

И. И. БАРДЫШЕВ,
профессор

ИЗМЕНЧИВОСТЬ СВОЙСТВ И СОСТАВА СКИПИДАРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ДЕРЕВЬЕВ ХВОЙНЫХ ПОРОД, ПРОИЗРАСТАЮЩИХ В ПРЕДЕЛАХ СССР

Имеющиеся в настоящее время данные о свойствах и составе скипидаров из различных хвойных пород, а в частности из сосны обыкновенной, относятся к образцам, полученным из живицы, собранной обычно с большого числа деревьев. Относительно свойств и состава таких образцов скипидара в литературе утвердилось общепринятое мнение, которое особенно ясно было сформулировано известным французским исследователем Дюпоном, утверждавшим, что «если рассматривать отдельные деревья, а все деревья одного определенного лесного массива вместе, то собранный скипидар имеет в среднем очень постоянные свойства». Дюпон утверждал далее, что «средние свойства скипидара лишь слегка колеблются в зависимости от времени сбора... Свойства среднего скипидара, полученные из определенной породы сосны, мало изменяются в зависимости от почвы и климата... Вкратце можно сказать,—говорит Дюпон,—что за исключением индивидуальных изменений вращательной способности, которые пропадают у скипидаров, полученных из многочисленных деревьев одного и того же леса, скипидар из одной породы сосны имеет определенные свойства и определенный состав, характерные для данной породы» [1].

Таким образом, согласно утверждению Дюпона, свойства и состав скипидаров, полученных из определенной породы сосны, постоянны и не зависят ни от времени сбора, ни от почвенных, климатических, географических и других условий.

Исходя из этого, Дюпон классифицирует скипидары из различных пород по их химическому составу на отдельные группы:

- 1—скипидары, содержащие в основном α -пинен;
- 2—скипидары, содержащие смесь α - и β -пиненов;
- 3—скипидары, содержащие α -, β -пинены и значительное количество других терпенов;
- 4—скипидары без пиненов.

Некоторые авторы отмечали значительные изменения оптического вращения скипидаров, полученных из индивидуальных сосен одного и того

же вида, одного возраста, одинакового размера, произрастающих в одном и том же лесу и подсоченных одинаковым способом.

Так, Дюпон наблюдал колебание величины $[\alpha]_D$ для скипидаров индивидуальных деревьев приморской сосны от $-4,79$ до $-39,47^\circ$, для черной сосны колебания удельного вращения наблюдались в пределах от $-2,3$ до $-40,50^\circ$ [1].

Уден [2] для скипидаров из индивидуальных деревьев приморской сосны дает пределы колебаний α_j от $-41,0$ до $+16,2^\circ$.

Подобные же колебания величины оптического вращения скипидаров отмечались для индивидуальных деревьев *Pinus caribaea* и *Pinus palustris* [3].

Б. Арбузов [4] впервые отметил, что для образцов α -пинена, выделенных из скипидаров индивидуальных деревьев сосны обыкновенной, $[\alpha]_D$ изменяется в пределах от $+23$ до $+38^\circ$.

Г. Пигулевский [5] наблюдал изменение величины $[\alpha]_D$ скипидаров, полученных из индивидуальных сосен от $+6,42^\circ$ до $+24,04^\circ$.

Как уже отмечалось выше, Дюпон колебания вращательной способности не связывал с различием состава скипидаров, а объяснял их изменением вращательной способности основного компонента скипидара — α -пинена.

Исследования Крестинского с сотрудниками [6] в основном подтвердили выводы Дюпона. Эти авторы не отметили существенного различия в составе скипидаров, полученных из различных типов насаждений сосны обыкновенной, произрастающей в различных географических зонах Советского Союза. В то же время они указали на заметные изменения в количественном составе скипидаров в зависимости от времени подсочки [7].

Исследования А. Пирятинского и И. Соркина [8], Малевской [6], Со рокина [10] противоречат выводам Дюпона и показывают, что количественный состав скипидаров из насаждений сосны обыкновенной сильно колеблется в зависимости от географической зоны. Так, Пирятинский и Соркин по химическому составу скипидаров разбивают их на три группы:

1. Скипидары, богатые α -пиненом (среднее содержание его около $70-75\%$).

2. Скипидары, менее богатые α -пиненом, но с большим содержанием Δ^3 -карена (содержание α -пинена $\sim 52\%$, Δ^3 -карена $\sim 33\%$).

3. Скипидары с большим содержанием α -пинена (72%), с небольшим содержанием β -пинена ($\sim 6\%$) и Δ^3 -карена ($\sim 6\%$).

Эти авторы объясняют различие в составе скипидаров вероятным существованием весьма близких в ботаническом отношении разновидностей сосны обыкновенной.

Необходимо отметить, что ранние исследования состава скипидаров проводились на ректификационных аппаратах малой эффективности, чем и можно объяснить ошибочность выводов Дюпона, находящиеся, кстати сказать, в противоречии с положениями мичуринской биологии.

Об изучении состава скипидаров, выделенных из живицы индивидуальных деревьев хвойных, исследователи того времени не могли даже и мечтать вследствие сравнительно низкого уровня техники лабораторной ректификации. Все исследователи молчаливо признавали положение Дюпона о том, что скипидары из живицы индивидуальных деревьев одного вида хвойных всегда имеют одинаковый химический состав.

В настоящее время в распоряжении исследователей имеются высокоэффективные лабораторные ректификационные колонки, позволяющие четко разделять смеси близко кипящих веществ при наличии небольшого количества исходного материала. Поэтому стало возможным провести интересную как в теоретическом, так и в практическом отношении работу по изучению качественного и количественного состава скипидаров, полученных из живицы индивидуальных деревьев различных хвойных.

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СОСТАВА СКИПИДАРОВ ИЗ ЖИВИЦЫ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ДЕРЕВЬЕВ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ *PINUS SILVESTRIS*

Исходным материалом для нашего исследования послужили образцы живицы, собранные как с индивидуальных сосен, так и средние пробы со всех сосен, произрастающих на двух опытных участках. Сосновое насаждение первого опытного участка имело следующую характеристику: Pinetum herbosum, I бонитета, возраст $\frac{75 \text{ лет}}{\text{IV}}$, подрост еловый, средней густоты, подлесок — можжевельник.

Сосновое насаждение второго участка имело следующую характеристику: Pinetum murtulesum, II бонитета, возраст IV класса, подрост — подлесок редкий (крушина, можжевельник). Подсочка на обоих участках производилась совершенно одинаковым способом (нисходящей каррой), живица собиралась в открытые приемники, сбор живицы производился через два дня. Скипидар из живицы получали всегда одинаковым способом — перегонкой с водяным острым паром с последующей сушкой прокаленной глауберовой солью. Анализ образцов скипидаров дал следующие результаты.

Скипидары из живицы 30 индивидуальных сосен первого участка сильно отличаются друг от друга по своим физическим свойствам. Так, оптическое вращение — α_D изменялось от $-12,94$ до $+32,51^\circ$; коэффициент рефракции — n_D^{20} изменялся от 1,4670 до 1,4736, а удельный вес — d_4^{20} от 0,8585 до 0,8646.

Та же самая картина наблюдалась и при изучении скипидаров из 100 индивидуальных сосен второго участка. Колебание свойств скипидаров в этом случае наблюдалось в пределах: α_D от $-43,10$ до $+31,46^\circ$; n_D^{20} от 1,4661 до 1,4722 и d_4^{20} от 0,8560 до 0,8640. Изменение свойств образцов скипидаров из сосен второго участка графически наглядно показано на рис. 1.

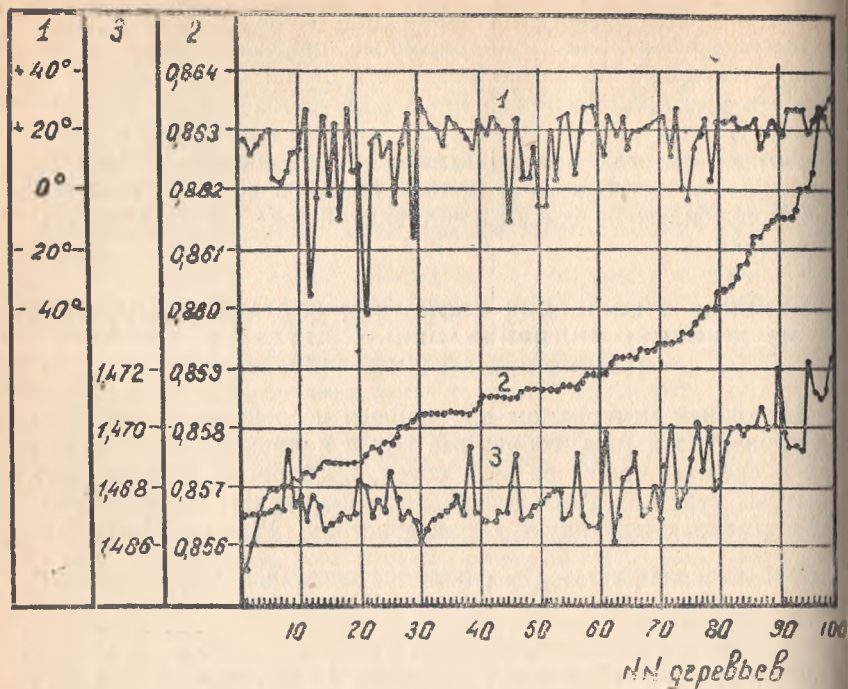


Рис. 1

Свойства скипидаров из живицы индивидуальных деревьев сосны обыкновенной.

Условные знаки:
 1— $[\alpha]_D$, 2— d_4^{20} , 3— n_D^{20} .

Как и следовало ожидать, в противоположность мнению Дюпона, количественный, а иногда и качественный состав скипидаров, полученных из живицы индивидуальных сосен, неодинаков.

Имеются сосны, которые продуцируют скипидар, состоящий преимущественно из α -пинена и который по классификации Дюпона мы должны отнести к первой группе скипидаров хвойных.

Имеются сосны, скипидар которых состоит в основном из α - и β -пиненов и которые, по классификации Дюпона, мы должны отнести ко второй группе скипидаров.

Имеются также сосны, скипидар которых, при сравнительно небольшом содержании α -пинена, содержит много Δ^3 -карена и не содержит β -пинена. Скипидары такого состава не были предусмотрены классификацией Дюпона.

И, наконец, если рассматривать образцы скипидаров, собранных с большого числа деревьев сосны обыкновенной, то по их составу они должны быть отнесены к скипидарам третьей группы.

Следовательно, индивидуальные деревья одного и того же вида хвойных дают скипидары, относящиеся чуть ли не ко всем группам классификации, предложенной в свое время Дюпоном.

Таким образом, классификацию скипидаров, предложенную Дюпоном, нельзя считать научно обоснованной, она является в настоящее время лишь вспомогательной.

Наоборот, найденные нами факты находятся в полном соответствии с учением Дарвина, развитого далее Мичуриным.

С точки зрения Дарвина, в пределах каждого вида надо допускать большие отклонения, в образовании которых выдающуюся роль играют внешняя среда и отбирающее влияние среды [12].

«Дарвин писал, что «в любой ограниченной области виды наиболее обыкновенные, т. е. представленные наибольшим числом особей, и виды наиболее широко распространенные в пределах своей области чаще производят разновидности достаточно резкие, чтобы их заносили в ботанические сочинения. Значит, именно виды наиболее преобладающие, или, как их можно назвать, господствующие, те, которые широко распространены в своей области и наиболее богаты особями, — чаще всего дают начало ясно выраженным разновидностям или, с моей точки зрения, зачаточным видам» [12].

Акад. Комаров [12] писал: «Стихия вида подвижна: в потомстве одного или немногих индивидов появляются от времени до времени уродства, формы, отклонения, особи недоразвитые и развитые, наоборот, с большим великолепием, чем это привычно. Систематик, возясь со всем этим добром, которое ему щедро подсовывает природа, приходит в отчаяние и мечтает превратить стихию вида в нечто постоянное: подвижную стихию вида он стремится заковать в неподвижные рамки диагноза... Если предположить, что дело идет о картине или статуе, или еще проще о каком-либо штампованном изделии, то совершенно естественно, что тип этого изделия, представленного массой репродукций, имеется в единственном оригинале. Но, когда дело идет о живом существе, которое находится в постоянном обмене с окружающей средой, растет, размножается и обязательно варьирует при изменении условий существования, то трудно поверить, чтобы один экземпляр мог быть типом для всего, во многих случаях бесчисленного, потомства, относимого к одному виду, и никоим образом от данного экземпляра — типа не происходящего» [12].

Наши исследования поднимают вопрос о существовании, по крайней мере, двух форм обыкновенной сосны, резко отличающихся друг от друга по составу скипидара, получаемого из продуцируемой ими живицы. Между этими двумя формами располагается преобладающее большинство других отдельных сосен этого вида, разница в составе скипидаров которых постепенно уменьшается. По-видимому, эти сосны нужно рассматривать как гибриды двух крайних форм в различном сочетании.

Но, конечно, окончательные выводы можно будет сделать лишь после дальнейшего тщательного совместного исследования указанного явления лесобиологами и лесохимиками.

На основании изучения свойств образцов скипидаров более чем трехсот индивидуальных сосен, мы можем сказать, что трудно найти сосны с совершенно одинаковыми физическими свойствами продуцируемого ими скипидара.

Различие в физических свойствах и химическом составе смешанных образцов скипидара, полученных из большого числа сосен, выравнивается. Поэтому, если нужно получить скипидар, характерный для данного насаждения, необходимо отбирать живицу от возможно большего числа деревьев (не менее 100—200 штук) и никоим образом не судить о свойствах скипидара данного насаждения по свойствам образца скипидара, полученного из малого числа единичных деревьев.

Интересно сопоставить данные нашего исследования с исследованием Г. Гальперна [13], который нашел, что «лесную сосну» *P. silvestris* L. необходимо рассматривать как сборный вид, вероятно охватывающий несколько типов, способных к образованию разнообразных бастардов. Наши сосновые насаждения, по мнению этого автора, представляют собой серию гибридов двух типичных среднерусских крайних форм сосны: «крючковой»—*P. hamata* (stev) Д. Sosn. и «плоской»—*P. plana* (Christ) Halpern, получивших такие названия за форму чешуй, образующих их шишки.

Г. Гальперн, исследовав сосновые насаждения Подмоскovie, утверждает, что большинство сосен этих насаждений по форме шишек принадлежит к типичным лесным *P. silvestris* L., но встречаются и ярко выраженные «плоские» и «крючковые» сосны.

Количественное соотношение всех трех форм сосны сильно варьирует в зависимости от места произрастания.

Будет ли полное соответствие между нашими исследованиями и исследованиями ботаников, покажет будущее. Во всяком случае, из литературы известно много примеров, когда химик оказывал помощь ботанику в определении видов растений. Так, благодаря работам Шоргера [14], показавшего, что скипидары из *P. ponderosa* и *P. ponderosa* var. *Scopulorum* по составу совершенно различны, морфологам удалось установить, что эти сосны являются разновидностями.

Если указанные выше формы сосны обыкновенной существуют, то возникает практически важный вопрос, насколько эти формы устойчивы и передаются ли по наследству свойства продуцируемого ими скипидара. При положительном его решении перед лесобиологами-селекционерами должна быть поставлена задача разведения в соответствующих районах облесения, в целях многолетней подсорочки, сосен, наиболее полезных для народного хозяйства, например, сосен с повышенной смолопродуктивностью или сосен, продуцирующих скипидар с преимущественным содержанием α -пинена, который служит важнейшим сырьем для ряда химических производств. Необходимо, конечно, при этом изучить также скорость роста таких разновидностей сосны, качество древесины и др.

Для химиков и физиологов представляет также немаловажное значение следующий наблюдаемый нами факт. Из скипидаров индивидуальных сосен с большой легкостью можно получить отдельные наиболее чистые оптически деятельные изомеры терпенов. Так, из скипидаров индивидуальных сосен в результате однократной ректификации мы получали, например, d- α -пинен с $[\alpha]_D = +46,64$ и d- Δ^3 -карен с $[\alpha]_D = +18,2^\circ$.

Нужно сказать, что ранее выделение таких чистых оптически изомеров терпенов было крайне затруднительным. Так, d- α -пинен с $[\alpha]_D = +49,19^\circ$ был выделен Дюпоном [1] только в результате длительной и кропотливой кристаллизации этого терпена. Вероятно, это явление свойственно не только живице индивидуальных сосен, но и бальзамам индивидуальных деревьев и кустарников других хвойных и вообще индивидуальным растениям разных классов, семейств и видов. Было бы весьма желательным проведение широких исследований в этом направлении. Указанные исследования имеют не только теоретический, но и сугубо прикладной характер.

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ СКИПИДАРОВ ИЗ ЖИВИЦЫ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ДЕРЕВЬЕВ ДРУГИХ ХВОЙНЫХ ПОРОД

Мы изучали также скипидары из живицы индивидуальных деревьев других хвойных пород, как например, ели обыкновенной (*Picea excelsa* Lk.), сосны крымской (*Pinus Pallasiana* Lamb.), сосны австрийской (*Pinus austriaca* Höss.).

При исследовании мы всегда соблюдали условие: подвергли подсочке деревья, произрастающие на одном участке леса и одного и того же возраста.

Как видно из данных рис. 2, 3, 4, и в этом случае мы встретились с тем же явлением, которое раньше было отмечено для сосны обыкновенной:

1. Свойства скипидаров из живицы 80 индивидуальных деревьев ели обыкновенной колебались в пределах:

n_D от $+1^\circ$ до -29° ; d_4^{20} от 0,861 до 0,878 и n_D^{20} от 1,4716 до 1,4832 [15].

2. Свойства скипидаров из живицы 60 индивидуальных деревьев сосны крымской колебались в пределах:

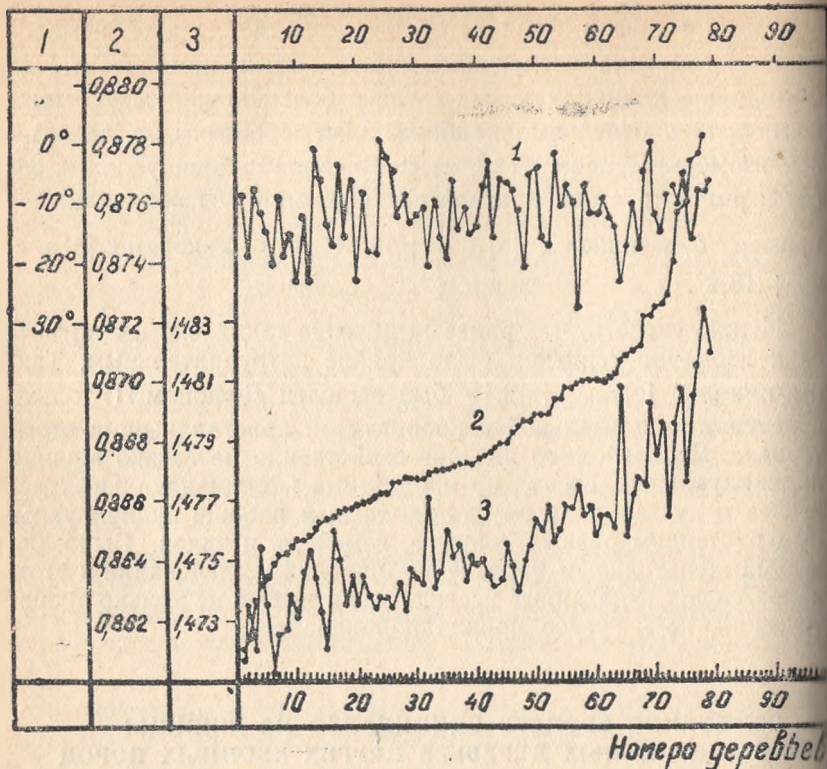


Рис. 2.

Свойства скипидаров из живицы индивидуальных деревьев ели обыкновенной.

1— $[\alpha]_D$, 2— d_4^{20} , 3— n_D^{20} .

α_D от $-2,58^\circ$ до $-56,54^\circ$, d_4^{20} от 0,8570 до 0,8700, n_D^{20} от 1,4668 до 1,4730 [16].

3. Свойства скипидаров из живицы 60 индивидуальных деревьев сосны австрийской колебались в пределах:

α_D от $+2^\circ$ до -47° , d_4^{20} от 0,856 до 0,861, n_D^{20} от 1,4662 до 1,4710 [17],

Таким образом, наши исследования подтверждают мысль о том, что изменчивость свойств и состава скипидаров, полученных из живицы индивидуальных деревьев хвойных, носит, по-видимому, общий характер.

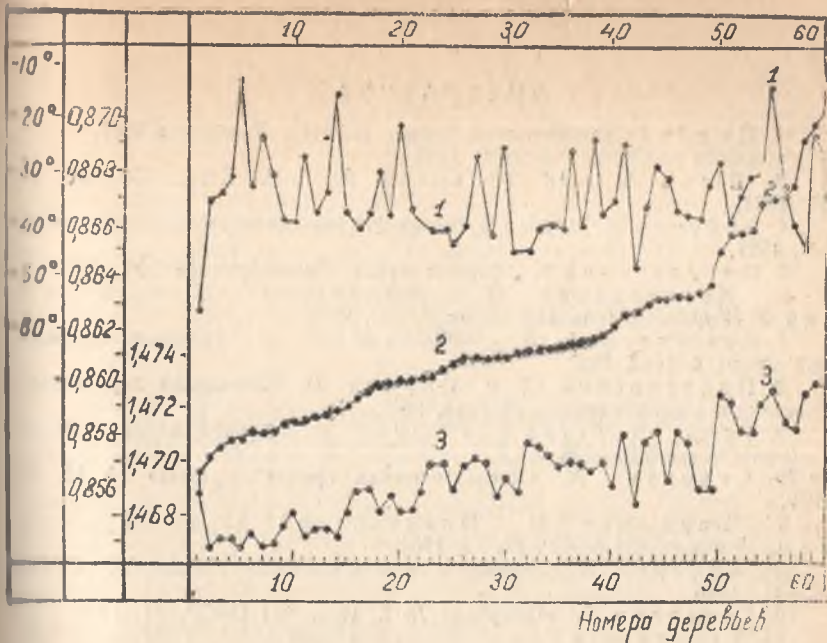


Рис. 3.

Свойства скипидаров из живицы индивидуальных деревьев сосны крымской (1— $[\alpha]_D^{20}$, 2— d_4^{20} , 3— n_D^{30}).

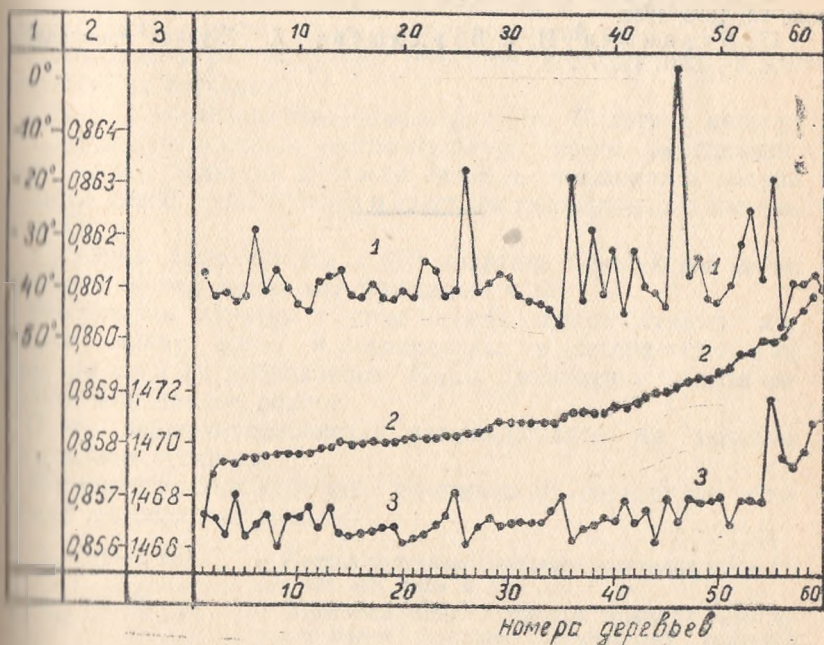


Рис. 4.

Свойства скипидаров из живицы индивидуальных деревьев сосны австрийской (1— $[\alpha]_D^{20}$, 2— d_4^{20} , 3— n_D^{30}).

ЛИТЕРАТУРА

1. Дюпон Г. Терпентинные масла, ГОНТИ, Ленинград 1921.
 2. Oudin A. Chem. Zbl. 2851. 1939.
 3. Black A. and Thronson S. Ind. Eng. Chem., 26, 66, 1934.
 4. Арбузов Б. Журнал русского физико-химического общества, 59, 247, 1927.
 5. Пигулевский Г. Эфирные масла, Пищепромиздат, М., 1938.
 6. Крестинский В., Малевская С. и Солодкий Ф. Журнал прикладной химии, 5, 950, 1932.
 7. Крестинский В. и Малевская С. Журнал прикладной химии, 6, 1063, 1933.
 8. Пирятинский А. и Соркин И. Химическая переработка древесины, Гослестехиздат, Москва, 1936.
 9. Гильдемейстер Е., Гофман Ф. Эфирные масла хвойных. Гослестехиздат, М., 1936.
 10. Сорокин М. «Лесохимическая промышленность» № 10, 6, 1939.
 11. Бардышев И., Пирятинский А. и Бардышева К. Доклады АН СССР, 75, 75, 1950.
 12. Комаров В. Учение о виде у растений, Изд. АН СССР М.—Л., 1940.
 13. Гальперн Г. «Природа» № 5, Изд. АН СССР, 51, 1949.
 14. Хаулей Л. и Уайз Л. Химия древесины, ГОНТИ, М.—Л. 1931.
 15. Бардышев И. «Труды Института лесохозяйственных проблем АН Латвийской ССР», № 8, 1955.
 16. Бардышев И. и Бардышева К. Журнал прикладной химии, 25, 1095, 1952.
 17. Бардышев И. и Бардышева К. Журнал прикладной химии, 25, 1231, 1952.
-