюдаются интенсивная полоса поглощения в области 1705 cm^{-1} $\text{C}=\text{O}$ -группы, плечи 1540 , 1560 cm^{-1} $\text{N}-\text{H}$ -группы, плечо 1690 cm^{-1} и полоса 1650 cm^{-1} $\text{C}=\text{O}$ -группы амидов. В спектре гликопептида, в состав которого входят серин, треонин, глутамин, аспарагин, глицин и аланин, имеется плечо в области 1485 cm^{-1} , относящееся к аминокислотной полосе II; плечи 1530 , 1550 cm^{-1} следует отнести за счет колебаний $\text{N}-\text{H}$ -группы; плечи 1640 , 1660 cm^{-1} характерны для $\text{C}=\text{O}$ -группы пептидной связи; плечо 1710 cm^{-1}

обусловлено колебаниями $C=O$ -группы сложных эфиров. В спектре гликопептида, который содержит изогуанин и глюкозамин, имеются сильная полоса поглощения в области 1596 см^{-1} , характерная для сопряженной $C=C$ -связи, плечи в области 1485, 1530, 1550, 1640, 1660 см^{-1} , соответствующие плечам второго гликопептида, и плечо 1720 см^{-1} , которое можно отнести за счет колебаний $C=O$ -группы сложных эфиров.

Результаты исследований гликопептидов древесины сосны подтверждают предположение об образовании углеводно-белковых комплексов в начальный период ее формирования и показывают, что связь между углеводами и аминокислотами в древесине сосны осуществляется преимущественно за счет амидных групп глутамина и аспарагина, гидроксильных групп треонина, серина и сульфогидрильной группы цистеина. Глюкозамин в соединении с изогуанином, по-видимому, участвует в процессах полимеризации моносахаридов. Можно допустить, что обнаруженные гликопептиды являются исходными соединениями, из которых формируется клеточная стенка.

Таким образом, установлено, что аминокислоты и белки в древесине играют важную роль в образовании и формировании основных ее компонентов (целлюлозы и лигнина), а также в ее созревании, старении и разложении.

6.4. Минеральные вещества разновозрастной древесины

В зольную часть всех растений, в том числе и древесины, включаются все минеральные вещества, взятые растениями из почвы, за исключением азота, который при сухом озолении улетучивается. Только небольшая часть минеральных веществ входит в состав золы в виде тех же соединений, в каких они содержались в растительном материале до его сжигания (например, хлориды металлов). В основном же обнаруживаемые в золе соединения образуются в процессе сжигания растительного материала. При этом преобладает образование углекислых солей, а у некоторых растений — кремнекислых солей. Исследования В. И. Вернадского [19—21] показали, что между химическим составом организмов и химическим составом земной коры существует тесная связь: между

ними непрерывно идет обмен, подтверждающий единство организма и среды.

Исследованию минеральной части древесины и вообще растений и сопоставлению ее с зольными элементами ископаемых горючих до настоящего времени не придавалось большого значения. Только сравнительно недавно благодаря работам В. И. Вернадского и А. П. Виноградова произошел резкий сдвиг в сторону более подробного и полного изучения химического состава живого вещества и ископаемых горючих. Однако в области химии древесины и целлюлозы изучение минеральной части практически пока не начато. В то же время исследование состава зольных элементов разновозрастной древесины и взаимосвязи их с приростом органической массы позволило бы получить важные сведения о роли отдельных элементов в образовании компонентов древесины. Сопоставление состава минеральной части древесины с анализом золы углей могло бы быть полезным при установлении генетической связи ископаемых углей с определенным видом растительности.

Состав минеральной части древесины сосновых побегов. Изучение изменения состава минеральной части, содержащейся в сосновых побегах, производилось на тех же образцах, в которых анализировалось содержание основных органических компонентов. Перед озолением побеги разделяли на хвою, кору и древесину и затем подвергали экстракции серным эфиром. Верхушечные почки, появившиеся в молодых побегах в июне, отделяли и исследовали отдельно. Озоление древесины, коры, хвои и почек производили в муфеле при температуре 500—550 °С, чтобы избежать потери летучих неорганических компонентов.

Зола, получаемая при сожжении образцов древесины, разделялась на две фракции — растворимую в горячей воде и нерастворимую. Основную массу растворимой части золы составляют соли калия, получаемые в виде углекислой соли K_2CO_3 (поташ), и в незначительной степени сернокислые и хлористые, а также углекислая соль натрия Na_2CO_3 и частично соли некоторых редких металлов (литий, цезий, рубидий). Нерастворимая часть золы содержит катионы кальция, магния, железа, алюминия, марганца и анионы угольной, фосфорной, серной, кремниевой кислот.

Наибольшее содержание золы в древесине (3,09%), коре (5,23%), хвое (3,82%) приходится на майские, июньские и июльские побеги (табл. 6.6.). В этот же период минеральная часть содержит максимальное количество растворимых в горячей воде зольных элементов. В золе древесины побегов наибольшее содержание K_2CO_3 также приходится на эти месяцы вегетационного периода.

С целью более подробного изучения минеральной части сосновых побегов в вегетационный период (два года) был произведен повторный сбор побегов, причем в мае, июне и июле сбор производился через каждые 10 дней. Изучение содержания золы, ее растворимой и нерастворимой части в древесине, коре, хвое и сердцевине (с 15 июня) показало, что максимальное содержание золы в древесине (6,78%) и коре (4,22%) отмечено в побегах, собранных 25 мая, после чего зольность древесины постепенно понижается и минимальное количество ее (0,74%) находится в августовских побегах, а в коре — в июльских побегах. Зольность коры во второй половине вегетационного периода в 2 раза больше зольности древесины. Максимальное количество золы в сердцевине замечено в начальный период (15 июня) и в августе, а в последующие месяцы содержание минеральной части в сердцевине и древесине практически одинаково. Высокая зольность хвои (2,9%) исследуемых побегов определена в начале июля с минимумом в середине августа. Следует заметить, что зольность хвои всегда выше зольности древесины, но ниже зольности коры.

Интересные данные получены при определении количества растворимых в горячей воде зольных элементов в отдельных частях сосновых побегов. В начальный период роста побегов (май) во всех частях содержится наименьшее количество растворимых в воде зольных веществ. Максимальное их содержание отмечено в золе молодой хвои (58,36%) в конце мая, в золе коры (69,63%) и сердцевины (74,31%) в середине июня, в золе древесины (71%) в начале июля.

В июле наблюдается второй максимум растворимых в воде зольных веществ коры (59,70%). Интересно отметить, что наивысшее содержание этих веществ в древесине совпадает с максимумом прироста органической массы побегов. К концу вегетационного периода во

Таблица 6.6

Содержание и состав золы сосновых побегов (% от абсолютного сухого материала)

Компоненты	Март	Апрель	Май	Июнь	Июль	Август	Сентябрь	Октябрь	Ноябрь	Декабрь
<i>Древесина</i>										
Общее содержание золы	2,76	2,40	2,67	3,09	1,35	1,49	1,77	1,84	1,51	1,48
В том числе:										
нерасторимых в горячей воде веществ	72,65	75,00	76,60	40,05	38,13	73,88	62,23	56,01	51,41	58,72
растворимых веществ	27,53	25,00	23,40	59,95	61,87	26,12	37,77	43,99	48,59	41,28
K ₂ CO ₃	26	23	21	58	61	24	38	43	47	40
<i>Кора</i>										
Общее содержание золы	4,40	5,29	3,23	3,99	2,44	2,88	2,66	3,06	3,11	3,09
В том числе:										
нерасторимых в горячей воде веществ	72,98	71,92	79,84	54,49	59,96	65,93	70,08	75,40	78,14	79,41
растворимых веществ	27,02	28,08	20,16	45,51	40,94	34,07	29,92	24,60	21,86	20,59
<i>Хвоя</i>										
Общее содержание золы	2,38	2,31	2,46	2,73	3,82	2,89	3,08	3,24	3,19	3,26
В том числе:										
нерасторимых в горячей воде веществ	71,13	72,77	45,60	50,01	60,09	65,60	72,95	78,26	79,07	89,78
растворимых веществ	28,87	27,23	54,40	49,99	39,91	34,40	27,15	21,74	20,93	10,22

всех частях побегов количество растворимых в воде зольных элементов вновь возрастает.

Таким образом, в период самого интенсивного биосинтеза веществ древесного комплекса большую роль играют соединения, содержащие калий, так как именно поташ является основным компонентом водорастворимой части золы. Аналогичное уменьшение зольности к концу вегетационного периода отмечено и для хлопкового волокна. По данным З. А. Роговина и Н. Н. Шорыгиной [22], хлопковое волокно в возрасте 25 дней содержит золы 4,3%, а в возрасте 80 дней — всего 1,12%.

Наибольшее количество водорастворимой части золы определено в июльских побегах (60,87%). В золе этих побегов содержится максимальное количество K_2CO_3 (61%). Содержание поташа с увеличением возраста побегов (в ноябрьских и декабрьских) постепенно снижается до 40%.

В коре и хвое содержание золы в 2 раза выше, чем в древесине. В этой золе несколько меньше калийных солей, причем наблюдается та же закономерность, что и для древесины: количество растворимых в воде уменьшается к концу вегетационного периода. В золе молодой майской хвои содержится максимальное количество (54,40%) растворимых в воде солей, к концу вегетационного периода их содержание понижается (10,22%).

Аналогичная закономерность была отмечена для березовых листьев [23], зола которых 20 июня содержала 24% K_2O . В конце вегетационного периода опавшие листья содержали всего 10,37% K_2O , то же показали исследования хвои [24] и отдельных частей дерева [7].

Зольность почек побегов с возрастом постепенно увеличивается, причем прослеживается упомянутая выше закономерность: максимальное содержание солей калия отмечается в июле (61,11%) и резкое уменьшение их (до 10,51%) в декабре.

В процессе подготовки образцов для исследования начиная с августа производилось отделение камбимального слоя сосновых побегов. Замечена сравнительно большая зольность камбимального слоя, колеблющаяся от 4 до 6%. Зола камбия характеризуется большим количеством нерастворимой части и сравнительно малым содержанием растворимых в горячей воде веществ (от 5 до 13%).

В результате исследований по определению зольности сосны *Pinus silvestris* (1929 г.) замечено, что зола сосновой хвои содержит значительную часть окиси марганца (Mn_3O_4). В настоящей работе это явление полностью подтвердилось — зола сосновой хвои содержала Mn_3O_4 от 18 до 25%.

Марганцу принадлежит большая роль в различных биохимических процессах. Он влияет на окислительно-восстановительный потенциал супензий хлоропластов, повышает интенсивность фотосинтеза, участвует в процессах карбоксилирования и декарбоксилирования. Не менее важна роль меди, цинка, железа, ванадия и ряда других элементов [25, 26].

Таким образом, содержание минеральной части растений, а также потребность их в минеральном питании изменяются с возрастом и зависят от ряда внешних условий (плодородия почвы, климатических условий и др.). В процессе роста и развития растений, в частности древесных побегов, потребляется больше тех или иных минеральных питательных веществ, нужных растению в данный период роста. В начале вегетационного периода в древесных побегах замечено повышенное содержание калия (40—50%), несколько меньше азота (35—38%) и еще меньше фосфора (10—17%), что обусловлено разрастанием в это время побегов в целом, особенно хвои. Как известно, калий принимает участие в передвижении различных органических соединений в растениях.

Аналогично однолетним растениям интенсивность накопления сухой массы древесных побегов совпадает с максимумом в содержании отдельных элементов, который приходится на начало июля. К этому периоду наблюдается быстрый рост древесных побегов и хвои. Со второй половины июля наблюдается заметное снижение содержания зольных элементов. Это объясняется тем, что после достижения наибольшего развития побегов и хвои происходит перераспределение минеральных элементов внутри растения, передвижение их из одних органов в другие с повторным использованием на образование некоторых составных частей (смоляные кислоты, терпены, целлюлоза, лигнин) растений. В период образования (оформления) в сосновых побегах почек в конце вегетационного периода обнаруживается новый подъем в содержании минеральных элементов, а затем

к концу ноября — началу декабря их снижение. СпектроGRAMмы зольных веществ свидетельствуют о том, что такая закономерность наблюдается не только для основных минеральных элементов (K, Na, P), но и для кальция, магния, серы, железа, а также для ряда микроэлементов (марганец, цинк, бор, йод, молибден и др.).

Состав минеральной части ископаемой древесины. На содержание зольных элементов в живых растениях и на их состав в значительной мере влияют химический состав почвы, климатические условия и др. Содержание золы в древесине, погребенной в торфяниках, также зависит от состава болотной воды и торфозалежи.

Химический анализ болотных вод, проведенный К. Н. Коротковым и И. Ивановым [27], показал, что они содержат значительное количество взвешенных органических веществ (до 1,6 г/л) и незначительное минеральное (от 25 до 56 мг/л). Для болотных вод характерно низкое содержание CaO и MgO, вследствие чего они обладают малой жесткостью — от 0,97 до 3,90° (в немецких градусах жесткости).

В минеральной части болотной воды имеется незначительное количество окислов железа и алюминия. Содержание Fe₂O₃ и Al₂O₃ колеблется от 2,8 до 8,4 кг/л. Отмечено сравнительно большое количество P₂O₅ и K₂O по сравнению с содержанием их в обычной грунтовой воде. В болотной воде содержание K₂O доходит до 2,1 мг/л, P₂O₅ — до 3,0 мг/л.

Состав золы торфомассы, из которой была извлечена погребенная древесина (Дорошевичский торфяник межледникового возраста), следующий, %: SiO₂ — 9,34; Fe₂O₃ — 29,55; Al₂O₃ — 2,35; CaO — 24,60; SO₃ — 33,70; сера (сульфатная) — 1,42; сера органическая — 5,37; K₂O+Na₂O — 5,37 [28].

Результаты анализов зольности древесины различного возраста и состава золы некоторых образцов приведены в табл. 6.7.

Данные подтверждают, что концентрация минеральных веществ в молодой древесине всегда больше, чем в спелой. Глубинная корневая древесина практически содержит такое же количество золы, как и древесина растущей сосны. С увеличением возраста межледниковой сосновой древесины зольность заметно возрастает и в образце миллионного возраста достигает 33,37%.

Таблица 6.7

Содержание золы в древесине и коре сосны различного возраста, %

Возраст образцов древесины	Содержание золы, %		Минеральная часть, % к золе			
	древесина	кора	нерасторимая в воде		расторимая в воде	
			древесина	кора	древесина	кора
Майские побеги	1,7	3,0	50,1	72,0	49,90	28,0
Июньские побеги		2,3	—	41,4	—	58,7
Июльские побеги		2,6	—	40,3	—	59,7
Октябрьские побеги	—	2,5	—	61,2	—	38,8
Стволовая древесина (1 год)	0,7	2,9	53,4	66,4	46,6	33,6
Стволовая древесина (100 лет)	0,4	4,0	61,1	63,7	38,9	36,3
Корневая древесина, лет:						
115	0,5	7,8	57,9	85,4	42,1	14,6
500	0,6	—	59,9	—	40,1	—
1000	1,0	8,9	62,5	82,8	37,5	17,2
2000	1,2	—	64,3	—	35,7	—
3000	1,0	—	63,9	—	36,1	—
100 000	2,0	—	72,5	—	27,4	—
140 000	3,3	—	68,6	—	31,4	—
Стволовая древесина, ядро (140 000 лет)	1,3	—	67,3	—	32,7	—
Стволовая древесина, заболонь (140 000 лет)	1,8	—	65,9	—	34,1	—
Корневая древесина, светлая часть (150 000 лет)	3,7	—	84,9	—	15,1	—
Корневая древесина, темная часть (150 000 лет)	4,6	9,3	78,3	89,1	21,7	10,9
Древесина неустановленной породы (150 000 000 лет)	33,4	—	93,2	—	6,8	—

Заболонная часть ископаемого дерева, так же как и растущего, содержит больше золы, чем ядровая; более молодая заболонная часть всегда содержит больше золы, чем спелая [29]. Корневая древесина тоже содержит повышенное количество зольных элементов. Количество минеральной части, растворимой в горячей воде, по мере увеличения возраста древесины снижается и соответственно возрастает доля нерастворимой части.

Золы в коре гораздо больше, чем в древесине одной и той же породы (табл. 6.7).

Как в древесине, так и в коре содержание растворимых в горячей воде минеральных веществ с возрастом заметно уменьшается.

Состав минеральной части некоторых образцов исследуемой разновозрастной древесины приведен в табл. 6.8 и на рис. 6.2. Данные таблицы подтверждают, что молодые побеги содержат повышенное количество золы, в спелой древесине сосны зольность снижается до 0,3—0,4% и увеличивается с возрастом, достигая в 150000000-

Таблица 6.8

Минеральный состав золы некоторых образцов исследуемой древесины

Возраст образцов древесины	Содержание золы, %	Содержание составных частей золы, %			
		K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO
Молодые побеги (1 мес.)	1,67	25,89	—	0,65	29,02
Стволовая древесина (1 год)	0,73	20,05	2,41	6,70	28,77
Стволовая древесина (140 000 лет)	1,32	—	—	0,46	10,30
Корневая древесина, светлая часть (150 000 лет)	3,66	—	—	0,25	12,51
Корневая древесина, темная часть (150 000 лет)	4,59	—	—	—	—
Соли высохшего торфяника	—	5,20	—	0,21	3,46

Возраст образцов древесины	Содержание составных частей золы, %				
	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Молодые побеги (1 мес.)	15,53	14,75	9,34	0,89	3,05
Стволовая древесина (1 год)	8,19	12,46	9,95	1,24	10,11
Стволовая древесина (140 000 лет)	0,0046	13,71	3,68	71,07	—
Корневая древесина, светлая часть (150 000 лет)	—	3,34	3,33	74,76	—
Корневая древесина, темная часть (150 000 лет)	0,49	—	—	90,08	11,91
Соли высохшего торфяника	0,0051	8,15	17,42	61,77	—

летней древесине 33%. Увеличение зольности в погребенной древесине можно объяснить постепенной адсорбцией древесиной минеральных солей из грунтовых и болотных вод торфозалежи.

На высохшей обнаженной части Дорошевичского погребенного торфяника наблюдается солевая корка белого цвета. Состав золы этих образований показан в табл. 6.8. Следует отметить, что эти соли богаты калием,

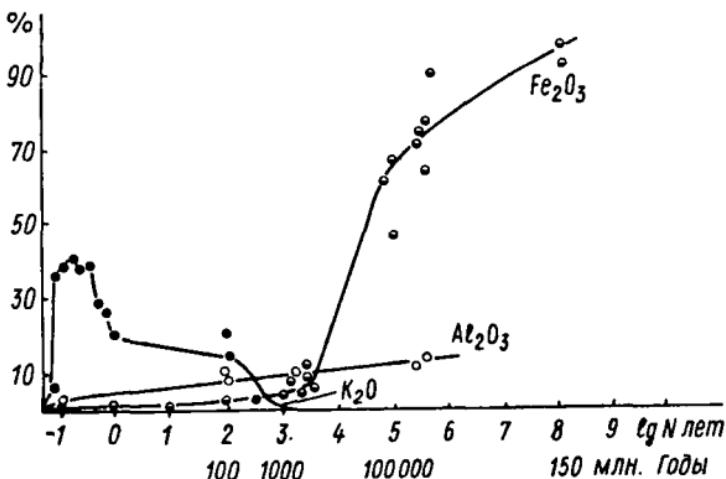


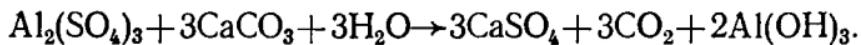
Рис. 6.2. Изменение состава минеральной части древесины сосны в зависимости от возраста

который, по-видимому, вымывается из разлагающегося растительного материала.

Некоторые исследователи отмечают, что целлюлоза (возможно, и древесина) способна сорбировать из водных растворов минеральные соли, особенно соли тяжелых металлов [30, 31]. С целью подтверждения способности сосновой древесины адсорбировать минеральные соли, в частности соли железа, были проведены следующие опыты: через адсорбционную колонку, заполненную сухими сосновыми опилками, пропускалось 300 мл 1%-ного раствора железного купороса $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. После этого колонка промывалась дистиллированной водой в количестве 700 мл. Одновременно через аналогичную адсорбционную колонку, наполненную такими же сосновыми опилками, пропущено 1000 мл дистиллированной воды, после чего определены зольность и состав минеральной части опилок и растворов, прошедших

через адсорбционную колонку. Опилки после пропускания железного купороса приобрели более темную окраску, обусловленную, по-видимому, образованием окрашенного нерастворимого комплекса дубильных веществ с солями железа. Темно-коричневый цвет ископаемой древесины, а также черный цвет мореного дуба, по-видимому, также объясняются накоплением соединений дубильных веществ с солями железа.

Целлюлоза [30], которая содержит значительное количество золы, помимо физико-химического поглощения минеральных солей (или гидратов окисей металлов), присоединяет их еще в процессе химического взаимодействия с солями золы, например с CaCO_3 :



Получаемый гидрат окиси металла адсорбируется целлюлозой.

По мнению Гибберта и Персивала [32], адсорбция минеральных солей складывается из двух различных явлений: естественной адсорбции и адсорбции двойного обмена. Естественная адсорбция зависит от разбавления и от концентрации водородных ионов в растворе, а адсорбция двойного обмена — от присутствия в золе Ca и Fe . По наблюдениям этих исследователей 100 г сухой целлюлозы поглощает в среднем 0,1 г Al_2O_3 , из них 0,02—0,08 г адсорбцией двойного обмена и 0,06—0,04 г естественной адсорбцией.

Целлюлоза небеленая, полученная сульфатным способом из древесины сосны различного возраста и в одинаковой степени отмытая, имела следующую зольность, %: целлюлоза годичных побегов 5,35; стволовой древесины (100 лет) 1,84; корневой древесины (500 лет) 1,94; корневой древесины (3000 лет) 2,25; стволовой древесины, заболонь (140 000 лет) 7,48.

Как видно из приведенных данных, молодая целлюлоза, полученная из сосновых побегов годичного возраста, имеет высокую зольность (5,35%). В целлюлозе спелой древесины золы содержится 1,8%, и по мере увеличения возраста ее содержание повышается. В целлюлозе, полученной из древесины межледникового возраста, зольность составляет 7,48%. Зола целлюлозы, также как и древесины межледникового возраста, имеет красный цвет и содержит свыше 70% Fe_2O_3 . Интересно

отметить, что красную золу погребенных торфяников межледникового возраста местные жители используют вместо железной охры для приготовления красок. Из золы, содержащей 70—80% Fe_2O_3 , изготавливают известковые, клеевые и реже масляные краски, которые весьма устойчивы к воздействию атмосферных влияний, света, щелочей и слабых кислот.

Спектроскопическое исследование золы целлюлозы межледникового возраста обнаружило наличие элемен-

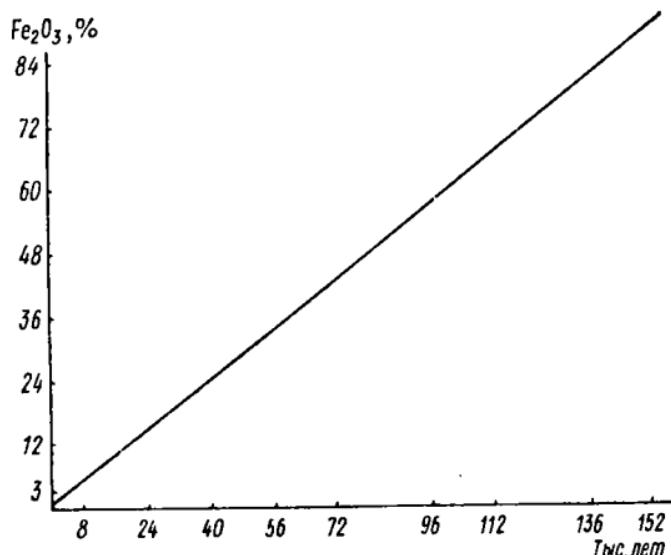


Рис. 6.3. Зависимость содержания Fe_2O_3 в золе древесины от возраста

тов, имеющих сильные линии Fe, Mg, Si, Ca, средние по яркости линии Cu, Mn, Na, Al и слабые Zn, V.

Лигнин, выделенный из сульфатного щелока от варки целлюлозы из разновозрастной древесины сосны по методу Н. И. Никитина, имел следующее содержание минеральных примесей, %: лигнин стволовой древесины (100 лет) 0,94; корневой древесины (500 лет) 0,80; корневой древесины (1000 лет) 0,62; стволовой древесины (140 000 лет) 1,51; корневой древесины (140 000 лет) 3,39.

В содержании золы лигнина наблюдается та же закономерность: с возрастом в нем накапливаются минеральные вещества, причем зольность лигнина значительно меньше зольности сульфатной целлюлозы. Спектраль-

ный анализ золы лигнина, выделенного сернокислотным методом из ископаемой древесины, показал, что с возрастом лигнина увеличивается содержание S, Fe, Ca, Al, Zn, Mg и уменьшается содержание K, Na, Mn, Cu.

При озолении смолистых веществ, полученных из керна, извлеченного из скважины 260-метровой глубины, и имеющих возраст более чем 100 млн. лет, получили 0,65% зольности. Как показал спектральный анализ, зола содержит следующие элементы по интенсивности линий: Cu, Ca, Mg, Zn, Si, Fe, Al, Pb, Co, Mn, V.

В золе смолы ельской нефти, месторождение которой находится вблизи межледниковых торфяников, откуда были взяты образцы ископаемой древесины, при общем содержании ее 0,28%, обнаружены элементы, давшие средние линии (Mg, Si, Fe, Ca, Cu, Al и Ni), слабые (Zn, Co, Mn, V) и очень слабые (Pb). Состав зольных веществ нефти зависит не только от месторождения, но и от возраста [32].

Данные по составу золы ископаемой древесины позволяют сделать вывод, что чем выше возраст, тем больше содержание солей тяжелых металлов, в первую очередь железа, в золе ископаемой древесины (рис. 6.3).

По данным С. И. Ванина, количество железа (Fe_2O_3) в золе дуба, пролежавшего в речной воде в течение 20 лет, составило 5%, в то время как количество железа в речной воде очень невелико и исчисляется тысячными долями процента. В воде ручьев, протекающих по почвам, богатым солями железа, количество железа достигает 20—40 мг/л, т. е. равно 0,003—0,004%; в болотной воде, по данным химического анализа болотных вод в БССР [27], количество $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ составило лишь 2,8—8,4 мг/л.

Замечено, что в мореном дубе черного цвета содержится большее количество железа, чем в дубе светлого цвета. Так, в золе дуба черного цвета, извлеченного из р. Сож, содержание железа составило 58%, а в коричневато-синем — 19,62%. В образцах моренного дуба черного цвета из Волжско-Окского бассейна железа содержалось 68%, а серовато-коричневого — 21,05%. В золе древесины обычного дуба количество Fe_2O_3 равно 1,5—3%.

ЛИТЕРАТУРА

К г л а в е 1

1. Орлов И. А., Успенский В. А. Минералогия каустобилитов.— М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1963.
2. Крестинский В. Н. Лекции по химии терпенов.— Л.: Госхимиздат, 1933.
3. Арбузов Б. А. Ж. Русск. физ.-хим. об-ва, 1929, т. 61.
4. Шкателов В. В. О химическом составе смол.— М., 1889; О составе твердой части естественной смолы и канифоли.— Мн.: Изд-во АН БССР, 1937.
5. Менделеев Д. И. Толковый тариф. Отдел смол.— М., 1882.
6. Шкателов В. В., Синицкий В. П. Исследование о причинах кристаллизации канифоли и о способе устранения этого явления.— Лесохимическая промышленность, 1935, № 3.
7. Шкателов В. В., Скриган А. И. Об осветлении канифоли. Лесохим. сб.— Мн.: Изд-во АН БССР, 1936.
8. Шкателов В. В. О техническом получении абиетиновой кислоты.— Лесохим. промышленность, 1934, № 4.
9. Скриган А. И. Переработка живицы холодным способом.— Лесохим. сб. Мн., 1936.
10. Шкателов В. В. Гликоловый эфир абиетиновой кислоты.— Тр. АН БССР, 1939, вып. 4.
11. Вернер В. С. Получение и свойства бензилидендиабиетата.— Изв. АН БССР, 1950, № 2.
12. Шкателов В. В. Об окислительной способности русского скипидара из *Pinus Silvestris*.— Зап. Бел. гос. ин-та сельского и лесного х-ва. Мн., 1925, вып. 5.
13. Коротков К. Н. Окисление терпеновых масел кислородом воздуха.— Автореф. докт. дис., 1942.
14. Успенский В. А. Природа, 1934, № 10; Химия твердого топлива, 1934, № 9—10.
15. Ruzicka, Waldman. *Ubid*, 1935, v. 18, p. 611.
16. Fieser L. F. and Jacobson R. P. J. Am. Chem. Soc., 1936, v. 58, p. 943.
17. Dolch M. Braunkohll, 1925, v. 24, p. 219.
18. Годнев Т. Н. Строение хлорофилла и методы его количественного определения.— Мн.: Изд-во АН БССР, 1952.
19. Черчес Х. А., Бардышев И. И. В кн.: Синтетические продукты из канифоли и скипидара. Мн., 1964, с. 267—282.
20. Скриган А. И. О составе скипидара, полученного из болотного осмола тысячелетнего возраста.— Докл. АН СССР, 1951, т. 80, № 4.
21. Скриган А. И. Тр. Ин-та лесхоз. проблем. АН ЛатвССР, 1955, вып. 8, с. 197—205.
22. Бардышев И. И., Скриган А. И., Роман Л. В., Кастьянова С. С. Журн. прикл. химии, т. XXIV, 1961.

23. Зелинский Н. Д. Собр. тр., т. 2.—М.: Изд-во АН СССР, 1955.
24. Скриган А. И. Докл. АН СССР, 1953, т. 90, № 3; В кн.: Вопросы химии терпенов и терпеноидов, 1960; Исследование в области химии древесины и ее компонентов.—Автореф. докт. дис. Рига, 1963.
25. Скриган А. И., Макаревич Н. И., Борисевич Н. А. В сб. докладов 1-го научно-техн. совещ. по применению методов молек. спектр. анализа. Мин., 1958.
26. Жданов Г. С., Лазарев М. Я., Севастьянов В. Г. Докл. АН СССР, 1941, т. 31, № 8.
27. Физер Л., Физер М. Химия природных соединений фенантренового ряда.—М.—Л.: Госхимиздат, 1953.
28. Скриган А. И. В кн.: Синтетические продукты из канифоли и скрипидара.—Мин.: Наука и техника, 1964.
29. Скриган А. И. Материалы апрельской сессии АН БССР 1945 г.—Мин.: Изд-во АН БССР, 1948, с. 65—82.
30. Скриган А. И. В сб. научных работ ИФОХ АН БССР, № 7. Мин., 1959.

К г л а в е 2

1. Шорыгин П. П. Химия целлюлозы, 2-е изд.—М.: ГОНТИ, 1939.
2. Никитин Н. И. Химия древесины.—М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1962.
3. Уайз Лус Э., Эдвин Джан С. Химия древесины. Пер. с англ., т. 1.—М.—Л., ИЛ, 1959.
4. Шарков В. И., Куйбина Н. И. Химия гемицеллюлоз.—М.: Лесная промышленность, 1972.
5. Шарков В. И. Гидролизное производство, т. 1.—М.: Лесбумиздат, 1944.
6. Одинцов П. Н., Путныня М. Э. Изв. АН ЛатвССР, 1948, т. 8.
7. Шарков В. И., Муромцева В. С. Лесохимическая промышленность, 1940, № 4.
8. Шарков В. И. Бумажная промышленность, 1938, № 8.
9. Freudenberg K. U., Pootz T. Ber., 1940, v. 73, p. 754.
10. Hägglund C., Blotte. Cellulosechemie, 1934, v. 15, p. 24.
11. Pootz T. Cellulosechemie, 1940, v. 18, p. 49.
12. Schwalbe G., Homburg J., Ender U. Cellulosechemie, 1936, v. 17, p. 54.
13. Комаров Ф., Яковлев А. Бумажная промышленность, 1932, № 3.
14. Скриган А. И., Вернер В. С. Тр. АН БССР, 1939, вып. 5.
15. Скриган А. И. Изв. АН БССР, 1948, № 2.
16. Раковский Е. В., Высоцкая В. А. ЖТТ, 1931, № 11-12.
17. Марчинк Г. Ф. Тр. Ин-та географии АН СССР. М., 1946, вып. 37; Зап. аддзела гуманіт. науку АН БССР. Мин., 1930.
18. Виноградов А. П. Изв. АН СССР, Сер. геол. наук, 1954, т. 3.
19. Несмеянов А. Н., Лытецкий А. В., Руденко Н. П. Получение радиоактивных изотопов.—М.: Госхимиздат, 1934.
20. Libby W. F. Radiocarbon dating, Chicago, 1952, p. 1—124.
21. Маскалева В. Е. Строение и физические свойства древесины.—Тр. Ин-та леса и древесины СО АН СССР, 1962, т. 21.
22. Грушников О. П., Елкин В. В. Достижения и проблемы лигнина.—М.: Наука, 1973.

23. *Bailey J. W.* Ind. Eng. Chem., Analytical Edition, 1936, v. 8, p. 389.
24. *Lange P. W.* Svensk Papperstidn, 1954, v. 57, p. 525.
25. *Скриган А. И., Шишко А. М.* Получение нитратов целлюлозы методом прямой нитрации ископаемой древесины.—Докл. АН БССР, 1973, № 4.
26. *Жеребов Л. П.* Тр. 1-й и 2-й конференций по высокомолекулярным соединениям. М., 1946.
27. *Жеребов Л. П.* В сб. трудов ЦНИЛХИ. М., 1951, вып. 10.
28. *Шарков В. И., Гирчиц А. Л.* Лесохимическая промышленность, 1940, № 3.
29. *Шарков В. И., Муромцева В. С.* Лесохимическая промышленность, 1940, № 4.
30. *Шарков В. И.* Лесохимическая промышленность, 1940, № 5.
31. *Шарков В. И., Гирчиц А. Л.* Лесохимическая промышленность, 1940, № 6.
32. *Караваев Н. М., Матвеева И. И.* Тр. ВНИГИ. М., 1954, вып. VI.
33. *Скриган А. И.* Докл. АН СССР, 1955, т. 100, № 6.
34. *Kiesel A., Senniganowsky N.* Ber., 1927, v. 60, p. 332.
35. *Скриган А. И., Шишко А. М., Жбанков Р. Г.* Докл. АН СССР, 1957, т. 115, № 1; Весці АН БССР, сер. фіз.-тэхн. наука, 1952, № 1; Сб. докладов 1-го научно-технического совещания по применению методов молекулярного спектрального анализа. Мн., 1958.
36. *Цветаева И. П., Никитин Н. И.* Тр. Ленингр. технологич. ин-та. Л., 1949.
37. *Роговин З. А., Шорыгина Н. Н.* Химия целлюлозы и ее спутников.—М.: Госхимиздат, 1953.
38. *Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И.* Колебания молекул, т. 2.—М.—Л.: ГИТТЛ, 1949.
39. *Muhletnaler Makromol. Chemie*, 1948, v. 2, p. 193.
40. *Frey A. Wissling.* Ber. Schweiz. Bot. Ges., 1944, v. 5, p. 15.
41. *Одинцов П. Н., Шишкова З. П.* Изв. АН ЛатвССР, 1952, т. 12.
42. *Tönnensen B. A.* Svensk Papperstidning, 1949, v. 52, p. 389.
43. *Жеребов Л. П.* Тр. ЦНИЛХИ, 1951, вып. 10; Бумажная промышленность, 1953, № 5.
44. *Schütz F.* Holzforschung, 1947, v. 1, p. 4; 1948, v. 2, p. 33.
45. *Hilpert R. S.* Holzforschung, 1949, v. 2, p. 39.
46. *Скриган А. И., Шишко А. М., Жбанков Р. Г.* Докл. АН БССР, 1957, т. 1, № 1.
47. *Скриган А. И.* Автореф. докт. дис. Рига, 1963.
48. *Шатенштейн А. И. и др.* Изотопный анализ воды.—М.: Изд-во АН СССР, 1957.
49. *Киршенбаум И.* Тяжелая вода.—М.: ИЛ, 1953.
50. *Шишко А. М.* Исследование целлюлозы в связи с ее происхождением и возрастом. Автореф. канд. дис. Мн., 1966.
51. *Скриган А. И.* Докл. АН СССР, 1953, т. 90, № 3.
52. *Степанов Б. И., Жбанков Р. Г., Ермоленко И. Н.* Изв. АН СССР. Сер. физ., 1959, т. 23, № 10.
53. *Жбанков Р. Г.* Оптика и спектроскопия, 1958, т. 4, вып. 3.
54. *Степанов Б. И. и др.* Докл. АН СССР, 1960, т. 135, № 3.
55. *Preston P. D., Allsopp A. A.* Biodinamica, 1939, v. 53, p. 1.
56. *Марк Г.* Физика и химия целлюлозы/ Пер. с нем. под ред. П. П. Шорыгина.—Л.: ОНТИ, 1935.

57. Скриган А. И. Докл. АН СССР, 1951, т. 80, № 4.
58. Скриган А. И., Дмитриева Л. П., Вернер В. С. Докл. АН БССР, 1968, т. 12, № 7.
59. Вернер В. С., Раковский В. Е. Изв. АН БССР, сер. хим. наук, 1966, № 1.
60. Вернер В. С. Изв. АН БССР, сер. хим. наук, 1967, № 3.
61. Ingram D. I. E., Bennet J. E. Phil. Mag., 1954, v. 45, p. 545.
62. Тихомирова Н. Н. и др. Проблемы кинетики и катализа, 1960, т. 10; ЖСХ, 1960, № 1.
63. Берлин А. А. и др. Высокомолекулярные соединения, 1959, № 1.
64. Блюменфельд Л. А., Воеводский В. В., Семенов А. Г. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии.— Новосибирск: СО АН СССР, 1962.
65. Salman I., Mitlet M., Lamten E. Ing. Eng. Chem., 1953, v. 44, N 12, p. 2848.
66. Шарков В. И., Корольков И. Н., Крупнова А. В. Гидролизная лесохимическая промышленность, 1958, т. 11, № 8.
67. Имамура Рейкизо, Уэно Такэо. Камина гикёси, 1971, т. 25, № 3.
68. Уэно Такэо, Ямаути Тацус, Имамура Рейкизо. Камина гикёси, 1971, т. 25, № 5.
69. Уэно Такэо, Мураками Масахиро, Имамура Рейкизо. Камина гикёси, 1971, т. 25, № 9.
70. Imamuro Rikizo, Ueno Takeo, Murakami Koji. Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 1972, v. 50, N 1, p. 51.
71. Абранпольский И. Н., Скриган А. И., Куприна И. С. Химия древесины, 1975, № 1.
72. Rozmarin G. H., Butnaru R. Cellul. Chem. and Technol., 1972, v. 6, N 4, p. 393.
73. Скриган А. И. и др. Докл. АН БССР, 1969, т. 13, № 5.
74. Ермоленко И. И., Потапович А. К., Макатун В. Н. Изв. АН БССР, сер. физ.-техн. наук, 1963, № 1.
75. Голова О. П. и др. Докл. АН СССР, 1957, т. 115, № 6.
76. Pieter A., Sarasim J. Heir. Chim. Acta, 1918, v. 1, p. 87.
77. Ермоленко И. И., Свиридова Р. Н. Изв. АН БССР, сер. хим. наук, 1966, № 2.
78. Кислицин А. Н. и др. ЖПХ, 1971, т. 44, № 11.
79. Ермоленко И. И. и др. Изв. АН БССР, сер. хим. наук, 1976, № 3.
80. Жбанков Р. Г., Бычкова Г. С., Конкин А. А. Химические волокна, 1976, № 1.
81. Arsenau D. F. Canad. J. Chem., 1971, v. 49, N 4, p. 632.
82. Голова О. П. Успехи химии, 1975, т. 44, № 8.
83. Shafisaden F. Advances in Carbohyd. Chem., 1968, v. 23, p. 419.
84. Прохоров А. В., Сергеева В. Н., Калниньш А. Я. Химия древесины, 1977, № 6.
85. Даугвилене Л. Я., Гальбраух Л. С., Дамбург Г. Э. Химия древесины, 1979, № 2.
86. Голова О. П., Крылова Р. Г., Николаева И. И. Высокомолекулярные соединения, 1959, т. 1.
87. Голова О. П., Крылова Р. Г. Докл. АН СССР, 1957, т. 116; Докл. АН СССР, 1960, т. 135.
88. Конкин А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы.— М.: Химия, 1974.

89. *Kilzer F. I., Broido A.* Pyroдинамика, 1965, v. 2, p. 151.
90. Эпштейн Я. В., Голова О. П., Дурынина Л. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1959, № 6.
91. Уэндланд У. Термические методы анализа.— М.: Мир, 1978.
92. Шкарин А. В., Топор Н. Д., Жаброва Г. М. ЖФХ, 1968, № 11.
93. Ван-Кравелен Д. В., Шуер Ж. Наука об угле.— М.: Госгортехиздат, 1960.
94. Веселовский В. С. Испытание горючих ископаемых.— М.: Госгеолтехиздат, 1963.
95. Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров.— М.: Наука, 1970.
96. Нарзулаев Б. Н., Аббулаев Х. М., Мироева В. А. Высокомолекулярные соединения, 1979, т. AXXI, № 3.
97. Капуцкий Ф. Н., Капуцкий В. Е. В кн.: Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле. Мн., 1975.
98. Ермоленко И. Н. и др. В кн.: Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле. Мн., 1975.
99. Скриган А. И. В сб. научных работ ИФОХ АН БССР, 1959, № 7.
100. Скриган А. И., Вернер В. С. Изв. АН БССР, 1948, № 6.
101. Скриган А. И., Илескин Г. В. Информ.-технич. бюллетень. Мн., 1955, вып. 1.
102. Скриган А. И., Шишко А. М., Илескин Г. В. Изв. АН БССР, 1958, № 1.
103. Скриган А. И., Вернер В. С., Козлов А. И. Материалы совещ. по химии древесины, целлюлозно-бумажному гидролизному производству и производству древесно-волокнистых плит. Мн., 1959.
104. Скриган А. И. и др. В сб. научных работ ИФОХ АН БССР. Мн., 1961, № 9.
105. Комаров Ф. П. Бумажная промышленность, 1957, № 3.
106. Скриган А. И., Шишко А. М., Воложин А. И. Химия Белоруссии, 1960, № 1.
107. Скриган А. И., Шишко А. М., Воложин А. И. Промышленность Белоруссии, 1961, № 10.

К г л а в е 3

1. Роговин З. А. Химические превращения и модификация целлюлозы.— М.: Химия, 1967; Химия целлюлозы.— М.: Химия, 1972.
2. Кленкова Н. И. Структура и реакционная способность целлюлозы.— Л.: Наука, 1976.
3. Целлюлоза и ее производные, т. I и II. Под ред. Н. Байклза и Л. Сечала/ Пер. с англ. под ред. З. А. Роговина.— М.: 1974.
4. Орлова И. М. Лесохимическая промышленность, 1939, № 4.
5. Kalnīns A. I. Latvias Preides, tehniskas, ipasības.— Riga, 1930.
6. Скриган А. И., Шышко А. М. Весці АН БССР, 1959, № 2.
7. Шишко А. М., Скриган А. И., Волкович С. П. В кн.: Исследование природных и синтетических полимерных материалов и их использование. Мн., 1970.
8. Скриган А. И. и др. Докл. АН БССР, 1969, т. 13, № 5.
9. Никитин Н. И., Сахаров А. П. Облагораживание целлюлозы.— Л.: КУБуч, 1931.

10. Скриган А. И., Шишко А. М., Жбанков Р. Г. Докл. АН БССР, 1957, т. 1, вып. 1.
11. Hess K. Annol. d. Chemie, 1928, v. 58, p. 466.
12. Скриган А. И., Шишко А. М., Жбанков Р. Г. Докл. АН СССР, 1957, т. 115, вып. 1.
13. Никитин Н. И. Химия древесины и целлюлозы.— М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1962.
14. Салова А. С. Журн. аналитической химии, 1949, т. 4, вып. 6; Кетонные группы в оксицеллюлозах и их определение.— Автореф. канд. дис. М., 1953.
15. Скриган А. И. Докл. АН СССР, 1955, т. 100, № 6.
16. Шишко А. М. Исследование целлюлозы в связи с ее происхождением и возрастом.— Автореф. канд. дис. М., 1966.
17. Оболенская А. В. и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы.— М.: Лесная промышленность, 1965.
18. Скриган А. И., Шишко А. М., Жбанков Р. Г. В сб. научных работ ИФОХ АН БССР. Мин., 1959, № 7.
19. Florence H., Forayati J., Plyer E., Rowen W. Z. Res. Nat. Bur. Stend, 1950, v. 44, N 3.
20. Жбанков Р. Г., Ермоленко И. Н. Изв. АН БССР, сер. физ.-техн. наук, 1956, № 1.
21. Скриган А. И., Шишко А. М., Жбанков Р. Г. Изв. АН БССР, сер. физ.-техн. наук, 1957, № 1.
22. Волькенштейн М. В., Ельяшевич А. М., Степанов Б. И. Колебания молекул, т. 2.— М.—Л.: ГИТТЛ, 1949.
23. Скриган А. И. Докл. АН СССР, 1951, т. 80, № 4; Докл. АН СССР, 1953, т. 90, № 3; Докл. АН СССР, 1955, т. 100, № 6.
24. Зелинский Н. Д. Собрание трудов. 2-е изд.— М.: Изд-во АН СССР, 1955.
25. Коверзнева Е. Д., Иванов В. И., Салова А. С. Изв. АН СССР, 1952, № 11.
26. Вернер В. С. Изв. АН БССР, сер. хим. наук, 1967, № 3.
27. Никитин В. Н. ХХХ, 1949, т. 23; Вестник ЛГУ, 1950, № 3.
28. Шорыгин П. П. Макарова-Землянская Н. Н. ЖОХ, 1937, т. 14.
29. Деревицкая В. А. Автореф. докт. дис. М., 1962.
30. Деревицкая В. А. и др. Высокомолекулярные соединения, 1962, т. 4.
31. Цветаева И. П., Никитин Н. И. В кн.: Тр. Ленингр. технологического ин-та, вып. 1. Л., 1949.
32. Роговин З. А., Грейвас М. Г., Янушская А. Г. В кн.: Тр. 4-й конференции по высокомолекулярным соединениям. М., 1948.
33. Frilette V. J., Hanle W. J., Mark H. J. J. Am. Chem. Soc., 1948, p. 70.
34. Marinan H. J., Mann J. J. Appl. Chem., 1954, v. 4.
35. Степанов Б. И. и др. Изв. АН БССР, 1957, № 4.
36. Жбанков Р. Г. и др. Спектроскопия хлопка.— М.: Наука, 1976.
37. Скриган А. И., Шишко А. М., Жбанков Р. Г. Изв. АН БССР, сер. физ.-техн. наук, 1962, № 4.
38. Жарковский Д. В., Липатов С. М. Изв. АН БССР, 1952, № 2.
39. Степанов Б. И. и др. А. с. 119303 (СССР).
40. Степанов Б. И. и др. А. с. 138406 (СССР).
41. Шишко А. М. и др. Докл. АН БССР, 1973, т. 17, № 6.
42. Козлов Н. С. и др. А. с. 416430 (СССР).
43. Козлов Н. С. и др. А. с. 524877 (СССР).

К г л а в е 4

1. Шорыгин П. П. Химия целлюлозы. 2 изд.— М.: ГОНТИ, 1939.
2. Шарков В. И., Куйбина Н. И. Химия гемицеллюлоз.— М.: Лесная промышленность, 1972.
3. Kisel, Semiganowsky. Ber., 1927, v. 60, p. 332.
4. Ермаков Д. И. и др. Методы биохимического исследования растений.— М.—Л.: Сельхозгиз, 1952.
5. Жеребов Л. П. В сб. трудов ЦНИЛХИ. М., 1951, вып. 10.
6. Шарков В. И. Гидролизное производство, т. 3.— М.: Гослесбумиздат, 1950.
7. Роговин З. А., Шорыгина Н. Н. Химия целлюлозы и спутников.— М.: Госхимиздат, 1953.
8. Никитин Н. И. Химия древесины.— М.: Изд-во АН СССР, 1951.
9. Siber. Die Chemisch-Technische Untersuchungs Methoden der Zellstoff und Papier Industrie, 1943, p. 102.
10. Longhborongh-Stamm. J. Phys. Chem., 1936, v. 40, p. 1113.
11. Комаров Ф. П. Руководство к лабораторным работам по химии древесины и целлюлозы.— Л.: Гослестхиздат, 1934.
12. Wise L. E. Wood Chemistry, 1944, p. 653, 656.
13. Allosopf, Musra. Biol. J., 1940, v. 39, p. 1078.
14. Скриган А. И., Беленькая Т. В. Докл. АН БССР, 1958, т. 2, № 5.
15. Скриган А. М., Беленькая Т. В. В сб. научных работ ИФОХ АН БССР, № 7. М., 1959.
16. Хэглунд Э. Химия древесины.— Л.: Гослестхиздат, 1933.
17. Скриган А. И., Золотогорова Г. И. Химия древесины, 1971, вып. 8.
18. Скриган А. И., Козлов А. И., Вернер В. С. Изв. АН БССР, 1953, № 6.
19. Скриган А. И. Природа, 1954, № 2.
20. Скриган А. И. и др. В кн.: Пути увеличения производства продуктов животноводства в колхозах и совхозах БССР. Мин., 1958.
21. Скриган А. И., Козлов А. И., Вернер В. С. А. с. 96489 (СССР).
22. Скриган А. И. и др. А. с. 102311 (СССР).
23. Скриган А. И. Новый способ обработки грубых кормов.— Мин.: Госиздат БССР, 1953.
24. Скриган А. И. и др. Рекомендации по гидролизу грубых кормов и их обогащению дрожжевым белком.— Мин.: МСХ БССР, 1963, 1979.
25. Одинцов П. Н. В кн.: Тр. Ин-та лесохозяйственных проблем. вып. XII. Рига, 1957.
26. Обухова Г. И., Шарков В. И. Изв. вузов. Лесной журнал, 1966, № 2.
27. Kovac P., Rendos F., Peršina G., Pavlova E. Chem. zvesti, 1968, v. 22, p. 198.
28. Скриган А. И. Мат. Бел. республиканской конференции. ВНИТОЛЕС. Мин., 1951.
29. Скриган А. И., Шишко А. М., Жбанков Р. Г. В сб. докладов I научно-технического совещания по применению методов молекулярного спектрального анализа. Мин., 1958.

К г л а в е 5

1. Иванов Л. А. Анатомия растений.—Л.: Гостехиздат, 1938.
2. Hibbert H. Paper Trage J., 1941, v. 113, N 4, p. 35; Ann. Rev. Biochem., 1942, v. 11, p. 83.
3. Шарков В. И., Сартания Ф. А. Лесохимическая промышленность, 1938, т. 6, № 3—4.
4. Манская С. М. Докл. АН СССР, 1948, т. 62.
5. Манская С. М. Успехи современной биологии, 1947, т. 23.
6. Курсанов А. Л., Крюкова И. Н. В кн.: Биохимия чайного производства, № 6. М., 1950.
7. Роговин З. А., Шорыгина Н. Н. Химия целлюлозы и ее спутников.—М.: Госхимиздат, 1953.
8. Палладин А. В. Изв. Таврического ин-та, 1919, № 1-2.
9. Шорыгин П. П. Вег., 1925, v. 56, p. 176; Вег., 1925, v. 58, p. 2028; Вег. 1924, v. 57, p. 1627; Вег., 1924, v. 57, p. 1634.
10. Шорыгин П. П., Макарова-Землянская Н. И. Докл. АН СССР, 1937, т. 14.
11. Шорыгин П. П. Химия целлюлозы. 2-е изд.—М.: ГОНТИ, 1939.
12. Никитин Н. И. Химия древесины и целлюлозы.—М.: Изд-во АН СССР, 1962.
13. Одинцов П. Н. Лесохимическая промышленность, 1936, т. 5, № 3, 5.
14. Freudenberg, Richtzenhain. Ann. Rev. Biochem., 1939, v. 8, p. 88; Вег., 1943, v. 76, p. 997.
15. Staudinger, Dreher. Ber., 1936, v. 69, p. 1729.
16. Wedeking, Müller. Ber., 1936, v. 69, p. 1517.
17. Вернадский В. И. Избранные соч., т. 1.—М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1954.
18. Виноградов А. П. Геохимия живого вещества.—Л.: Изд-во АН СССР, 1932.
19. Алексеев А. Д. Автореф. канд. дис. Мн., 1970.
20. Бардинская М. С. Докл. АН СССР, 1950, т. 73.
21. Скриган А. И., Мурашкевич Т. В. В сб. научных работ ИФОХ АН БССР, № 7. Мн., 1959.
22. Никитин Н. И., Орлова И. М. ЖПХ, 1939, т. 12.
23. Freudenberg, Hess. Ann., 1926, v. 448, p. 121.
24. Freudenberg, Plankenhorn. Ber., 1942, v. 75, p. 857.
25. Карпунин И. И., Скриган А. И. Химия древесины, № 1.—Рига: Зинатне, 1975.
26. Скриган А. И. Докл. АН СССР, 1955, т. 100, № 6.
27. Скриган А. И. В кн.: Исследование природных и синтетических полимерных материалов и их использование. Мн., 1970.
28. Карпунин И. И., Скриган А. И. В кн.: Исследование природных и синтетических полимерных материалов и их использование. Мн., 1970.
29. Leopold B. Oxidation of Wood from *Picea (L) Karst (Norway Spruce)* With Nitrobenzene and Alkali.—Acta Chem. Scand., 1952, N 6, p. 38.
30. Вернер В. С. Изв. АН БССР, сер. хим. наук, 1967, № 3.
31. Караваев Н. М., Матвеева И. И. В кн.: Тр. ВНИИГИ, 1953, вып. 5.
32. Шорыгина Н. Н., Сергеева Л. Л., Чуксанова А. А. Изв. АН СССР, ОХН, 1956, вып. 2.

33. Кодина Л. А., Генералова В. Н. Журн. аналит. химии, 1966, т. 21, № 11.
34. Пилипчук Ю. С., Пен П. З., Финкельштейн А. В. Химия древесины, вып. 1.—Рига, 1968.
35. Howard H. C. Evidence for the Cyclic Structure of Bituminous Coals.—Ind. Eng. Chem., 1952, v. 44, p. 1083.
36. Чудаков М. И. В сб. трудов ВНИИгидролиз, т. 20. Л., 1971; Успехи химии, 1961, т. 30.
37. Касаточкин В. И. Изв. АН СССР, ОТХ, 1951, № 9.
38. Шорыгина Н. Н. и др. Гидролизная и лесохимическая промышленность, 1958, № 6.
39. Сергеева Л. Л., Чуксанова А. А., Шорыгина Н. Н. Изв. АН СССР, ОХН, 1957.
40. Шорыгина Н. Н. и др. Гидролизная и лесохимическая промышленность, 1961, № 1.
41. Изумрудова Т. В. Гидролизная и лесохимическая промышленность, 1965, № 4.
42. Ангелопуло и др. В кн.: Материалы науч.-техн. совета по глубокому бурению, вып. 6. М., 1965.
43. Чудаков М. И. и др. Докл. АН СССР, 1965, т. 164.
44. Чудаков М. И. Промышленное использование лигнина.—М.: Лесная промышленность, 1972.
45. Скриган А. И., Вернер В. С. В кн.: Труды АН БССР, т. 5. Мин., 1939.
46. Скриган А. И. Исследование в области химии древесины и ее компонентов.—Автореф. докт. дис. Рига, 1963.
47. Скриган А. И., Берлин С. В. Гидролизное производство (рефер. сб. Микробиопрома, вып. 9). М., 1976.
48. Скриган А. И., Прохорчик Т. В. Докл. АН БССР, 1975, т. 19, № 11.
49. Одинцов П. Н., Эриньш А. А. Изв. АН ЛатвССР, 1961, т. 2.
50. Песнякевич Л. Г., Лисовская Г. В., Скриган А. И. Гидролизное производство (рефер. сб. Микробиопрома, вып. 5). М., 1977.
51. Скриган А. И. и др. Тезисы докладов науч.-техн. совещания «Проблемы рационального использования побочных продуктов и отходов химического производства». Мин., 1973.
52. Скриган А. И. Гидролизное производство (рефер. сб. Микробиопрома, вып. 10). М., 1976.
53. Скриган А. И. и др. Гидролизное производство (рефер. сб., вып. 11). М., 1975.
54. Скриган А. И. и др. Производство сложносмешанного гранулированного органо-минерального удобрения с использованием гидролизного лигнина. Тезисы докл. 1-й Всесоюзной конференции. Рига, 1978.
55. Скриган А. И., Осиновский А. Г., Лисовская Т. В. Временная инструкция по приготовлению органо-минерального удобрения на основе лигнина Бобруйского и Речицкого гидролизных заводов на период проведения опытно-хозяйственных испытаний в колхозах и совхозах Бобруйского и Речицкого районов. Мин., 1977.
56. Осиновский А. Г. и др. Приготовление органо-минерального удобрения путем компостирования гидролизного лигнина с ми-

неральными солями. Тезисы докладов 1-й Всесоюзной конференции. Рига, 1978.

57. Никитин В. Г. и др. Новое в технологии машиностроения (рефер. сб., вып. 2). М., 1969.

К г л а в е 6

1. Жемчужников Ю. А. Общая геология ископаемых углей.— М.: Углетеиздат, 1948.
2. Венер Р. А., Караваев Н. М., Королева К. И. В кн.: Химия и классификация ископаемых углей.— М.: Наука, 1966.
3. Tschirch A., Aweng E. Arch. d. Pharm., 1894, p. 660.
4. Потанье Г. Происхождение каменного угля и других каустобиолитов.— М.: ОНТИ—НКТП, 1934.
5. Добрянский А. Ф. Горючие сланцы СССР.— М.: Госхимиздат, 1947.
6. Черножукова Н. И., Тимоно Г. А. Народное хозяйство, 1951, т. 6.
7. Никитин Н. И. Химия древесины и целлюлозы.— М.—Л., 1962.
8. Allsopp A., Misra P. Biochem., 1940, v. 34, p. 1078.
9. Уайз Л. Э., Джан Э. С. Химия древесины, т. 1.— М.—Л., 1959.
10. Осиновский А. Г., Скриган А. И. Изв. АН БССР, сер. хим. наук, 1972, № 3.
11. Abdon V., Nafisci M. Nat., 1963, v. 199, p. 173.
12. Goodwin T., Morton R. Biochem., 1946, v. 40, N 5, p. 628.
13. Осиновский А. Г., Скриган А. И. Докл. АН БССР, 1972, т. 16, № 3.
14. Осиновский А. Г., Скриган А. И. Докл. АН БССР, 1975, т. 19, № 8.
15. Schusten E. Holztechnologie, 1971, v. 12, N 3, p. 146.
16. Осиновский А. Г., Скриган А. И. Докл. АН БССР, 1976, т. 20, № 1.
17. Осиновский А. Г., Скриган А. И. Докл. АН БССР, 1975, т. 19, № 7; Докл. АН БССР, 1977, т. 21, № 8.
18. Вернер В. С. Химия твердого топлива, 1970, № 2.
19. Вернадский В. И. Избранные соч., т. 1.— М.: Изд-во АН СССР, 1954.
20. Вернадский В. И. Химический состав живого вещества в связи с химией земной коры.— М.: Время, 1928.
21. Вернадский В. И. Проблемы биогеохимии (значение биохимии для познания биосфера).— М.: Изд-во АН СССР, 1935.
22. Роговин З. А., Шорыгина Н. Н. Химия целлюлозы и ее спутников.— М.—Л.: ГНТИ, 1953.
23. Шкателов В. В. Материалы по лесному опытному делу БССР, т. 1.— Мин., 1927.
24. Раковский В. Е. Общая хим. технология торфа.— Мин.: Изд-во АН БССР, 1949.

25. Кэмп А. Ф. Проблема микроэлементов сельского хозяйства за рубежом, 1956, № 6.
26. Школьник М. Я. Взаимодействия минеральных элементов в обмене веществ. Журн. общ. биологии, т. 16, № 2, 1955.
27. Коротков К., Иванов И. Труды Горы-Горецкого научн. общества, т. VI.— Горы-Горки, 1929.
28. Раковский В. Е., Позняк В. С., Шиманский В. С. Изв. АН БССР, 1955, № 5.
29. Уайз Луис Э., Эдвин Джон С. Химия древесины/ Пер. с англ.— М.—Л.: Гослесбумиздат, 1959.
30. Шорыгин П. П. Химия целлюлозы. 2-е изд.— М.: ГОНТИ, 1939.
31. Vignon. С. г., 1906, v. 143.
32. Hibbert, Percival, Guthbertson. J. Am. Chem. Soc., 1930, v. 52.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абиетиновая кислота 7, 9, 12, 18, 20, 21
Абсорбент 152
Адипонитрил 115
Адсорбционная хроматография 19
Адсорбция 48, 188
Активированный уголь 149
 β -Аланин 172
Аллингит 159
Аллооцимен 16
Амиды 176
Аминокислоты 172
 γ -Аминомасляная кислота 172
Аммонизация 152
Анетол 135
Анилинфталат 176
Анионит 176
Антрацен 162
Арабиногалактаны 116
Арабиноза 118—125, 128
Арабиноксиланы 116
Арабоксилоуронид 126
L-Арабофураноза 130
Аргинин 172
Ароматизация 55, 57, 142, 144
Ароматические амины 135
Аспарагин 172
Аспарагиновая кислота 172
Асфальтены 165, 166
Бензальхлорид 7
Бензилиденабиетиновый эфир 7
Борнеол 16, 159
Бромистый ацетил 142, 144—146
Бутилкаучук 61
Валин 172
Ванилин 133, 140, 163
Винилакриловая кислота 11
Вискозное волокно 53
Водный предгидролиз 139
Водородная связь 46
Всесстановление 24
Галактан 120, 123
Галактогликоманнаны 123
Галактоза 118, 120, 121, 123, 125
Гамма-облучение 58
Гексозаны 119, 121, 141
Гельфильтрация 116
Гемицеллюлозы 26, 27, 115—131
— гидролиз 73, 115
— пиролиз 78
— получение фурфурола 115
— углеводный состав 117
Гидратцеллюлоза 52, 110
Гидрогенизация 3, 55, 168
Гидролизный скрипидар 5
Гидрофильность 99
Гипс 167
Гликопептиды 176—178
Глицин 172
Глюкоза 44, 46, 123, 125
Глюказамин 172
Глюкоманнан 116
Глютамин 172, 178
Глютаминовая кислота 172
Гранулирование 152
Гуминовые кислоты 150
Гумификация 150, 151
Дегидратация 3, 141, 142
Дегидроабиетиновая кислота 17
Дегидрогенизация 3, 168
Декарбоксилирование 3, 16, 18, 24, 44, 46, 141
Декстролимаровая кислота 7, 22
Деполимеризация 161
Десорбция 152
Дигидроабиетиновая кислота 7, 17
Диметоксил 144
Дипентен 5, 14, 16
Диспропорционирование 3, 13, 16, 18
Дитерпены 5
Древесина 26—82

Живица 18, 21
— ископаемая 19
Живичный скипидар 58
Игетан 149
Иданит 159
Изогуанин 177, 178
Изолейцин 172
Изомеризация 7, 12, 23, 24
Изопрен 11
Изотопный анализ 43
Инклюдированная целлюлоза 75
Ионообменная хроматография 116
Инозит 133
Ионообменные смолы 170
Кадинен 5
Камбий 169
Камфен 5, 16
Камфора 5
Канифоль 11—13
Карбоксильные группы 176
Карбонильные группы 176
Конденсация 37
Конифериловый спирт 133, 135
Кониферин 133
Концентрация парамагнитных центров 56
Кормовые дрожжи 149
Крахмал 115
Ксилан 121, 126
Ксилит 116
Ксилоза 44, 116, 118, 119, 121, 124—126
D-Ксилопираноза 130
Ксилоурониды 116
Левоглюказан 62, 70
Левопимаровая кислота 7, 11, 12, 22, 23
Левулан 121
Легкогидролизуемые целлюлозы 119
Лейцин 172
Лигнин 132—156
Малеиновый ангидрид 116
Маннан 120, 121, 123, 124, 128
Манноза 44, 118, 120, 121, 125
Ментан 9
п-Ментан 15, 16
Меркаптаны 165
Метионинсульфоксид 171, 172
Мирозин 153
β-Мирцен 5

Неоабнетиновая кислота 7, 12, 23
Олигосахариды (биозы, триозы, тетраозы) 44, 173
Осмольный скипидар 5
Парамагнитные центры 55
Парафин 9, 10
Пентозаны 119, 141
Пентозы 130
Первичные смоляные кислоты 23
Петролейный эфир 18—20
Пимаровая кислота 12
α-Пинен 5, 14, 16
β-Пинен 5
Пироабнетиновая кислота 17, 21
Пирокатехин 139
Полиамид 145
Полизобутилен 61
Поликарбоновые кислоты 149
Полимеризация 37
Полиметилметакрилат 61
Полиозы 117
Полифенолы 133
Полюстровая кислота 7, 12
Промышленное использование гемицеллюлоз 130
Радиолиз 58, 60
Рентгенографический метод 21, 22, 51—53
Ретен 4, 8, 16, 17, 19—21, 24, 25, 77, 163, 165
Ретенхинон 17
Сапропель 165
Серин 172
Сильван 116
Сильвиновая кислота 7
Симонеллит 6
Синегрин 158
Сиреневый альдегид 140
Смолы ионообменные 170
Смоляные кислоты 5—25
Сольватация 85, 111
Сорбция 152
Степень полимеризации (СП) 62
Стеран 24
Стероиды 24
Сульфогидрильные группы 158
Сукцинат 159
Сукциноабнетиновая кислота 159
Тереонин 172
Термическое разложение древесины 61

- — лигнина 61
— — целлюлозы 61
Термолиз древесины и целлюлозы
в вакууме 61
Терозин 172
Терпены 6, 13
Терпингидрат 5, 6
Терпинолен 5, 14
Тетрагидроабиетиновая кислота
7, 17
Тетрагидрофуран 115
Тетрагидрофуриловый спирт 115
Трахеиды 34
Триоксиглутаровая кислота 116
Триптофан 171, 172
Трудногидролизуемые гемицеллю-
лозы 107
Удельное вращение 11
Удельный вес 11
Уксусная кислота 78
Ультрафиолетовый спектр погло-
щения 11, 23
Уроновая кислота 123, 124, 176,
177
Фенантрен 162
Фенилаланин 171, 172
Фенолы 15, 133, 135, 139
Фенхиловый спирт 5
Фибриллы 86
Фихтелит 4, 8, 9, 10, 16, 17, 19—
21, 24, 25, 77, 163, 165
Фихтелитовое масло 16, 24, 25, 77
Флагетаффит 6
Флороглюцин 135
Флотационное масло 15, 77
Фосфоритная мука 150, 154, 155
Фотосинтез 3, 13
Фруктоза 123—125
Фуран 115
Фуриловый спирт 115
Химическая переработка 77
Химические изменения древесины
при радиолизе 57
Химический состав древесины 38,
40
Хлорофилл А, Б 11
α-Хлорофилл 11, 13
Хроматография 121
Целлюлоза 83—114
Цимол 5, 15, 16
п-Цимол 15, 16
Шеерерит 8, 9
Эвгенол 135
Экстинкция 12
Экстрактивные вещества разновоз-
растной древесины 157—190
Электрофорез 116
Энергия активации 66
Этилцеллюлоза 53
Этилцеллюлозный этрол 81
Эфирное масло бальзамов 6
Эфирное число 16
Янтарь 159

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
ГЛАВА 1 Исследование превращений терпенов и смоляных кислот хвойной древесины	
1.1. Введение	5
1.2. Ископаемые смолы хвойных	8
1.3. Смоляные кислоты сосновых побегов	10
1.4. Превращения терпенов и смоляных кислот ископаемой древесины	13
1.5. Рентгеноструктурная характеристика некоторых смоляных кислот, фихтелита и ретена	21
ГЛАВА 2 Исследование химических превращений древесины	
2.1. Введение	26
2.2. Определение возраста исследуемой древесины	29
2.3. Изменение анатомической структуры клеточных оболочек в зависимости от возраста древесины	33
2.4. Химический состав древесины сосновых побегов	38
2.5. Исследование разновозрастной древесины	40
2.6. Инфракрасные спектры поглощения древесины различного возраста	45
2.7. Химическая связь между компонентами разновозрастной древесины	48
2.8. Рентгеноструктурное исследование разновозрастной древесины	51
2.9. Превращения древесины при воздействии на нее ионизирующей радиации и пьезотермической обработки	57
2.10. Превращение древесины и целлюлозы при термическом воздействии	61
2.11. Опытно-заводские работы по использованию глубинной древесины для химической переработки	77
	205

ГЛАВА 3 Химические свойства разновозрастной целлюлозы

3.1. Введение	83
3.2. Содержание целлюлозы в древесине сосны различного возраста	83
3.3. Надмолекулярная структура целлюлозы разновозрастной древесины	85
3.4. Исследование целлюлоз, полученных из древесины сосновых побегов	88
3.5. Элементный и химический состав выделенных целлюлоз	91
3.6. Функциональные группы в целлюлозах ископаемой древесины	95
3.7. Инфракрасные спектры целлюлоз ископаемой древесины	95
3.8. Удельный вес, водопоглощение и максимальная влажность целлюлоз	98
3.9. Исследование α -целлюлозы, выделенной из древесины разновозрастной сосны	99
3.10. ИК спектры α -фракции разновозрастных целлюлоз	102
3.11. Нитраты α -целлюлоз из разновозрастной древесины	103
3.12. Ацетаты α -целлюлоз из разновозрастной древесины	104
3.13. Дейтерирование гидроксильных групп разновозрастных α -целлюлоз	106

ГЛАВА 4 Исследование изменений состава гемицеллюлоз в разновозрастной древесине

4.1. Введение	115
4.2. Изменение углеводного состава гемицеллюлоз с возрастом древесины	117
4.3. Динамика возникновения полисахаридов в молодой древесине	121
4.4. Опытно-производственные работы по использованию гемицеллюлоз	130

ГЛАВА 5 Исследование химических превращений лигнина

5.1. Введение	132
5.2. Лигнин ископаемой древесины	134
5.3. Обнаружение лигнина в разновозрастной древесине	135
5.4. Содержание и химическая характеристика лигнина в разновозрастной древесине сосны	136
5.5. Нитробензольное и перманганатное окисление разновозрастного лигнина сосновой древесины	139
5.6. Опытно-промышленные работы по использованию гидролизного лигнина	149

ГЛАВА 6 Исследование экстрактивных веществ разновозрастной древесины

6.1. Введение	157
6.2. Содержание серы в смолах погребенной древесины	157
6.3. Азотистые соединения в разновозрастной древесине	169
6.4. Минеральные вещества разновозрастной древесины	178
Литература	191
Предметный указатель	202