

УДК 547.992.3:975.321

В. М. Резников, М. Ф. Михасева

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

## О ФИЛОГЕНИИ ЛИГНИНА

(ОБЗОР)

Изучение филогении лигнина представляет большой интерес для развития физиологии и систематики растений, палеоботаники и учения о происхождении горючих ископаемых. Вместе с тем выявление ее закономерностей важно и для понимания роли и места лигнина в растительных организмах. Изучение филогении лигнина предполагает получение ответа на два вопроса: 1) на какой ступени эволюции растительного мира появился лигнин; 2) в чем суть изменений химического состава и структуры лигнина в филогенезе растений.

Вопрос о присутствии лигнина в несосудистых растениях является спорным более 50 лет. И это, как нам кажется, обусловлено главным образом тем, что все еще отсутствуют общепринятое определение понятия «лигнин» и единые критерии его идентификации. Мы считаем необходимым более подробно остановиться на этих вопросах.

Как известно, представление о лигнине как компоненте растительных тканей возникло в середине прошлого века, причем вначале с этим термином не связывали определенное вещество и понятием характеризовали нечто, обуславливающее одревеснение клеточных стенок. В дальнейшем по мере накопления сведений о составе компонентов стенок клетки, об их химических свойствах, строении и взаимосвязях выкристаллизовывалось представление о лигнине как индивидуальном веществе. Более углубленное исследование состава и химического строения лигнина в различных растениях и растительных тканях показало, что лигнин не однородное вещество, а класс природных высокомолекулярных соединений, которые следует называть «лигнинами».

Учитывая современное состояние химии лигнинов, можно предложить следующее определение: лигнины — это природные высокомолекулярные соединения, компоненты растительных тканей, в основном построенные из структурных единиц  $C_6C_3$  производных гваяцил-, сирингил- и *n*-оксифенилпропана, связанных друг с другом простыми эфирными и углерод-углеродными связями.

Это определение носит достаточно общий характер и вместе с тем четко ограничивает круг соединений, которые должны быть отнесены к классу лигнинов.

Одновременно следует отметить, что макромолекула лигнинов включает небольшое число структурных фрагментов типа  $C_6C_2$  и  $C_6C_1$ , в частности, такие, как ванилиновая, *n*-оксibenзойная кислоты и соответствующие им альдегиды и спирты. Кроме того, в литературе имеются сведения о присутствии в лигнинах пирокатехиновых структур [1, 2].

**Выделение лигнинов.** Исследование природных лигнинов естественно предполагает их выделение в наименее измененном виде, однако это требование далеко не всегда учитывается.

Мы полагаем, что для получения препарата ЛМР наиболее приемлем метод Бьёркмана в разных модификациях для различных растений и для выделения диоксанлигнина — метод кратковременного нагревания растительного материала в атмосфере азота в водном диок-

сание в присутствии хлористого водорода (препарат ДЛА). При выделении из низкоорганизованных растений препарата ДЛА можно получить лигнин, не содержащий азот, мало отличающийся от препаратов ЛМР, но со значительно большим выходом. Например, из сфагнового мха (*Sphagnum medium*) препарат ЛМР получен с выходом 0,43%, считая на органическую массу [3], а препарат ДЛА — с выходом 1,3% [4]. Из хвоща выход препарата ЛМР составил 0,15%, а выход ДЛА 0,86% [5]. Если учесть, что во мхе и хвоще содержится около 10% лигнина, выход ДЛА следует считать довольно представительным. Недавно нами эта методика модифицирована. Изменено соотношение диоксида—вода (вместо обычных 9:1 — 9,5:0,5), что значительно ускорило делигнификацию и увеличило полноту выделения лигнина [6].

**Идентификация лигнина.** В силу того что лигнин является высокомолекулярным соединением, относящимся к так называемым «групповым веществам» [7], у него отсутствуют четкие физические константы. Идентификация подобных веществ требует одновременного использования ряда химических и физических методов исследования, совокупность которых позволяет получить однозначную информацию о веществе. Однако в огромном большинстве работ о присутствии лигнина судят только по гистохимическим реакциям (реакция Визнера, Меуле и др.), наличием в исследуемом материале метоксильных групп, присутствию в продуктах окислительной деструкции соответствующих оксисаальдегидов или оксикислот. Вероятно, и это обстоятельство обуславливает разноречивость мнений относительно присутствия лигнина во мхах и других несосудистых растениях.

В 1956 г. Кратцл и Билек [8] предложили 8 критериев идентификации лигнинов. Вряд ли сегодня, при имеющихся сведениях о строении макромолекулы лигнина, для того чтобы однозначно идентифицировать лигнин, необходимо столь разностороннее исследование. Однако и выявление одного-двух критериев тоже недостаточно.

В соответствии с приведенным выше определением понятия «лигнины» мы считаем, что однозначная идентификация лигнинов возможна по: 1) элементному составу и набору функциональных групп, типичному для лигнинов; 2) среднестатической молекулярной массе, свидетельствующей о высокомолекулярной природе препарата; 3) деструкции макромолекулы до мономерных или димерных структурных единиц.

Лигнины травянистых растений содержат углерода от 55 до 63%, водорода от 5,7 до 7,5%, кислорода от 31,1 до 38,1% [9]. Все лигнины содержат спиртовые и фенольные гидроксильные, метоксильные, карбонильные и карбоксильные группы. Содержание функциональных групп колеблется в довольно широких пределах [9].

Среднемассовая молекулярная масса лигнинов может изменяться в зависимости от природы исходного растительного материала и способа выделения от 5000 до 20 000 [10].

Для деструкции лигнина необходимо использовать один из методов, обеспечивающих получение арилпропановых фрагментов: гидрогенолиз, мягкий гидролиз, алкоголиз, ацидолиз, восстановительную деструкцию металлическим натрием в жидком аммиаке.

При исследовании лигнинов низкоорганизованных растений, с нашей точки зрения, предпочтителен последний метод, так как эти лигнины весьма лабильны, с ужесточением условий претерпевают серьезные структурные изменения и легко осмоляются.

Окислительная деструкция полезна для установления характера связей в макромолекуле лигнина, но для идентификации она недостаточна, ибо она, с одной стороны, не позволяет установить наличие арилпропановых фрагментов, а с другой, может привести к ошибочным выводам, поскольку, к примеру, ванилин и *n*-оксисбензальдегид и соответствующие им кислоты могут появиться в результате окисления как пропановых цепей структурных единиц лигнина, так и феруловой и *n*-кумаровой кислот, связанных с лигнином сложноэфирной связью [11].

Кроме того, метод нитробензольного окисления, как установлено в работе Файкса с сотр. [12], дает заниженный выход *n*-оксibenзальдегида, что делает его мало пригодным для идентификации лигнинов низкоорганизованных растений.

*Появление лигнина в процессе эволюции растений.* В 1936 г. Фукс [13], обобщив многочисленные данные ботаников по исследованию гистохимических реакций на лигнин, пришел к выводу, что лигнин присутствует только в сосудистых растениях и появился впервые в ряду птеридофитов. Согласно Фуксу, в плаунах и папоротниках, безусловно, содержится лигнин, а что касается мхов, то в них он предполагал присутствие следов лигнина. Действительно, Кондратьев [14], Кратцл [15], Холмберг [16] не обнаружили лигнина во мхах, однако тогда же Стадников [17] и Курбатов [18] пришли к заключению, что сфагновые мхи содержат лигнин.

В 1946 г. Манская [19] исследовала ряд низкоорганизованных растений и подтвердила мнение Фукса о том, что лигнины обнаруживаются только в ряду птеридофитов. В сфагновых мхах, по ее мнению, «... еще нет настоящего полимеризованного лигнина, но имеются его ароматические предшественники».

В 1952 г. Линдберг и Теандр [20], а в 1964 г. Фармер и Моррисон [21] в продуктах щелочного нитробензольного окисления ряда мхов обнаружили ванилин и *n*-оксibenзальдегид и на этом основании пришли к заключению о присутствии лигнина во мхах. В 1964 г. Фрейдберг и Харкин [22] выделили препараты ЛМР из *Sphagnum medium* и *Polytrichum commune*, подтвердив эту точку зрения.

В 1968 г. Резниковым и Сорокиной из сфагнового мха были выделены и подробно исследованы препараты ЛМР и ДЛА [23]. Были определены элементный и функциональный составы препаратов, выполнено щелочное нитробензольное окисление, сняты УФ- и ИК-спектры и определена молекулярная масса. Кроме того, после разложения препаратов металлическим натрием в жидком аммиаке в фенольной фракции с помощью бумажной хроматографии качественно обнаружены *n*-оксифенилпропан, гваяцилпропан и гваяцилпропанол-1. На основании этого разностороннего исследования сделан вывод о присутствии в сфагновом мхе лигнина, построенного из *n*-оксифенил- и гваяцилпропановых структурных звеньев.

В 1969 г. Сиджел [24] пришел к заключению, что в гигантских мхах Новой Зеландии *Dawsonia* sp., *Dendrologotrichum* sp. содержится лигнин. Он установил, что эти мхи дают характерную реакцию Визнера, препараты лигнина содержат от 5 до 8% метоксильных групп и образуют 14—18 ароматических альдегидов при нитробензольном окислении.

Казалось бы, присутствие лигнина во мхах установлено достаточно убедительно. Однако в 1971 г. Сарканен и Хергерт [25] поставили под сомнение выводы, сделанные авторами работ [22 и 23], и высказали мнение, что продукты деструкции лигнина (гваяцилпропан и гваяцилпропанол-1), выделенные Резниковым и Сорокиной, могли образоваться из феруловой кислоты, связанной с полифлавоноидами сложной эфирной связью. Мнение это трудно назвать серьезно обоснованным, однако, вероятно, именно это дало толчок новым исследованиям в этом направлении.

В 1974 г. Эрикссон и Микше [26, 27] опубликовали две работы, в которых произвели окислительную деструкцию продуктов сульфатной варки ряда мхов и печеночников. На основании анализа состава продуктов разложения они пришли к заключению, что мхи и печеночники не содержат лигнина. Их выводы не кажутся убедительными, так как, во-первых, сульфатный лигнин трудно отнести к продуктам, пригодным для исследования лигнина растительных тканей, в силу того что он претерпел глубокие структурные изменения по сравнению с протолигни-

ном, а во-вторых, те же самые данные могут быть интерпретированы в пользу присутствия лигнина во мхах и печеночниках.

В 1975 г. Манская и Кодина высказались решительно в пользу присутствия лигнина во мхах и водорослях [28], а в 1977 г. Нимц и Тучек [29], основываясь на данных  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектроскопии препарата ЛМР, выделенного из *Sphagnum magellanicum*, пришли к выводу об отсутствии лигнина во мхах.

Нужно сказать, что ни одним из зарубежных авторов не выполнялись разносторонние исследования выделенных из мхов препаратов. Они ограничиваются лишь одним методом исследования, а оспаривая выводы наших работ, не затрудняют себя анализом совокупных данных, приведенных в этих работах.

В связи с этим мы полагаем полезно еще раз вернуться и к старому вопросу о лигнине во мхах.

В работе [23] из *Sphagnum medium* выделены четыре препарата лигнина: лигнин Класона, диоксанлигнин, ДЛА, ЛМР. Выход составил соответственно 11,8; 4,4; 1,3; 0,5%. Авторами работ [23, 30] было выполнено разложение лигнинов металлическим натрием в жидком аммиаке. В результате разложения препарата ЛМР в работе [23] получены фенолы с выходом 10,6%, кислоты с выходом 4,3%, в результате разложения мха получено фенолов 0,8%, кислот 0,3%; автором работы [30] из препарата ДЛА получено 10,2% фенолов и 4,5% кислот, из мха 0,94 и 0,55% соответственно.

Из полученных данных видно, что изолированные препараты ЛМР и ДЛА довольно представительны (5—10% от лигнина, содержащегося в растении). А сопоставление выхода фенолов и кислот, полученных при разложении изолированного препарата и мха, показывает, что содержание лигнина в сфагновом мхе составляет 10—11%, т. е. примерно столько же, сколько определялось по Класону. Это весьма значительное количество, которое нельзя игнорировать. Выход фенолов и кислот, полученных при разложении препаратов лигнина металлическим натрием в жидком аммиаке, свидетельствует о значительной глубине деградации лигнина (примерно 15% к исходному препарату). Насколько представительны выход фенолов, видно также из результатов, полученных Шорыгиной с сотр. [31]: при многократной обработке натрием в жидком аммиаке препарата ЛМР или выход эфирорастворимых фенолов составил около 19%. Фенольная фракция была подробно исследована в работе [30]. Фенолы идентифицированы бумажной и газожидкостной хроматографией (табл. 1). Эти данные убедительно подтверждают лигниновую природу препарата ДЛА и дают основание отнести его к лигнинам *n*-оксифенилгваяцильного типа. Анализ кислотной фракции осуществлялся с помощью тонкослойной хроматографии

Таблица 1  
СОСТАВ АРИЛПРОПАНОВЫХ ФРАГМЕНТОВ  
ЛИГНИНА СФАГНОВОГО МХА

Фенолы	Содержание фенолов (%) в фенольной фракции	
	препарата ДЛА	сфагновое мха
1-(4-Оксифенил)-пропан	25,1	26,3
1-(4-Оксифенил)-пропанол-1	6,1	6,0
1-(4-Оксифенил)-пропанол-3	21,1	21,7
1-(4-Окси-3-метоксифенил)-пропан	20,9	19,8
1-(4-Окси-3-метоксифенил)-пропанол-1	2,2	2,4
<i>n</i> -Оксибензальдегид	8,1	7,4
Ванилин	12,8	12,6
<i>n</i> -Оксибензиловый спирт	2,5	2,5
Ванилиновый спирт	1,2	1,3

ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРЕПАРАТА ЛМР

Растение	Эмпирическая формула	Развернутая эмпирическая формула	ММ С <sub>6</sub> С <sub>6</sub>
Фукус	$\text{C}_9\text{H}_{11,84}\text{O}_{1,54}(\text{OCH}_3)_{0,15}$	$\text{C}_9\text{H}_9,25\text{O}_{1,22}(\text{OCH}_3)_{0,15}(\text{OH}_{\text{Фен}})_{1,63}(\text{OH}_{\text{Сп}})_{0,29}(\text{CO})_{0,66}(\text{COOH})_{0,37}$	197,1
Хвощ	$\text{C}_9\text{H}_{10,06}\text{O}_{3,84}(\text{OCH}_3)_{0,13}$	$\text{C}_9\text{H}_8,59\text{O}_{1,49}(\text{OCH}_3)_{0,13}(\text{OH}_{\text{Фен}})_{0,75}(\text{OH}_{\text{Сп}})_{0,5}(\text{CO})_{0,46}(\text{COOH})_{0,42}$	183,5
Плаун	$\text{C}_9\text{H}_9,5\text{O}_{3,16}(\text{OCH}_3)_{0,43}$	$\text{C}_9\text{H}_8,54\text{O}_{1,32}(\text{OCH}_3)_{0,43}(\text{OH}_{\text{Фен}})_{0,73}(\text{OH}_{\text{Сп}})_{0,34}(\text{CO})_{0,39}(\text{COOH})_{0,09}$	181,4
Папоротник	$\text{C}_9\text{H}_8,48\text{O}_{2,86}(\text{OCH}_3)_{0,78}$	$\text{C}_9\text{H}_7,33\text{O}_{1,25}(\text{OCH}_3)_{0,78}(\text{OH}_{\text{Фен}})_{0,41}(\text{OH}_{\text{Сп}})_{0,67}(\text{CO})_{0,39}(\text{COOH})_{0,07}$	186,5
Ель [40]	$\text{C}_9\text{H}_8,03\text{O}_{2,48}(\text{OCH}_3)_{0,96}$	$\text{C}_9\text{H}_7,02\text{O}_{1,24}(\text{OCH}_3)_{0,96}(\text{OH}_{\text{Фен}})_{0,35}(\text{OH}_{\text{Сп}})_{0,66}(\text{CO})_{0,23}(\text{COOH})_{0,03}$	185,5
Крапива	$\text{C}_9\text{H}_9,85\text{O}_{2,77}(\text{OCH}_3)_{1,16}$	$\text{C}_9\text{H}_8,91\text{O}_{1,48}(\text{OCH}_3)_{1,16}(\text{OH}_{\text{Фен}})_{0,28}(\text{OH}_{\text{Сп}})_{0,64}(\text{CO})_{0,34}(\text{COOH})_{0,015}$	198,1

Таблица 3

ВЫХОД ЭФИРНЫХ ЭКСТРАКТОВ  
ПРОДУКТОВ РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕ-  
СКИМ НАТРИЕМ В ЖИДКОМ АММИАКЕ,  
% ОТ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ

Растение	Феноль- ная фракция	Кислот- ная фракция	Сумма
Препараты лигнина			
Фукус	9,3	4,2	13,5
Мох	10,2	4,5	14,7
Исходная растительная масса			
Фукус	0,8	0,3	1,1
Мох	0,94	0,55	1,49

на закрепленном слое силикагеля. Идентифицированы две кислоты: *n*-оксибензойная и ванилиновая в отношении 3:1.

Установление наличия в сфагно-  
вом мхе лигнина в значительных  
количествах имеет принципиальное  
значение, так как этим опроверга-  
ется мнение, согласно которому лиг-  
нин в процессе эволюции растений  
появился только в сосудистых рас-  
тениях ряда *Pteridofyta*. Поскольку  
возникновение лигнина в растениях  
связывают с их выходом на сушу,  
естественно, что следующим этапом  
исследований было выявление при-

сутствия лигнина в водорослях. Это тем более необходимо было сде-  
лать, что в литературе имеются сведения об обнаружении в продуктах  
нитробензольного окисления водорослей *n*-оксибензальдегида и вани-  
лина [19, 32, 33].

В качестве объекта исследования избран представитель наиболее  
высокоорганизованных бурых водорослей — *Fucus vesiculosus*. Был  
выделен препарат ЛМР с выходом 0,5% от органической массы рас-  
тения. Его химическая характеристика приведена в табл. 2. Получен-  
ный препарат содержит все характерные для лигнина функциональные  
группы, однако по элементному составу и содержанию функциональных  
групп он отличается от лигнинов представителей ряда *Pteridofyta* и  
высших голосеменных и покрытосеменных растений. В то же время УФ-  
и ИК-спектры ЛМР фукуса [34] содержат характерные лигниновые  
полосы: 271 нм, 1512 и 1625 см<sup>-1</sup>. Средняя молекулярная масса пре-  
парата оказалась равной 11 900 [10].

Для подтверждения лигниновой природы препарата, полученного  
из фукуса, была осуществлена восстановительная деструкция металл-  
ческим натрием в жидком аммиаке. Параллельно по идентичной мето-  
дике выполнено разложение исходной растительной массы фукуса. Из  
продуктов разложения выделены фенольная и кислотная фракции.  
Полученные результаты в сравнении с аналогичными данными для  
сфагнового мха приведены в табл. 3. Из таблицы хорошо видно, что  
выход фенолов и кислот очень близок.

Качественный состав фенольной фракции устанавливали с помощью  
бумажной и газожидкостной хроматографии [35]. В кислотной фракции  
с помощью хроматографии на бумаге обнаружили *n*-оксибензойную и  
*n*-кумаровую кислоты. Данные табл. 4 убедительно подтверждают, что  
таллом фукуса содержит лигнин. Сопоставление выхода фенолов и  
кислот, полученного из ЛМР и растительной массы фукуса, показы-  
вает, что содержание лигнина в фукусе составляет 9—10%, т. е.  
примерно такое же, как в сфагновом мхе.

*Изменение химического состава и строения лигнинов в эволюцион-  
ном ряду растений.* Нами исследовались лигнины наиболее высокоор-  
ганизованных, распространенных в средних широтах, типичных пред-  
ставителей групп филогенетического ряда растений: отдела бурых  
водорослей — фукус пузырчатый (*Fucus vesiculosus*), отдела плауно-  
вых — плаун булавовидный (*Lycopodium clavatum*), отдела хвоще-  
вых — хвощ топяной (*Equisetum limosum*), отдела папоротников —  
папоротник орляк (*Pteridium aquilinum*), класса двудольных — кра-  
пива жгучая (*Urtica urens*). Из всех указанных растений методом ви-  
броразмола были выделены препараты ЛМР соответственно с выходом  
0,5; 0,15; 3,8; 1,9; 4% в расчете на органическое вещество. Углеводы  
обнаружены в ЛМР плауна (1,79%) и крапивы (8 53%). Определены  
элементный состав и содержание следующих функциональных групп:

## СОСТАВ ФЕНОЛЬНОЙ ФРАКЦИИ ПРОДУКТОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ПРИРОДНОГО ЛИГНИНА ФУКУСА МЕТАЛЛИЧЕСКИМ НАТРИЕМ В ЖИДКОМ АММИАКЕ

ГЖХ		Бумажная хроматография	
Фенолы	Время удерживания, мин	$R_f$	Окраска пятен, проявленных по Кутачеку
1-(4-Оксифенил)-пропан	15,50	0,86	Желтовато-оранжевая
1-(4-Оксифенил)-пропанол-1	18,28		
1-(4-Оксифенил)-пропанол-3	29,21	0,20	Розовая
1-(4-Окси-3-метоксифенил)-пропан	20,62	0,89	Светло-сиреневая
1-(4-Окси-3-метоксифенил)-пропанол-1	24,00	0,65	Оранжевая
1-(4-Окси-3-метоксифенил)-пропанол-3	41,28	0,53	Сиреневая
1-(4-Окси-3,5-диметоксифенил)-пропанол-1	37,25		
1-(4-Окси-3-метоксифенил)-этан	15,72	0,46	Оранжево-розовая
1-(4-Окси-3-метоксифенил)-этанол-1	19,01		
Ванилин	22,72		
Гваякол	10,62		
Фенол	5,33		

метоксильных, карбонильных, карбоксильных. По этим данным рассчитаны эмпирическая и полумпирическая формулы, а также молекулярная масса усредненного структурного фрагмента  $C_6C_3$  [34—39].

Из табл. 2 видно, что молекулярная масса структурного звена колеблется в пределах 180—200, типичных для лигнинов. Отчетливо прослеживается закономерность, согласно которой степень окисления в ряду понижается от фукуса к крапиве. Закономерное уменьшение содержания гидрофильных карбоксильных, карбонильных и фенольных групп и увеличение количества гидрофобных метоксильных групп указывает на то, что параллельно уменьшению степени окисления снижается гидрофильность лигнинов.

Исходя из обнаруженных закономерностей хвощ и плаун во всех таблицах пришлось поменять местами, в отличие от их положения в современных филогенетических системах.

В биологии довольно широко распространено мнение, что основное направление эволюции растений связано с постепенным изменением экологических условий, с освобождением от влияния водной среды.

Отсюда и расположение в систематизационных таблицах данных видов растений и соответствующих им групп от водных (водоросли) к оводненным (хвощ), влажным (плаун и папоротник), сухим (крапива). Результаты проведенных нами исследований группового химического состава исходных растительных материалов и литературные данные о химическом составе различных представителей этих групп растений [9] подтверждают эту закономерность.

Параллельно изменению химического состава лигнинов эволюционно изменялась и их структура. Лигниновые вещества фукуса, мха, хвоща (назовем эти растения гидрофитами споровых) резко отличаются от лигнинов плауна, папоротника, крапивы низким содержанием собственно лигнина (около 10%), низким его выходом и составом продуктов нитробензольного окисления (табл. 5).

В основе лигниновых веществ гидрофитов — споровых, по-видимому, лежит *n*-оксифенилпропановый фрагмент, который либо сильно конденсирован за счет четырех свободных положений бензольного кольца, либо имеет такую структуру боковой цепи, которая не позволяет получить высокий выход *n*-оксибензальдегида. Допустимо предположить наличие в макромолекуле этих лигнинов пирокатехиновых структур и других полициклических компонентов.

Наличием значительных количеств *n*-оксибензальдегида в продуктах нитробензольного окисления лигнина плауна и папоротника объясняется пониженное содержание метоксильных групп в лигнинах этих рас-

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЩЕЛОЧНОГО НИТРОБЕНЗОЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛИГНИНОВ

Препараты лигнинов	Выход альдегидов, %			Всего
	<i>n</i> -Оксибензальдегид	Ванилин	Сиреневый альдегид	
ЛМР фукуса	0,41	3,33	1,05	4,79
ЛМР сфагнового мха [23]	2,2(0,75)*	0,82(0,5)		4,2
ДЛА хвоща	2,02	1,08		3,1
ЛМР плауна	7,02	14,24		21,26
ЛМР папоротника	2,12	22	1,33	25,45
ЛМР ели [40]		22,2(9)		31,2
ЛМР крапивы	6,1	14,6	15,5	36,2

\* Цифры в скобках обозначают количество соответствующих альдегидам кислот.

тений. Высокое содержание в окислительной смеси препаратов лигнина плауна и крапивы *n*-оксибензальдегида и характерное поглощение этих препаратов в УФ-свете [36, 37] указывают на то, что лигнин этих растений содержит *n*-кумаровую кислоту, связанную с лигнином сложной эфирной связью подобно лигнинам семейства злаковых [11].

*О возникновении и функциях лигнина в растениях.* Как указывалось выше, принято считать, что лигнин образовался в растениях в процессе эволюции в связи с переходом их к наземному образу жизни. Фукс, выдвинувший эту концепцию [13], обосновал ее следующим образом. Пока растения обитали в воде, гидростатическое давление поддерживало их в вертикальном положении, причем их питание осуществлялось непосредственно через клеточную стенку солями, растворимыми в воде. С выходом растений на сушу на них стали оказывать большее влияние силы гравитации, что вызвало необходимость образования жесткого стебля, а для получения из почвы воды и питательных веществ потребовались сосуды. Все это привело к образованию механических и проводящих тканей, т. е. к их одревеснению.

Однако все больше накапливается фактов, свидетельствующих о том, что лигнин содержится не только в наземных растениях. Как показано выше, лигнин в значительном количестве (около 10%) найден в стеблях мха и талломе бурых водорослей. Лигниновые вещества, подобные по функциональному составу и некоторым другим данным лигнину фукуса и мха, выделены из плодов винограда [41], хвои лиственницы сибирской [42]. Лигниновые вещества, выделенные из камбиальной зоны лиственницы сибирской [43, 44], по функциональному составу близки лигнину фукуса. Это позволяет полагать, что филогенез лигнина и формирование его в камбиальной зоне протекают аналогично.

Таким образом, рушится логичная и стройная концепция Фукса и появляется необходимость пересмотра сложившихся в химии древесины взглядов. Нам представляется полезным обратиться к смежным областям знаний и некоторым концепциям, выдвинутым ранее различными авторами.

Еще в 1912 г. Палладин [45] предположил наличие в растениях «дыхательных хромогенов» — переносчиков водорода, участвующих в дыхании клетки, а в настоящее время в физиологии растений утвердилось представление, согласно которому фенольные соединения выполняют функцию дыхательных катализаторов окислительно-восстановительных процессов. К таким катализаторам относят и предшественники лигнина [28, 46, 47].

Если сопоставить эти взгляды с концепцией Фрейденберга об образовании лигнина путем дегидрогенизационной полимеризации трех спиртов ряда *n*-кумарового спирта, то нетрудно прийти к заключению, что лигнин является продуктом дыхания клетки. Подобная точка зре-

ния высказывалась неоднократно различными авторами [48], начиная с Шелленберга (1896 г.) и кончая Фрейденбергом (1960 г.). Возможно, что аналогично образуются и полифлавоноиды [49]. В таком случае вполне вероятно, что имеется несколько путей дыхания растительных клеток, и важно понять, почему их (путей) несколько и какова их взаимосвязь.

Каждая ткань в организме растения выполняет специфические физиологические и механические функции, соответственно этому, по-видимому, изменяются и химический состав клеток различных тканей, и направление биохимических процессов. В стенках клеток большинства одревесневших явно растительных тканей также, вероятно, накапливается некоторое количество продуктов дыхания лигнинового типа. В зависимости от функции ткани, экологического типа растения, его филогенетического положения эти вещества должны различаться по химическому составу и структуре. Неизменным остается одно — все они построены из арилпропановых структурных звеньев, соединенных углерод-углеродными и простыми эфирными связями.

Образовавшись в растительных тканях как продукты обмена, лигнины выполняют многообразные функции, причем эти функции изменялись в ходе эволюции и освобождения растений от влияния водной среды. Сильногидрофильный лигнин водорослей, вероятно, способствует проникновению воды и минеральных веществ в ткани организма, обеспечивая его питание поверхностью тела при отсутствии корневой и проводящей системы. Как полимер с высоким содержанием фенольных и карбоксильных групп, он, несомненно, может выполнять роль ионообменника, назначение которого, очевидно, заключается в извлечении катионов из воды в процессе питания несосудистого растения. У простейших наземных растений еще сравнительно слабо развиты устьица, корневая и проводящая система, в условиях повышенной влажности атмосферы ослаблена транспирация. Высокая гидрофильность лигнина хвоща и повышенная плауна и папоротника, вероятно, облегчает поднятие воды по сосудам, обеспечение водой и питательными веществами всех тканей. В процессе эволюции растений эти функции угасают и возрастает значимость других функций. Совместно с гемицеллюлозами лигнин образует трехмерную структуру растительной ткани и, таким образом, играет важную роль в формировании комплекса физико-механических свойств. Эта функция приобретает особо важную роль при наземном образе жизни растений.

Кроме того, лигнин является ингибитором радикально-цепных реакций окисления полисахаридов тканей кислородом воздуха. В пользу последнего предположения, высказанного в 1948 г. Головой с соавторами [50], говорит то, что в лигнинах обнаружены фрагменты  $C_6C_1$ , которые, вероятно, образовались при постмортальном окислении группировок непредельных  $C_6C_3$  альдегидов и спиртов. Кроме того, хорошо известно, что, чем больше возраст древесины, тем труднее выделить из нее препарат ЛМР, а сам препарат при хранении на воздухе теряет растворимость в органических растворителях, что, несомненно, является результатом сшивания макромолекулы лигнина при окислении. Недавно в работе [51] было показано, что скорость окисления целлюлозы пероксидом водорода в щелочной среде примерно в 50 раз выше, чем скорость окисления в тех же условиях древесных опилок.

Эту функцию лигнина трудно переоценить, так как, вероятно, именно благодаря ингибированию окисления полисахаридов в многолетних растениях отмершие ткани сохраняются столетиями.

**Заключение.** В немногочисленных работах по филогении лигнина обычно в качестве единственного филогенетического признака рассматривается изменение содержания в лигнине метоксильных групп, т. е. изменение в макромолекуле соотношения между ароматическими ядрами различной степени метоксилирования.



Как видно из приведенных в настоящей работе данных, строение макромолекулы лигнинов в эволюционном ряду растений претерпевает довольно существенную трансформацию. Наряду со степенью метоксилирования изменяется содержание всех остальных функциональных групп, а также соотношение между простыми эфирными и углерод-углеродными связями. При этом, чем ниже растение располагается в эволюционном ряду, тем больше в лигнине углерод-углеродных связей, т. е. тем выше сконденсированность макромолекулы.

Обнаружена четкая закономерность, согласно которой при переходе от бурых водорослей к папоротникообразным и далее к голосеменным и покрытосеменным снижается степень окисления и гидрофильность лигнинов. Как показано в работе [41], эта корреляция прослеживается для всего органического вещества в целом и, в свою очередь, связана с изменением условий обитания растений в процессе эволюции.

Думается, что пришло время по-новому подойти к оценке роли и места лигнина в растительных организмах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Векслер Н. А., Смирнова Л. С., Абдуазимов Х. А. Изменение структурных элементов лигнина хлопчатника по периодам вегетации. — Химия природн. соед., 1977, № 1, с. 100—106.
2. Богомолов Б. Д., Пальмова С. Б. Определение пирокатехиновых групп в препаратах лигнина. — В кн.: Исследование продуктов химической переработки древесины. Архангельск, 1973, вып. 38, с. 51—56.
3. Резников В. М., Сорокина Н. Ф. Лигнин сфагнового мха. — Химия древесины. Рига, 1968, вып. 1, с. 103—108.
4. Резникау У. М., Сарокина Н. Ф. Аб дьяксаанлигнине, выделенным у атмосферы азоту з сфагнавага мху. — Весті АН БССР, сер. хім., 1968, № 1, с. 104—108.
5. Резников В. М., Михасева М. Ф. Выделение и исследование лигнина хвоща топяного. Деп. ВИНТИ № 496—75.
6. Аникеенко Т. С., Матусевич Л. Г., Резников В. М. Нуклеофильное расщепление простых эфирных связей лигнина в апротонных растворителях. — Тез. докл. Всесоюз. совещ. «Перспективы использования лигнина в народном хозяйстве». Братск, 1980, с. 48—49.
7. Шуберт В. Биохимия лигнина / Пер. с англ. под ред. В. Н. Сергеевой. М., 1968. 134 с.
8. Kratzl K., Bilek G. Zur Biogenese des Lignins. — *Holzforchung*, 1956, Bd. 10, N 6. S. 161—167.
9. Михасева М. Ф. Химическое исследование лигнинов филогенетического ряда травянистых растений. Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук. Рига, 1980. 20 с.
10. Резников В. М., Михасева М. Ф. Продукты нитробензольного окисления и молекулярная масса лигнинов некоторых споровых растений. — Химия древесины, 1978, № 1, с. 112—113.
11. Higuchi T., Ito V., Kawamura I. *p*-Hydroxyphenylpropane component of grass lignin and role of tyrosine-ammonia lyase in its formation. — *Phytochemistry*, 1967, vol. 6, N 6, p. 875—881.
12. Faix O., Guzas E., Schweers W. Vergleichende Untersuchungen an Ligninen verschiedener Pteridophyten-Arten. — *Holzforchung*, 1979, Bd. 31, N. 5, S. 137—144.
13. Фукс В. Химия лигнина / Пер. с нем. под ред. Л. Е. Акима. Л., 1936. 366 с.
14. Кондратьев Е. В. Химия торфообразователей. — Журн. прикл. химии, 1949, т. 22, вып. 7, с. 754—760.
15. Kratzl K., Eibl I. Über den chemischen und botanischen Nachweis der Verholzung. Zur Phylognese des Lignins. — *Mitt. Osterr. Ges. Holzforchung*, 1951, Bd. 3, N 4, S. 77—79.
16. Holmberg B. — Ing. Vetenskaps. Akad. Handl., 1934, S. 139. Цит. по: Лебедев К. К. Начальные стадии филогенеза лигнина. — Сб. тр. ЦНИЛХИ, 1965, вып. 16, с. 159—169.
17. Стадников Г. Л. Происхождение углей и нефти. М.—Л., 1937. 611 с.
18. Курбатов И. М. К вопросу о природе лигнина высших растений и торфяных мхов. — Тр. Ульяновск. с.-х. ин-та, 1952, т. 2, с. 26—33.
19. Манская С. М. Химический состав лигнина в различных растительных группах. — ДАН, 1946, т. 54, № 7, с. 611—613.
20. Lindberg B., Theander O. Studies on *Sphagnum* peat. Lignin in *Sphagnum*. — *Acta chem. scand.*, 1952, vol. 6, N 2, p. 311—312.
21. Farmer V. C., Morrison R. I. Lignin in *Sphagnum* and *Phragmites* and in peats derived from these plants. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1964, vol. 28, N 10, p. 1537—1543.

22. Freudenberg K., Harkin J. Ergänzung des Konstitutionsschemas für das Lignin der Fichte. — *Holzforschung*, 1964, Bd. 18, N. 5, S. 166—172.
23. Сорокина Н. Ф. Лигнин сфагнового мха. Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук. Рига, 1968. 20 с.
24. Siegel S. M. Evidence for the presence of lignin in moss *Gametofites*. — *Amer. J. Bot.*, 1969, vol. 56, N 2, p. 175—179.
25. Sarkanen K. V., Hergert H. L. Classification and distribution. — In: Sarkanen K. V., Ludwig C. H. Lignins, occurrence, formation, structure and reactions. N. Y., 1971, p. 43—93.
26. Erickson M., Miksche G. E. On the occurrence of lignin or polyphenols in some mosses and liverworts. — *Phytochemistry*, 1974, vol. 13, N 10, p. 2295—2299.
27. Erickson M., Miksche G. E. Two dibenzofurans obtained on oxidative degradation of the moss *Polytrichum commune* Hedw. — *Acta chem. scand.*, 1974, vol. 28, N 1, p. 109—113.
28. Манская С. М., Кодина Л. А. Геохимия лигнина. М., 1975. 199 с.
29. Nimz H. H., Tutschek R. Kohlenstoff-13-NMR-Spektren von Ligninen. — *Holzforschung*, 1977, Bd. 31, N. 4, S. 101—105.
30. Новицкий В. Ф. Исследование лигнина сфагнового мха методом восстановительной деструкции металлическим натрием в жидком аммиаке. Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук. Минск, 1975. 28 с.
31. Семечкина А. Ф., Шорыгина Н. Н. Восстановительное разложение лигнинов различного происхождения натрием в жидком аммиаке. — *Химия древесины*. Рига, 1968, вып. 1, с. 57—61.
32. Лебедев К. К., Черняева О. И., Ракитина М. А., Железнякова З. Н. Экспериментальное изучение лигнификации водорослей, мхов, хвощей. — *Сб. тр. ЦНИЛХИ*, 1965, вып. 16, с. 259—278.
33. Ripa R., Borquez I. M. Lignina en un Alga *jeofizea*. — *Scientia* (Chile), 1967, fasc. 34, N 133, p. 36—38.
34. Резников В. М., Михасева М. Ф. Лигнин низкоорганизованных растений. IV. Выделение и исследование лигнина водорослей. — *Химия древесины*, 1976, № 4, с. 76—79.
35. Резников В. М., Михасева М. Ф., Зильберглейт М. А. Лигнин водорослей *Fucus vesiculosus*. — *Химия природн. соед.*, 1978, № 5, с. 645—647.
36. Резников В. М., Михасева М. Ф. Лигнин низкоорганизованных растений. III. Выделение и исследование лигнина плауна. — *Химия древесины*, 1975, № 4, с. 84—86.
37. Резников В. М., Михасева М. Ф. Исследование лигнина *Urtica urens*. — *Химия древесины*, 1977, № 6, с. 92—93.
38. Резников В. М., Михасева М. Ф. Лигнин низкоорганизованных растений. V. О лигнине хвоща топяного. — *Химия древесины*, 1978, № 3, с. 67—70.
39. Резников В. М., Михасева М. Ф. Лигнин низкоорганизованных растений. II. Выделение и исследование лигнина папоротника. — *Химия древесины*, 1975, № 4, с. 80—83.
40. Сенько И. В. Исследование структурных изменений лигнина в процессе кислотной инактивации. Дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук. Минск, 1969. 159 с.
41. Балтага С. В., Яроцкая Л. В. Изучение химического состава клеточных стенок кожицы и мякоти ягод столового винограда в связи с легкоспособностью. — В кн.: Углеводсодержащие соединения сочных плодов и их обмен. Кишинев, 1978, с. 13—21.
42. Репях С. М., Чупрова Н. А., Вол Е. В. Лигнинные вещества хвои лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ldb.). — *Химия древесины*, 1979, № 5, с. 74—76.
43. Левин Э. Д., Рубчевская Л. П., Чупрова Н. А. Химический состав камбиальной зоны лиственницы сибирской в различные периоды годового цикла. — *Химия древесины*, 1976, № 3, с. 3—7.
44. Рубчевская Л. П., Левин Э. Д., Чупрова Н. А., Полковникова Л. Ф. Исследование лигнинных веществ камбиальной зоны *Larix sibirica*. — *Химия древесины*, 1979, № 4, с. 12—15.
45. Палладин В. И. Физиология растений. Пг., 1922. 373 с.
46. Hibbert H. Lignin. — *Ann. Rev. Biochem.*, 1942, vol. 11, N 5, p. 183—187.
47. Блажей А., Шутый Л. Фенольные соединения растительного происхождения. М., 1977. 236 с.
48. Лебедев К. К. Функции лигнина в живом растении. — *Сб. трудов ЦНИЛХИ*, 1965, вып. 16, с. 24—35.
49. Запрометов М. Н. Биохимия катехинов. М., 1964. 295 с.
50. Голова О. П., Иванов В. И., Николаева И. И. Молекулярный вес целлюлозы и явления торможения при ее окислительном распаде. — *Тр. 4-й конф. по высокомолекулярным соединениям*. Л., 1948, с. 27—35.
51. Латош М. В., Алексеев А. Д., Резников В. М. Механизм процесса окисления древесины и ее компонентов перекисью водорода. 3. Превращения перекиси водорода при окислении древесины в кислой среде. — *Химия древесины*, 1980, № 5, с. 41—46.