

УДК 547.992.3:582.2/3

В. М. Резников, М. Ф. Михасева

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

ЛИГНИН НИЗКООРГАНИЗОВАННЫХ РАСТЕНИЙ

V. О ЛИГНИНЕ ХВОЩА ТОПЯНОГО¹

Химический состав хвощей имеет свои особенности. Около половины золы, на долю которой приходится от 13 до 25% растительной массы, различных видов хвощей составляет кремнезем. Присутствие значительного количества кремниевой кислоты в некоторых простейших растениях Фукс и другие авторы объясняли как «попытку» приспособления к условиям жизни на суше с образованием жесткой системы опоры и сосудов [2, с. 212]. Согласно представлениям Палладина, кремний защищает растения от паразитов [3].

Хвощи отличаются низким содержанием целлюлозы (около 20%), высоким содержанием гемицеллюлоз (до 30%) [4], в состав которых входят обогащенные остатками маннозы галактоглоукоманнаны [5]. Целлюлоза хвоща полевого имеет среднемассовую степень полимеризации 4400, что в 2 раза меньше аналогичной величины для голосеменных, покрытосеменных и папоротников и в 2 раза выше степени полимеризации целлюлозы псилота и плауна [5].

В эфирорастворимой части метанольного экстракта из *Equisetum arvense* обнаружены [6] фенолокислоты: *n*-оксибензойная, ванилиновая, протокатеховая, галловая, *n*-кумаровая, феруловая, кофейная (преобладающий компонент). Галловая, ванилиновая и *n*-оксибензойная кислоты найдены в незначительных количествах.

Как и в других высших растениях, в хвощах присутствуют биогенетически родственные лигнину флавоноиды [7, 8].

Хвощи дают слабую реакцию на лигнин с флороглюцином [9, 10], в УФ-спектре флуоресцируют характерным для лигнина голубым цветом [10].

Количество лигнинных негидролизующихся остатков, по данным авторов работ [9, 11—13], для различных видов хвощей установлено в пределах 4,3—23,7%. Кислотный лигнин в хвощах на 50% состоит из кремниевой кислоты [9]. Негидролизующиеся вещества имеют низкое метоксильное число и при нитробензольном окислении дают малый выход альдегидов. Авторами работы [11] при изучении нерастворимого в слабой щелочи и 80%-ной серной кислоте остатка *Equisetum limosum* найдено 0,82% ванилина, 1,47% *n*-оксибензальдегида, 3,04% метоксильных групп. Авторы сообщают, что в УФ-свете наблюдается поглощение, характерное для лигнина.

Эрикссон и Миксе [14] в продуктах перманганатного окисления метилированного сульфатного лигнина *Equisetum silvaticum* определили следующие кислоты (мг/г растительного материала): анисовую — 1,2; вератровую — 5,1; триметилгалловую — 1,1; изогемипиновую — 0,4; метагемипиновую — 1,5; 2',5,6-триметоксидифенилэфир-3,4'-дикарбоновую — 0,1; дегидродивератровую — 0,25. На основании данных

¹ Сообщение IV см. [1].

о составе продуктов окисления авторы сделали вывод, что хвощи содержат лигнин гваяцилового типа в очень малом количестве.

Ранее нами [15] из хвоща топяного, собранного в период спороношения (июль), выделены сернокислотный лигнин, препарат ДЛВ, препарат ДЛА, препарат ЛМР в количествах соответственно 8,9; 6,3; 0,63; 0,1%. Показано, что наиболее приемлемым для исследования лигнинных веществ хвоща препаратом является ДЛА. Однако все препараты содержали азот.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследований препарата ДЛА хвоща топяного, собранного в сентябре на берегу реки. В препарате, выделенном из растений поздней вегетации, содержались только следы азота, которые удалялись при переосаждении из воды.

Для выделения препарата за основу взята методика, приведенная в работе [16]. После извлечения веществ, растворимых в эфире и спиртобензоле, проводили экстракцию водным диоксаном (1:9), содержащим 0,6% HCl, в течение 1 ч на кипящей водяной бане. Раствор упаривали до минимального объема и лигнин высаживали в воду. Все эти операции проводили в атмосфере азота. Далее раствор центрифугировали, а лигнин переосаждали из диоксана в воду. Отделенный осадок растворяли в смеси дихлорэтан—этанол (1:1) и высаживали в абсолютный эфир, затем эфир отфильтровывали, осадок промывали этиловым и петролевым эфиром, подсушивали в токе азота. Препарат представляет собой светло-коричневый порошок, растворимый в тех же растворителях, что и лигнин ели, однако растворы лигнинных препаратов хвоща, в отличие от аналогичных препаратов ели, более интенсивно окрашены.

В табл. 1 приведены данные элементного и функционального анализа препарата ДЛА хвоща, собранного в сентябре (ДЛА-I). Для сравнения приведены аналогичные данные для препарата хвоща, собранного в период спороношения (ДЛА-II) [15].

Общие гидроксилы определяли ацелированием в модификации [17, с. 51], фенольные и кислотные группы — хемосорбционным методом в модификации [17, с. 66], карбонильные группы — оксимированием по методике [17, с. 124].

Как видно из табл. 1, к концу периода вегетации содержание фенольных и карбоксильных групп в лигнине значительно увеличилось. ДЛА-II содержит 2,82% углеводов, в ДЛА-I углеводы не обнаружены. В реакционной смеси после нитробензольного окисления препарата

Таблица 1

ЭЛЕМЕНТНЫЙ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ СОСТАВ ПРЕПАРАТОВ ДЛА

Препарат	C	H	N	-ОН ₃	-ОН _{общ}	-ОН _{фен}	-СО	-СООН
ДЛА-I	60,82	5,7	Не обнаружен	2,24	9,72	6,92	6,97	10,4
ДЛА-II	60,38	5,71	0,6	2,12	8,65	3,0	5,97	6,97

Таблица 2

МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА И СТЕПЕНЬ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ ЛИГНИННЫХ ПРЕПАРАТОВ ХВОЩА

Препарат	Среднемассовая мол. масса M_w	Среднечисловая мол. масса M_n	M_w/M_n
ДЛА-I	19 120	15 380	1,24
ДЛА-II	2 800	2 110	1,32

ДЛА хвоща, проведенного в кварцевой ампуле по методике [18], обнаружено 1,08% ванилина и 2,02% *n*-оксibenзальдегида.

В дополнение к химической характеристике препарата была определена молекулярная масса, сняты УФ- и ИК-спектры. Молекулярная масса и степень полидисперсности, рассчитанная по данным гелъ-хроматографии, приведены в табл. 2. Для сравнения приведены аналогичные величины для препарата ДЛА-II.

Заслуживает внимания факт резкого увеличения молекулярной массы лигнина хвоща в течение вегетационного периода (с июля по сентябрь).

На рис. 1 представлен УФ-спектр препарата ДЛА, снятый в водном диоксане (1:9). Особенностью УФ-спектра лигнинного препарата хвоща является то, что вторичная бензонидная полоса слабо выражена и имеет $\lambda_{\max}=271$ нм, а в области 320—460 нм наблюдается широкое плечо. Поглощение в этой области, вероятно, вторичного происхождения, так как в препарате, выделенном по методике Бьёркмана [15], оно слабо выражено.

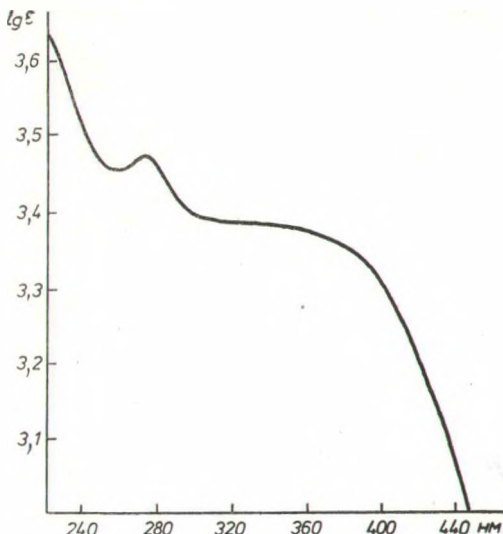


Рис. 1. УФ-спектр препарата ДЛА хвоща топяного.

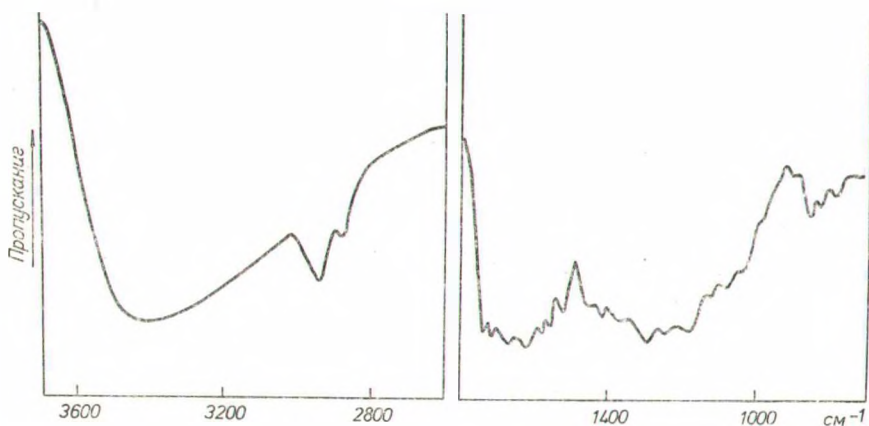


Рис. 2. ИК-спектр препарата ДЛА хвоща топяного.

ИК-спектр (рис. 2) препарата ДЛА мало разрешен, однако имеются все полосы, характерные для гваяциловых лигнинов. Отличие сводится к различной интенсивности полос и их незначительным сдвигам. В области 1700—1750 см^{-1} наблюдаются две полосы — 1715 и 1730 см^{-1} . Это, вероятно, можно объяснить высоким содержанием как карбонильных, так и карбоксильных групп.

1. Резников В. М., Михасева М. Ф. Лигнин низкоорганизованных растений. Выделение и исследование лигнина водорослей. — Химия древесины, 1976, № 4, с. 76—79.
2. Фукс В. Химия лигнина. Под ред. Л. Е. Акима. Пер. с нем. Л., 1936. 368 с.
3. Палладин В. И. Физиология растения. М.—Л., 1924. 332 с.
4. Ларин И. В., Агабабян Ш. М., Роботнов Т. А., Любская А. Ф., Ларина В. К., Косименко М. А., Говорухин В. С., Зофрен С. Я. Кормовые растения сенокосов и пастбищ СССР. Т. 1. М.—Л., 1950. 687 с.
5. Timell T. E. Studies on ferns. — Svensk papperstidn., 1962, а. 65, N 7, p. 266—273.
6. Сырчина А. И., Воронков М. Г., Тюкавкина Н. А. Фенолокислоты из *Equisetum arvense*. — Химия природн. соед., 1975, № 3, с. 416—417.
7. Сырчина А. И., Воронков М. Г., Тюкавкина Н. А. Некоторые глюкозиды флавонолов *Equisetum arvense*. — Химия природн. соед., 1974, № 6, с. 794—795.
8. Физуркин Б. А., Кабанова Л. А., Старкова С. М. Диуретическая активность флавоноидов хвоща полевого. — Растительные ресурсы, 1976, т. 12, вып. 1, с. 93—95.
9. Kratzl K., Eibl I. Über den chemischen und botanischen Nachweis der Verholzung. Zur Phylognese des Lignins. — Mitt. Österr. Ges. Holzforsch., 1951, Bd. 3, N 4, S. 77 (Цит. по: Лебедев К. К. О лигнине хвощей. — Труды ЦНИЛХИ, 1965, вып. 16, с. 185—187).
10. Манская С. М., Кочнева М. Н. Лигнин различных растительных групп. — ДАН СССР, 1948, т. 62, № 4, с. 505—507.
11. Лебедев К. К., Черняева О. И., Ракитина М. А., Железнякова З. Н. Экспериментальное изучение лигнификации водорослей, мхов, хвощей. — Труды ЦНИЛХИ, 1965, вып. 16, с. 259—278.
12. Fuchs W. Die Chemie der Kohle. Berlin, 1931 (Цит. по: Стадников Г. Л. Происхождение углей и нефти. М.—Л., 1937. 611 с.).
13. Манская С. М. Химический состав лигнина в различных растительных группах. — ДАН СССР, 1946, т. 54, № 7, с. 611—613.
14. Erickson M., Miksche G. E. Charakterisierung der Lignine von Pteridophyten durch Oxidativen Abbau. — Holzforschung, Bd. 28, Lfg. 5, S. 157—159.
15. Резников В. М., Михасева М. Ф. Выделение и исследование лигнина хвоща топяного. Деп. ВИНТИ № 496—75.
16. Резников В. М., Сорокина Н. Ф. О диоксанлигнине, выделенном в атмосфере азота из сфагнового мха. — Изв. АН БССР, сер. хим., 1968, № 1, с. 104—108.
17. Закус Г. Ф., Можейко Л. Н., Тельшева Г. М. Методы определения функциональных групп лигнина. Рига, 1975. 174 с.
18. Милешкевич Я. Г., Резников В. М., Сенько И. В. Микрометод определения продуктов нитробензольного окисления лигнина лиственной древесины. — Химия древесины, 1970, вып. 6, с. 115—119 (Рига).

Поступило 23/V 1977 г.