

УДК 547.992.3:682.26

В. М. Резников, М. Ф. Михасёва

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

ЛИГНИН НИЗКООРГАНИЗОВАННЫХ РАСТЕНИЙ

IV. ВЫДЕЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИГНИНА ВОДОРΟΣЛЕЙ¹

В настоящее время наука не располагает данными, позволяющими однозначно ответить на вопрос, на какой ступени эволюции растительного мира появился лигнин. Ранее нами [1—5] методом виброразмола были получены препараты из высших споровых растений: папоротника (*Pteridium aquilinum*), плауна (*Lycopodium clavatum*), хвоща (*Equisetum linosum*), мха (*Sphagnum medium*). Исследования убедительно доказали их лигнинную природу. Характер лигнинных веществ низших растений почти не изучен. Чаще всего исследовались водоросли, но в основном методами кислотного гидролиза и качественными реакциями.

Г. Л. Стадниковым [6] были получены негидролизуемые вещества из водорослей *Laminaria digitata*, *L. japonica*, *Fucus vesiculosus* в количестве 7, 10 и 19% с содержанием углерода 53, 62 и 61% соответственно и очень низким метоксильным числом. Анализируя результаты своих и ряда других работ, автор пришел к заключению, что лигнин входит в состав растений на всех этапах эволюции вплоть до одноклеточных альг, причем содержание его по мере усложнения организации растения возрастает.

С. М. Манской [7] в негидролизуемом остатке *Fucus serratus* после отмывания уреновых кислот 2%-ным раствором Na_2CO_3 было найдено 49,04% углерода и 0,7% метоксильных групп. В продуктах щелочного нитробензольного окисления этого препарата обнаружены только следы ванилина. Основываясь на приведенных данных, автор делает заключение об отсутствии лигнина в водорослях.

О присутствии лигнина в водорослях свидетельствуют данные, полученные К. К. Лебедевым с сотрудниками [8], которые в продуктах щелочного нитробензольного окисления негидролизуемого остатка *Fucus vesiculosus* нашли 0,24% ванилина и 0,9% *n*-оксипбензальдегида. Остаток растения после гидролиза составил 22,51% и содержал 60,54% углерода, 7,06% водорода, 6,02% метоксильных групп.

В различных отделах водорослей обнаружены полифенолы [9—11], в зеленых и красных [9] — пирокатехинового типа. В сине-зеленых водорослях [10] найдены и биогенетически родственные лигнину флавонолы.

Чилийские исследователи [11] из *Durvillea antarctica* извлекли диоксаном лигниноподобное вещество, ИК-спектр которого оказался почти идентичным ИК-спектру диоксанлигнина сосны. Хроматографией в тонком слое в продуктах нитробензольного окисления исходного растительного материала и лигнина Класона обнаружены ванилин и сиреневый альдегид. R_f неидентифицированных пятен на хроматограммах для препаратов, выделенных из водорослей и сосны, были аналогичны. Авторы утверждают, что выделенные вещества являются лигнином.

¹ Сообщение III см. [3].

С. М. Манская [12], ссылаясь на результаты работ последних десяти лет по этому вопросу, высказала мнение, что общепринятое представление о появлении лигнина в растениях в связи с переходом к наземному образу жизни требует пересмотра.

Нами из бурых водорослей (*Fucus vesiculosus*) выделен препарат, который, как будет показано ниже, может быть отнесен к лигнинам. Экстрагированный эфиром и спиртобензолом растительный материал размалывали на вибротельнице и экстрагировали водным диоксаном (9 : 1). Растворитель упаривали в вакууме почти досуха, остаток растворяли в сухом диоксане, раствор выливали по каплям в смесь дибутилового и петролейного эфиров (100 : 5). Выпавшую мелкодисперсную взвесь отделяли центрифугированием, осадок промывали низкокипящим петролейным эфиром. Получен аморфный порошок, окрашенный в сравнительно темный песочный цвет, напоминающий цвет проэкстрагированного исходного растительного материала. Выход препарата составил 0,5%, считая на органическое вещество, зольность — 0,89%.

При химическом анализе получены следующие данные (в пересчете на органическое вещество): С — 55,68%; Н — 6,23%; азот и сера не обнаружены; ОСН₃ — 2,39; ОН_{фен} — 14,09%; ОН_{общ} — 16,59%; —СООН-группы — 8,38%; С=О-группы — 9,3%. Метоксильные группы определяли по Фибеку и Шваппаху в модификации Филиповика и Стефанека, карбонильные — методом оксимирования [13], карбоксильные и фенольные — хемосорбционным методом в модификации А. А. Соколовой и Р. С. Ждановой [14], общие гидроксилы — по Верлею и Бёлзину.

Такое же высокое содержание фенольных и кислотных групп было обнаружено в лигнине Вильштеттера древовидного тропического папоротника (*Dicksonia antarctica*), близкого к папоротникам каменноугольного периода [15].

Низкое содержание углерода в лигнинном препарате водорослей, вероятно, обусловлено наличием примесей, от которых пока не удалось избавиться при очистке. После обработки препарата на водяной бане с 2 н. H₂SO₄ в течение 5 ч [16] содержание углерода в нем увеличилось до 61,5%. Однако моносахариды (глюкоза, галактоза, манноза, ксилоза) в растворе методом хроматографии на бумаге не были обнаружены. Реакции с орцином и флороглюцином на уроновые кислоты также были отрицательными.

Применение различных вариантов очистки с помощью принятых для лигнина растворителей не привело к успеху, так как препарат из раствора либо не осаждается, либо осмольется. Следует отметить исключительную лабильность лигнинного препарата водорослей в процессе его выделения: он бесцветен под слоем растворителя, быстро чернеет и осмольется на воздухе.

Замечено, что способность к образованию темных продуктов окисления или конденсации, нестабильность препаратов в ряду изучаемых нами споровых растений возрастает в следующем порядке: плаун, папоротник, хвощ, мох, водоросли.

Молекулярную массу полученного препарата рассчитывали по данным гель-хроматографии. Препарат в виде 0,5%-ного раствора в

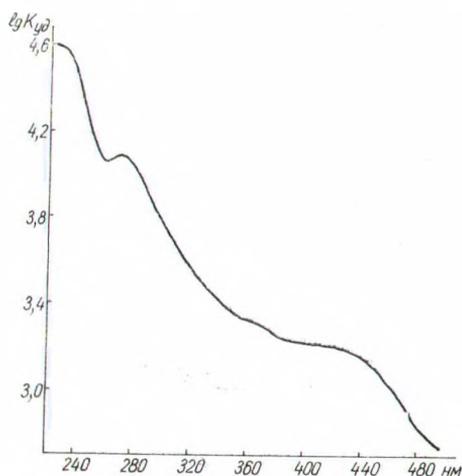


Рис. 1. УФ-спектр лигнина фукуса.

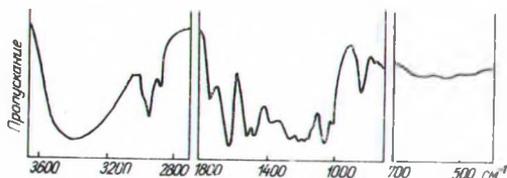


Рис. 2. ИК-спектр лигнина фукуса.

сока, что, вероятно, можно объяснить слабой растворимостью низкомолекулярных фракций при очистке в дибутиловом эфире.

УФ-спектр лигнинного препарата (рис. 1) содержит три полосы: с λ_{\max} при 122 и 271 нм и плечо в области 400—450 нм. Первые две полосы обусловлены наличием в препарате группировок типа *n*-оксифенилпропана, плечо в области 400—450 нм предположительно можно приписать поглощению хромофорных группировок, обуславливающих окраску препарата.

В ИК-спектре препарата (рис. 2) обнаруживаются почти все полосы, характерные для лигнина. Отсутствует лишь поглощение при 2840, 1665 и 1420 см^{-1} . Отсутствие первой и последней полосы можно объяснить низким содержанием метоксильных групп, вторая, вероятно, маскируется поглощением при 1625 см^{-1} . Полоса валентных колебаний $\nu(\text{O}-\text{H})$ гидроксильных групп очень широкая и интенсивная, причем ее максимум смещен к 3380 см^{-1} . Это согласуется с высоким содержанием общих гидроксидов и указывает на наличие весьма прочных водородных связей (карбоксильные группы). Поглощение фенольных гидроксидов при 1370 см^{-1} также значительно. Интенсивное поглощение при 1730 см^{-1} отвечает повышенному содержанию карбонильных и карбокисильных групп. В интервале 800—900 см^{-1} имеется одна интенсивная полоса 835 см^{-1} неплоскостных колебаний водорода *n*-оксифенильного кольца. Такую же интенсивную полосу содержат ИК-спектры ДГП из кумарового спирта [18], лигнина Бьёркмана плауна [3] и тростника [18]. Однако ее отнесение еще требует уточнения, так как аналогичная полоса, обнаруженная в ИК-спектре лигнинов лиственной древесины, приписывается деформационным колебаниям водородов сирингилового ядра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Резников В. М., Михасёва М. Ф. Лигнин низкоорганизованных растений. II. Выделение и исследование лигнина папоротника. — Химия древесины, 1975, № 4, с. 80—83.
2. Резников В. М., Михасёва М. Ф. Выделение и исследование лигнина хвоща. — Деп. ВИНТИ № 496—75.
3. Резников В. М., Михасёва М. Ф. Лигнин низкоорганизованных растений, III. Выделение и исследование лигнина плауна. — Химия древесины, 1975, № 4, с. 84—86.
4. Резников В. М., Сорокина Н. Ф. Лигнин сфагнового мха. — Химия древесины, 1968, вып. 1, с. 103—108 (Рига).
5. Резников В. М., Новицкий В. Ф. Изучение строения лигнина сфагнового мха методом восстановительной деструкции раствором металлического натрия в жидком аммиаке. — Химия природн. соед., 1975, № 1, с. 77—83.
6. Стадников Г. Л. Происхождение углей и нефти. М.—Л., 1937. 611 с.
7. Манская С. М. Химический состав лигнина в различных растительных группах. — ДАН, 1946, т. 54, № 7, с. 611—613.
8. Экспериментальное изучение лигнификации водорослей, мхов, хвощей. — Труды ЦНИЛХИ, 1965, вып. 16, с. 259—278. Авт.: К. К. Лебедев, О. И. Черняева, М. А. Ракутина, Э. Н. Железнякова.
9. Rönnerstrand S. Investigations into polyphenols of the oxydase systems of some algae. — Botan. marine, 1968, Bd. 11, Nr. 1—4, S. 106—114.

10. *Козицкая В. Н.* Фенольные соединения сине-зеленых водорослей, вызывающих «цветение», и их роль в формировании качества воды. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. биол. наук. Киев, 1973. 27 с. (АН УССР, Ин-т ботаники им. Н. Г. Холодного).
11. *Ripa R., Borquez L. M.* Lignina en un *Alga feofizca*. — *Scientia (Chile)*, 1967, fasc. 34, No. 133, p. 36—38.
12. *Манская С. М.* Лигнин клеточной оболочки в эволюционном ряду растений. — В кн.: *Химия и использование лигнина*. Рига, 1974, с. 3—11.
13. *Богомолов Б. Д., Пальмова С. Б., Гельфанд Е. Д.* О карбонильных группах щелочных лигнинов. — *Изв. высш. учебн. заведений. Лесной журн.*, 1968, № 2, с. 139—142.
14. *Соколова А. А., Жданова Р. С.* О хемосорбционном методе анализа кислых групп в лигнине хвойных. — В кн.: *Современные методы исследования в химии лигнина*. Архангельск, 1970, с. 69—77.
15. *Венер И. М.* Лигнин древовидного тропического папоротника. — *Изв. АН СССР, отд. техн. наук*, 1947, № 7, с. 843—848.
16. *Хоменко В. А.* Общая характеристика полисахаридов бурых водорослей. — В кн.: *Химия и биохимия углеводов*. М., 1969, с. 121—126.
17. Исследование гидродинамических свойств лигнина Бьёркмана. — *Химия древесины*, 1971, вып. 7, с. 31—36 (Рига). Авт.: *А. Д. Алексеев, В. М. Резников, Б. Д. Богомолов, О. М. Соколова*.
18. *Сдыков Т. С., Шорыгина Н. Н.* Исследование биосинтетических лигнинов. — *Химия природы. соед.*, 1971, № 4, с. 491—498.

Поступило 4/XI 1975 г.