

УДК 547.458.84

О НЕОДНОРОДНОСТИ ПРИРОДНОГО ЛИГНИНА

О. П. Грушников и Н. Н. Шорыгина

В обзоре критически рассмотрены результаты исследований молекулярно-весового распределения лигнина в процессе делигнификации древесины различными методами, современные представления о распределении лигнина в стенках клеток растительных тканей и наличии связи между лигнином и углеводными компонентами. Данные, полученные в ходе рассматриваемых исследований, свидетельствуют о том, что природный лигнин, по-видимому, состоит из двух основных компонентов, которые различаются по молекулярному весу, по локализации в клеточных стенках растительной ткани, по характеру и количеству связей с углеводными компонентами древесины, а также по топохимическим моделям во время делигнификации.

Настоящий обзор является первой попыткой обобщения данных, относящихся к проблеме неоднородности природного лигнина.

Библиография 143 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1394
II. Молекулярные веса препаратов лигнина, выделяемых на последовательных стадиях делигнификации древесины	1395
III. Распределение лигнина в клеточных стенках растительной ткани	1402
IV. Некоторые аспекты неоднородности природного лигнина	1406
V. Неоднородность лигнина в отношении его связей с другими компонентами растительной ткани	1410

I. ВВЕДЕНИЕ

Проблема однородности или неоднородности природного, т. е. не изолированного из растительной ткани, лигнина имеет не только теоретическое, но и практическое значение. Не вызывает сомнения, что установление факта однородности или неоднородности природного лигнина является необходимой предпосылкой для решения вопроса о характере и количестве лигноуглеводных связей в растительных тканях. Как известно, этот вопрос представляет значительный интерес и в настоящее время привлекает внимание исследователей как в нашей стране, так и за рубежом. Кроме того, важность информации об однородности или неоднородности лигнина очевидна и при разработке рациональных промышленных способов делигнификации растительного сырья.

В то же время сложность решения рассматриваемой проблемы, в первую очередь, связана с тем, что в настоящее время химия древесины не располагает методом выделения лигнина из лигнифицированных растительных тканей, который не включал бы использования кислот, щелочей или механического воздействия, в большей или меньшей степени изменяющих природный лигнин. Однако, несмотря на это, интенсивное развитие физической химии лигнина, которое началось примерно с середины 50-х годов XX в. и было связано с успехами в области физико-химии полимеров, обогатившейся к тому времени рядом перспективных методов исследования, привело к получению значительного количества данных, относящихся к рассматриваемой проблеме. Эти данные касались закономерностей, наблюдавшихся при выделении лигнина из древесины различными методами, распределения лигнина в стенках клеток растительной ткани, характера связей между лигнином и углеводными компонентами и ряда других вопросов. Обобщение этих данных дает

возможность составить представление о современном состоянии проблемы однородности природного лигнина.

В заключение следует отметить, что рассматриваемые в настоящем обзоре данные в основном относятся к наиболее исследованному лигнину хвойных древесных пород.

II. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЕСА ПРЕПАРАТОВ ЛИГНИНА, ВЫДЕЛЯЕМЫХ НА ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ СТАДИЯХ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ

Результаты проведенных в 1940—50-х гг. исследований^{1—12} по фракционированию лигносульфонатов, выделенных в результате сульфитной варки древесины, показали значительную полидисперсность этих препаратов. Мак-Карти и сотр.¹³ принадлежит первая попытка связать изменения мол. весов выделяемых лигносульфонатов со степенью делигнификации древесины. Авторы подвергли древесную муку тсуги, ели и клена обработке растворами $\text{NaHSO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_3$ при температуре 135° в течение различных промежутков времени. Найдено, что в случае древесины хвойных (тсуга и ель) мол. вес растворимых лигносульфонатов, выделенных в результате краткосрочных (30 мин.) варок, составляет ~ 2000 —4000 (методом диффузии). При увеличении продолжительности варки мол. вес лигносульфонатов возрастает по мере делигнификации древесины, достигая максимального значения $\sim 11\,000$ при почти полной делигнификации (4—5 час. варка). Более продолжительная варка вызывала уменьшение мол. веса до минимального значения ~ 5000 и, в случае тсуги, последующее новое увеличение. Указанные максимальные и минимальные значения мол. весов лигносульфонатов авторы связывают с действием трех процессов, протекающих во время сульфитной варки одновременно, но с различной скоростью: а) гидролиза способных гидролизоваться связей в полимерном лигнине; б) дифференциальной диффузии растворимых лигносульфонатов из древесной ткани, причем вначале диффундируют более мелкие фрагменты и в) необратимой автоконденсации макромолекул лигносульфонатов.

Серьезный недостаток использованного авторами метода состоит в том, что растворение лигнина является кумулятивным. Вследствие этого каждая фракция содержит не только материал, растворенный во время данного интервала обработки, но также и продукты деградации лигносульфонатов, перешедшие в раствор на более ранних стадиях варки. Интерпретация полученных результатов затрудняется тем, что основная гетерогенная реакция сопровождается гомогенной реакцией, в ходе которой уже растворенный лигносульфонат претерпевает различные химические изменения.

Феличетта и Мак-Карти¹⁴ пытались улучшить рассмотренный выше кумулятивный метод путем «нарастающей» делигнификации, при которой древесину подвергают обработке варочным раствором в ходе нескольких последовательных стадий. После каждой стадии остаток отделяют и подвергают дальнейшей обработке. Авторы делигнифицировали древесину тсуги пятью последовательными обработками растворами $\text{NaHSO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_3$, каждая из которых продолжалась ~ 15 час. при 130°. Увеличивающееся растворение лигнина достигалось увеличением концентрации свободной SO_2 после каждой стадии за исключением первой (рН варок: 4,8; 4,8; 3,4; 2,5 и 2,1). Мол. веса полученных таким образом лигносульфонатов увеличивались от 3400 до 30 000 (методом диффузии) в ходе первых четырех варок. Заключительное сульфирование привело к выделению лигносульфоната с мол. весом 20 500.

Аналогичную тенденцию увеличения мол. весов выделяемых препаратов лигнина по мере делигнификации древесины наблюдали Резано-

ТАБЛИЦА 1

Характеристика фракций диоксанлигнина, выделенных в результате 4-х последовательных экстракций еловой древесины
(согласно данным ¹⁵)

Фракция	Выход, % от лигнина Класона		Содержание, %		M_w	D_A , $\text{см}^2/\text{сек}$	E_{280} , $\text{л}/\text{см} \cdot \text{с}$	d_n/dc , $\text{мл}/\text{с}$	\bar{v} , $\text{мл}/\text{с}$
	неочищенный	очищенный	ОСН_3	углеводы					
1	18,1	12,7	15,4	0,03	4300	$1,77 \cdot 10^{-6}$	19,8	0,113	0,703
2	25,0	17,0	15,5	0,02	7400	$1,22 \cdot 10^{-6}$	20,8	0,116	0,712
3	21,0	16,2	15,9	0,03	33000	$0,775 \cdot 10^{-6}$	22,1	0,124	0,693
4	17,6	12,9	15,5	0,03	85000	$0,55 \cdot 10^{-6}$	23,3	0,135	0,701

вич, Иин и Горинг ¹⁵ в ходе четырех последовательных экстракций опилок белой ели водным диоксаном, содержащим небольшое количество соляной кислоты, согласно методу Пеппера ¹⁶. Полученные фракции диоксанлигнина охарактеризованы содержанием метоксильных групп и углеводных примесей, поглощающей способностью в УФ при 280 ммк (E_{280}), приращением коэффициента рефракции (d_n/dc), характеристической вязкостью, константой диффузии (D_A), парциальным удельным объемом (\bar{v}) и мол. весом (M_w), определенным методом седиментационного равновесия в ультрацентрифуге (табл. 1). Полученные результаты свидетельствуют о гомогенности фракций диоксанлигнина в отношении содержания метоксильных групп и углеводных примесей, а также парциальных удельных объемов. В то же время по мере увеличения мол. веса фракций наблюдается небольшое, но определенное увеличение поглощающей способности в УФ и приращения коэффициента рефракции. По мнению авторов ¹⁵, указанные изменения d_n/dc и E_{280} , вероятнее всего, связаны с различиями в химической структуре фракций, которые, в свою очередь, могут быть обусловлены гетерогенностью лигнина в древесине. Например, экстрагируемые позднее фракции диоксанлигнина могут содержать большее количество дифенильных связей, что явилось бы объяснением более высоких величин мол. веса и приращения коэффициента рефракции, наблюдавшихся для этих препаратов. С другой стороны, химические изменения, сопровождаемые изменением d_n/dc и E_{280} , могут быть результатом продолжительного ацидолиза последних фракций, что также может привести и к увеличению их мол. веса вследствие полимеризации. Несмотря на невозможность однозначной интерпретации полученных данных, авторы полагают, что незначительная структурная гетерогенность диоксанлигнинов, экстрагируемых из еловой древесины, накладывается на их полидисперсность в широком диапазоне мол. весов.

Иин, Резанович и Горинг ¹⁷ в результате последовательных экстракций еловой древесной муки кислым сульфитным раствором выделили пять фракций лигносульфоната. Средневесовые мол. веса полученных препаратов, определенные методом седиментационного равновесия в ультрацентрифуге и методом светорассеяния, составляли от 5000 до 130 000, возрастая по мере увеличения количества экстрагированного из древесины лигнина. Отношение M_w/M_n , рассчитанное на основании весового распределения, составляло 3,1, что свидетельствует о значительной полидисперсности лигносульфонатов, выделяемых при сульфитной варке еловой древесины. Эта полидисперсность подтверждена авторами экспериментально разделением одной из фракций с мол. весом 95 200.

ТАБЛИЦА 2

Характеристика фракций этаноллигнина, выделенных в результате 4-х последовательных экстракций еловой древесины
(согласно данным¹⁸)

Фракция	Выход, % от лигнина Классона*	Содержание, %					Мол. вес (криоскопически, в этиленкарбонате)
		C	H	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₆	OH _{phen}	
1	33,3	61,24	6,66	12,7	10,00	2,88	528
2	18,4	62,44	6,62	14,3	8,28	2,86	729
3	9,9	62,96	6,34	14,8	6,97	2,72	827
4	8,9	60,74	6,02	14,8	7,55	3,23	1070

* Рассчитан нами на основании данных^{18, 19}.

путем диализа через мембранны с последовательно возрастающим размером пор, в результате чего получено девять подфракций с мол. весом от 37 000 до 1 270 000.

Арлт и Шюрх¹⁸ провели исследование четырех фракций этаноллигнина, выделенных последовательными экстракциями еловой древесины 0,2 N раствором HCl (газ) в безводной смеси (4:1) хлороформа и этанола при 60° согласно разработанному ранее методу¹⁹. Некоторые результаты этого исследования сведены в табл. 2. Внесенные в табл. 2 данные относятся к не растворимым в эфире фракциям перешедшего в раствор хлороформа этаноллигнина после их очистки от углеводов.

Последовательные обработки лигнифицированного материала смесью (1:4) азотной кислоты (уд. в. 1,4) и 96%-ного этанола при температуре кипения были предложены Кюршнером и Хоффером^{20, 21} в качестве метода делигнификации древесины. На основании результатов аналитического исследования фракций, полученных дробным осаждением нитролигнина из объединенных реакционных растворов после нескольких последовательных варок одной порции еловой древесины, Кюршнер²² пришел к заключению, что выделяемый при спиртовом нитровании нитролигнин представляет собой однородный продукт. Этот вывод встретил возражение со стороны Фукса²³, который, исходя из предпосылки неоднородности лигнина в древесине, полагал, что не может быть однородно и его производное — нитролигнин. Чуксанова, Грушников и Шорыгина²⁴ на основании результатов хроматографического исследования нитролигнина, выделенного из объединенных реакционных растворов после нескольких последовательных варок одной порции еловой древесины в условиях метода Кюршнера, пришли к выводу о его неоднородности: полученные фракции значительно различались по мол. весу. Более детальное исследование, проведенное Грушниковым и Шорыгиной²⁵, показало, что нитролигнин, выделяемый после каждой из последовательных варок еловой древесины в условиях этого метода, аналогичны по элементарному и функциональному составу, а также по данным спектрального исследования. В то же время мол. вес нитролигнина, выделенного после первого нитрования, примерно в 2 раза меньше по сравнению с мол. весом нитролигнинов, выделенных после последующих варок²⁶. Некоторые результаты этого исследования сведены в табл. 3.

Для каждого из рассмотренных выше методов делигнификации древесины характерен существенный недостаток, заключающийся в возможности протекания необратимых изменений в нерастворенном лигнине во время повторяющихся операций фильтрования и промывки, необходимых для отделения остатка от варочных растворов. Особая опасность состоит в сорбции молекулярного кислорода, который при

ТАБЛИЦА 3

Характеристика нитролигнинов, выделенных в результате последовательных азотно-кислых варок еловой древесины
(согласно данным^{25, 26})

Нитролигнин, выделенный после нитрораварки	Выход, % от лигнина Комарова	Содержание, %		Содержание, молей на C ₆ —C ₃				Мол. вес (эбулио-скопические, в абр. диоксане)	
		С	Н	NO ₂	ОСН ₃	СС ₂ Н ₅	O ₂ (СООН)		
1-я серия опытов									
1	21,0	51,88	5,14	0,79	0,88	0,27	0,25	1524	
2	17,2	51,32	5,05	0,73	0,94	0,20	0,28	3054	
3	12,0	51,92	4,82	0,74	0,86	0,19	0,29	3105	
4	8,2	51,92	4,78	0,74	0,88	0,22	0,27	—	
2-я серия опытов									
1	26,3	51,26	5,00	0,66	0,92	0,17	0,30	1596	
2	17,3	50,20	4,96	0,80	0,94	0,12	0,31	2783	
3	10,9	50,38	5,07	0,68	0,89	0,20	0,32	3190	
4	5,5	50,17	4,95	0,74	0,92	0,16	0,26	—	

повторном нагревании может способствовать увеличению мол. веса выделяемых препаратов вследствие полимеризации лигнина.

Указанных недостатков лишена варка по непрерывному способу, при которой обработку древесины проводят в специально сконструированном автоклаве в непрерывном токе варочной жидкости при температуре и давлении, соответствующим стандартным условиям варки. Варка по непрерывному способу, с одной стороны, позволяет постоянно эвакуировать растворившийся материал из автоклава, не подвергая его дальнейшему воздействию варочного раствора, а с другой стороны, обеспечивает отсутствие контакта подвергаемой варке древесины с атмосферой, устранив тем самым возможность вторичных изменений лигнина.

Иин и Горинг²⁷ провели кислую сульфитную варку (135°; концентрация всей SO₂ ~ 6%) еловых опилок по непрерывному способу. В процессе обработки взято шесть проб варочной жидкости, представляющих растворимый материал на последовательных стадиях процесса делигнификации древесины. Выделенные из этих проб лигносульфонаты очищали диализом от низкомолекулярных примесей и электрофорезом-конвекцией от недиализирующихся полисахаридов. Очищенные лигносульфонаты были аналогичны по содержанию серы и метоксильных групп, а также поглощающей способности в УФ (E_{280}) и приращениям коэффициента рефракции (dn/dc) (табл. 4). Однако средневесовой мол. вес (M_w) увеличивался от 9700 до 143 000 (методом седиментационного равновесия в ультрацентрифуге) по мере делигнификации древесины. С целью исследования возможности конденсационных превращений лигнина при обработке кислым бисульфитным раствором, две из выделенных фракций были подвергнуты повторным варкам в различных условиях. Во всех случаях наблюдалась деградация лигнина*. Эти результаты, по мнению авторов, свидетельствуют о том, что при кислой

* Согласно данным Резникова²⁸, даже относительно мягкое химическое воздействие (кислотная обработка при температурах до 100°) как на изолированные лигнин, так и на лигнин в древесине приводит к конденсации макромолекул в твердой фазе. В связи с этим Резников полагает, что на основании данных о мол. весах препаратов лигнина, изолированных в кислых средах, не представляется возможным получить даже ориентировочное представление о мол. весе лигнина в древесине.

ТАБЛИЦА 4
Характеристика фракций лигносульфоната, выделенных на различных стадиях кислой сульфитной варки
(согласно данным ²⁷)

Фракция	Степень делигнификации, %	Содержание, %		M_w	E_{280} , л/см·с	dn/dc , мл/с
		OCH_3	S			
1	13,3	13,6	4,7	9700	12,1	0,189
2	34,2	13,4	4,8	22 900	12,4	0,191
3	49,7	12,5	4,4	39 000	12,6	0,181
4	65,1	14,0	4,7	75 400	12,9	0,192
5	79,0	13,8	4,9	100 000	13,2	0,197
6	92,5	14,0	5,7	143 000	13,9	0,198

сульфитной варке полимеризация лигнина либо не имеет места, либо эта реакция завершается на ранней стадии варки.

Результаты проведенного исследования показали, что $\sim 40\%$ лигносульфоната, выделенного из еловой древесины в результате кислой сульфитной варки, способно диялизировать и, следовательно, имеет мол. вес менее 5000. Оставшиеся 60% имеют мол. вес в диапазоне от 9700 до 143 000. Указанное молекулярно-весовое распределение позволило авторам постулировать наличие в еловой древесине двух типов лигнина: низко- и высокомолекулярного, причем предполагалась их локализация в различных частях клеточной стенки волокон. Для проверки этого предположения авторы ²⁹ предприняли исследование лигносульфонатов, выделенных из различных в морфологическом отношении частей древесной структуры. Исследовались различия между заболонью и сердцевиной, ранней и поздней древесиной, креневой и обычной древесиной. Однако между выделенными лигносульфонатами не было обнаружено заметной разницы по мол. весу, на основании чего был сделан вывод о том, что наблюдаемый ранее широкий диапазон изменения мол. весов не связан с исследованными морфологическими различиями. Авторы полагают, что полученные результаты можно было бы объяснить на основании допущения о существовании различных по мол. весу лигнинов, локализованных в веществе срединной пластиинки и во вторичной стенке, или же на основании предположения о том, что в исследованных частях древесной структуры лигнины с различным мол. весом однородно смешаны на молекулярном уровне.

Иин и Горинг ³⁰ провели бисульфитную (153° ; pH 4) варку еловых опилок по непрерывному способу. В процессе варки были отобраны четыре пробы, содержащие примерно одинаковое весовое количество лигнина. Выделенные лигносульфонаты очищали диялизом и электрофорезом-конвекцией. Очищенные лигносульфонаты были аналогичны по содержанию метоксильных групп и серы, поглощающей способности в УФ (E_{280}), приращениям коэффициента рефракции (dn/dc), а также ИК-спектрам (табл. 5). В то же время средневесовой мол. вес (M_w) увеличивался от 10 000 (методом седиментационного равновесия в ультраконцентрирующем аппарате) для 1-й фракции до 77 000 для конечной фракции.

Аналогичная тенденция увеличения мол. весов выделяемых фракций лигнина по мере делигнификации древесины наблюдалась и при крафтварке по непрерывному способу ³¹. Некоторые результаты этого исследования сведены в табл. 6.

Как видно из приведенных данных, семь фракций, представляющих различные стадии делигнификации еловой древесины, аналогичны по содержанию метоксильных групп, поглощающей способности в УФ (E_{280}).

ТАБЛИЦА 5

**Характеристика фракций лигносульфоната, выделенных на различных стадиях бисульфитной варки еловой древесины
(согласно данным³⁰)**

Фракция	Степень делигнификации, %	Содержание, %		M_w	E_{280} , л/см·г	dn/dc , мл/г
		ОСН ₃	S			
1	8,3	11,8	6,2	10 000	13,3	0,185
2	26,6	12,8	5,6	13 600	12,1	0,181
3	43,1	12,9	5,2	31 000	12,8	0,191
4	54,9	12,6	5,5	77 000	14,1	0,198

ТАБЛИЦА 6

**Характеристика фракций крафт-лигнина, выделенных на различных стадиях крафт-варки еловой древесины
(согласно данным³¹)**

Фракция	Степень делигнификации, %	Содержание, %			M_w	E_{280} , л/см·г	dn/dc , мл/г
		углеводы	ОСН ₃	S			
1	5,5	22	12,1	2,5	1780	20,5	0,191
2	17,2	9	11,2	2,1	11 700	18,8	0,188
3	31,0	16	12,5	1,7	13 400	18,4	0,211
4	45,0	11	12,2	1,5	15 500	18,5	0,211
5	60,0	14	13,1	2,1	32 800	19,0	0,190
6	75,0	12	12,5	1,5	30 900	18,8	0,201
7	88,0	3	11,8	1,7	51 000	17,2	0,197

ТАБЛИЦА 7

Средние величины содержания ОСН₃-групп, поглощающей способности в УФ (E_{280}) и приращения коэффициента рефракции (dn/dc) для производных лигнина, выделенных в результате трех различных варочных процессов

Процесс	Содержание ОСН ₃ -групп, %	E_{280} , л/см·г	dn/dc , мл/г
Кислый сульфитный ²⁷	13,6 ($\pm 0,4$)	12,8 ($\pm 0,5$)	0,191 ($\pm 0,004$)
Бисульфитный ³⁰	12,5 ($\pm 0,4$)	13,1 ($\pm 0,6$)	0,189 ($\pm 0,006$)
Крафт ³¹	12,2 ($\pm 0,4$)	18,7 ($\pm 1,6$)	0,198 ($\pm 0,008$)

и приращениям коэффициента рефракции (dn/dc), в то же время их средневесовой мол. вес (M_w) увеличивается от 1800 (методом седиментационного равновесия в ультрацентрифуге) для 1-й фракции до 51 000 для конечной. Проведенная авторами гель-фильтрация на сепадексах показала значительную полидисперсность выделенных фракций.

По мнению авторов, рассмотренные выше результаты кислой сульфитной²⁷, бисульфитной³⁰ и крафт-³¹ варок еловой древесины по непрерывному способу показали, что различные процессы, используемые для растворения лигнина древесины, не в очень широкой степени изменяют его структурные свойства, о чем свидетельствует близкий порядок величин содержания метоксильных групп, поглощающей способности в УФ и приращения коэффициента рефракции для лигносульфонатов, полученных в результате кислой сульфитной и бисульфитной варок, а также для крафт-лигнинов (табл. 7). При сравнении лигносульфонатов, выделенных в результате кислой сульфитной и бисульфитной варок, обра-

щает внимание их одинаковый мол. вес при аналогичных степенях делигнификации древесины. По сравнению с лигносульфонатами крафт-лигнины имеют меньший мол. вес, что авторы связывают с более быстрой деградацией лигнина в процессе крафт-варки. Эта закономерность хорошо прослеживается на рис. 1, на котором показаны изменения мол. весов выделяемых различными способами препаратов лигнина по мере делигнификации древесины.

Браун и сотр.^{32,33} исследовали выделение лигнина из древесины ликвидамбара и ели с помощью гриба коричневой гнили. Препараты лигнина получали экстракцией древесины диметилформамидом на постепенно увеличивающихся стадиях энзиматического удаления углеводов, которое составляло 10,5; 27,1; 47,1; 59,5; 77,2; 80,5; 92,6; 97,7 и 100%. Разделение полученных экстрактов на сефадекс G-50 привело к получению трех зон: 1) с мол. весом выше 14 000; 2) с мол. весом от ~3000 до ~14 000 и 3) с мол. весом от 100 до ~3000. Авторы показали, что по мере увеличения количества удаленных углеводов относительное количество лигнина, элюированного из зоны 1, возрастало, а количество лигнина, элюированного из зоны 3, уменьшалось. Относительное количество лигнина, элюированного из зоны 2, оставалось приблизительно постоянным на всех стадиях удаления углеводов. Отмеченное увеличение отношения высокомолекулярных компонентов к низкомолекулярным по мере постепенного удаления углеводов, по мнению авторов, свидетельствует о том, что лигнин древесины состоит, по крайней мере, из двух основных компонентов, которые значительно различаются по мол. весу и локализованы в различных частях клеточной стенки волокон.

Что касается изолированных из растительной ткани лигнинов, их неоднородность по мол. весу была показана гель-фильтрацией лигнина механического размола^{34,35} и щелочных лигнинов³⁶, фракционированием диоксанлигнина^{37,38} и «нативного» лигнина Браунса³⁹, сульфитной⁴⁰ и крафт-⁴¹ варками перидатного лигнина и другими многочисленными исследованиями, рассмотрение которых, однако, не входит в задачи настоящего обзора.

Таким образом, рассмотренные выше результаты исследований молекулярно-весового распределения лигнина в процессе делигнификации древесины различными методами (различные способы варок, энзиматическое выделение) позволили поставить вопрос о существовании двух типов природного лигнина, значительно отличающихся по мол. весу. Однако прежде чем рассмотреть доводы за и против этой гипотезы, следует кратко охарактеризовать современные представления о распределении лигнина в клеточных стенках растительной ткани.

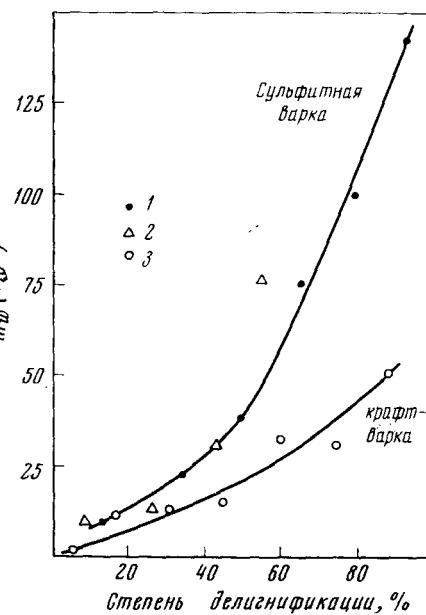


Рис. 1. Изменения мол. весов выделяемых различными способами препаратов лигнина в зависимости от степени делигнификации еловой древесины. Согласно данным^{27, 30, 31}: 1 — кислая сульфитная варка, 2 — бисульфитная варка, 3 — крафт-варка

III. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИГНИНА В КЛЕТОЧНЫХ СТЕНКАХ РАСТИТЕЛЬНОЙ ТКАНИ

Согласно современным представлениям об анатомическом строении древесины хвойных пород, клеточные стенки сформировавшихся трахеид состоят из двух онтогенетически отличных структурных частей: первичной и вторичной стенки. Первичная стенка, представляющая собой наружную оболочку клетки, играет важную роль в период поверхностного роста, в то время как вторичная стенка образуется после прекращения поверхностного роста. В свою очередь, вторичная стенка состоит из трех слоев, различающихся по оптическим свойствам (рис. 2 и 3). Помимо морфологических подразделений, обозначенных на рис. 2 и 3, имеются указания⁴⁶ о существовании так называемого «бородавчатого слоя», покрывающего третичную стенку со стороны люмена.

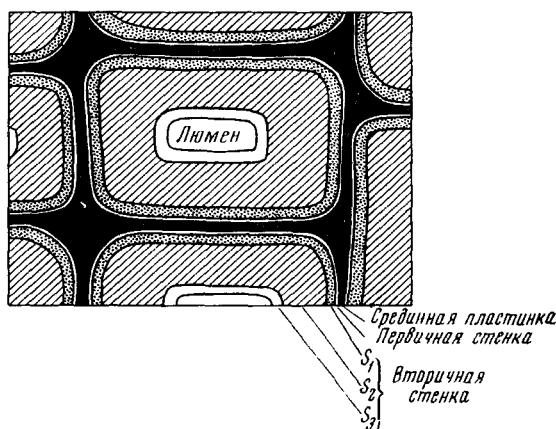


Рис. 2. Схема поперечного разреза сформировавшихся трахеид древесины хвойных пород (согласно данным⁴²⁻⁴⁴). На схеме обозначены: срединная пластинка или межклеточное вещество; первичная стенка; вторичная стенка, состоящая из трех слоев: внешнего или наружного (S_1), среднего или центрального (S_2) и внутреннего (S_3); люмен или клеточная полость волокна

Одну из первых попыток исследования количественного распределения лигнина в клеточной стенке предпринял Риттер⁴⁷. С целью удаления углеводных компонентов автор обрабатывал 3-мм срезы древесины серной кислотой согласно стандартной методике Класона для определения лигнина и установил, что в древесине следует различать лигнин срединной пластинки и лигнин клеточной стенки: первый из них после удаления углеводов сохраняет структуру исходной древесины, а второй — бесструктурный. Проведенное механическое разделение полученного таким образом лигнинного остатка показало, что ~75% лигнина древесины локализовано в веществе срединной пластинки, а ~25% — в клеточной стенке, причем лигнин, локализованные в этих двух местоположениях растительной ткани, значительно отличаются по содержанию метоксильных групп (табл. 8). Хотя низкое содержание метоксильных групп свидетельствует о недостаточной чистоте препаратов, то обстоятельство, что они выделены в одинаковых условиях и в то же время столь значительно различаются по содержанию OCH_3 -групп, по мнению автора, указывает на значительное различие между лигнином вещества срединной пластинки и лигнином клеточной стенки.

Учитывая объем, занимаемый веществом срединной пластинки в древесной ткани, Риттер высказал сомнение по поводу достоверности полученных им величин, характеризующих количественное распределение лигнина. Данные, полученные в ходе продолжения этого исследования, позволили Риттеру⁴⁸ заключить, что в веществе срединной пластинки локализовано только около половины всего лигнина древесины. Однако в 1934 г. Риттер⁴⁹ подтвердил свой первоначальный вывод о том, что основная масса лигнина локализована в веществе срединной пластинки. Позднее этот вывод нашел подтверждение в ходе исследования, проведенного Харлоу⁵⁰. Полученные Риттером и Харлоу результаты связаны, по-видимому, с неполным разделением обоих типов лигнина, поскольку использованный для разделения механический метод весьма не-

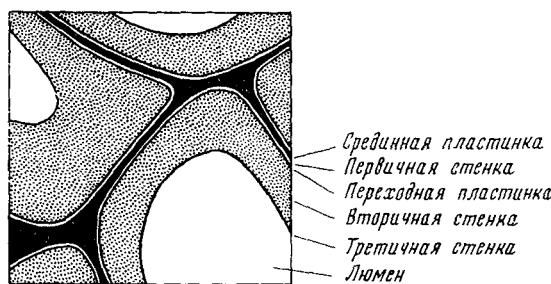


Рис. 3. Схема поперечного разреза сформировавшихся трахеид древесины хвойных пород (согласно данным⁴⁵)

совершенен, а также с неполным удалением углеводов, что очевидно из упомянутого выше низкого содержания метоксильных групп в препаратах лигнина.

Бейли^{51, 52} при помощи микроманипулятора смог отделить 0,5 мг вещества срединной пластинки древесины дубравовой пихты и установил, что выделенный препарат содержит 71% лигнина, 14% пентозанов и 4% целлюлозы. Ланге⁵³, используя УФ-микроскопию, вычислил, что весовая концентрация лигнина во вторичной клеточной стенке составляет 10—20%, а в веществе срединной пластинки — 60—90%. Средние величины, полученные на основании 50 измерений, составили 16 и 73% соответственно, причем автор предполагал постепенное уменьшение концентрации лигнина от вещества срединной пластинки к люмену. Ряд исследователей^{54—56} показал, что распределение лигнина в клеточной

ТАБЛИЦА 8

Распределение лигнина между вторичной клеточной стенкой и веществом срединной пластинки (согласно данным⁴⁷)

Исследуемые характеристики	Красная ольха			Западная белая сосна		
	вторичная клеточная стенка	вещество срединной пластинки	общее количество	вторичная клеточная стенка	вещество срединной пластинки	общее количество
Содержание лигнина, % от древесины	7,3	19,5	26,8	6,9	23,4	30,3
Содержание лигнина, % от общего количества лигнина в древесине	27,3	72,7	—	22,7	77,3	—
Содержание метоксильных групп в лигнине, %	4,8	13,6	—	4,3	10,8	—

стенке более равномерно, чем это предполагал Ланге. Результаты электрономикроскопических исследований⁵⁷⁻⁵⁹ на препаратах древесины, из которых углеводные компоненты удалялись различными химическими обработками или же действием энзим, показали, что распределение лигнина во вторичной клеточной стенке неравномерно: концентрация лигнина выше во внутреннем слое (S_3) вблизи люмена и во внешнем слое (S_1), соседнем с первичной стенкой.

Исследования по распределению лигнина в клеточных стенках растительной ткани, опубликованные до 1963 г., подробно рассмотрены в обзорах Норкота⁶⁰, а также Милютиной и Сергеевой⁶¹.

Проблему количественного распределения лигнина в клеточных стенках растительной ткани критически рассмотрели Берлин и Марк⁶², которые подчеркнули, что результаты Бейли — Ланге являются диаметрально противоположными результатам Риттера. Отмечая, что объем фракции вещества срединной пластинки и первичной стенки в древесине хвойных пород составляет только 10—12% объема древесной ткани, Берлин и Марк путем расчета показали, что даже если бы указанная область целиком состояла из лигнина, она не могла бы содержать более 40% всего лигнина древесины. Это предположение нашло экспериментальное подтверждение в ходе исследования, осуществленного Горингом и сотр.⁶³ Использованная авторами методика представляла комбинацию УФ-микроскопии и десигнотометрического анализа негативов полученных УФ-микрофотографий. Специальное детальное рассмотрение этого метода⁶⁴ показало обоснованность его применения, поскольку при удовлетворении определенных экспериментальных условий метод позволяет с достаточной точностью определять концентрации лигнина в различных частях клеточной стенки. Кроме того, следует отметить, что расчет концентрации лигнина во вторичной стенке авторы⁶³ провели двумя способами: 1) на основании величин относительного поглощения в УФ и объемов фракций различных частей клеточной стенки и 2) непосредственно на основании данных поглощения в УФ, используя отношение Ламберта-Бера. Величины, полученные обоими способами, показали хорошее соответствие, что также свидетельствует о надежности использованного авторами метода.

Некоторые результаты, полученные Горингом и сотр., сведены в табл. 9. Как видно из приведенных в ней данных, вещество срединной пластинки более лигнифицировано по сравнению со вторичной стенкой, но несмотря на это, оно содержит только незначительное количество всего лигнина еловой древесины.

ТАБЛИЦА 9

Распределение лигнина в трахеидах ели
(согласно данным⁶³)

Древесина	Морфологическая дифференциация*	Относительное поглощение в УФ	Объем фракций, %	Лигнин, % от общего количества лигнина в древесине	Концентрация лигнина, г/с древесины
Ранняя	ВС	1	87,4	72,1	0,225
	СП (р) (т)	2,21	8,7	15,8	0,497
	СП (ук)	3,77	3,9	12,1	0,848
Поздняя	ВС	1	93,7	81,7	0,222
	СП (р) (т)	2,7	4,1	9,7	0,60
	СП (ук)	4,5	2,2	8,6	1,0

* ВС — вторичная стенка; СП — срединная пластинка; р — радиальное направление; т — тангенциальное направление; ук — углы клеток.

УФ-микроскопию в сочетании с денситометрическим анализом полученных УФ-микрофотографий использовали Скотт и Горинг⁶⁵ и при исследовании концентрации лигнина в слое S_3 древесины хвойных пород. Полученные авторами результаты показали, что в древесине ствола в большинстве случаев наблюдается равномерное распределение лигнина во вторичной стенке. С другой стороны, в древесине ветвей часто наблюдается более высокая концентрация лигнина в слое S_3 .

Таким образом, рассмотренные выше данные убедительно свидетельствуют о неравномерности распределения лигнина в клеточных стенках растительной ткани, причем интересно отметить, что, согласно данным ряда исследователей⁶⁶⁻⁶⁹, неравномерность наблюдается и в распределении углеводных компонентов (гемицеллюлозы и целлюлоза) растительной ткани.

Заканчивая рассмотрение вопросов, связанных с распределением лигнина в клеточных стенках растительной ткани, следует отметить, что, согласно представлениям Норкота⁶⁰, клеточную стенку можно рассматривать как двухфазную систему, состоящую из микрофибрилл, иммобилизованных непрерывной матрицей. Микрофибриллы сконцентрированы вблизи лumen, причем их плотность убывает по направлению к внешним частям клетки, где превалирует другая фаза. Норкот предложил следующую классификацию материала клеточной стенки:

1. *Непрерывная матрица*: а) пектиновые вещества; б) лигнин; в) возможно, полисахариды из группы гемицеллюлоз.

2. *Микрофибриллы*: а) полисахариды, содержащие глюкозу (целлюлоза); б) полисахарид (полисахариды), содержащий ксилозу; в) полисахарид (полисахариды), содержащий маннозу; г) возможно, полисахариды из группы гемицеллюлоз.

Схема, представленная на рис. 4, дает наглядное представление о распределении различных компонентов клеточной стенки растительной ткани.

В заключение следует отметить, что древесина лиственных пород по сравнению с древесиной хвойных обладает более сложным анатомическим строением, а также отличается по характеру распределения лигнина в растительной ткани⁷⁰.

IV. НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ НЕОДНОРОДНОСТИ ПРИРОДНОГО ЛИГНИНА

Как указывалось выше, данные, полученные в ходе экспериментов по делигнификации древесины, позволили поставить вопрос о существовании двух типов природного лигнина, значительно отличающихся по мол. весу. Однако решение вопроса об однородности или неоднородности не изолированного из растительной ткани лигнина затрудняется невозможностью однозначной интерпретации данных, рассмотренных в разделе II. Это, в первую очередь, связано с тем, что использование кислот или щелочей в ходе рассмотренных выше процессов делигнифи-

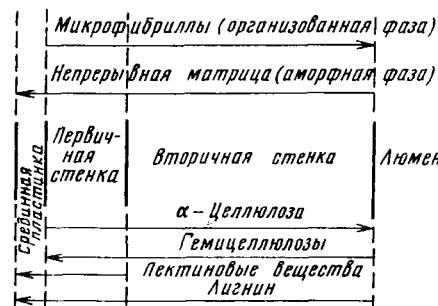


Рис. 4. Распределение составных частей сформировавшейся клеточной стенки. Стрелки указывают направления увеличения относительных концентраций отдельных компонентов (согласно данным⁶⁰)

кации древесины приводит к более или менее значительным, с одной стороны, гидролитическим, а с другой стороны, конденсационным превращениям природного лигнина, существенным образом изменяющим его структуру²⁸. В настоящее время нельзя с полной определенностью говорить об отсутствии деполимеризационных или конденсационных превращений лигнина даже в процессе его энзиматического выделения из древесины³³, который является наиболее мягким методом из рассмотренных в разделе II. Таким образом, неоднородность лигнинов, выделяемых из древесины различными методами, по мол. весу либо может быть обусловлена неоднородностью природного лигнина, либо может носить вторичный характер, являясь следствием конденсационных или гидролитических превращений лигнина в процессе выделения.

В связи с этим необходимо ознакомиться и с другими аспектами проблемы неоднородности природного лигнина, которые представляют определенный интерес и помогут составить более полную, хотя и более сложную, картину современного состояния указанной проблемы.

Показанная в предыдущем разделе неравномерность распределения лигнина в растительной ткани позволила некоторым исследователям^{27, 30, 33} предположить локализацию лигнинов с различным мол. весом в различных частях клеточных стенок древесной ткани. Аргументация этих исследователей основывалась на ряде предпосылок.

Согласно современным представлениям^{71–74}, первые следы лигнификации наблюдаются в первичной стенке в углах клеток, затем процесс накопления и отложения лигнина распространяется на вещество срединной пластинки и, наконец, во вторичную стенку (последовательно слои S_1 , S_2 и S_3 , см. рис. 2). Исходя из этого, логично предположить, что мол. вес лигнина будет наибольшим в тех частях клеточной стенки, где концентрация предшественников лигнина наиболее высока и, следовательно, увеличивается степень конденсационной полимеризации. Такими частями клеточной стенки являются первичная стенка и вещество срединной пластинки.

В то же время, согласно данным Каулинга⁷⁵, полученным при энзиматическом выделении лигнина грибом коричневой гнили, микроорганизмы первоначально оккупируют люмены клеток древесной ткани. Логично предположить, что в связи с этим энзиматическое «переваривание» углеводов происходит постепенно по направлению к веществу срединной пластинки и, следовательно, лигнин на ранних стадиях энзиматического разложения древесины экстрагируется из вторичной стенки, а на более поздних стадиях — из вещества срединной пластинки. Такая последовательность энзиматического воздействия показана рядом исследователей^{45, 76, 77}. На основании этого Браун и сотр.³³ полагали, что низкомолекулярный лигнин, экстрагируемый на начальных стадиях энзиматического удаления углеводов древесины, локализован во вторичной стенке, в то время как высокомолекулярный лигнин, выделяемый на более поздних стадиях удаления углеводов, экстрагируется из вещества срединной пластинки. Указанному распределению лигнинов с различным мол. весом в клеточных стенках будет благоприятствовать градиент в величине промежутков между микрофибрillами и расстояний между целлюлозными макромолекулами в аморфных областях от вещества срединной пластинки через вторичную стенку к люмену³³. Упомянутые выше электронномикроскопические исследования^{57–59} показали, что наибольшая плотность лигнина наблюдается в веществе срединной пластинки, первичной стенке и слое S_3 . В слое S_2 вторичной стенки лигнин существует в виде разветвленной трехмерной сетки, которая иммобили-

зует углеводные цепи, обладающие кристаллическими структурами. Кроме того, все авторы отмечали очевидную ориентацию лигнина в слое S_1 .

И наконец, в результате исследования путей проникновения различных жидкостей в древесину и влияния на этот процесс морфологических факторов Уордроп и Дэвис⁷⁸ установили, что после проникновения в лumenы клеток применяемые реагенты диффундируют через клеточные стенки, так что вещество срединной пластиинки и особенно районы углов клеток срединной пластиинки являются последними участками, реагирующими с проникающими агентами. При варке древесины пути проникновения варочных растворов оставались теми же, но скорость проникновения значительно увеличивалась. Эти результаты дают основание предположить, что низкомолекулярный лигнин, выделяемый на ранних стадиях делигнификации древесины различными способами (см. раздел II), локализован во вторичной стенке, а высокомолекулярный — в веществе срединной пластиинки.

Специальное исследование топохимии делигнификации еловой древесины в ходе промышленных варок показало следующие закономерности⁷⁹. На ранних стадиях крафт- и кислой сульфитной варок лигнин предпочтительно удаляется из вторичной клеточной стенки. После ~50%-ной делигнификации быстро растворяется лигнин вещества срединной пластиинки, оставляя остаточный лигнин во вторичной стенке. Принейтральной сульфитной варке удаление лигнина из вторичной клеточной стенки и срединной пластиинки происходит с примерно одинаковыми скоростями вплоть до 50%-ной делигнификации. Примерно аналогичные топохимические модели делигнификации наблюдались при крафт- инейтральной сульфитной варках древесины березы⁷⁴: на ранних стадиях варок происходит предпочтительная делигнификация вторичных стенок волокон и сосудов. Интересно отметить, что последовательность делигнификации различных морфологических частей клеточной стенки как еловой⁷⁹, так и березовой⁷⁴ древесины в ходе использованных варочных процессов: ВС > СП(ук) > СП(р) (т) (условные обозначения см. в табл. 9) противоположна рассмотренной выше последовательности отложения лигнина в ходе лигнификации древесной ткани.

Согласно данным авторов^{74, 79}, указанные морфологические различия в скорости делигнификации не связаны с диффузией активного реагента в клеточную стенку или с диффузией макромолекул лигнина из стенок клеток, а обусловлены, по-видимому, различной устойчивостью лигнинов во вторичной клеточной стенке и в веществе срединной пластиинки к действию варочных растворов. В том случае, если бы морфологическая структура клетки являлась основным фактором, влияющим на скорость делигнификации, можно было бы ожидать, что резкое нарушение древесной структуры (например, в результате компрессионной обработки древесины при высокой температуре) приведет к значительным изменениям скорости делигнификации. Однако, как показало исследование Иина и сотр.⁸⁰, предварительная обработка еловых и березовых опилок при давлениях до 35–155 кг/см² и температурах до 200° фактически не изменяла скорости делигнификации. Аналогичные результаты получил и Клейнерт⁸¹, который показал, что предварительная компрессионная обработка древесины не оказывает влияния ни на поглощение SO₂, ни на делигнификацию при сульфитной и крафт-варках. Указанные результаты свидетельствуют о том, что поскольку изменения морфологической структуры клеток не оказывают заметного влияния на скорость делигнификации древесины, фактором, определяющим скорость растворения лигнина в различных морфологических частях клеточной стенки, является не его доступность, а химическая структура лигнинов в этих

областях, которая и определяет их разную степень устойчивости к действию варочных растворов.

Разработанная Сабо и Горингом⁸² математическая модель деградации трехмерного геля, примененная к случаю делигнификации еловой древесины в процессе крафт- и кислой сульфитной варок, по мнению авторов⁸², подтверждает указанное предположение. В своих расчетах Сабо и Горинг исходили из допущения, что деградация трехмерного геля является обратным процессом по отношению к трифункциональной поликонденсации, теорию которой предложил Флори⁸³. Согласно этой теории, поликонденсация мономеров, содержащих более двух функциональных групп, приводит к образованию трехмерного сетчатого полимера. Характерной особенностью трехмерной поликонденсации является резкое образование бесконечной сетки, наблюдаемое в точке гелеобразования. После этого в системе присутствует высокомолекулярный трехмерный сетчатый полимер (так называемая «гель-компонент») и низкомолекулярный растворимый продукт (так называемая «золь-компонент»), причем не наблюдается четкого разделения на указанные компоненты: частицы золя обволакивают бесконечную сетку геля. По мере дальнейшей конденсации количество и мол. вес золь-компоненты уменьшаются в результате селективного присоединения более крупных и более сложных ее частиц к бесконечной сетке гель-компонента. Согласно модели, разработанной Сабо и Горингом, при деградации трехмерного геля вначале образуются низкомолекулярные фрагменты, которые отделяются от бесконечной сетки геля за счет разрыва внутримолекулярных поперечных связей. На последующих стадиях деградации гель будет «разрываться» и давать более крупные фрагменты растворимого лигнина. В своей модели авторы исходили из предпосылки наличия двух структурно отличных гелей, один из которых соответствует лигнину в твердой стенке, а другой — лигнину в веществе срединной пластинки. Величины, предсказанные на основании разработанной Сабо и Горингом модели, хорошо соответствуют экспериментально полученной топохимической модели делигнификации еловой древесины⁷⁹, а также молекулярно-весовому распределению лигнина в процессе его выделения при кислой сульфитной²⁷ и крафт³¹ варках еловой древесины.

Аналогичную концепцию предложил Элтон⁸⁴ на основании кинетического исследования делигнификации древесины черной виргинской сосны в процессе нейтральной сульфитной варки. В результате проведенного исследования установлено, что 8—11% лигнина удаляется со значительно большей скоростью, чем остальной лигнин. Указанное различие в скорости делигнификации в начальный и последующие периоды варки автор объяснял, в первую очередь, на основании молекулярно-весового распределения лигнина в древесине, а также на основании диффузии продукта реакции и физической доступности лигнина в растворительной ткани. Элтон полагал, что низкомолекулярный лигнин растворяется немедленно после сульфирования, и скорость делигнификации в начальный период варки определяется скоростью сульфирования. С другой стороны, для растворения оставшегося высокомолекулярного лигнина необходим его гидролиз до более мелких фрагментов, который и определяет скорость делигнификации в последующие периоды варки.

Заканчивая рассмотрение вопросов, связанных с топохимией делигнификации древесины в процессе промышленных варок, следует остановиться на работе Джейма и Торгерсена⁸⁵, которые исследовали топохимию делигнификации при сульфитной и сульфатной варках. Проведенное авторами УФ-микроскопическое исследование на частично делигнифицированной еловой древесине показало, что при сульфитной

варке (удалено 27,5% от исходного лигнина) содержание лигнина во вторичной клеточной стенке практически не изменилось и почти весь растворенный лигнин удалялся из вещества срединной пластиинки. Делигнификация начиналась с вещества срединной пластиинки и протекала в направлении люмена. При сульфатной варке (удалено 29,8% исходного лигнина) значительная часть лигнина удалялась как из вторичной стенки, так и из вещества срединной пластиинки. Делигнификация в этом случае начиналась одновременно от вещества срединной пластиинки и люмена.

В настоящем обзоре мы не останавливаемся на рассмотрении подчас противоречивых результатов ранних исследований по топохимии делигнификации древесины^{78, 86-97}. Однако сравнение лишь двух последних исследований в этой области (Горинг и сотр.⁷⁹ и Джейм и Торгерсен⁸⁵), использовавших одинаковую методику, но приведших к столь различным выводам, свидетельствует о том, что данный вопрос требует проведения дополнительных экспериментов.

В заключение интересно проследить эволюцию взглядов Горинга на неоднородность природного лигнина. На основании исследований молекулярно-весового распределения лигнинов, выделяемых в процессе кислой сульфитной²⁷ и бисульфитной³⁰ варок, Горинг предположил наличие в еловой древесине двух типов лигнина: низко- и высокомолекулярного, локализованных в различных частях клеточной стенки. Последующие эксперименты⁷⁹ по топохимии делигнификации еловой древесины, показавшие, что на ранних стадиях кислой сульфитной и крафт-варок предпочтительнее делигнифицируется вторичная стенка, позволили Горингу⁹⁸ предположить, что низкомолекулярный лигнин локализован во вторичной стенке. Наконец, разработанная Сабо и Горингом⁸² теория деградации трехмерного геля, привела авторов к заключению, что низкомолекулярный лигнин, растворяющийся на ранних стадиях варок, образуется в результате деградации как геля лигнина, локализованного во вторичной стенке, так и геля лигнина вещества срединной пластиинки. Авторы полагают, что вместо низко- и высокомолекулярного лигнинов следует говорить о структурно различных лигнине вторичной стенки и лигнине вещества срединной пластиинки.

V. НЕОДНОРОДНОСТЬ ЛИГНИНА В ОТНОШЕНИИ ЕГО СВЯЗЕЙ С ДРУГИМИ КОМПОНЕНТАМИ РАСТИТЕЛЬНОЙ ТКАНИ

В заключение следует остановиться еще на одном аспекте проблемы неоднородности природного лигнина, который связан с наличием лигноуглеводных связей в растительных тканях⁹⁹.

В 1958 г. Аалтио^{100, 101} опубликовал результаты обширного исследования типа связи лигнина с другими компонентами древесной ткани. Автор осуществил серию из девяти бутанольных варок древесины осины. Предварительно экстрагированные ацетоном тонкие опилки варили с нейтральной забуференной смесью бутанол — вода в течение 4 час. при 158°. Каждую последующую варку проводили на остатке от предыдущей. Растворимость древесины прослеживали анализом нерастворимого остатка и варочных растворов. Некоторые результаты проведенного исследования приведены в табл. 10.

Полученные результаты привели Аалтио к выводу, что древесина осины частично состоит из гомогенных лигноуронидных комплексов. Согласно интерпретации автора, во время пяти первых варок постепенному воздействию варочного раствора подвергается вещество срединной пластиинки, что приводит к выделению высокометоксилированного лигнина и пентозануронидов в отношении $\sim 0,75$. После растворения всего ве-

ТАБЛИЦА 10

Некоторые результаты, полученные при последовательных варках древесины осины с забуференным водным бутанолом
(согласно данным ¹⁰⁰)

№№ варок	Отношение растворенного лигнина к растворенным пентозануронидам	Содержание OSiH_3 -групп в растворенном лигнине, %		№№ варок	Отношение растворенного лигнина к растворенным пентозануронидам	Содержание OSiH_3 -групп в растворенном лигнине, %	
		найдено	вычислено			найдено	вычислено
1	1,05	21,4	21,7	6	0,59	—	15,3
2	0,75	—	21,3	7	0,55	15,0	15,0
3	0,77	20,1	20,2	8	0,54	—	15,0
4	0,73	—	21,4	9	0,55	14,9	12,0
5	0,74	17,9	17,9				

щества срединной пластинки происходит дефибризация материала и при последующих варках воздействию варочного раствора подвергается вторичная клеточная стенка. Это приводит к выделению низкометоксилированного лигнина и пентозануронидов опять в постоянном отношении ($\sim 0,55$), которое, однако, отлично от отношения, найденного при растворении вещества срединной пластинки. Следует отметить, что, по мнению Аалтио, большая часть лигнина в комплексе, выделяемом из вещества срединной пластинки, находится в свободном состоянии и не имеет химических связей с углеводными компонентами. Это предположение Аалтио находится в соответствии с выводами ряда других исследователей.

Так, согласно представлениям Бьёркмана ¹⁰², лигнин, находящийся в растительной ткани, можно разделить на две фракции в отношении его связей с гемицеллюлозами. Одна фракция имеет очень незначительное количество связей с гемицеллюлозами или вовсе не имеет их и, по всей вероятности, локализована в веществе срединной пластинки. Эта фракция выделяется в мягких условиях и соответствует лигнину механического размола, получаемому по методу Бьёркмана. Другая фракция прочно связана с гемицеллюлозами и может быть выделена более жесткими методами. Эта фракция соответствует лигноуглеводным комплексам, получаемым по методу Бьёркмана. Соотношение между указанными фракциями составляет $\sim 1:1$. Броунел и Вест ¹⁰³ на основании экспериментов по фракционированию растворенной в диметилформамиде оксиэтилированной древесины, подвергнутой предварительному размолу на шаровой мельнице, также пришли к заключению, что в древесине примерно $\frac{3}{4}$ всего лигнина химически связано с углеводами. Около $\frac{1}{4}$ лигнина можно легко отделить от углеводов. Авторы полагают, что эта фракция не связана с углеводами химической связью, хотя вполне возможно предположить, что эти связи разрываются во время обработки древесины на шаровой мельнице. В результате исследования окисления древесины перекисью водорода Берлин ¹⁰⁴ пришел к выводу, что лигнин, локализованный в веществе срединной пластинки, более высокомолекулярен и химически не связан с полисахаридами. Тищенко ¹⁰⁵ на основании результатов ступенчатого озонирования еловой древесины в этилацетате пришел к заключению, что в еловой древесине имеется как не связанный химически с углеводами лигнин (не менее 43% от всего лигнина), так и связанный.

Интересно отметить, что в 1934 г. Бояркин ¹⁰⁶ провел микрохимическое исследование склеренхимных волокон с применением двух широко известных цветных реакций: флуороглюциновой и реакции Мёйле. В результате проведенного исследования установлено наличие различных

микрохимических реакций у различных элементов одревесневшей ткани. Так, характерную реакцию с фтороглюцином + конц. H_2SO_4 показывают только первичные стенки соседних клеток с межклеточным веществом между ними, в то время как реакция Мёйле характерна лишь для вторичной клеточной стенки*. Полученные результаты позволили автору предположить наличие в одревесневшей ткани двух компонентов лигнина, обозначенных соответственно «Ф» и «М». Позднее Бардинской¹¹² было установлено, что щелочная экстракция лигнифицированного материала существенным образом изменяет микрохимические реакции: после экстракции щелочью (0,5N NaOH), сохранившие форму сосуды не окра-

ТАБЛИЦА II
Характеристика фракций лигнина, выделенных из стрелки сахарной свеклы
(согласно данным^{114, 115})

Фракция	Выход лигнина, % от исходного сырья	Содержание, %				Выход ароматических альдегидов после нитробензольного окисления лигнина, % от лигнина
		C	H	N	OSCH ₃	
Лигнин «Ф»	0,59	57,32	6,62	3,71	14,05	6,0
Лигнин «М»	7,25	58,32	6,02	0,9	18,46	4,8

шивались фтороглюцином + H_2SO_4 . Очевидно, это связано с тем, что щелочь экстрагирует часть лигнина, обусловливающую фтороглюциновую реакцию одревесневших волокон. На основании этого автор¹¹³ предложил схему выделения обоих компонентов лигнина, которая состояла в щелочной экстракции предварительно проэкстрагированного спирто-бензольной смесью растительного сырья (выделение компонента «Ф») и последующем кислотном гидролизе остатка (выделение компонента «М»). Полученные фракции заметно различались по элементарному и функциональному составу (табл. 11).

По мнению Бардинской¹¹⁶, фракция «Ф» представляет собой наиболее «подвижную» часть лигнина, менее прочно связанную с другими компонентами клеточной стенки. Остальная часть лигнина (фракция «М»), по-видимому, более прочно связана с полисахаридными компонентами клеточной стенки и поэтому не извлекается щелочью в использованных условиях. Автор полагает, что обе фракции различаются также и по мол. весу. Кроме того, высказано предположение^{117, 118} о возможности существования различных путей биосинтеза обоих компонентов лигнина. Позднее Фурст¹¹⁹ исследовал процессы дифференциации проводящей системы и динамику накопления лигнина в элементах ксилемы на различных стадиях развития листьев некоторых видов лука с момента прорастания семян до 4—6-месячных сеянцев. Автор показал, что компонент «Ф» формируется раньше, чем лигнин «М», причем если компонент «Ф» начинает отлагаться со стороны срединной пластинки и первичной стенки, то компонент «М», в основном, отлагается на внутренних (со стороны полости) оболочках трахеид листа.

Предположение о наличии двух типов лигнина получило подтверждение и в результате проведенного Людтке¹²⁰ химического исследования лубяных волокон ряда растений. Согласно данным автора, эти лигнины различаются по локализации в клеточной стенке растения. Доминирующая фракция лигнина локализована в срединной пластинке, вторая фрак-

* Неоднократно высказывались предположения^{107—111}, что указанное различие в цветных микрореакциях на лигнин связано с тем, что часть гистохимических реакций (в том числе и фтороглюциновая) характерна для гвяциловых ядер лигнина, а вторая группа (в том числе реакция Мёйле) — для сиреневых ядер.

ция, представляющая 10—30% всего лигнина, локализуется в первичной и вторичной клеточных стенках и химически связана с углеводным материалом. Указанные фракции несколько различаются по элементарному составу и содержанию OCH_2 -групп.

В заключение следует остановиться на результатах недавно опубликованного исследования Мацукура и Сакакибара¹²¹. Авторы выделили из древесной муки ели (*Picea jezoensis*), размолотой на вибромельнице, лигнин механического размола (ЛМР) и лигноуглеводный комплекс (ЛУК) (экстракцией диметилсульфоксидом) согласно методике Бёркмана. ЛМР, ЛУК и остаток древесины подвергали этанолизу, а также окислению KMnO_4 или нитробензолом в щелочной среде. Количество продуктов деградации определяли методом газовой хроматографии.

Окисление ЛУК перманганатом привело к получению очень небольшого количества продуктов деструкции: 1,78% (считая от лигнина в ЛУК) вератровой кислоты, 0,46% изогемипиновой и 0,25% дегидродивератровой. В результате этанолиза ЛУК с хорошим выходом получены мономерные продукты: гваяцилацетон, ванилоилметилкетон и 2-этокси-1-гваяцил-1-пропанон. На основании этого авторы сделали вывод, что в лигнине, присутствующем в ЛУК, преобладают связи типа арилглициерин- β -ариловых эфиров.

Окисление остатка древесины перманганатом привело к получению тех же кислот с хорошим выходом: 9,88; 3,46 и 3,43% от лигнина; в то же время в результате этанолиза получено лишь незначительное количество мономерных «кетонов Гибберта». По мнению авторов, эти результаты свидетельствуют о присутствии в остатке древесины большого количества конденсированных звеньев лигнина. Результаты щелочного нитробензольного окисления всех трех образцов показали небольшие, но различимые отличия между ними.

Мацукура и Сакакибара полагают, что рассмотренные выше результаты убедительно свидетельствуют о гетерогенности химической структуры лигнина. Согласно полученным данным, ЛМР, выделяемый по методу Бёркмана, обладает строением, промежуточным между двумя другими препаратами, и в связи с этим, по мнению авторов, не может рассматриваться в качестве модели всего лигнина древесины.

* * *

Рассмотренные выше исследования последних 10—15 лет позволяют в первом приближении признать наличие в растительной ткани двух типов лигнина, различающихся по мол. весу, по локализации в клеточной стенке, по связи с другими компонентами растительной ткани, а также по топохимическому поведению при различных способах варки древесины.

Результаты этих исследований подтверждают неоднократно выдвигавшиеся ранее предположения о неоднородности природного лигнина. Здесь следует, в первую очередь, отметить гипотезу Класона^{122—124} о наличии в еловой древесине α - и β -лигнинов. Эта гипотеза выдвинута автором на основании экспериментов по осаждению получаемой при сульфитной варке древесины лигносульфоновой кислоты 2-нафтиламин гидрохлоридом. Позднее Холмберг и Винцель¹²⁵, а также Гибберт и сотр.¹²⁶ сообщили о наличии двух фракций в щелочном лигнине, выделяемом из черного щелока после натронной варки еловой древесины. В качестве доказательства неоднородности природного лигнина рассматривались также результаты фракционирования ряда изолированных препаратов: муравьинокислотного лигнина, выделенного из древесины бересы¹²⁷; этаноллигнина из древесины клена^{128—130}; уксуснокислотных¹³¹ и бутаноллитнинов^{132—135}, выделенных из различных древесных пород; лигнина,

выделяемого мягким гидрогенолизом древесины клена^{130, 136}, лигнинов, экстрагированных из овсяной и пшеничной соломы метилцеллозольвом + + HCl¹³⁷; лигнинов, выделенных из древесины бамбука¹³⁸ и осины^{139, 140} гидротропным методом, а также энзиматически выделенных лигнинов¹⁴¹. Наконец, следует отметить и гипотезу Парвеса¹⁴², который полагал, что мол. вес и соотношение «свободного» и «связанного» лигнинов в растениях может меняться не только в зависимости от вида растения, но также и в зависимости от возраста и условий произрастания. Указанные исследования частично рассмотрены в обзоре Лебедева¹⁴³.

Что касается практических рекомендаций^{74, 79}, которые могут быть сделаны из признания наличия различных типов природного лигнина, то очевидно, что большое значение имело бы обнаружение делигнифицирующего агента, обладающего специфическим воздействием на вещество срединной пластинки, которое, по всей вероятности, состоит в основном из лигнина. Это привело бы к получению волокнистой массы с очень высоким выходом, которую можно было бы затем либо использовать как таковую, либо подвергать дальнейшей делигнификации для получения требуемого типа волокна.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Erdtman, Svensk papperstidn., **45**, 374 (1942).
2. G. Racky, Cellulosechem., **20**, 22 (1942).
3. W. Lautsch, G. Piazzolo, Там же, **22**, 48 (1944).
4. K. Schwabe, E. Hahn, Holzforschung, **1**, 42, 79 (1947).
5. F. M. Ernsberger, W. G. France, J. Phys. Colloid Chem., **52**, 267 (1948).
6. E. D. Olleman, D. E. Pennington, D. M. Ritter, J. Colloid Sci., **3**, 185 (1948).
7. A. E. Markham, Q. P. Peniston, J. L. McCarthy, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3599 (1949).
8. B. Ivarsson, Svensk papperstidn., **54**, 1 (1951).
9. T. A. Loomis, R. E. Beuerg, J. Pharmacol. Exptl. Therap., **109**, 21 (1953).
10. J. L. Gardon, S. G. Mason, Canad. J. Chem., **33**, 1477 (1955).
11. J. Moacanin, V. F. Felicetta, W. Haller, J. L. McCarthy, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3470 (1955).
12. V. F. Felicetta, A. Ahola, J. L. McCarthy, Там же, **78**, 1899 (1956).
13. E. Nokihara, M. J. Tuttle, V. F. Felicetta, J. L. McCarthy, Там же, **79**, 4495 (1957).
14. V. F. Felicetta, J. L. McCarthy, Там же, **79**, 4499 (1957).
15. A. Rezanowich, W. Q. Yean, D. A. I. Goring, Svensk papperstidn., **66**, 141 (1963).
16. J. M. Pepper, R. E. T. Baylis, E. Adler, Canad. J. Chem., **37**, 1241 (1959).
17. W. Q. Yean, A. Rezanowich, D. A. I. Goring, Chim. Biochim. Lignine, Cellulose, Hemicelluloses. Actes Symp. Intern., Grenoble, France, 1964, стр. 327.
18. H. G. Arlt, мл., C. Schuerch, Tappi, **41**, 481 (1958).
19. H. G. Arlt, мл., K. Sarkanen, C. Schuerch, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1904 (1956).
20. K. Kürschner, A. Hoffer, Techn. Chem. Papier Zellstoff-Fabr., **26**, 125 (1929).
21. K. Kürschner, A. Hoffer, Chemiker-Ztg., **55**, 161 (1931).
22. K. Kürschner, Cellulosechem., **12**, 281 (1931).
23. W. Fuchs, Zellstoff-Faser, **32**, 86 (1935).
24. А. Чуканова, О. П. Грушников и Н. Н. Шорыгина, Изв. АН СССР. ОХН, **1961**, 1810.
25. О. П. Грушников и Н. Н. Шорыгина, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 1774.
26. О. П. Грушников, Н. Н. Шорыгина и Н. П. Михайлов, Там же, **1969**, 2447.
27. W. Q. Yean, D. A. I. Goring, Pulp Paper Mag. Can., **65**, T127 (1964).
28. Б. М. Резников, Химия древесины, **4**, 5 (1969).
29. W. Q. Yean, D. A. I. Goring, Svensk papperstidn., **68**, 787 (1965).
30. W. Q. Yean, D. A. I. Goring, Там же, **71**, 739 (1968).
31. J. G. McNaughton, W. Q. Yean, D. A. I. Goring, Tappi, **50**, 548 (1967).
32. W. Brown, S. I. Falkehag, E. B. Cowling, Nature, **214**, 410 (1967).
33. W. Brown, E. B. Cowling, S. I. Falkehag, Svensk papperstidn., **71**, 811 (1968).
34. K. H. Ekman, J. J. Lindberg, Paperi ja Puu, **48**, 241 (1966).

35. А. Д. Алексеев, В. М. Резников, Б. Д. Богомолов, О. М. Соколов, Химия древесины, 4, 49 (1969).
36. J. J. Lindberg, K. Penttilä, Suomen Kemistilehti, **B38**, 95 (1965).
37. Р. Л. Карповская, В. Л. Левдикова, Н. М. Дорзет, В. М. Резников, Ж. прикл. химии, **37**, 1318 (1964).
38. Э. И. Чупка, Г. Л. Бурков, А. В. Оболенская, В. М. Никитин, Химия древесины, 3, 69 (1969).
39. C. L. Hess, Tappi, **35**, 312 (1952).
40. D. A. I. Goring, A. Rezanowich, Canad. J. Chem., **36**, 1653 (1958).
41. P. R. Gupta, D. A. I. Goring, Там же, **38**, 248 (1960).
42. T. Kerr, I. W. Bailey, J. Arnold Arboretum, **15**, 327 (1934).
43. I. W. Bailey, T. Kerr, Там же, **16**, 273 (1935).
44. A. D. J. Meeuse, Rec. trav. botaniques Néerlandais, **38**, 18 (1942).
45. H. Meier, Holz Roh-Werkstoff, **13**, 323 (1955).
46. W. Liese, J. Polymer Sci., **C2**, 213 (1963).
47. G. J. Ritter, Ind. Eng. Chem., **17**, 1194 (1925).
48. G. J. Ritter, Там же, **20**, 941 (1928).
49. G. J. Ritter, Paper Ind., **16**, 178 (1934).
50. W. M. Harlow, Paper Trade J., **109**, No. 18, 38 (1939).
51. A. J. Bailey, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **8**, 52 (1936).
52. A. J. Bailey, Paper Ind., **18**, 379 (1936).
53. P. W. Lange, Svensk papperstidn., **57**, 525 (1954).
54. H. P. Frey, Holz Roh-Werkstoff, **17**, 313 (1959).
55. F. Ruch, H. Hengartner, Beih. Z. Schweiz. Forstver., **30**, 75 (1960).
56. A. J. Stamm, H. T. Sanders, Tappi, **49**, 397 (1966).
57. G. Jayme, D. Fengel, Holzforschung, **15**, 97 (1961).
58. I. B. Sachs, I. T. Clark, J. C. Pe w, J. Polymer Sci., **C2**, 203 (1963).
59. W. A. Côté, мл., T. E. Timell, R. A. Zabel, Holz Roh-Werkstoff, **24**, 432 (1966).
60. D. H. Northcote, Biol. Rev., **33**, 53 (1958).
61. С. В. Милитина, В. Н. Сергеева, в сб.: Химическая переработка и защита древесины, Рига, изд. АН Латв. ССР, 1964, стр. 115—132.
62. G. P. Berlyn, R. E. Mark, Forest Prod. J., **15**, 140 (1965).
63. B. J. Fergus, A. R. Procter, J. A. N. Scott, D. A. I. Goring, Wood Sci. and Technol., **3**, 117 (1969).
64. J. A. N. Scott, A. R. Procter, B. J. Fergus, D. A. I. Goring, Там же, **3**, 73 (1969).
65. J. A. N. Scott, D. A. I. Goring, Cellulose Chem. Technol., **4**, 83 (1970).
66. S. Asunmaa, P. W. Lange, Svensk papperstidn., **55**, 217 (1952).
67. S. Asunmaa, P. W. Lange, Там же, **57**, 501 (1954).
68. H. Meier, K. C. B. Wilkie, Holzforschung, **13**, 177 (1959).
69. H. Meier, J. Polymer Sci., **51**, 11 (1961).
70. B. J. Fergus, D. A. I. Goring, Holzforschung, **24**, 118 (1970).
71. В. И. Шарков, Е. С. Цветкова, Сб. тр. ВНИИ гидролизн. и сульфитн.-спирт. пром-сти, **3**, 69 (1950).
72. A. B. Wardrop, Tappi, **40**, 225 (1957).
73. T. M. Saleh, L. Leiney, K. V. Sarkonen, Holzforschung, **21**, 116 (1967).
74. B. J. Fergus, D. A. I. Goring, Pulp Paper Mag. Can., **70**, T314 (1969).
75. E. B. Cowling, U. S. Dept. Agr., Tech. Bull., **1961**, No. 1258.
76. M. P. Levi, J. Inst. Wood Sci., **1964**, No. 12, 56.
77. W. W. Wilcox, Forest Prod. J., **15**, 255 (1965).
78. A. B. Wardrop, G. W. Davies, Holzforschung, **15**, 129 (1961).
79. A. R. Procter, W. Q. Yeap, D. A. I. Goring, Pulp Paper Mag. Can., **68**, T-445 (1967).
80. W. Q. Yeap, T. Higgs, G. Suranyi, D. A. I. Goring, Там же, **67**, T-579 (1966).
81. T. N. Kleinert, Holzforsch. Holzverwert., **17**, 98 (1965).
82. A. Szabo, D. A. I. Goring, Tappi, **51**, 440 (1968).
83. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953, Ch. IX.
84. E. F. Elton, Tappi, **46**, 404 (1963).
85. G. Jayme, H. F. Torgersen, Holzforschung, **21**, 110 (1967).
86. E. Hägglund, Svensk papperstidn., **39**, 95 (1936).
87. A. L. M. Bixler, Paper Trade J., **107**, No. 15, 29 (1938).
88. P. W. Lange, Svensk papperstidn., **50**, 130 (1947).
89. М. Г. Элиашберг, М. Н. Цыпкина, Материалы ЦНИИ целлюлозы и бум. пром-сти, 1956, вып. 41, стр. 135.
90. М. Г. Элиашберг, М. Н. Цыпкина, Научн. тр. ЦНИИ целлюлозы и бум. пром-сти, 1956, вып. 41, стр. 135.

91. H. Meier, S. Yllner, *Svensk papperstidn.*, **59**, 395 (1956).
92. D. E. Marth, *Tappi*, **42**, 301 (1959).
93. A. B. Wardrop, *Svensk papperstidn.*, **66**, 231 (1963).
94. G. W. Davies, *Appita*, **19**, 95 (1966).
95. V. Jacobian, G. Casperson, *Faserforsch. Textiltech.*, **17**, 267 (1966).
96. G. Casperson, V. Jacobian, B. Philipp, *Svensk papperstidn.*, **70**, 702 (1967).
97. Л. Т. Пурина, П. Н. Одинцов, П. П. Эриньш, В. И. Смилга, *Химия древесины*, **5**, 23 (1970).
98. D. A. I. Goring, *Chem. Soc. (London), Spec. Publ.*, **1968**, No. 23, 115.
99. О. П. Грушников, Н. Н. Шорыгина, *Усп. химии*, **39**, 1459 (1970).
100. E. Aaltio, *Ann. Acad. Sci. Fennicae, Ser. A, II*, No. 88, 58 (1958).
101. E. Aaltio, R. H. Roschier, *Paperi ja Puu*, **36**, 157 (1954).
102. A. Björkman, *Svensk papperstidn.*, **60**, 329 (1957).
103. H. H. Brownell, K. L. West, *Pulp Paper Mag. Can.*, **62**, T374 (1961).
104. А. А. Берлин, Труды 4-й конф. по высокомол. соед. М.-Л., изд. АН СССР, 1948, стр. 172.
105. Д. Тищенко, *Ж. прикл. химии*, **32**, 686 (1959).
106. А. Н. Бояркин, *Тр. Ин-та нового лубяного сырья*, **8**, вып. 1, 75 (1934).
107. F. E. Grau, *The chemistry of lignin*, Academic Press Inc., N. Y., 1952, Ch. IV.
108. R. H. J. Creighton, R. D. Gibbs, H. Hibbert, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 32 (1944).
109. E. Adler, K. J. Björkqvist, S. Häggroth, *Acta chem. scand.*, **2**, 93 (1948).
110. M. Lüdtke, *Holzforschung*, **15**, 161 (1961).
111. L. M. Srivastava, *Tappi*, **49**, 173 (1966).
112. М. С. Бардинская, *ДАН*, **73**, 133 (1950).
113. М. С. Бардинская, *Там же*, **76**, 435 (1951).
114. М. С. Бардинская, *Изв. АН СССР, сер. биол.*, **1952**, № 2, 111.
115. М. С. Бардинская, *Усп. совр. биологии*, **35**, 189 (1953).
116. М. С. Бардинская, *Растительные клеточные стенки и их образование*, «Наука», М., 1964, стр. 58—65.
117. М. С. Бардинская, *Физиология растений*, **6**, 336 (1959).
118. Е. И. Барская, *Там же*, **9**, 210 (1962).
119. Г. Г. Фурст, в кн.: *Физиология иммунитета растений*, «Наука», М., 1968, стр. 91—100.
120. M. Lüdtke, *Holzforschung*, **15**, 141 (1961).
121. M. Matsukura, A. Sakakibara, *J. Japan Wood Res. Soc.*, **15**, 35 (1969).
122. P. Klason, *Ber.*, **53B**, 706 (1920).
123. P. Klason, *Там же*, **53B**, 1864 (1920).
124. P. Klason, *Cellulosechem.*, **13**, 113 (1932).
125. B. Holmberg, T. Wintzell, *Ber.*, **54B**, 2417 (1921).
126. H. B. Marshall, F. Brauns, H. Hibbert, *Canad. J. Res.*, **13B**, 103 (1935).
127. M. Lieff, G. F. Wright, H. Hibbert, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1477 (1939).
128. R. F. Patterson, K. A. West, E. L. Lovell, W. L. Hawkins, H. Hibbert, *Там же*, **63**, 2065 (1941).
129. E. L. Lovell, H. Hibbert, *Там же*, **63**, 2070 (1941).
130. C. Schuerch, *мл.*, *Там же*, **72**, 3838 (1950).
131. H. Pauly, A. Foulon, O. Hansen, O. Haberstroh, H. Bailom, *J. Sextl, Ber.*, **67B**, 1177 (1934).
132. A. Bailey, *Paper Trade J.*, **111**, No. 7, 27 (1940).
133. A. Bailey, *Paper Ind. and Paper World*, **30**, 1196 (1948).
134. A. Bailey, *Там же*, **32**, 395 (1950).
135. A. Bailey, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2325 (1951).
136. C. P. Brewer, L. M. Cooke, H. Hibbert, *Там же*, **70**, 57 (1948).
137. L. Marion, *Canad. J. Res.*, **6**, 521 (1932).
138. H. Lau, *Paper Ind. and Paper World*, **23**, 247 (1941).
139. B. С. Громов, П. Н. Одинцов, *Тр. Ин-та лесохоз. проблем АН Латв. ССР*, **12**, 79 (1957).
140. B. С. Громов, П. Н. Одинцов, *Там же*, **12**, 91 (1957).
141. W. J. Schubert, F. F. Nord, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, **41**, 122 (1955).
142. C. B. Purves, в кн.: Emil Ott, *Cellulose and cellulose derivatives*, Interscience Publ., Inc., N. Y., 1943, стр. 101.
143. К. К. Лебедев, Сб. тр. ЦНИИПИ лесохим. пром-сти, 1965, вып. 16, стр. 65.