

**МОИМ УЧИТЕЛЯМ И НАСТАВНИКАМ**

**Зинаиде Николаевне Ващенко**

**Наталье Николаевне Силиной**

**Василию Ильичу Азарову**

**ПОСВЯЩАЕТСЯ ЭТА КНИГА**

**G. N. KONONOV**

# **DENDROCHEMISTRY**

**CHEMISTRY, NANOCHEMISTRY И BIOGEOCHEMISTRY  
OF CELL COMPONENTS, TISSUES AND ORGANS OF  
WOODY PLANTS**

**MONOGRAPH**

**VOLUME I**

**2015**

**Г.Н. КОНОНОВ**

# **ДЕНДРОХИМИЯ**

**ХИМИЯ, НАНОХИМИЯ И БИОГЕОХИМИЯ  
КОМПОНЕНТОВ КЛЕТОК, ТКАНЕЙ И ОРГАНОВ  
ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ**

**МОНОГРАФИЯ**

**ТОМ I**

**2015**

УДК 661.71  
К64

**Кононов, Г. Н.**

К64 Дендрохимия. Химия, нанохимия и биогеохимия компонентов клеток, тканей и органов древесных растений. Монография / Г. Н. Кононов. Том I, II. – М. : ФГБОУ ВПО МГУЛ, 2015. – 1111 с.; рис. 308, табл. 342., библ. 1239.

Монография посвящена химизму процессов, происходящих, как в организме древесного растения в процессе его жизнедеятельности, так и химизму превращений компонентов его мертвых тканей при природных, антропогенных и технологических воздействиях на них.

В монографии описано более 3000 химических соединений и их превращения на фоне компонентного состава почти 300 видов древесных растений как широко распространенных, так и экзотических с учетом специфичности химического состава их клеток, тканей и органов.

В приложении приведено описание около 100 апробированных методик анализа рассмотренных в монографии соединений и синтеза их производных.

Монография, в первую очередь, рассчитана на научных сотрудников и аспирантов, работающих в сфере изучения растительной биомассы.

УДК 661.71

© Г. Н. Кононов, 2015

*В авторской редакции Г. Н. Кононова  
Компьютерный набор и верстка Н. Л. Горячева*

По тематическому плану внутривузовских изданий, учебной и научной литературы на 2015 г.

Подписано в печать \_\_.\_\_.2015. Формат 60×90 1/16. Бумага 80 г/м<sup>2</sup>  
Гарнитура «Таймс». Ризография. Том I: усл. печ. л. 30.  
Тираж 100 экз. Заказ № \_\_\_\_\_.

Издательство Московского государственного университета леса.  
141005, Мытищи-5, Московская обл., 1-я Институтская, 1, МГУЛ.  
E-mail: izdat@mgul.ac.ru

# ОГЛАВЛЕНИЕ

## ТОМ I

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ.....</b>	<b>15</b>
<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>17</b>
<b>ГЛАВА 1.КЛАССИФИКАЦИЯ И МОРФОЛОГИЯ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ.....</b>	<b>19</b>
<b>ГЛАВА 2.АНАТОМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ.....</b>	<b>21</b>
2.1.Органы древесных растений.....	21
2.2.Ткани древесных растений.....	39
2.3.Клетки древесных растений.....	47
2.3.1.Паренхимные клетки.....	47
2.3.2.Прозенхимные клетки.....	56
<b>ГЛАВА 3.БИОХИМИЯ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЯХ.....</b>	<b>60</b>
3.1.Ассимиляция водорода, углерода и кислорода (фотосинтез)..	61
3.1.1.Светопоглощающие пигменты.....	61
3.1.2.Этапы фотосинтеза.....	66
3.1.3.Световые реакции фотосинтеза.....	67
3.1.4.Темновые реакции фотосинтеза.....	71
3.2.Ассимиляция азота.....	74
3.3.Ассимиляция серы.....	76
3.4.Ассимиляция фосфора и других элементов.....	78
3.5.Первичный метаболизм и процессы диссимиляции.....	85
3.5.1.Биосинтез углеводов и их превращения.....	85
3.5.2.Биосинтез кислот и липидов.....	90
3.5.3.Биосинтез аминокислот.....	96
3.5.4.Биосинтез нуклеиновых кислот.....	99
3.5.4.1.Биосинтез пуриновых нуклеотидов.....	100
3.5.4.2.Биосинтез пиримидиновых нуклеотидов.....	103
3.5.4.3.Биосинтез ДНК.....	105
3.5.4.4.Биосинтез РНК.....	107
3.5.5.Биосинтез белков.....	108
3.5.6.Диссимиляционные процессы.....	112
3.5.6.1.Диссимиляция углеводов.....	112
3.5.6.2.Диссимиляция липидов и кислот.....	119
3.5.6.3.Диссимиляция аминокислот.....	123
3.5.6.4.Диссимиляция нуклеиновых кислот.....	125
3.5.6.5.Диссимиляция белков.....	128
3.6.Вторичный метаболизм.....	129
3.6.1.Биосинтез углеводов.....	129

3.6.2. Биосинтез кислородосодержащих соединений.....	131
3.6.3. Биосинтез азотосодержащих соединений.....	139
3.7. Метаболизм антропогенных соединений.....	142
3.7.1. Фиторемедиационные процессы.....	143
3.7.2. Поглощение и транспорт антропогенных соединений.....	145
3.7.3. Деградация антропогенных соединений.....	147
3.7.3.1. Окислительная деградация.....	150
3.7.3.2. Восстановительные процессы.....	154
3.7.3.3. Расщепление гидролитического типа.....	155
3.7.3.4. Образование конъюгантов.....	157
3.8. Физико-химические процессы в клеточной стенке.....	161
3.8.1. Компоненты клеточной стенки и их химическая активность..	161
3.8.2. Межмолекулярные связи и постсинтетические превращения компонентов клеточной стенки.....	167
3.8.3. Физиологически активные фрагменты полимеров клеточной стенки.....	172
<b>ГЛАВА 4. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА ТКАНЕЙ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ.....</b>	<b>174</b>
4.1. Гетерокапиллярная структура древесины.....	174
4.2. Плотность и пористость древесины .....	174
4.3. Отношение древесины к жидкостям и газам .....	176
4.4. Химический состав древесных тканей.....	178
4.4.1. Элементный состав древесных тканей.....	179
4.4.2. Компонентный состав и свойства древесины.....	180
4.4.2.1. Различие в компонентном составе древесины по видовому признаку.....	185
4.4.2.2. Различия в компонентном составе древесины в пределах одного вида.....	188
4.4.2.3. Влияние различных факторов на компонентный состав древесины.....	189
4.4.2.4. Химические свойства древесины.....	191
4.4.3. Компонентный состав коры.....	196
4.4.4. Компонентный состав древесной зелени.....	198
<b>ГЛАВА 5. ХИМИЯ КОМПОНЕНТОВ БИОМАССЫ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ.....</b>	<b>200</b>
5.1. Химия целлюлозы.....	200
5.1.1. Строение элементарных звеньев целлюлозы и макромолекулы в целом.....	200
5.1.2. Конформационные превращения элементарных звеньев и макромолекулы целлюлозы.....	203
5.1.3. Молекулярная масса и полидисперсность целлюлозы.....	204
5.1.4. Межмолекулярные взаимодействия в целлюлозе.....	209
5.1.5. Кристаллическое состояние целлюлозы.....	210

5.1.5.1. Теория кристаллического строения целлюлозы.....	210
5.1.5.2. Кристаллическая решетка целлюлозы.....	211
5.1.5.3. Кристаллические модификации целлюлозы.....	212
5.1.6. Аморфное состояние целлюлозы.....	214
5.1.6.1. Теория аморфного строения целлюлозы.....	214
5.1.6.2. Надмолекулярные структуры целлюлозы.....	214
5.1.7. Качественное и количественное определение и методы выделения целлюлозы.....	215
5.1.8. Химический анализ целлюлозы.....	217
5.1.8.1. Определение содержания $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ -фракций.....	218
5.1.8.2. Функциональный анализ.....	218
5.1.8.3. Определение общего содержания карбонильных групп.....	220
5.1.8.4. Определение содержания альдегидных групп.....	221
5.1.8.5. Определение содержания кетонных групп.....	221
5.1.8.6. Определение общего содержания карбоксильных групп.....	221
5.1.8.7. Определение содержания урановых карбоксильных групп....	222
5.1.8.8. Анализ целлюлозы на чистоту.....	223
5.1.9. Физические и химические свойства целлюлозы.....	224
5.1.9.1. Окисление целлюлозы.....	226
5.1.9.2. Восстановление целлюлозы.....	233
5.1.9.3. Взаимодействие целлюлозы со щелочными металлами.....	234
5.1.9.4. Взаимодействие целлюлозы с гидроксидами щелочных металлов.....	235
5.1.9.5. Взаимодействие целлюлозы с аммиаком и аминами.....	243
5.1.9.6. Аддитивные соединения целлюлозы с кислотами, солями и комплексными соединениями.....	245
5.1.9.7. Инклюдирование целлюлозы.....	250
5.1.9.8. Простые эфиры целлюлозы.....	250
5.1.9.9. Сложные эфиры целлюлозы.....	258
5.1.9.10. Деструкция целлюлозы.....	269
5.1.9.11. Реакции сшивания макромолекулярных цепей.....	281
5.1.9.12. Блок- и привитые сополимеры целлюлозы.....	289
5.1.10. Области применения целлюлозы и ее производных.....	299
5.2. Химия гемицеллюлоз.....	306
5.2.1. Терминология и номенклатура гемицеллюлоз.....	307
5.2.2. Строение макромолекул гемицеллюлоз.....	309
5.2.3. Классификация гемицеллюлоз.....	310
5.2.4. Основные представители гемицеллюлоз.....	312
5.2.4.1. Гемицеллюлозы древесины хвойных пород.....	316
5.2.4.2. Гемицеллюлозы древесины лиственных пород.....	317
5.2.4.3. Гемицеллюлозы коры.....	318
5.2.4.4. Гемицеллюлозы древесной зелени.....	321
5.2.5. Молекулярная масса, полидисперсность и надмолекулярные	

структуры гемицеллюлоз.....	321
5.2.6. Качественное и количественное определение и методы выделения гемицеллюлоз.....	322
5.2.7. Химический анализ гемицеллюлоз.....	324
5.2.8. Физические и химические свойства гемицеллюлоз.....	330
5.2.9. Области применения гемицеллюлоз.....	332
5.3. Химия лигнинов.....	334
5.3.1. Терминология и номенклатура лигнинов.....	335
5.3.2. Строение макромолекул и модельные соединения лигнинов.....	337
5.3.2.1. Ароматическая природа лигнинов.....	337
5.3.2.2. Основные мономерные звенья лигнинов .....	338
5.3.2.3. Типы связей в макромолекулах лигнинов.....	338
5.3.2.4. Димерные структуры лигнинов.....	340
5.3.2.5. Функциональные группы лигнинов.....	341
5.3.2.6. Полуэмпирические формулы лигнинов.....	343
5.3.2.7. Схемы фрагментов макромолекул лигнинов древесины.....	343
5.3.2.8. Лигнины коры.....	350
5.3.2.9. Модельные соединения лигнинов.....	350
5.3.3. Классификация лигнинов.....	352
5.3.4. Молекулярная масса, полидисперсность, надмолекулярная структура лигнинов.....	353
5.3.5. Качественное и количественное определение лигнинов.....	355
5.3.6. Методы выделения лигнинов.....	356
5.3.7. Химический анализ лигнинов.....	359
5.3.7.1. Элементный и компонентный анализ лигнинов.....	359
5.3.7.2. Функциональный анализ лигнинов .....	362
5.3.8. Физические и физико-химические свойства лигнинов.....	367
5.3.9. Химические свойства лигнинов.....	368
5.3.9.1. Окисление лигнинов .....	368
5.3.9.2. Действие кислот на лигнины .....	369
5.3.9.3. Нитрование лигнинов .....	370
5.3.9.4. Хлорирование лигнинов .....	371
5.3.9.5. Сульфирование лигнинов .....	372
5.3.9.6. Действие щелочей и сульфида натрия на лигнины.....	372
5.3.9.7. Фенолирование лигнинов .....	374
5.3.9.8. Взаимодействие лигнинов с альдегидами.....	376
5.3.9.9. Взаимодействие лигнинов с эпокисоединениями.....	377
5.3.9.10. Взаимодействие лигнинов с аминами.....	377
5.3.9.11. Взаимодействие лигнинов с амидами кислот.....	378
5.3.9.12. Гидрирование и гидрогенолиз лигнинов.....	379
5.3.9.13. Термическое разложение лигнинов.....	379
5.3.10. Области применения лигнинов.....	379
5.3.10.1. Сульфитные лигнины.....	380

5.3.10.2.Щелочные лигнины.....	381
5.3.10.3.Гидролизный лигнин.....	382
5.4.Химия экстрактивных веществ.....	383
5.4.1.Вещества гидрофильной природы.....	386
5.4.1.1.Фенольные соединения.....	386
5.4.1.1.1.Низкомолекулярные фенольные соединения (полифенолы)...	387
5.4.1.1.2.Высокомолекулярные фенольные соединения.....	409
5.4.1.2.Углеводы.....	419
5.4.1.3.Гликозиды.....	420
5.4.1.4.Аминокислоты и белки.....	424
5.4.1.5.Ферменты.....	429
5.4.2.Вещества гидрофобной природы.....	430
5.4.2.1.Изопреноиды.....	430
5.4.2.1.1.Терпеноиды.....	431
5.4.2.1.2.Стероиды.....	448
5.4.2.2.Высшие спирты, летучие и жирные кислоты, эфиры, жиры, воска, липиды.....	451
5.4.2.3.Алкалоиды.....	458
5.4.3.Вещества, относящиеся к различным группам и их смеси.....	463
5.4.3.1.Красящие вещества.....	464
5.4.3.2.Душистые вещества.....	464
5.4.3.3.Усилители вкуса.....	467
5.4.3.4.Витамины.....	469
5.4.3.5.Эфирные масла, смолы и латексы.....	474
5.4.3.6.Камеди, манна, кино.....	478

## ТОМ II

<b>ГЛАВА 6. ХИМИЧЕСКИЕ, БИОХИМИЧЕСКИЕ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ БИОМАССЫ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ.....</b>	<b>485</b>
6.1. Процессы модифицирования древесины.....	486
6.1.1. Физическое модифицирование.....	486
6.1.1.1. Гидро-пъезотермическое модифицирование массивной древесины.....	487
6.1.1.2. Пъезотермическое модифицирование измельчённой древесины.....	493
6.1.1.3. Пъезотермическое модифицирование частично деструктурированной древесины и коры.....	508
6.1.2. Химическое модифицирование.....	512
6.1.2.1. Модифицирование фенолформальдегидными олигомерами.....	513
6.1.2.2. Модифицирование аминокальдегидными олигомерами.....	524
6.1.2.3. Модифицирование другими синтетическими полимерами поликонденсационного типа.....	538
6.1.2.4. Модифицирование синтетическими полимерами полимеризационного типа.....	541
6.1.2.5. Модифицирование искусственными и природными полимерами.....	552
6.1.2.6. Модифицирование низкомолекулярными соединениями.....	555
6.2. Процессы химической переработки древесины.....	573
6.2.1. Делигнификационные процессы.....	574
6.2.1.1. Щелочные методы делигнификации.....	575
6.2.1.2. Сульфитные методы делигнификации.....	583
6.2.1.3. Азотнокислотная делигнификация.....	593
6.2.1.4. Делигнификация хлором и его соединениями.....	603
6.2.1.5. Другие методы окислительной делигнификации.....	610
6.2.1.6. Делигнификация органическими соединениями.....	621
6.2.2. Гидролитические процессы.....	624
6.2.2.1. Гидролиз разбавленными кислотами.....	624
6.2.2.2. Гидролиз концентрированными и безводными кислотами....	646
6.2.2.3. Другие методы гидролиза.....	659
6.2.3. Термолитические процессы.....	662
6.2.3.1. Пиролиз древесины и её компонентов.....	663
6.2.3.2. Каталитический пиролиз древесины.....	691
6.2.3.3. Ожигание и газификация древесины.....	697
6.2.4. Экстракционные процессы.....	702
6.2.4.1. Процессы получения терпеноидов.....	703

6.2.4.2.Процессы получения фенольных соединений.....	710
6.2.4.3.Процессы получения углеводов, азотосодержащих и других биологически активных веществ.....	729
6.3.Процессы биогенного воздействия на древесные растения и их ткани.....	734
6.3.1.Защитные процессы в растениях при воздействии патогенов и фитофагов.....	734
6.3.2.Деструктивные процессы при патогенных воздействиях.....	737
6.3.2.1.Микробиологические воздействия(вирусы, микоплазменные организмы, бактерии).....	737
6.3.2.2.Микологические воздействия (дереворазрушающие и деревуокрашивающие грибы).....	740
6.3.2.3.Фитологические воздействия (низшие и высшие растения).	761
6.3.2.4.Энтомологические и другие воздействия (насекомые, клещи, нематоды и пр.).....	762
6.3.3.Процессы в микробиологических технологиях.....	765
6.4.Процессы почвообразования с участием древесной биомассы.....	778
6.4.1.Деграция азотосодержащих соединений.....	780
6.4.2.Деграция углеводов и лигнина.....	788
6.4.3.Деграция соединений фосфора и серы.....	792
6.4.4.Поведение микроэлементов в почве.....	794
6.5.Геохимические процессы с участием древесной биомассы...	797
6.5.1.Процессы старения древесины.....	798
6.5.2.Образование археологической и окаменелой древесины.....	808
6.5.3.Процессы образования горючих ископаемых и органогенных минералов.....	812

## ПРИЛОЖЕНИЯ

<b>I.МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА РАСТИТЕЛЬНЫХ ТКАНЕЙ.....</b>	<b>822</b>
I.1.Отбор образцов, подготовка и разделка проб.....	822
I.2.Оборудование и техника проведения анализа.....	823
I.3.Особенности и последовательность химического анализа древесины, коры и древесной зелени.....	827
I.4.Определение содержания воды в ткани.....	828
I.4.1.Определение влажности гравиметрическим методом.....	832
I.4.2.Определение влажности объемным методом по Дину и Старку.....	832
I.5.Определение содержания минеральных веществ.....	834
I.5.1.Определение зольности.....	834

I.6.Определение содержания экстрактивных веществ в древесине.....	835
I.6.1.Определение веществ, летучих с водяным паром.....	835
I.6.2.Определение веществ, растворимых в органических растворителях.....	837
I.6.3.Определение веществ, растворимых в холодной воде.....	840
I.6.4.Определение веществ, растворимых в горячей воде.....	841
I.6.5.Определение веществ, растворимых в разбавленных растворах щелочей.....	842
I.7.Определение содержания нерастворимых веществ.....	842
I.7.1.Определение пектиновых веществ.....	843
I.7.2.Определение белков по Кьельдалю.....	844
I.8.Определение содержания основных компонентов.....	845
I.8.1.Определение холоцеллюлозы с перуксусной кислотой.....	846
I.8.2.Определение холоцеллюлозы хлоритным методом.....	847
I.8.3.Определение целлюлозы по методу Кюршнера и Хоффера.....	848
I.8.4.Определение альфа-целлюлозы и гемицеллюлоз по методу Уайза.....	849
I.8.5.Определение пентозанов по Толленсу и гексозанов.....	851
I.8.6.Определение полиуронидов по методу Беркера.....	853
I.8.7.Определение лигнина Класона по методу Комарова.....	855
I.8.8.Определение лигнина по методу Попова.....	857
I.8.9.Определение суберина и полифенольных кислот.....	857
<b>II.МЕТОДЫ АНАЛИЗА НЕКОТОРЫХ ПЕРВИЧНЫХ И     ВТОРИЧНЫХ МЕТАБОЛИТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО     ПРОИСХОЖДЕНИЯ.....</b>	<b>859</b>
II.1.Анализ целлюлозы.....	859
II.1.1.Определение средней степени полимеризации.....	859
II.1.2.Определение молекулярной неоднородности.....	861
II.1.3.Определение редуцирующей способности и медного числа целлюлозы.....	863
II.1.4.Определение содержания $\alpha$ -, $\beta$ - и $\gamma$ -фракций.....	866
II.1.5.Определение степени набухания.....	868
II.1.6.Определение вязкости медноаммиачного раствора целлюлозы.....	872
II.2.Анализ гемицеллюлоз.....	876
II.2.1.Определение легко- и трудногидролизуемых полисахаридов.....	877
II.2.2.Определение содержания маннанов.....	880
II.2.3.Определение содержания галактанов.....	884
II.2.4.Разделение гемицеллюлоз древесины хвойных пород.....	886
II.2.5.Разделение гемицеллюлоз древесины лиственных пород.....	887
II.2.6.Определение легкоотщепляемых метоксильных групп.....	887

П.2.7.Определение ацетильных групп.....	891
П.3.Анализ лигнинов.....	892
П.3.1.Выделение лигнина Бьёркмана.....	893
П.3.2.Выделение лигнина Пеппера.....	894
П.3.3.Выделение лигнина Вильштеттера.....	894
П.3.4.Синтез модельных соединений лигнина.....	896
П.3.5.Определение гидроксильных групп.....	897
П.3.6.Определение метоксильных групп.....	899
П.3.7.Определение карбонильных групп.....	901
П.3.8.Определение карбоксильных групп.....	902
П.4.Анализ экстрактивных веществ.....	903
П.4.1.Анализ экстрактивных веществ хвойной древесины и коры.	903
П.4.1.1.Выделение $\alpha$ -пинена.....	903
П.4.1.2.Выделение $\Delta^3$ -карена.....	903
П.4.1.3.Определение содержания борнилацетата.....	904
П.4.1.4.Определение содержания смоляных кислот.....	905
П.4.1.5.Выделение липидов.....	906
П.4.2.Анализ экстрактивных веществ лиственной древесины и коры.....	906
П.4.2.1.Выделение бетулина.....	906
П.4.2.2.Определение содержания углеводов и гидролизуемых таннинов.....	907
П.4.2.3.Определение общего содержания таннинов.....	908
П.4.2.4.Определение содержания конденсированных таннинов.....	909
П.4.2.5.Определение содержания катехинов.....	910
П.4.2.6.Определение содержания лейкоантоцианов.....	911
П.4.2.7.Определение содержания флавонов.....	911
П.4.3.Анализ экстрактивных веществ древесной зелени.....	911
П.4.3.1.Определение общего содержания жирорастворимых веществ.....	912
П.4.3.2.Определение содержание хлорофиллов.....	913
П.4.3.3.Определение содержание каротиноидов.....	914
П.4.3.4.Выделение алкалоидов.....	915
П.4.3.5.Качественные реакции алкалоидов.....	916
<b>III.МЕТОДЫ СИНТЕЗА И АНАЛИЗА НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МЕТАБОЛИТОВ.....</b>	<b>917</b>
III.1.Синтез и анализ производных целлюлозы и гемицеллюлоз...	917
III.1.1.Получение гидратцеллюлозы.....	917
III.1.2.Гидролиз целлюлозы.....	918
III.1.3.Окисление целлюлозы.....	919
III.1.4.Анализ ксантогенатов целлюлозы.....	922
III.1.5.Синтез метилцеллюлозы.....	924

III.1.6.Синтез оксиэтилцеллюлозы.....	925
III.1.7.Синтез цианоэтилцеллюлозы.....	926
III.1.8.Синтез карбоксиметилцеллюлозы.....	927
III.1.9.Синтез нитратов целлюлозы.....	927
III.1.10.Синтез ацетатов целлюлозы.....	929
III.1.11.Изучение взаимодействия целлюлозы (ксилана) с формальдегидом.....	933
III.1.12.Изучение взаимодействия целлюлозы (ксилана) с диметилкарбамидом.....	935
III.2.Синтез и анализ производных лигнинов.....	936
III.2.1.Изучение взаимодействия лигнина Вильштеттера с формальдегидом.....	936
III.2.2.Изучение взаимодействия лигнина Пеппера с диметилкарбамидом.....	938
III.2.3.Получение карбамидоформальдегидного олигомера, модифицированного сульфатным лигнином.....	939
III.2.4.Получение карбамидоформальдегидного олигомера, модифицированного сульфитным лигнином.....	940
III.2.5.Получение угля-сырца из гидролизного лигнина.....	941
III.2.6.Получение активированного угля из гидролизного лигнина методом хлорцинковой активации.....	943
III.3.Синтез и анализ производных экстрактивных веществ.....	946
III.3.1.Окисление борнеола.....	946
III.3.2.Восстановление β-пинена.....	946
III.3.3.Диспропорционирование смоляных кислот.....	947
III.3.4.Димеризация смоляных кислот.....	948
III.3.5.Конденсация смоляных кислот с формальдегидом.....	949
III.3.6.Синтез аддукта смоляных кислот с малеиновым ангидридом.....	950
III.3.7.Гидролиз суберина.....	950
III.3.8.Окисление дигидрокверцетина.....	951
III.3.9.Окисление гидролизуемых таннинов.....	951
III.3.10.Сульфирование индиго.....	952

<b>БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....</b>	<b>953</b>
<b>ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ.....</b>	<b>1067</b>
<b>РУССКО-ЛАТИНСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ РОДОВ И ВИДОВ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ.....</b>	<b>1102</b>
<b>ЛАТИНСКО-РУССКИЙ УКАЗАТЕЛЬ РОДОВ И ВИДОВ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ.....</b>	<b>1107</b>

*«Древесная целлюлоза пропитана  
«инкрустирующими веществами» или  
различно с этими веществами агрегирована»  
А. Пайен, 1838 г.*

*«Многие растения одарены особым запахом,  
которым они обязаны летучим телам в них  
содержащимся»  
А.М. Бутлеров, 1853 г.*

*«Наряду с целлюлозой древесина содержит  
другие углеводы – «hemicellulose»  
Е. Шульце, 1891 г.*

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Витиеватость названия данной монографии, вынесенного в подзаголовок, продиктована желанием «объять необъятное» - по возможности всесторонне с химической точки зрения попытаться описать все многообразие процессов (природных, препаративных, технологических) с участием компонентов, входящих в состав всех частей древесных растений (клеток и их органелл, тканей и органов) на всех уровнях их превращений (химическом, биохимическом и геохимическом). Трудность поставленной задачи вряд ли позволяет претендовать на исчерпывающую полноту изложения материала, но комплексный подход в её решении, возможно, компенсирует этот недостаток.

Чрезвычайная дифференциация науки вообще и науки о древесных растениях в частности (дендрология, древесиноведение, физика древесины, биохимия растений, химия древесины, технологии механической, химико-механической, химической переработки древесины и т.д.) привели к информационной разобщенности специалистов разных областей знаний, с одной стороны, и невозможности разработки и реализации комплексных подходов в переработке возобновляемого растительного сырья, с другой.

Ни одна отечественная и зарубежная монография не отвечала на весь спектр вопросов, заявленных в данной работе, хотя ещё в конце 80-х годов XX столетия в АН СССР существовал научный совет по проблеме «Химия древесины и её основных компонентов», преобразованный в последствии в совет по «Комплексной химической переработке биомассы дерева», а с 2000 года учебная дисциплина «Комплексная химическая переработка древесины» стала обязательной для ряда вузовских специальностей.

Первая попытка по систематическому изложению материала связанного с химическими вопросами компонентного состава биомассы дерева (биосинтез, молекулярное и надмолекулярное строение, определение, выделение и анализ, химические свойства, производные и их

области применения) была предпринята автором в 2002 г. изданием монографии «Химия древесины и её основных компонентов». В данной же монографии, кроме основных компонентов лигно-углеводного комплекса большое внимание уделяется огромному разнообразию веществ, в большинстве случаев биологически активных, входящих в состав клеток, тканей и органов древесных растений, относящихся к разным классам органических соединений и не входящих в понятие «основные компоненты древесины». Поэтому хотелось бы надеяться на то, что данная работа поможет заложить теоретические основы комплексной химической переработки биомассы древесных растений в целом.

В заключении автор выражает искреннюю признательность всем, не посредственно или опосредственно принимавшим участие в подготовке этой монографии. Это, в первую очередь, коллектив отдела химии и химической технологии Центрального научно-исследовательского института бумаги, заложивший основу автором восприятия проблем, отраженных в монографии. Коллектив лаборатории химии лигнина Института химии древесины АН Латвии, руководимой академиком Сергеевой Варварой Николаевной, под непосредственным руководством которой проходила моя научная стажировка в стенах этого уникального института, по-отечески курируемая крупнейшим специалистом в области синтеза модельных соединений лигнина Закисом Гирдом Фрицевичем.

Автор крайне признателен крупнейшим специалистам в области химии древесины и её компонентов: академику Петропавловскому Г.А. (Институт химии высокомолекулярных соединений РАН), профессору Елкину В.В. (Институт органической химии РАН), доцентам Оболенской А.В. (С-Петербургский лесотехнический университет) и Ельницкой З.П. (С-Петербургский университет растительных полимеров) и многим другим учёным, с которыми мне посчастливилось встретиться на моём творческом жизненном пути, 40-летней научно-педагогической деятельности.

И, конечно же, я благодарен коллективам кафедр химической технологии древесины и полимеров, технологии древесных плит и пластиков, химии и биотехнологии лесного комплекса Московского государственного университета леса, приложивших не мало сил в поддержке моего начинания и способствующих его завершению.

Особую благодарность хочу выразить моим ученикам, морально поддерживающих меня и помогающим в создании этого труда, и в первую очередь, моему аспиранту, помощнику и единомышленнику Горячеву Никите Леонидовичу за неоценимую помощь в подготовке рукописи монографии к печати.

Все замечания, предложения и критику по данной работе, автор с благодарностью примет по электронной почте *prof\_kononov@mail.ru*.

Член-корр. РАЕН Г.Н. Кононов

## ВВЕДЕНИЕ

В данной монографии сделана попытка комплексного рассмотрения всех этапов существования древесных растений, их органов, тканей, клеток и органелл, их составляющих, с точки зрения химизма превращений огромного количества соединений, естественно входящих в них или введённых искусственно: неорганических и комплексных, органических и элементоорганических, низкомолекулярных и высокомолекулярных, олигомерных и полимерных, в результате протекания физиологических, экологических и антропогенных процессов.

Название монографии «Дендрохимия» (греч. *dendro* – дерево) в отличие от общепринятой в отечественной практике «Химия древесины» подразумевает как процессы образования, так и дальнейших превращений не только древесины, но и других тканей древесных растений и органов, образуемых ими.

Во всех возможных случаях объяснения тех или иных процессов рассматриваются в монографии с точки зрения химизма их протекания, либо непосредственно, если он достаточно изучен и общепринят научной общественностью, либо опосредованно, по изменению тех или иных физических, физико-химических и пр. свойств исследуемого объекта, либо гипотетически, по совокупности известных на данный момент сведений об аналогичных объектах.

Большинство процессов как в живом древесном растении, так и в тканях мёртвого дерева протекают на наноуровне. Это связано в первую очередь с тем, что большинство веществ, содержащихся как в живых клетках, так и в клеточных стенках мёртвых представлены высокомолекулярными соединениями (нуклеиновые кислоты, белки, полисахариды, лигнин, танины, суберин), линейные размеры которых измеряются десятками нанометров. Во-вторых, благодаря наличию сильнополярных функциональных групп в этих соединениях они склонны к образованию надмолекулярных структур (кристаллитов, фибрилл, твёрдых растворов), которые также имеют наноразмерные характеристики, хотя могут включать в себя и молекулы гораздо меньших размеров. И, наконец, древесинное вещество не является монолитным, а обладает гетерокапиллярной структурой, благодаря физиологическим процессам его образования, с капиллярными пространствами различного уровня, включая наноразмерные (межкристаллитные, межфибрилярные, внутрифибрилярные).

Не претендуя на оригинальность в подходе к освещению ряда вопросов, приведённых в аналогичных сводках, Н. Н. Никитина, Л. Е. Уайза и Е. Л. Джана, Фенгела и Вегенера и других авторов\*, в данной

---

\* Н.И. Никитин. Химия древесины. М.-Л., 1951;

L.E. Wise, E.L. Jahn. Woodchemistry. Vol. 1, 2. New York, 1952 – русский перевод 1959-1960 г.;

работе значительно больше внимание уделено вопросам биохимии древесных растений, химии экстрактивных веществ не только древесины, но и других тканей и органов древесных растений, технологической химии процессов модифицирования древесины как физическими, так и химическими методами, а также химизму превращений компонентов биомассы древесных растений после прекращения их жизнедеятельности под действием факторов окружающей среды в течение короткого времени и более длительных периодов.

В приложениях описаны методы химического анализа древесных тканей, и их компонентов, а также синтеза и анализа производных этих компонентов.

В работе приводится обширная библиография по рассматриваемым в ней вопросам, при этом предпочтение отдаётся работам отечественных авторов, незаслуженно мало упоминаемым в зарубежных сводках.

## ГЛАВА 1. КЛАССИФИКАЦИЯ И МОРФОЛОГИЯ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ [1-13]

Научную классификацию растений ввёл шведский натуралист профессор Карла Линней (1707-1778 г.). Разделяя природу на три царства – минералов, растений и животных, он опубликовал в 1753 году двухтомный труд «Виды растений», включив в него описание всех известных в то время растительных организмов (более 10000), отдельные группы которых в настоящее время выделены в отдельные царства (бактерии, водоросли и грибы).

В настоящее время объекты неживой и живой природы делятся на царства: минералов, вирусов, бактерий, водорослей, растений, грибов и животных.

Высшие растения, в свою очередь, разделяются на следующие отделы: моховидные (около 16000 видов), плауновидные (около 1000 видов), хвощи (15 видов), папоротники (около 12000 видов), хвойные (550 видов), саговниковые (более 100 видов), гинковые (1 вид), гнетовые (70 видов) и цветковые (однодольные – около 65000 видов и двудольные около 170000 видов).

Моховидные, плауновидные, хвощи и папоротники относятся к споровым; хвойные, саговниковые, гинковые и гнетовые – к голосеменным, а цветковые – к покрытосеменным растениям – однодольным и двудольным.

К древесным растениям относятся около 500 видов **хвойных**, 100 видов **саговниковых**, 1 вид **гинковых**, около 1700 видов **однодольных (пальм)** и более 30000 видов **двудольных (лиственных растений)**.

В настоящее время на нашей планете произрастает около 500 видов хвойных и более 30000 видов лиственных древесных растений. На территории нашей страны видовое разнообразие древесных растений составляет более 2500 видов, 1000 из которых интродуцирована из других стран. К основным лесообразующим породам, занимающим наибольшие площади и имеющие важное хозяйственное значения, относятся следующие: из хвойных – **лиственница, сосна, ель, пихта**; из лиственных – **береза, осина, ольха, дуб, бук, граб, ильм, ясень, клен, липа, тополь, ива**.

По эколого-морфологической классификации все древесные растения подразделяются на **деревья, кустарники, кустарнички и лианы**, и к ним иногда относят **полукустарники и полукустарнички**, отличающиеся меньшими размерами и непродолжительностью жизни наземной части растения.

В основе приведённой классификации лежит характер развития **ствола** древесного растения: **единичный** (деревья), **многочисленный** (кустарники и кустарнички) и **плетевидный** (лианы).

Наиболее древними представителями древесных (или деревянистых, в отличие от травянистых растений) являются голосеменные, появившиеся на земле 200 – 300 млн лет назад, покрытосеменные же значительно моложе, они насчитывают в своей истории не более 100 млн лет.

Дошедшие до нас остатки хвойных деревьев относятся к каменноугольному периоду. Древесные растения, относящиеся к этому периоду, делятся на две группы: **цикадофиты** и **кониiferoфиты**. Для растений первой группы характерной чертой являлась пальмообразная форма, толстая кора, широкая сердцевина и узкий слой древесины. Некоторые представители этой группы сохранились в тропических зонах до настоящего времени. Развитие цикадофитов в мезозойский период резко замедлилось, и начала развиваться вторая группа, т.е. кониферофиты.

Кониiferoфиты являются предками современных хвойных деревьев. Они имели массивный ствол с толстым слоем древесины, кора и сердцевина были относительно тонкими. Все растения этой группы вымерли, вещественным доказательством их существования является янтарь, образовавшийся из их смолы. Более поздние кониферофиты возникли в пермском периоде, ныне существующие породы мало отличаются от них по строению. Считают, что первыми представителями современных хвойных были **араукарии**, произрастающие в Южной Америке.

Процесс развития лиственных древесных пород в отличие от хвойных достаточно четко не выяснен. Предполагают, что лиственные породы существовали уже в юрский и меловой периоды. Считают, что к первым лиственным породам можно отнести виды, родственные **магнолии, дубу и эвкалипту**. В строении лиственных древесных пород с течением времени произошли значительные изменения.

Дерево является одной из жизненных форм древесных растений с ярко выраженным **стволом**, состоящим из **комлевой, срединной и вершинной** частей (рис. 1). Комлевая часть ствола непосредственно примыкает к **корневой системе**, а вершинная вместе с **ветвями**, мертвыми **сучьями** и **древесной зеленью** образует **крону** дерева (табл. 1).

Таблица 1

Относительный объем частей дерева, %

Порода \ Часть дерева	Корни	Ствол	Крона		
			Ветви	Сучья	Зелень
Сосна	15 – 25	65 – 77	8 – 10	0,5 – 1,5	1,2 – 2,0
Береза	5 – 12	78 – 90	5 – 10	–	1,0 – 2,0

## ГЛАВА 2. АНАТОМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ [14-33]

Древесные растения, как и все высшие растения имеют различные **органы**, построенные из разнообразных **тканей**, сформированных однотипными **клетками**, в состав которых входят специализированные структуры – **органеллы**, выполняющие определённые функции. Благодаря их надмолекулярному строению, компонентному составу и многообразию биохимических реакций происходящих в них, протекают те или иные физиологические процессы жизненного цикла древесных растений.

### 2.1. Органы древесных растений

Основными органами древесного растения являются: корень, побег–ствол–ветвь, почка–лист (хвоя), **бутон–цветок (стробил)**, **плод, семя**.

**Корень** образуется из **корешка** зародыша семени и кроме закрепления растения в почве обеспечивает водоснабжение, и минеральное питание растения, участие в биосинтезе аминокислот, нуклеотидов, алкалоидов, гормонов роста и других физиологически активных веществ, образующихся при взаимодействии поступающих из почвы растворов с продуктами фотосинтеза, перемещающихся в корень из листьев и стебля, а также выделения ненужных метаболитов.

**Стебель** образуется из **почечки**, находящейся в зародыше семени и в процессе роста превращается у древесных растений в **ствол** с отходящими от него **ветвями**.

На поперечном разрезе **ствола** древесного растения (рис. 2) можно выделить следующие зоны:

- **сердцевина**, состоящая в основном из живых клеток, образующаяся за счет деления клеток верхушечной образовательной ткани при росте дерева в высоту;
- **ядро** – наиболее старая по времени образования зона **древесины (ксилемы)**, имеющая в большинстве случаев более темную окраску за счет наличия в ней большого количества экстрактивных веществ и состоящая в основном из мертвых клеток;
- **заболонь** – периферийная часть древесины, более молодая по сравнению с ядром и содержащая большое количество живых клеточных элементов, в особенности в **прикамбиальной зоне**, выполняет проводящую функцию от корневой системы к кроне дерева;
- **камбий** – одноклеточный слой живых клеток, поочередно делящихся в сторону заболони и в сторону луба, обеспечивающий рост дерева в толщину;

- **луб** – непосредственно примыкающий к камбию внутренний слой **коры (флоэмы)** (от греч. *Phloios* – кора, лыко)), состоящий в основном из живых клеток, выполняющий проводящую функцию от кроны дерева к его корневой системе;
- **корка** – периферийный слой коры, состоящий из мертвой пробковой ткани, выполняющей защитную функцию (табл. 2,3).

Таблица 2

Относительный объем древесины и коры, %

Порода	Ель	Сосна	Береза	Осина
Древесина	87 – 94	84 – 90	85 – 87	80 – 89
Кора	6 – 13	10 – 16	13 – 15	11 – 20

Таблица 3

Содержание ядровой и заболонной древесины в образцах разного возраста, %

Возраст, лет	Сосна		Ель	
	Ядро	Заболонь	Ядро	Заболонь
60	21	79	36	64
90	36	64	44	56
130	41	59	55	45
160	52	48	62	38
200	54	46	63	37

Кроме перечисленных зон на поперечном разрезе невооруженным глазом видны **годовые кольца** (табл. 4), а также **сердцевинные лучи** – радиально расположенные образования, начинающиеся либо непосредственно от сердцевины (**первичные**), либо в древесине (**вторичные**), состоящие из живых клеток и вместе с сердцевинной, прикамбиальной зоной заболони, камбием и лубом составляющие живую ткань ствола, которая выполняет запасную функцию.

Таблица 4

Ширина годовых слоев и соотношение ранней и поздней древесины в них

Порода	Среднее число годовых слоев в 1 см	Ранняя древесина, %	Поздняя древесина, %
Ель европейская	12,1	79	21
Сосна обыкновенная	11,8	74	26
Береза бородавчатая	5,5	–	–
Осина	5,4	–	–

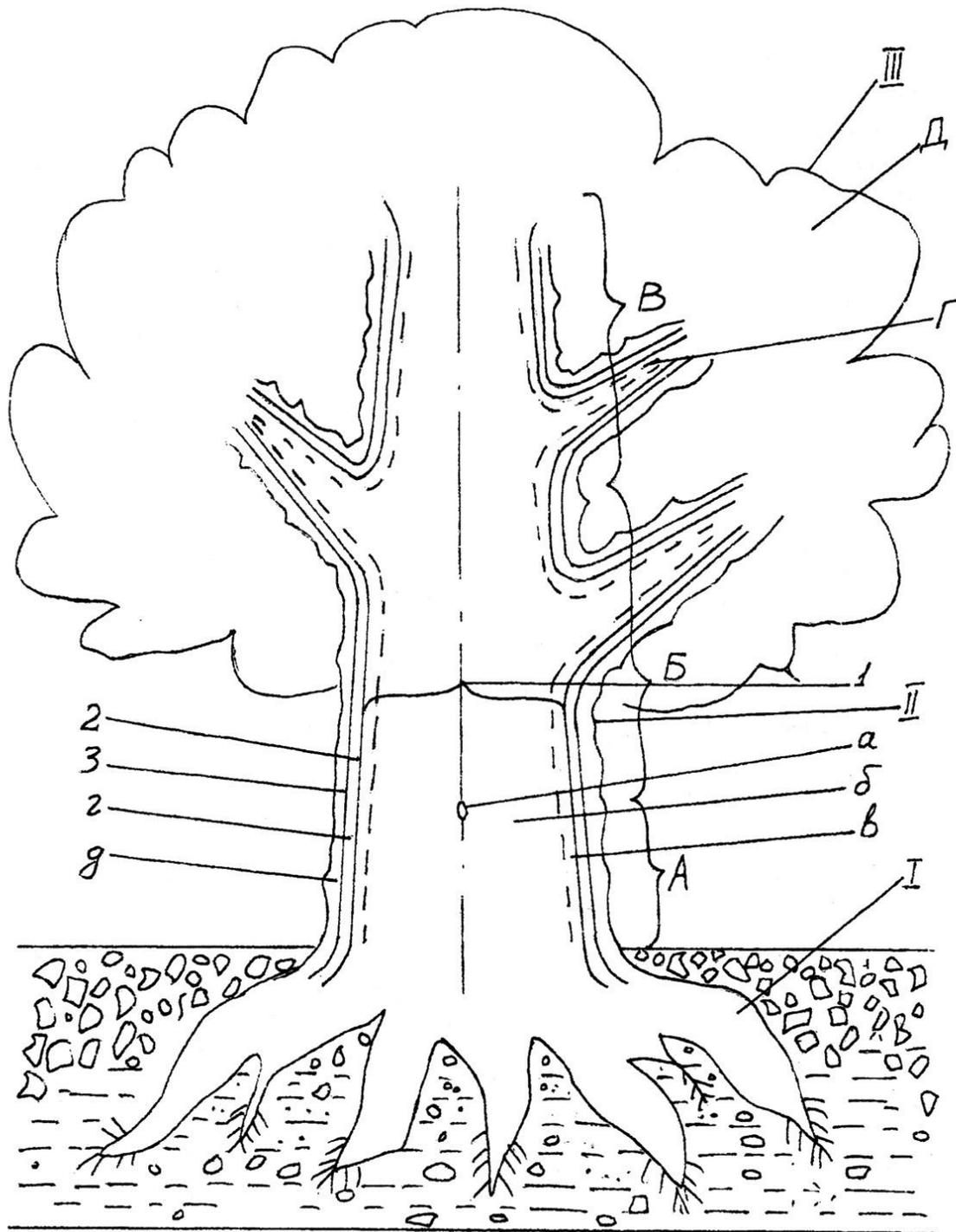


Рисунок 1. Схема строения древесного растения:  
 I – корни; II – ствол (А – комлевая; Б – срединная; В – верхняя часть);  
 III – крона (Г – ветви и сучья; Д – зелень).  
 1 – древесина (а – сердцевина; б – ядро; в – заболонь); 2 – камбий;  
 3 – кора (г – луб; д – корка).

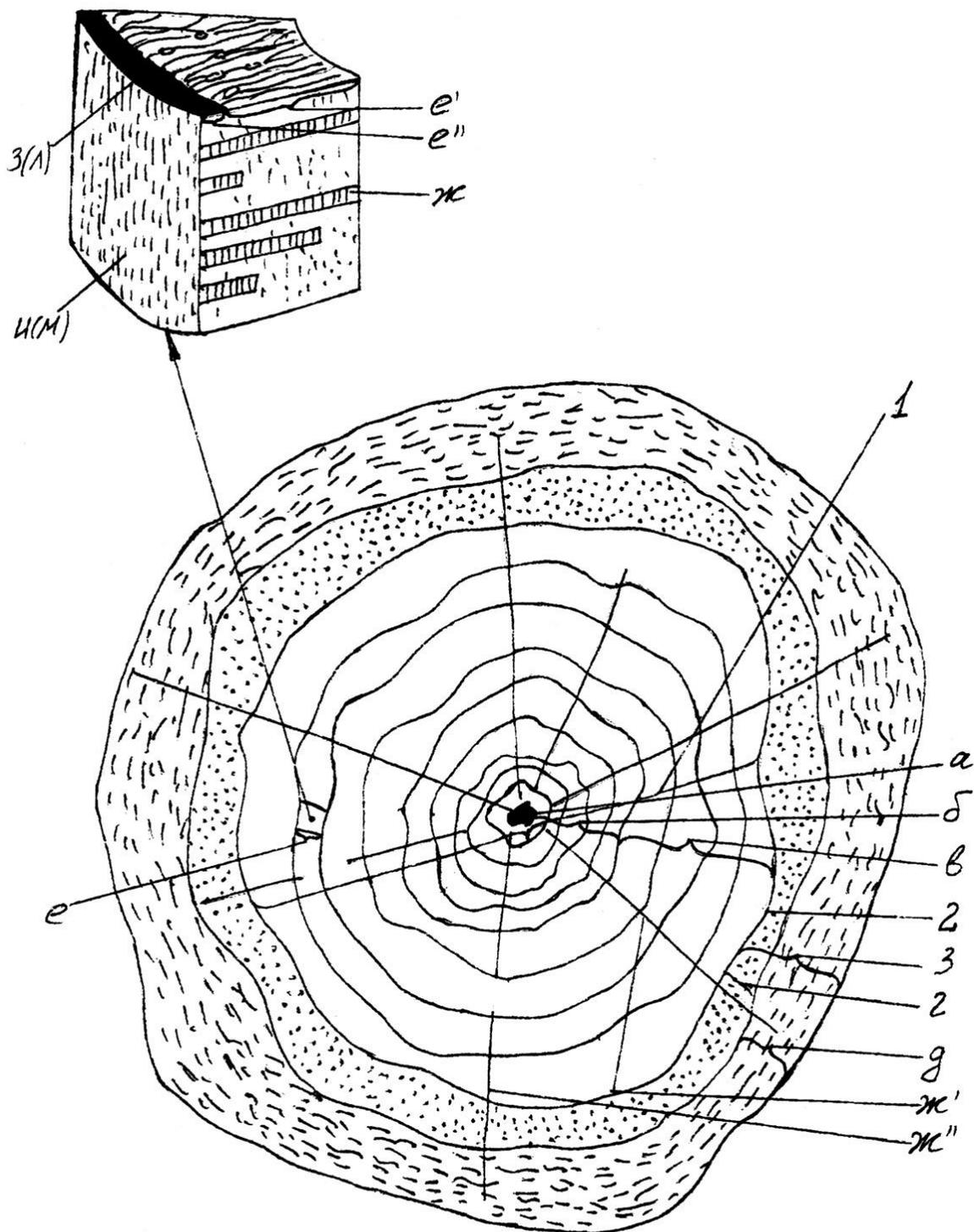


Рисунок 2. Схема макростроения древесины:

e – годичный слой (e' – ранняя; e'' – поздняя древесина);  
 ж – сердцевинные лучи (ж' – первичный; ж'' – вторичный);  
 з – смоляные ходы (л – сосуды); и – трахеиды (м – волокна либриформа).

При умеренном увеличении в пределах одного годичного слоя (рис. 3,4) на **поперечном, радиальном и тангенциальном** разрезе легко различимы клеточные элементы, образующие ткани дерева. Они различны как по составу, так и строению в зависимости от принадлежности древесного растения к хвойной или лиственной породе (табл. 5,6).

*Таблица 5*

Содержание анатомических элементов древесины от объема, %

Анатомические элементы	Хвойная древесина		Лиственная древесина	
	пределы колебаний	среднее значение	пределы колебаний	среднее значение
Волокна:				
- трахеиды	89 – 96	92	–	–
- волокна либриформа	–	–	36 – 76	56
Сосуды	–	–	10 – 34	22
Сердцевинные лучи	5 – 7,5	6,2	11 – 28	15
Вертикальная паренхима	1 – 2	1,3	2 – 12	7
Смоляные ходы	0,1 – 0,9	0,5	–	–

*Таблица 6*

Содержание анатомических элементов древесины от площади поперечного сечения, %

Анатомические элементы \ Виды	Волокна	Сосуды	Сердцевинные лучи	Вертикальная паренхима	Смоляные ходы
Ель европейская	<b>95,3*</b>	–	4,7	–	0,5
Сосна обыкновенная	93,1	–	5,5	1,4	0,5
Береза бородавчатая	64,8	24,7	10,5	–	–
Осина	60,9	26,4	12,7	–	–
Дуб черешчатый	44,3	<b>39,5</b>	16,2	–	–
Бук европейский	37,4	31,0	<b>27,0</b>	4,6	–
Хлопковое дерево	29,7	7,7	21,3	<b>41,3</b>	–

\* Максимальные значения величин выделены жирным шрифтом.

К клеточным элементам хвойных пород относятся: **трахеиды** – мертвые **прозенхимные** клетки, длина которых достигает 6 мм (табл.7,8).

Различают **весенние** и **летние** трахеиды. Первые образуются в начале вегетационного периода при интенсивном делении клеток, поэтому имеют широкие полости и тонкие стенки при соотношении диаметра к

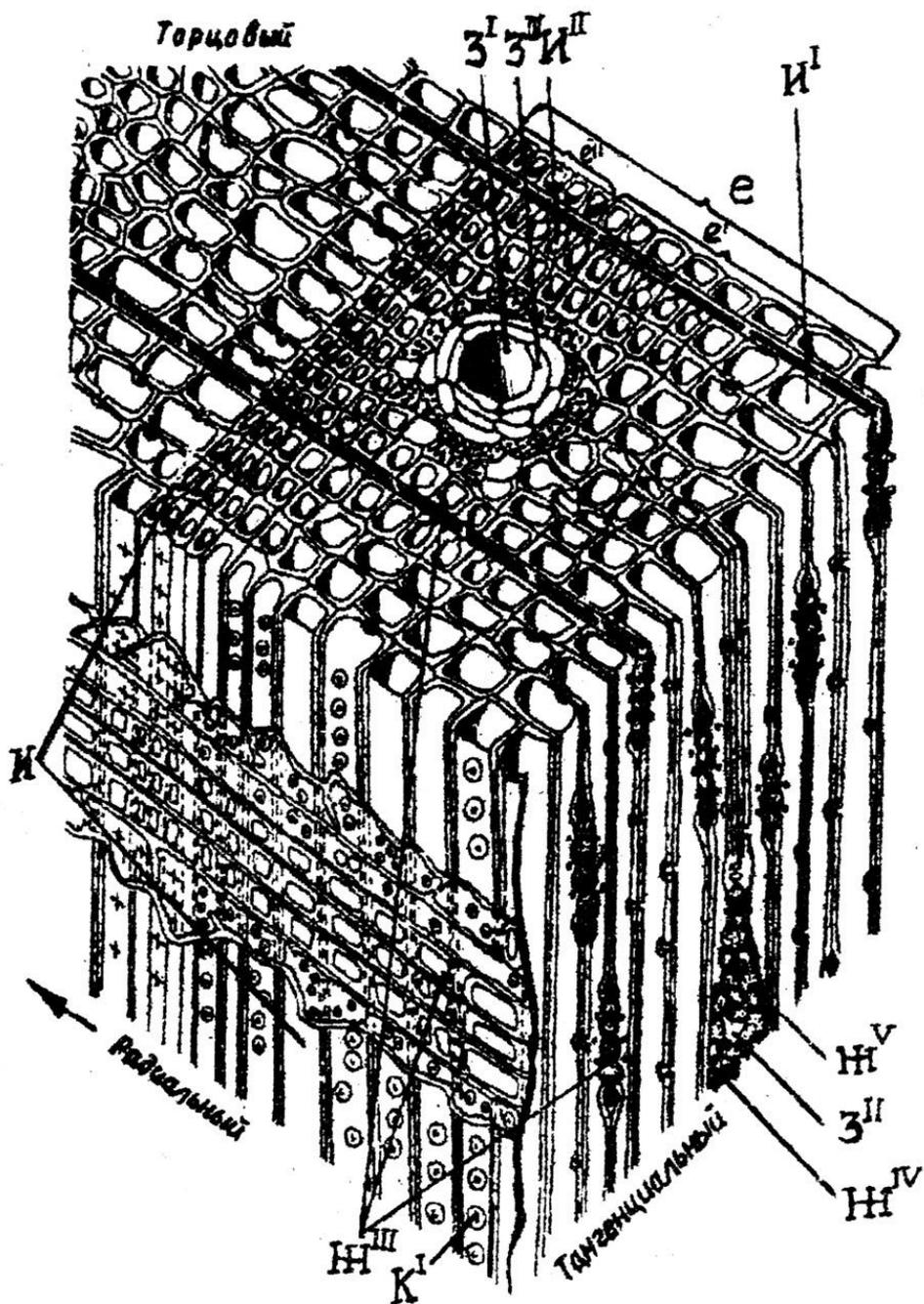


Рисунок 3. Схема микростроения древесины сосны:  
 ж – сердцевинный луч (ж<sup>III</sup> – однорядный, ж<sup>IV</sup> – многорядный, ж<sup>V</sup> – клетки лучевой паренхимы); з – смоляные ходы (з<sup>I</sup> – вертикальный, з<sup>II</sup> – горизонтальный, з<sup>III</sup> – эпителиальные клетки); и – трахеиды (и<sup>I</sup> – весенние; и<sup>II</sup> – летние); к<sup>I</sup> – окаймленные поры.

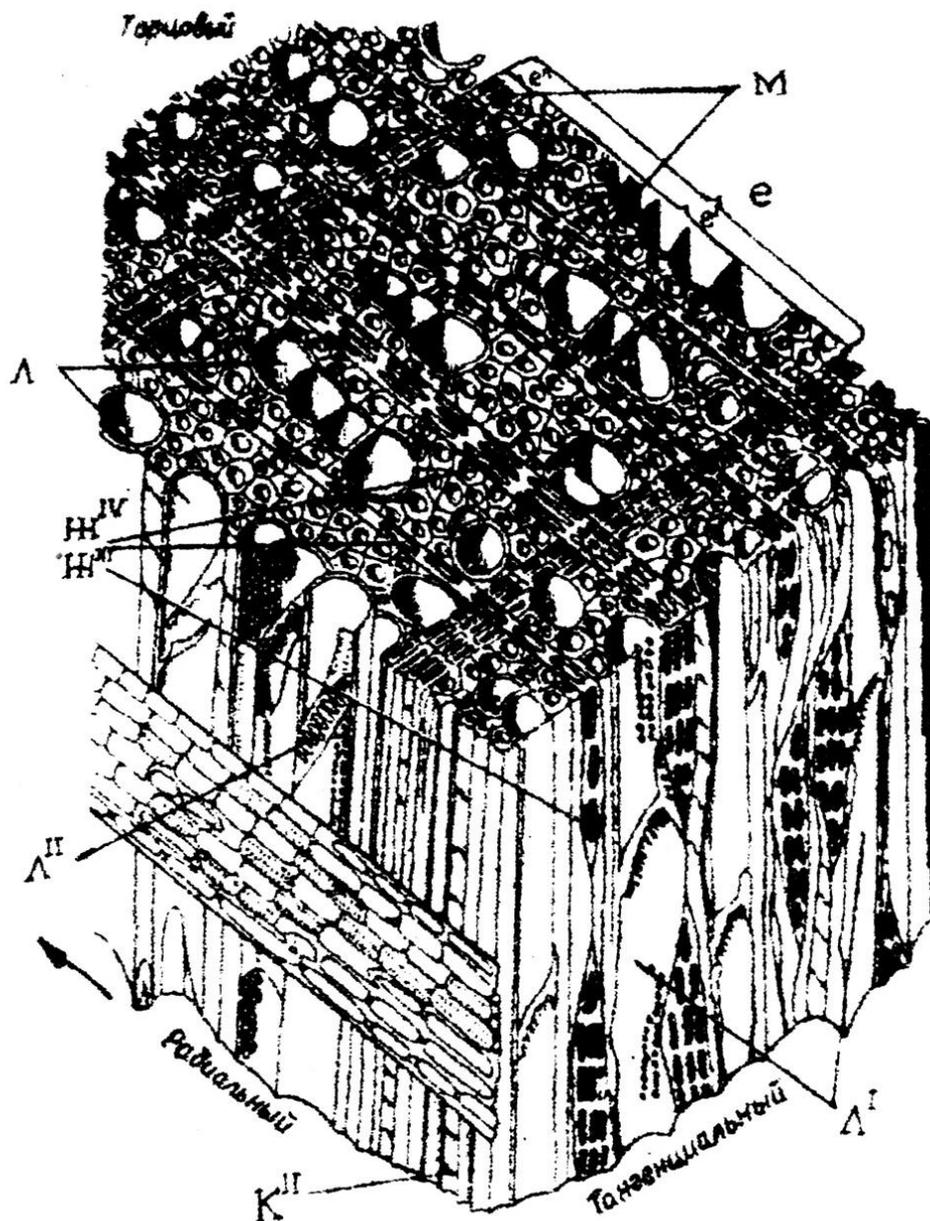


Рисунок 4. Схема микростроения древесины березы:  
 $к^{II}$  – простые щелевидные поры; л – сосуды ( $л^I$  – членики;  
 $л^{II}$  – перфорированная перегородка); м – волокна либриформа.

длине 1:100 и, образуя зону **ранней древесины** в годичном кольце, выполняют проводящую функцию. Вторые образуются в летний период, имеют узкие полости и толстые стенки при соотношении диаметра к длине 1:400 и образуя зону **поздней древесины** годичного кольца, выполняют механическую функцию (табл. 9). Различие в строении весенних и летних трахеид позволяет наблюдать резкую границу при переходе от одного годичного кольца к другому, у тропических древесных пород эти различия отсутствуют, поэтому годичные кольца практически не различимы.

Трахеиды являются основными клеточными элементами хвойной древесины и составляют до 96% по объему.

Таблица 7

Размеры анатомических элементов древесины

Анатомические элементы Виды	Трахеиды		Волокна либриформа		Членики сосудов	
	длина, мм	ширина, мкм	длина, мм	ширина, мкм	длина, мм	ширина, мкм
Ель европейская	3,4 (1,1–6,0)	31 (21–40)	–	–	–	–
Сосна обыкновенная	3,1 (1,8–4,5)	35 (14–46)	–	–	–	–
Береза бородавчатая	–	–	1,2 (0,8–1,6)	28 (20–36)	0,84	–
Осина	–	–	1,0 (0,4–1,9)	18 (10–27)	0,67	–
Секвойя гигантская	<b>6,1*</b> (2,9–9,3)	<b>57</b> (50–65)	–	–	–	–
Нисса лесная	–	–	1,8 (0,8–2,7)	26 (20–32)	1,11	–
Ликвидамбар смолоносный	–	–	1,7 (1,0–2,5)	30 (20–40)	<b>1,32</b>	–
Дуб скальный	–	–	1,1 (0,6–1,6)	20 (10–30)	0,2	<b>(15–500)</b>

\*Максимальные значения величин выделены жирным шрифтом

Таблица 8

Длина трахеид древесины ели, мм

Срединная часть ствола	Вершинная часть ствола	Ветви	Сердцевина	Ядро	Заболонь
2,86	1,84	1,54	1,9	3,0	3,7

Таблица 9

Ширина трахеид древесины сосны, мм

Годичные слои, лет	Ранняя древесина	Поздняя древесина
11 – 18	37	18
49 – 53	47	17
115 – 119	55	19

Живые **паренхимные** клетки в хвойной древесине немногочисленны, так как часть питательных веществ хвойные породы накапливают в хвое (табл. 5). Паренхимные клетки представляют собой округлые или многогранные тонкостенные клеточные элементы, составляющие основу

сердцевинных лучей (**лучевая паренхима**), сердцевины, камбия, прикамбиальной зоны и луба (**вертикальная паренхима**). К живым клеткам также относятся **эпителиальные клетки**, выстилающие внутреннюю поверхность таких образований, как **смоляные ходы** и продуцирующие физиологическую смолу. Смоляные ходы характерны только для хвойных древесных пород, в лиственных их нет. Различают **вертикальные** и **горизонтальные** смоляные ходы, последние иногда располагаются в **многорядных сердцевинных лучах**. Смоляные ходы заполнены физиологической смолой, выполняющей роль антисептика при ранении дерева.

Клеточными элементами древесины лиственных пород являются:

**волокна либриформа** – прозенхимные клетки веретенообразной формы, более короткие, чем трахеиды хвойных (1-2 мм), с толстыми стенками и узкими полостями, выполняют в лиственной древесине механическую функцию (табл. 7).

**сосуды** – длинные трубки, образующиеся за счет срастания широкополосных живых клеток, расположенных друг над другом с последующим отмиранием соприкасающихся клеточных стенок между ними и образованием на их месте перфорированных перегородок, пронизываемых для жидкостей. Диаметр сосудов, расположенных в ранней древесине, может достигать 0,5 мм, в поздней древесине сосуды значительно мельче, длина члеников сосудов обычно не превышает 1 мм (табл. 7). Сосуды, выполняя проводящую функцию, могут располагаться либо в определенной зоне годичного кольца (**кольцесосудистые породы**), либо достаточно равномерно по всему годичному кольцу (**рассеяннососудистые породы**). Внутри сосудов иногда могут образовываться выросты (**тиллы**), закупоривающие сосуды.

К прозенхимным клеточным элементам лиственных пород можно также отнести **сосудистые** и **волокнистые трахеиды**, но их содержание в древесине незначительно.

**Паренхимных клеток** в лиственной древесине значительно больше, чем в хвойной (иногда более 30%) и сосредоточены они в основном в сердцевинных лучах (табл. 5).

В древесине тропических лиственных пород иногда присутствуют образования, называемые **камедными ходами** (аналогичные смоляным ходам хвойных), полости которых заполнены веществами углеводного характера – камедями.

Стенки прозенхимных клеточных элементов и хвойных (трахеиды) и лиственных (волокна либриформа, членики сосудов) не являются сплошными, в них присутствуют отверстия округлой или щелевидной формы (**простые поры**), или отверстия с клапаном (**окаймленные поры**). Окаймленные поры представляют собой **камеру поры**, внутри которой на пористой мембране (**маргинальная зона**) расположен клапан (**торус**),

закрывающий поочередно отверстия (**порус**) с одной или с другой стороны **камеры поры**, таким образом уравнивая давление жидкости между соседними клетками.

Строение древесины **ветвей** зависит от их расположения. В горизонтально расположенных ветвях находится большое количество особых групп клеток, в то время как ветви вертикально расположенные по строению древесины практически не отличаются от ствола. Для ветвей типичны короткие и узкие **волокнистые элементы** и обилие **сердцевинных лучей**. В ветвях длина волокон увеличивается по направлению от ствола к периферии, но в самой верхней части ветви длина их резко уменьшается. В ветвях **древесины хвойных** большое количество **смоляных ходов**, они несколько уже, чем смоляные ходы в древесине ствола. У **лиственных пород** в ветвях большое количество **сосудов**, но они небольших размеров. В толщину ветви растут значительно медленнее, чем ствол, поэтому у них узкие **годовые кольца** и высокая плотность древесины.

**Корень** отличается от ствола и ветвей уже тем, что у него нет **сердцевины**. Клетки **опорного корня** мало чем отличаются по строению от клеток ствола, зато существует больше отличий между **боковыми корнями** и стволом, а также между основанием и кончиком корня. Тонкостенные трахеиды древесины корней хвойных пород шире и длиннее трахеид ствола, однако около кончика корня они значительно короче. У сосны, например, встречаются трахеиды длиной до 10 мм. В стенках трахеид имеется большое количество пор, часто даже на тангенциальных стенках, что совершенно не типично для древесины ствола. Трахеиды ранней и поздней древесины отличаются друг от друга незначительно. В корнях хвойных имеется значительно большее количество вертикальной паренхимы, чем в стволе.

Различие в строении между стволом и корнями у **лиственных пород** очень существенно. В корнях, не считая опорных, волокон либриформа немного, зато в изобилии **сосудов и паренхимных клеток**. Сосуды ранней и поздней древесины практически не отличаются по диаметру, большинство из них имеют широкие полости и они беспорядочно разбросаны по годовому кольцу, поэтому древесина корней всегда является **рассеянососудистой**. Из-за большого количества сосудов древесина корней лиственных пород менее плотная, чем древесина ствола. Так как клетки ранней и поздней древесины мало чем отличаются друг от друга, годовые кольца в корнях трудноразличимы.

Строение **коры** коренным образом отличается от строения древесины. Большинство клеток **луба** живые. В их состав входят **ситовидные клетки, ситовидные трубки, паренхимные клетки** округлой формы.

В лубе **проводящими элементами** являются **ситовидные клетки**, относительно узкие, с заостренными концами, расположенные вертикальными рядами. В листовенных породах аналогичную функцию выполняют **ситовидные трубки**, состоящие из отдельных элементов. Стенки ситовидных клеток и элементов ситовидных трубок перфорированы, поперечные перегородки элементов ситовидных трубок (**ситовидные пластинки**) имеют крупные поры. Ситовидные клетки и элементы ситовидных трубок – это живые клетки с плазматическим содержимым, но без ядра. Содержимое клеток связано тонкими плазматическими нитями (**плазмодесмами**), которые проходят через поры.

**Паренхимные клетки** округлой формы образуют основную массу ткани флоэмы. Они образуют как **вертикальную**, так и **лучевую** паренхиму. **Лубяные лучи** являются непосредственным продолжением **сердцевинных лучей**, они выполняют функцию проведения продуктов метаболизма в радиальном направлении. На некотором расстоянии от камбия радиальное расположение лучей нарушается, они принимают волнистый вид, и в результате увеличения числа клеток могут расширяться и во внешней части луба принимать аркообразную форму.

Луб хвойных пород пронизывают **смоляные ходы**, окруженные **эпителиальными клетками**.

К прозенхимным клеткам луба относятся **лубяные волокна**, представляющие собой длинные (1-3мм) толстостенные клетки с заостренными, перекрывающимися друг друга концами, располагающиеся тангенциальными рядами, и **каменистые клетки (склереиды)**, имеющие многогранную форму. Луб хвойных пород содержит значительно меньше лубяных волокон (пихта – 5%) чем каменистых клеток (сосна – 26%), луб, листовенных более однороден по содержанию – лубяных волокон (ива – 23%) и каменистых клеток (бук – 24%). В лубе заметны сезонные изменения размеров клеток, аналогичные образованию ранней и поздней древесины, и временные, связанные с их старением, подобно образованию ядровой древесины. Стенки лубяных волокон в основном состоят из целлюлозы и гемицеллюлоз.

Внешний слой коры (**корка**) в основном представляет собой мертвую ткань. Для корки характерно сплющивание ситовидных клеток и трубок и расширение клеток вертикальной паренхимы. Этот процесс называется **облитерацией**. Облитерированную флоэму прерывают имеющие неправильную форму слои **перидермы**, которая содержит вновь образовавшиеся **камбиальные клетки**. Перидерма состоит из трех слоев (рис. 5): **пробкового камбия – феллогена, феллемы** – слоя пробковых клеток, образованных феллогеном с внешней стороны, **феллодермы** – слоя клеток, в том числе и паренхимных, образованных феллогеном с внутренней стороны. Стенки пробковых клеток тонкие и состоят из трех слоев: наружного лигнифицированного, внутреннего целлюлозного и

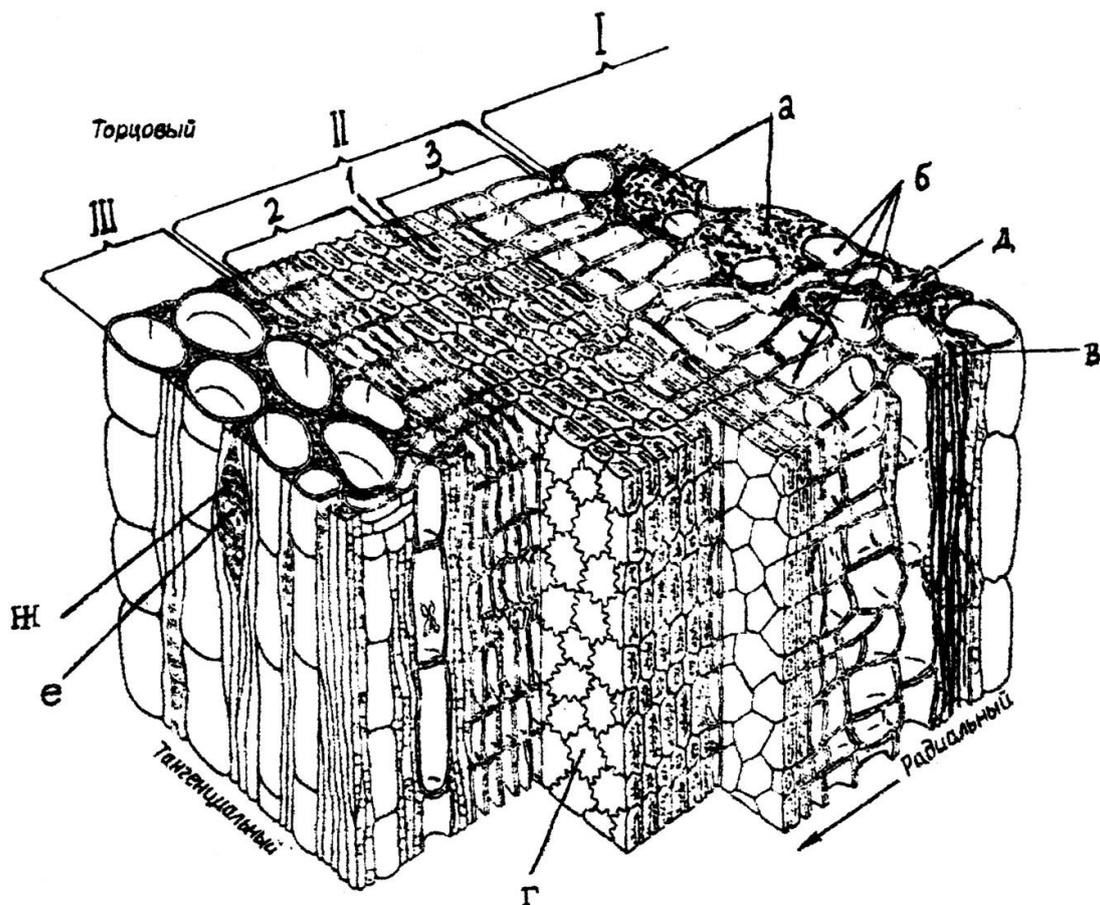


Рисунок 5. Схема микростроения коры сосны:

I – флоэма; II – перидерма; III – облитерированная флоэма.

1 – феллоген; 2 – феллема; 3 – феллодерма.

а – ситовидные клетки; б – паренхимные клетки; в – лубяные волокна; г – склереиды;  
д – луч флоэмы; е – смоляной ход; ж – эпителиальные клетки.

срединного, содержащего специфические для пробковой ткани вещества – **суберин**, **кутин** и **таннины**, а в полостях весенних клеток корки **березы** содержится мелкозернистое вещество белого цвета – **бутулин** (лат. *Betula* – береза).

**Лист** (хвоя у хвойных) развивается из **листовой почки** стебля и является боковым органом растения, выполняющим три основные функции: фотосинтез, транспирацию и дыхание. Типичный лист состоит из **листовой пластинки**, имеющей **дорсовентральное** строение (верхняя – **адаксиальная** сторона отличается от нижней – **абаксиальной**) черешка и основания.

Защиту внутренних тканей листа от действия внешних факторов, газообмен и транспортиацию осуществляет **эпидерма**, фотосинтез – хлорофиллоносная, ткань – **мезофилл**, а поступление в него воды и отток

продуктов ассимиляции – **проводящие пучки**, распределения и взаимосвязь которых характеризует способы **жилкования** листа.

Как правило, **эпидерма** однослойная и состоит из **эпидермальных** клеток, наружные стенки которых покрыты **кутикулой-восковым** налётом и иногда отмершими волосками, образующими светлое опушение, предохраняющими листовую пластинку от перегревания и уменьшающими транспирацию через **устьицы**, количество которых колеблется от 10 до 600 на 1мм<sup>2</sup>.

**Мезофилл** превосходит по объёму все другие ткани листовой пластинки. У большинства покрытосеменных мезофилл дифференцирован на **столбчатый** и **губчатый**, в котором много **межклетников** и воздухоносных полостей. Столбчатый мезофилл обычно состоит из 1-3 слоёв клеток, губчатый превышает его по числу слоёв и по толщине. Между столбчатым и губчатым мезофиллом может находиться слой воронковидных или **собирательных клеток**. Их широкие наружные стенки обычно примыкают к нескольким **палисадным клеткам**, а узкие внутренними контактируют с клетками губчатого мезофилла. Собирательные клетки участвуют в отведении продуктов фотосинтеза из столбчатого мезофилла в губчатый. Наличие столбчатого мезофилла характерно для «световой» стороны листа, а губчатого мезофилла – для теневой. Световая сторона листа имеет более интенсивную зелёную окраску, чем его противоположная – теневая. Это связано с общим количеством хлоропластов, содержание которых в столбчатом мезофилле в 2-5 раз больше, чем в губчатом.

Более слабая фотосинтетическая деятельность губчатого мезофилла сочетается у него с осуществлением многих других функций, прежде всего газообмена, благодаря системе межклетников, сообщающихся с устьичными щелями. В губчатом мезофилле нередко встречаются **идиобласты** в виде кристаллоносных клеток с друзами или одиночными кристаллами оксалата кальция. У лимона такие клетки встречаются не только в губчатом, но и в столбчатом мезофилле. У **цитрусовых** и **эвкалипта** в губчатом мезофилле развиваются **лизигенные вместилища** выделений, содержащих эфирные масла, а у некоторых растений в нём встречаются млечники.

Губчатый мезофилл, в котором находятся окончания проводящих пучков, играет важную роль в транспорте веществ. Его клетки оттягивают из этих трахеальных элементов воду, необходимую для фотосинтеза и участвуют в их загрузке продуктами ассимиляции (рис. 6).

Проводящая система листовой пластинки представлена пучками, состоящими из ксилемы и флоэмы, образующими **среднюю** и **боковую жилки**. Ксилема состоит преимущественно из трахеид и завершает восходящий ток веществ. Во флоэмной части пучков важную роль играют сопровождающие клетки, которые значительно крупнее ситовидных

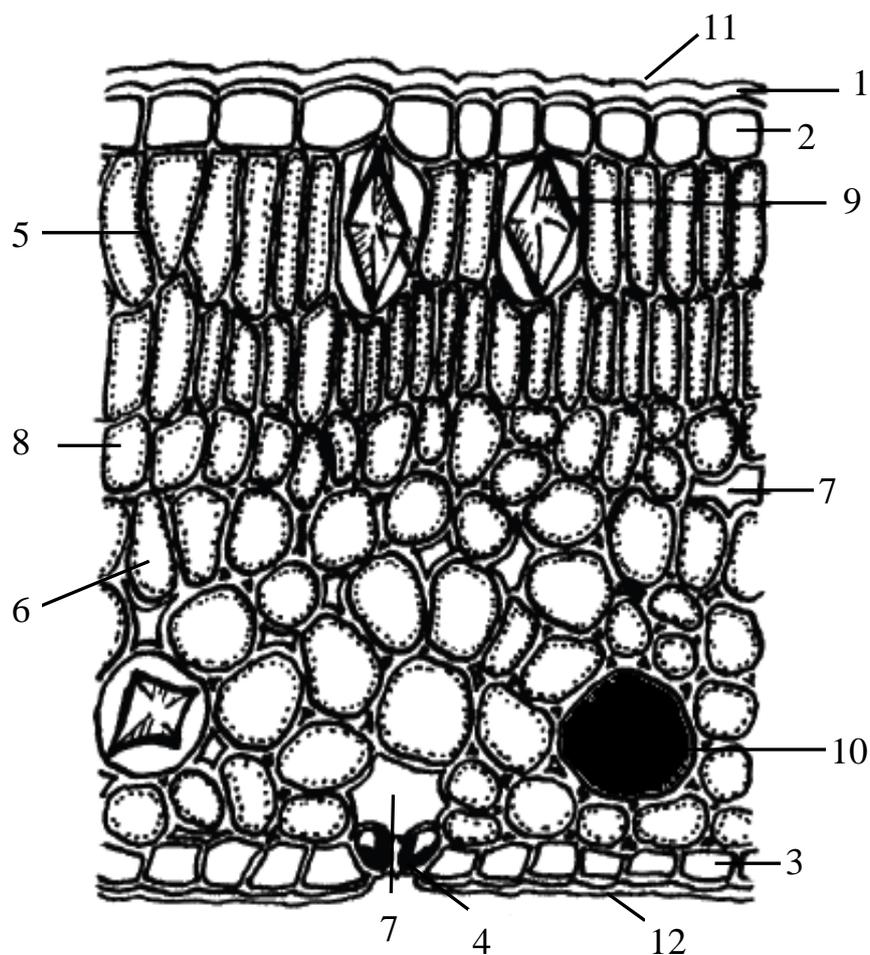


Рисунок 6. Схема микростроения листовой пластинки лимона:  
 1 – кутикула; 2 – верхняя эпидерма; 3 – нижняя эпидерма; 4 – устьицы;  
 5 – столбчатый мезофилл; 6 – губчатый мезофилл; 7 – межклетники;  
 8 – собирательные клетки; 9 – идиобласты с кристаллами оксалата кальция;  
 10 – лизигенное вместилище; 11 – адаксиальная сторона листа;  
 12 – абаксиальная сторона листа.

элементов луба. Пучки окружены однослойной паренхимной обкладкой мезофилла, тонкостенные клетки которой вытянуты вдоль пучка. Продукты фотосинтеза поступают из них в сопровождающие клетки флоэмы, и уже из них в ситовидные элементы, в которых и начинается нисходящий ток веществ.

Непосредственным продолжением проводящей системы листовой пластинки служит проводящая система **черешка**, которая, входя в **стебель** соединяется с его проводящей системой.

Вся система проводящих пучков обеспечивает механическую прочность листа, а наличие у некоторых растений толстой кутикулы, одревеснения клеточных стенок и инкрустации их минеральными веществами, например кремнезёмом и известью, повышает опорную функцию эпидермы.

В листьях встречаются и **склереиды** разных размеров и очертаний. У **чая** они находятся в мезофилле, а у растений с зубчатым и пильчатыми краями развиваются в глубине вырезов листовой пластинки.

Листья хвойных (**хвоя**) отличаются от листьев покрытосеменных наличием только одной средней **жилки**, состоящей из одного или двух **проводящих пучков**. **Эпидерма** состоит из клеток, вытянутых по длине листа. Их наружные стенки сильно утолщены и покрыты **кутикулой**. **Устьицы** расположены продольными рядами по всей длине листа ниже уровня эпидермы. Стенки клеток эпидермы одревесневают.

Под эпидермой находится **гиподерма**, состоящая из клеток с равномерно утолщёнными одревесневающими стенками. Наиболее толстая гиподерма развивается в рёбрах хвоинки. Эпидерма и гиподерма обеспечивают жесткость и прочность хвои.

**Мезофилл** в хвое однородный и иногда складчатый (сосна). В мезофилле находятся **смоляные ходы**, выстланные **эпителиальными клетками**, и имеющими обкладку из толстостенных, но не одревесневших волокон. Смоляные ходы единичны, а иногда совсем отсутствуют (кедр, тис ягодный).

Центральная часть хвоинки, ограниченная от мезофилла **эндодермой**, стенки клеток которой имеют **пояски Каспари**, занята проводящей системой состоящей из 1-2 **проводящих пучков**, состоящих из ксилемы и флоэмы, между которыми расположен тяж **склеренхимы**. Остальное пространство между пучками и эндодермой занято т.н. **трансфузионной тканью**, участвующей в проведении веществ (рис. 7).

Продолжительность жизни листьев ограничена определённым временем, после которого они опадают. Покрытосеменные растения в регионах с умеренным климатом сбрасывают листья ежегодно. У голосеменных, а также у субтропических и тропических покрытосеменных листья живут 3-5 и более лет (кроме **лиственницы** и **метасеквойи**).

У некоторых древесных пород, например у **ольхи** и **сирени**, листья опадают зелёными. У **липы** и **берёзы** они перед опадением желтеют, а у **вишни**, **осины** и **клёна** краснеют. Пожелтение связано с разрушением **хлорофилла** маскировавшего жёлтые пигменты **каротиноиды**, а покраснение – с накоплением в вакуолях клеток мезофилла пигментов **антоцианов**.

Перед опадением листьев синтезируемые ими углеводы перемещаются в зимующие органы, листья обедняются азотом и фосфором, обогащаясь в то же время веществами, содержащими серу, хлор, кальций, кремний и другие элементы, подлежащими удалению из растения. В листьях остается незначительное количество протеина, гемицеллюлоз, сахаров и жиров. Эти вещества вместе с целлюлозой и лигнином после опадения листьев подвергаются гуминификации и минерализации и попадают в почву (см. раздел 6.4).

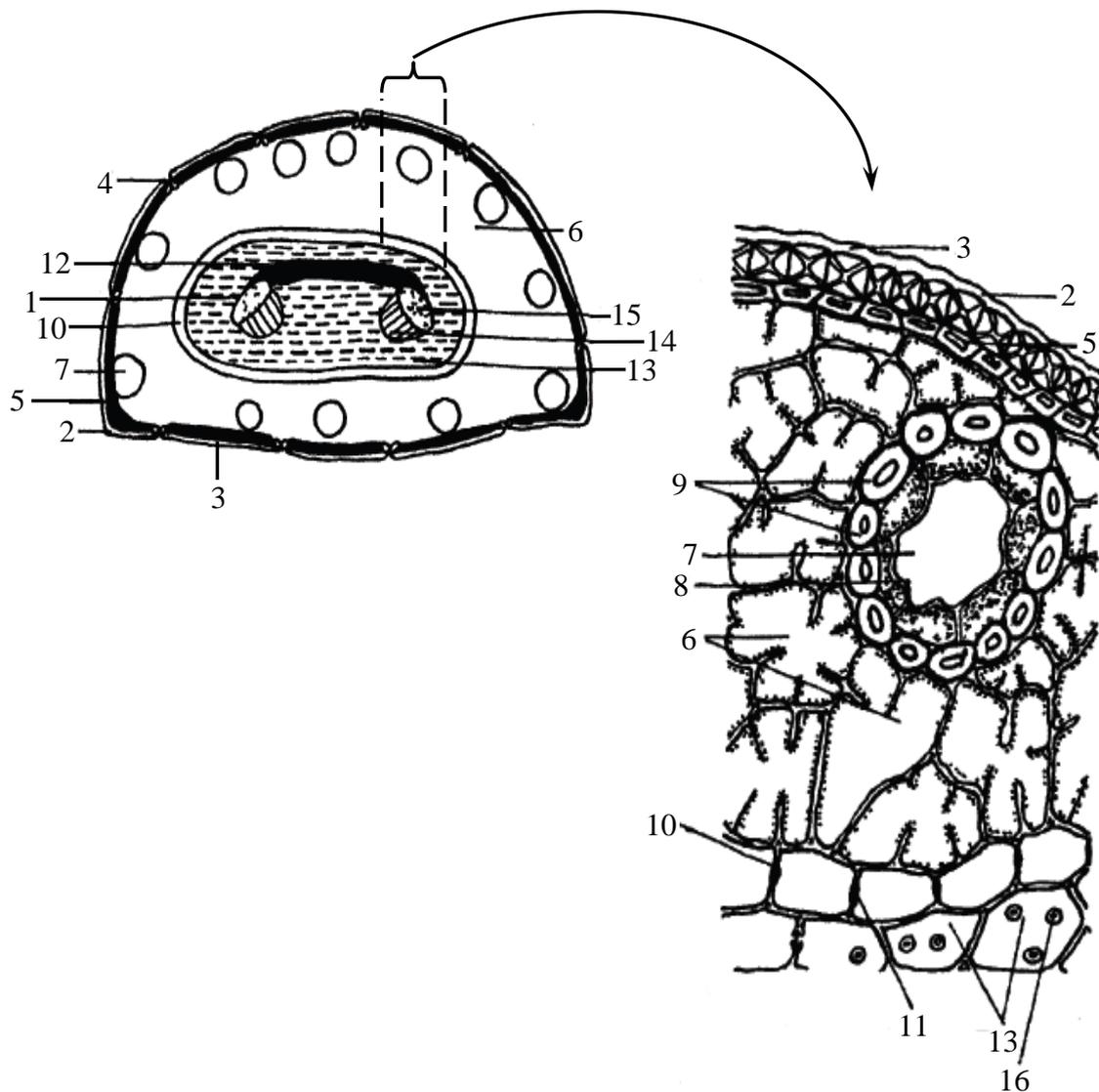


Рисунок 7. Схема микростроения хвои сосны:

- 1 – проводящий пучок; 2 – эпидерма; 3 – кутикула; 4 – устица; 5 – гиподерма;  
 6 – мезофилл; 7 – смоляной ход; 8 – эпителиальные клетки;  
 9 – волокна обкладки смоляного хода; 10 – эндодерма; 11 – пояски Каспари;  
 12 – склеренхима; 13 – трансфузионная ткань; 14 – ксилема; 15 – флоэма;  
 16 – окаймлённая пора.

Во всех случаях опадению листа предшествует образование в основании черешка **отделительного слоя**, представляющего собой поперечную пластинку, пересекающую черешок, состоящую из мелких тонкостенных клеток. Он появляется за несколько недель или дней до опадения листа, являясь сначала однослойным, а затем вследствие деления клеток он становится двухслойным и многослойным.

Близ места пересечения отделительным слоем проводящих пучков трахеидные элементы закупориваются **тиллами**, а у некоторых растений **камедями** и **слизями**, ситовидные пластинки закрываются пробками из **каллозы**. Оболочки клеток самого отделительного слоя ослизняются и

клетки разъединяются – **мацерируют**. В конце концов лист оказывается висющим только на тонких проводящих пучках, которые разрываются под тяжестью самого листа.

В клетках, примыкающих с внутренней стороны к отделительному слою, происходит **суберинизация** их внутренних и **лигнификации** наружных частей. Таким образом возникает защитный слой. В дальнейшем под защитным слоем закладывается ткань коры – **феллоген** и образуется **перидерма**. На следующий год перидерма покрывает листовую рубец и соединяется с перидермой стебля.

У покрытосеменных растений **цветок** образуется при раскрытии **бутона** в начале цветения или образуются **стробилы** и **женские шишки** у голосеменных. Цветок состоит из **околоцветника**, **венчика**, **чашечки**, **тычинок** и **пестика**. **Пыльники** тычинок содержат двух-трёхклеточные **пыльцевые зёрна**, развившиеся из одноклеточных **микроспор**. Пыльцевое зерно, перенесённое на **рыльце** пестика, прорастая образует **пыльцевую трубку**. Дойдя до **семязачатка** она проникает в **зародышевый мешок** в основании пестика и изливает в него своё содержимое, производя оплодотворение.

Промежуток времени между опылением и оплодотворением у разных древесных пород различен: у **груши** – 5 дней, **берёзы** – до 4 месяцев, **дуба** около года, у **сосны** – 1,5 года.

Цветение продолжается обычно до опыления, а в некоторых случаях до оплодотворения яйцеклетки. После окончания цветения цветки увядают и их венчики и чашечки опадают.

Пыльцевые зёрна имеют 2 оболочки: внешнюю плотную – **экзину**, состоящую из кутинизированных углеводов и сополимеризованных лигнина и каротиноидов – **спорополленинов**, очень устойчивых к различным воздействиям, в том числе и химическим, и эластичную – **интину**, содержащую целлюлозу и пектиновые вещества, позволяющие ей сильно растягиваться при прорастании пыльцевого зерна. Содержимое пыльцевых зёрен состоит из белков (16-30%), крахмала (1-7%), моно и олигосахаридов (3-10%), минеральных веществ (1-9%) и ряда витаминов. Употребляя пыльцу в пищу, насекомые, птицы, рукокрылые млекопитающие способствуют опылению растений. Кроме пыльцы, ценным пищевым продуктом, привлекающим опылителей (**первичным аттрактантом**) является нектар, содержащийся в нектарниках цветов. Нектар содержит от 25 до 75% сахаров (глюкоза, фруктоза, сахароза), аминокислоты, липиды и азотистые соединения.

Ко **вторичным аттрактантам** относятся: окраска цветков, пятнистость, выполняющая функцию «указателей нектара», запахи имитирующие запах особей противоположного пола, или копирующие запахи, вызывающие цепь сенсорных реакций, наследственно

закреплённых у насекомого; форма цветка имитирующая форму самки насекомого и т.д.

После оплодотворения из завязи развивается плод в форме различного вида **шишек** для голосеменных и чрезвычайно разнообразных форм сочных (**костянка вишни, померанц апельсина, гранатина граната** и т.д.) или сухих (**орех лещины, желудь дуба, двухкрылка клена** и т.д.) плодов покрытосеменных.

В процессе созревания плода околоплодник (**перикарпий**), окружающий семя, претерпевает значительные биохимические изменения, происходит накопление в нём сахаров, жиров, ароматических соединений, витаминов и т.д.

У большинства древесных растений перикарпий дифференцирован на три зоны: **экзокарпий** (внеплодник), **мезокарпий** (межплодник) и **эндокарпий** (внутриплодник). Примером четко дифференцированного перикарпия может служить костянка **вишни**. Покрывающая её блестящая кожица представляет собой экзокарпий, сочная мякоть – мезокарпий и окружающая семя костянка, состоящая из **склерейд-эндокарпий**. Околоплодник зрелых плодов, как правило, уже не содержит хлорофиллоносных слоёв. Плоды становятся ярко окрашенными, благодаря образованию каротиноидов и антоцианов, а иногда приобретают специфический запах, связанные с наличием **терпенов** и других легколетучих соединений.

После созревания плодов в них образуется **семя**, состоящее из **семенной кожуры, эндоспермы и зародыша**.

**Семенная кожура (спермодерма)** обычно многослойна, причём волокна, содержащиеся в слоях, ориентированы по-разному. Созревание семян сопровождается их обезвоживанием, при этом выход воды осуществляется через семенную кожуру и прекращается когда в семени остаётся 5-10% воды. К этому времени сильно утолщается кутикула благодаря отложению в ней **эпикутикулярного воска**. Кроме этого, выходу оставшейся воды и её поглощению извне препятствует появление внутри сперодерма **«световой линии»**, обладающей интенсивным светопреломлением и состоящей из очень плотно переплетённых микрофибрилл целлюлозы.

У большинства растений семена, покинувшие материнское растение переходят в состояние разного по продолжительности физиологического покоя, которому способствует как водонепроницаемость семенной кожуры, так и накопление в семени **гормона**, тормозящего рост – **абсцизовой кислоты**. Известны случаи сохранения всхожести семян содержащихся в вечной мерзлоте до 10000 лет.

**Эндосперм** состоит из крупных клеток запасующей ткани. В клетках **мучнистого** эндосперма преобладают **зёрна крахмала**, а в клетках **маслянистого** эндосперма – отложения **жирных масел**, нередко в

сочетании с запасными белками в виде алейроновых зёрен, сосредоточённых в специальном алейроновом слое. Иногда благодаря сильному обезвоживанию семян эндосперм становится очень твёрдым в случае отложения в нём в качестве запасного вещества гемицеллюлоз (например, у финиковых пальм).

Запасные вещества эндосперма гидролизуются при набухании семян под действием ферментов и поглощаются зародышем в процессе прорастания, после чего клетки эндосперма разрушаются.

**Зародыш** имеет в своих клетках диплоидный набор хромосом нового растения данного вида и обеспечивает его воспроизводство при прорастании семени.

## 2.2. Ткани древесных растений

Все органы древесных растений состоят из тканей – совокупности клеток, сходных по происхождению, строению и выполнению одной или нескольких функций. Ткани можно классифицировать следующим образом:

### 1. Ассимиляционные ткани

### 2. Образовательные ткани (меристемы)

2.1. Верхушечные (апикальные)

2.2. Боковые (латеральные)

2.2.1. Первичные (прокамбий, перицикл)

2.2.2. Вторичные (камбий, феллоген)

2.3. Вставочные (интеркалярные)

2.4. Раневые (травматические)

### 3. Запасающие ткани

### 4. Вентиляционные ткани (аэренхима)

### 5. Пограничные ткани

5.1. Наружные газообмена, транспирации, механической защиты (покровные)

5.1.1. Первичные (эпидерма)

5.1.2. Вторичные (перидерма)

5.1.3. Третичные (корка или ритидон)

5.2. Наружные всасывания

5.2.1. Ризодерма

5.2.2. Веламен

5.3. Внутренние регуляции прохождения веществ

5.3.1. Эндодерма

5.3.2. Экзодерма

5.3.3. Обкладочные проводящих пучков

### 6. Выделительные ткани

6.1. Наружные

- 6.1.1. Желёзистые волоски (трихомы) и выросты (эмергенцы)
- 6.1.2. Нектарники
- 6.1.3. Гидатоды
- 6.2. Внутренние
  - 6.2.1. Выделительные клетки (идиобласты)
  - 6.2.2. Многоклеточные вместилища выделений (смоляные и камедные ходы)
  - 6.2.3. Млечники

## 7. Механические ткани

- 7.1. Колленхима
- 7.2. Склеренхима
  - 7.2.1. Волокна
  - 7.2.2. Склерейды

## 8. Проводящие ткани

- 8.1. Ксилема (древесина)
- 8.2. Флоэма (луб)

Главная функция **ассимиляционных тканей** – **фотосинтез**. Они имеют простое строение и состоят из однородных тонкостенных паренхимных клеток, содержащих **хлоропласты** в постенном слое **цитоплазмы (хлоренхиме)**, и залегают непосредственно под прозрачной кожицей (**эпидермой**), придавая зелёный цвет листьям, побегам и молодым стеблям.

Хлоренхима имеется также в органах цветка, в незрелых плодах, и корнях, доступных свету.

**Меристемы** состоят из неспециализированных одинаковых клеток, способных многократно делиться. Возникающие из меристем клетки дифференцируются, т.е. становятся различными и дают начало всем тканям и органам растения. Меристемы содержат некоторое число инициальных клеток (**инициалий**), способных делиться очень долго (у некоторых деревьев – тысячи лет), сохраняя первоначальную форму и функции. Остальные клетки меристемы делятся ограниченное число раз и в конце концов превращаются в различные ткани.

**Верхушечные** меристемы образуются на кончике зародышевого корешка и первичной почечки зародыша семени и наращивают корень и побег в длину.

**Боковые** меристемы образуют цилиндрические годовые слои в стебле, ветвях и корнях. Связанные с верхушечными меристемами называются **первичными (прокамбий, перицикл)**, а возникшие позже – **вторичными (камбий, феллоген)**.

**Вставочные (интеркалярные)** меристемы расположены у основания стеблевых междуузлий.

**Раневые** меристемы возникают при залечивании повреждений с образованием защитной пробки или других тканей.

Клетки меристем многогранные, не разделённые межклетниками, их оболочки тонки, содержат мало **целлюлозы** и способны растягиваться.

Полость каждой клетки заполнена густой **цитоплазмой** с относительно крупным **ядром**.

**Запасающие** ткани широко распространены в корнях, стволах, ветвях, семенах древесных растений и расходуются после периода покоя. Они чаще всего состоят из живых паренхимных клеток и содержат твёрдые зёрна **крахмала**, **гемицеллюлоз**, запасные **белки (алеироновые зёрна)**, **жиры (липидные капли)** и растворы **сахаров**. Иногда образуются особые запасающие водоносные ткани, состоящие из крупных тонкостенных паренхимных клеток, содержащих **слизи**, удерживающие воду.

**Аэренхима** представляет собой совокупность **межклетников**, наполненных газовым содержанием. Основная функция аэренхимы – вентиляция ткани. Хотя аэренхима сообщается с атмосферой многочисленными проходными отверстиями в покровных тканях, газовый состав в ней сильно отличается от атмосферного, так как клетки в процессе жизнедеятельности (фотосинтеза, дыхания, испарения), выделяют в межклетнике одни газы, и поглощают другие. Особенно сильно аэренхима развита у растений, обитающих в среде, затрудняющей нормальный газообмен и снабжение внутренних тканей кислородом. Так, у деревьев, растущих на болотной почве, кислород из надземных органов поступает в корни по обширным межклетникам.

**Покровные** пограничные ткани в основном выполняют функции, связанные с газообменом, транспирацией и механической защитой. Их особенность состоит в том, что они закономерно сменяют одна другую, например **эпидерма**, покрывающая молодые побеги, может замениться на более старых стеблях **перидермой**, а затем на стволе **коркой**.

**Эпидерма (кожица)** составлена наружным слоем клеток, облегающим листья и молодые побеги. Клетки эпидермы плотно соприкасаны между собой (за исключением **устычных щелей**) и защищают внутренние ткани от сильной **транспирации** – естественного испарения воды, и контролируют газообмен. Кроме этого она выполняет ряд других функций: препятствует проникновению болезнетворных организмов, участвует в синтезе различных веществ, а также в выделение капельно-жидкой воды, эфирных масел и солей.

В состав эпидермы входят **основные клетки**, **замыкающие клетки устьиц**, и **трихомы** – клетки выростов.

**Основные клетки** плотно соприкасаны между собой и могут обладать разнообразной формой. Их наружные стенки обычно толще внутренних, имеют сложное строение и содержат **целлюлозу** и **пектиновые вещества**.

С наружной стороны вся эпидерма покрыта сплошным слоем **кутикулы**, внутри неё вкраплены включения растительных **восков**, образующих сизый налёт (например, на плодах **сливы**). На границе кутикулы и целлюлозосодержащего слоя основных клеток находится прослойка пектиновых веществ, непосредственно связанных с пектинами, срединной пластики, разделяющей клетки. Предполагают, что вещества, образующие **кутин** и **воск**, синтезируются этими клетками, они передвигаются по пектиновому слою и образованным им прожилкам внутри кутикулы на её поверхности и превращаются в кутин и воск.

В протопластах основных клеток обнаруживается тонкий пристенный слой цитомоплазмы с мелкими редкими хлоропластами и ядром. В некоторых клетках хорошо развиты эндоплазматический ретикулум и высокоактивный аппарат Гольджи, что указывает на энергичную синтетическую деятельность этих клеток.

Иногда под эпидермой располагается слой клеток – **гиподерма**, накапливающий различные вещества (**пигменты**, **таннины** и пр.).

Среди основных клеток эпидермы размещаются **устьица**, состоящие из двух замыкающих клеток. В связи с потребностью в источниках энергии для активного транспорта ионов калия, повышающих осмотическое давление при открывании устьиц, эти клетки содержат многочисленные митохондрии в активном состоянии, хлоропласты обладающие сильно развитым тилакоидами, синтезирующими углеводы, необходимые для активной деятельности митохондрий.

Клетки эпидермы образуют наружные структуры, называемые **трихомами**. Они делятся на **желёзистые** и **кроющие**. Первые образуют вещества, которые рассматриваются как выделения (будут рассмотрены ниже). **Кроющие трихомы** имеют форму простых одноклеточных или разветвлённых и звездчатых многоклеточных волосков. Они могут длительное время оставаться живыми или быстро отмирать и заполняться воздухом. Кроющие трихомы, образуя на растениях шерстистый или войлочный покров, отражают часть солнечных лучей и уменьшают нагревание, снижая транспирацию. Иногда они образуют густой покров только там, где расположены устьица (на нижней стороне листа).

**Перидермой** называют сложную многослойную пограничную ткань. Сложной она является потому, что состоит из комплекса клеток, различных по строению и функциям. Эти клетки составляют следующие ткани: **феллема (пробка)** – выполняющая защитные функции; **феллоген (пробковый камбий)** – за счёт которого перидерма длительное время нарастает в толщину; **феллодерма** – выполняющая функцию питания феллогена.

У большинства древесных пород на смену гладкой перидерме приходит **ритидон (корка)**, у **яблони** это наблюдается на 6-8- год, у **граба** через 50 лет. Более толстая корка надёжно предохраняет стволы деревьев

от механических повреждений и резкой смены температур (строение перидермы и ритидона рассматривается в разделе 2.1.).

Основной тканью наружного всасывания является **ризодерма**. Она покрывает молодые корневые окончания и через неё происходит поглощение воды и минеральных солей из почвы. Кроме этого она взаимодействует с полезными и болезнетворными организмами (бактериями и грибами) и выделяет в почву различные метаболиты. Поверхность ризодермы сильно увеличена за счёт образования корневых волосков, ультраструктура клеток обеспечивает высокий уровень обмена веществ, а тонкие оболочки плотно соприкасаются с почвой. **Корневые волоски**, представляющие собой выросты ризодермальных клеток, имеют очень тонкую оболочку, состоящую из **целлюлозы** и **пектиновых веществ**. Её наружные слои содержат **слизь**, которая входит в тесное соприкосновение с твёрдыми частицами почвы и почвенными растворами.

В клетках ризодермы имеется множество рибосом, что указывает на интенсивный синтез белков и митохондрий, в которых в результате дыхания освобождается энергия, необходимая для активного поглощения веществ. При образовании корневого волоска ядро переходит в вырост и передвигается около растущего кончика. Когда рост волоска заканчивается, ядро отходит от его кончика и занимает положение посередине волоска.

Корневые волоски и вся ризодерма существует у большинства растений в течение нескольких дней и отмирает на расстоянии 2-3 см от кончика корня.

**Веламен** – многослойная всасывающая ткань, образуется из поверхностного слоя клеток воздушных корней. Её клетки отмирают и поэтому всасывают воду не осмотически, а капиллярным путём через большие поры и сквозные отверстия, передавая её к экзодерме (см. ниже). В сухой сезон мёртвые клетки веламена выполняют защитную функцию.

Внутренние пограничные ткани образуют слои, разделяющие группы тканей с различными физиологическими функциями.

**Эндодерма** в виде непрерывного водонепроницаемого слоя окружает центральные ткани корня, отграничивая кору от проводящих тканей. Она в своём развитии может пройти три стадии. На первой её клетки плотно примыкают друг к другу и имеют тонкие первичные оболочки, содержащие утолщения – **пояски Каспари**, содержащие **суберин** и **лигнин**, непроницаемые для водных растворов. На второй стадии её клетки изнутри выстилаются сплошным слоем суберина, а на третьей полностью лигнифицируются.

**Экзодерма** – образуется в корнях под ризодермой. После отмирания ризодермы она оказывается на поверхности корня и приобретает свойства покровной ткани. Внутренние поверхности её клеток покрыты суберином, но в отличие от клеток пробки они остаются живыми. Некоторые из них

остаются пропускными, через которые происходит избирательное передвижение веществ.

**Обкладочные клетки проводящих пучков** в листьях выполняют ту же функцию, что и эндодерма.

**Выделительные ткани** выделяют вещества, исключаящиеся из метаболизма. Растения могут выделять **полисахариды** в виде **слизей, сахара, белки, соли** различных кислот, воду и многочисленные **вторичные метаболиты**. Все перечисленные вещества могут образовываться и исключаться из обмена веществ на разных его стадиях, или сразу после **поглощения** извне, или в процессе **ассимиляции**, или после **диссимиляции**. В соответствии с этим можно говорить о **рекретах, секретах и экскретах**.

Ультраструктура выделительных клеток определённым образом зависит от химической природы выделяемых ими веществ. Выделение **терпенов** связано с сильным развитием **агранулярного эндоплазматического ретикулума**, выделение **слизей** – с развитием **аппарата Гольджи**, а выделение **белков** – с развитием **гранулярного ретикулума**.

К наружным выделительным тканям относятся **железистые волоски**, представляющие собой **трихомы**, т.е. производные эпидермы и состоящие из многоклеточной ножки и одноклеточной головки, содержащие **эфирные масла** или щитка на ножке (**пельтатные железки чёрной смородины**). Если такие образования формируются с участием не только эпидермы, но и более глубоко лежащих тканей, их относят к **эмергенцам**.

**Нектарники** выделяют сахаристую жидкость (**нектар**), служащую для привлечения насекомых-опылителей. Чаще всего они находятся в цветах – у основания завязи, на лепестках и других частях.

Выделительные клетки нектарников отличаются густой **цитоплазмой** и высокой активностью обмена веществ.

**Гидаитоды** выделяют наружу капельно-жидкую влагу и растворенные в ней соли. При переувлажнении почвы растения с помощью них освобождаются от избыточной влаги (**ива**, растущая на берегу водоемов).

Клетки внутренних выделительных тканей, рассеянные среди клеток других тканей, называются **идиобластами**. Они могут накапливать различные вещества – **оксалат кальция** в виде одиночных кристаллов или друз, **терпены, слизи, танины** и т.д. Эфиромасличные клетки начинают накапливать терпены внутри маленького пузырька, прикрепленного к стенке клетки. По мере накопления экскрета пузырёк увеличивается и занимает полость клетки. Одновременно на внутренней поверхности клетки откладывается **суберин** изолирующий окружающие ткани от ядовитого для них экскрета. Эфиромасленные идиобласты характерны для представителей семейства **магнолиевых и лавровых**.

**Вместилища выделений** очень разнообразны по форме, величине и происхождению. Различают **схизогенные и лизигенные вместилища**. Первые возникают в виде **межклетников**, заполненных выделенными веществами и окружённых живыми клетками эпителия. Вторые возникают на месте крупных клеток, которые распадаются после накопления веществ.

**Схизогенные смоляные ходы** характерны для хвойных древесных растений. **Эпителиальные клетки** выделяют смолу внутрь межклетника и изолируют экскрет от остальных живых тканей. **Лизигенные вместилища эфирных масел** хорошо развиты в коже плодов **цитрусовых**.

**Млечники** представляют собой живые клетки, содержащие в вакуолях **млечные сок (латекс)** – водную эмульсию **смол** или **каучука**. Кроме этого млечный сок может содержать **эфирные масла, аминокислоты, белковые соединения, алкалоиды** и т.д. Млечники бывают двух типов – **членистые и нечленистые**. **Членистые** возникают из многих отдельных клеток, которые в местах соприкосновения растворяют свои оболочки, а их протопласты и вакуоли с млечным соком сливаются в сплошную разветвлённую систему. Такие млечники найдены у растений семейства **сложноцветных**. **Нечленистый млечник** представляет собой одну гигантскую клетку, которая возникает из зародыша и больше не делится, а непрерывно растёт, удлиняется и ветвится. Нечленистые млечники пронизывают все органы растения семейства **молочайных и тутовых**.

В некоторых тропических древесных породах присутствуют т.н. **камедные ходы**, заполненные **пектиновыми веществами**.

Различают два основных типа механических тканей – **колленхиму и склеренхиму**. **Колленхима** состоит из вытянутых в длину живых клеток с тупыми или несколько скошенными концами. Их оболочки неравномерно утолщены и наряду с целлюлозой содержат много пектинов и гемицеллюлоз. Колленхима возникает очень рано в молодых стеблях и листьях, когда ещё продолжается растяжение в длину, возможное лишь при активном воздействии живого содержимого клеток, снижающего упругость их оболочек. В них не происходит одревеснения, за исключением редких случаев их превращения в склеренхиму в самом конце развития. Колленхима может выполнять своё назначение армирующей ткани только в состоянии **тургора** – жидкостного внутриклеточного давления. Если листья и молодые побеги теряют воду, то тонкие участки оболочки клеток складываются гармошкой и органы завядают.

**Склеренхима** состоит из клеток с равномерно утолщёнными одревесневшими оболочками, а содержимое клеток отмирает после окончательного формирования оболочек. Оболочки **склеренхимных клеток** обладают прочностью, сопоставимой с прочностью стали. Различают два типа клеток склеренхимы – **волокна и склереиды**. Волокна

имеют форму прозенхимных клеток, сильно вытянутых в длину и заострённых на концах, с толстыми стенками и узкими полостями. Волокна, входящие в состав ксилемы (от греч. Ксилос – древесина), называют древесными (**волокна либриформа** (от лат. *Libri* – луб) и летние трахеиды), а входящие в состав флоэмы (от греч. *φλοῦς* – кора) – **лубяными волокнами**. **Склерейды** – клетки округлой или ветвистой формы с толстыми одревесневшими стенками. Они могут быть распределены среди других тканей (каменистые клетки плодов **груши**) или образовывать сплошные комплексы (**скорлупа орехов**, косточки **костянок**).

В связи с тем, что тела высших растений, в том числе и древесных, расчленены на две сферы воздушного и почвенного питания, существуют две проводящие ткани, по которым вещества передвигаются в двух противоположных направлениях – **ксилема (древесина)** и **флоэма (луб)** (см. раздел 2.1).

По ксилеме в направлении снизу вверх (от корней к листьям) поднимаются вещества почвенного питания – вода и растворённые в ней соли (восходящий ток). По ксилеме могут передвигаться также растворы сахаров, мобилизуемые весной для построения побегов, а также разнообразных соединений синтезируемых в клетках корня («березовый» и «кленовый» сок).

По флоэме в направлении сверху вниз (от листьев к цветам, плодам и корням) передвигаются вещества, синтезированные в листьях благодаря процессу фотосинтеза (нисходящий ток).

Ксилема и флоэма образуют в теле растения непрерывную разветвлённую систему, соединяющие все органы растения – от корневых волосков до окончания проводящих пучков листьев. Ксилема и флоэма являются **сложными тканями**, т.к. в их состав входят разнородные элементы – проводящие, механические, запасающие, выделительные, но основными являются первые.

Проводящие элементы как в ксилеме (**трахеиды** и **сосуды**), так и флоэме (**синовидные элементы**) значительно вытянуты, их стенки содержат поры или сквозные перфорации, облегчающие прохождение жидкости. Ксилема и флоэма располагаются рядом и образуют т.н. **проводящие пучки – открытые**, в которых между ксилемой и флоэмой располагается камбий и **закрытые** – лишённые камбия, в виде концентрических пучков, в которых ксилема окружает флоэму (**амфивазальные пучки**) или, наоборот, флоэма окружает ксилему (**амфикрибральные пучки**).

В древесине различают два типа проводящих элемента – **трахеиды**, в основном **весенние**, и **членики сосудов**. Предполагают, что сосуды также как и волокна либриформа эволюционно возникли из трахеид, но

эволюция последних шла в другом направлении, в сторону потери проводящие функции и повышения механической прочности.

В лубе различают два типа проводящих ситовидных элементов: **ситовидные клетки** и **ситовидные трубки**. Кроме ситовидных элементов луб содержит несколько типов паренхимных клеток, лубяные волокна, склереиды, смоляные ходы, млечники и т.д.

Скорость передвижения ассимилянтов по флоэме – 50-150 см/час, что превышает скорость диффузии в растворах. Очевидно, что живые сопровождающие клетки ситовидных элементов активно участвуют в передвижении растворов, и этому способствует **дыхание**, т.к. при его затруднении движение растворов прекращается. У двудольных (**лиственных**) ситовидные трубки функционируют 1-2 года, затем камбий образует новые, а старые покрываются **каллозой** и сдавливаются – **облитерируют**. У однодольных (**пальм**), лишённых ежегодного камбиального прироста, ситовидные элементы существуют до 50-100 лет.

### 2.3. Клетки древесных растений

Клетки древесных растений подразделяются на **паренхимные** и **прозенхимные**. Паренхимными называются многогранные или округлые клетки, линейный размер которых по всем направлениями отличается незначительно. Обычно в зрелом состоянии эти клетки остаются **живыми**. **Прозенхимные** клетки сильно вытянуты в одном направлении, поэтому их иногда называют **волокнами**. В зрелом состоянии они обычно мертвы. Живые клетки составляют основу ассимиляционных образовательных, запасующих, пограничных и выделительных тканей, а **мертвые** – механических, проводящих и некоторых пограничных. Первые образуют такие органы древесных растений, как листья, цветы, плоды и семена, а вторые являются основой корней, ствола и ветвей.

Число клеток в древесном растении огромно, так только один лист в среднем их содержит более 10 млн.

#### 2.3.1. Паренхимные клетки

Во взрослой паренхимной клетке различают три основные части: **клеточную оболочку**, **протопласт** – живое содержимое клетки – прижатое в виде обычно довольно тонкого слоя к оболочке и **вакуоль** – пространство в центральной части клетки, заполненное клеточным соком (рис. 8).

**Клеточная оболочка** и **вакуоль** являются продуктами жизнедеятельности **протопласта** и образуются им на определённых этапах развития клетки. Как в протопласте, так и в вакуоли, реже в оболочке

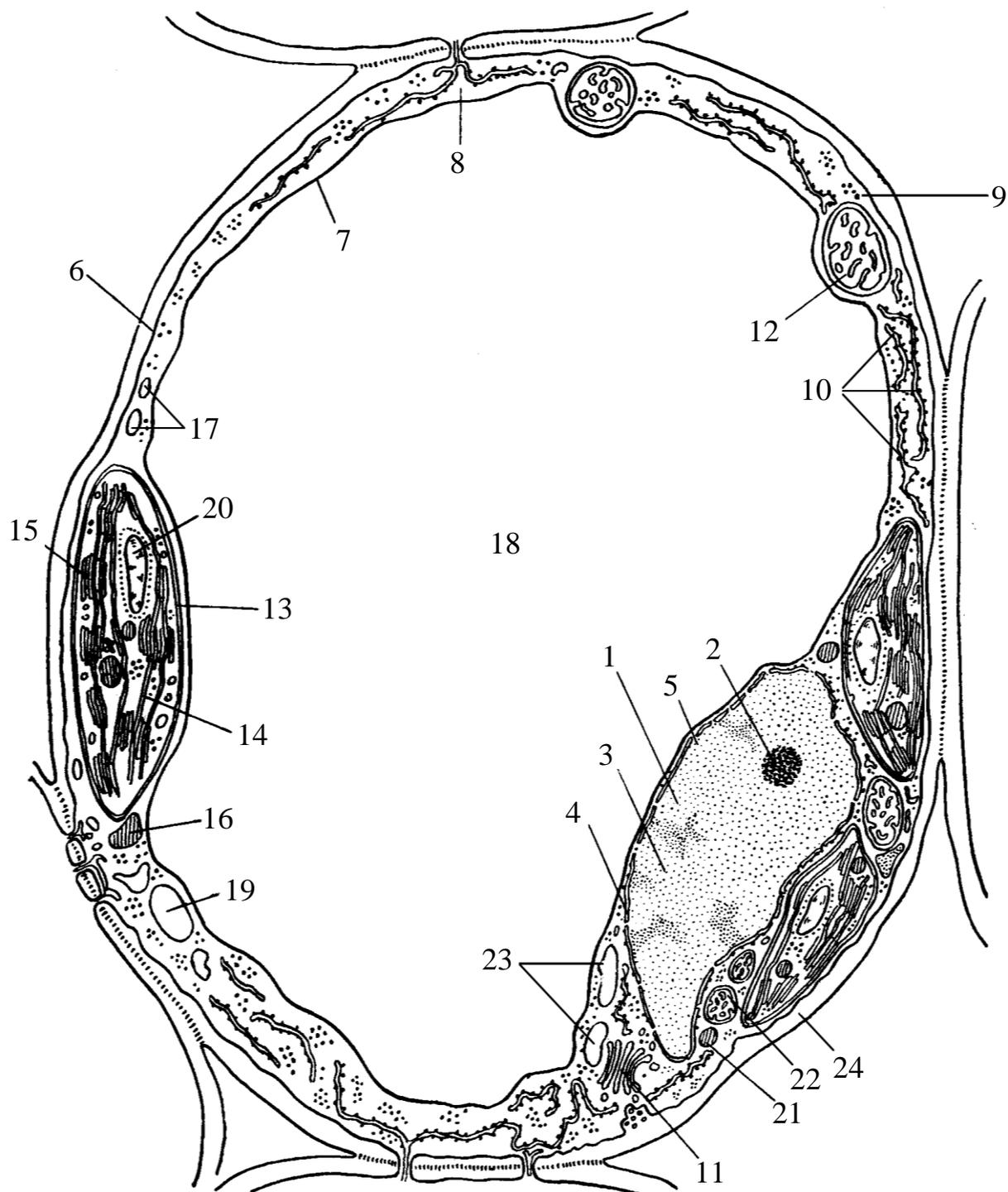


Рисунок 8. Схема строения живой паренхимной клетки:

- 1 – ядро; 2 – ядрышко; 3 – хроматин в нуклеоплазме; 4 – ядерная оболочка;
- 5 – ядерная пора; 6 – плазмолемма; 7 – тонопласт; 8 – гиалоплазма; 9 – рибосомы;
- 10 – эндоплазматический ретикулум; 11 – дитиоксома; 12 – митохондрии;
- 13 – хлоропласт; 14 – тилакоид; 15 – грана; 16 – микротело; 17 – мезосомы;
- 18 – центральная вакуоль; 19 – цитоплазматическая вакуоль; 20 – крахмальное зерно;
- 21 – липидная капля; 22 – алейроновое зерно; 23 – друзы оксалата кальция;
- 24 – клеточная оболочка.

содержатся различные включения (кристаллы солей, крахмальные зёрна, масляные капли и т.д.).

**Протопласт** представляет собой чрезвычайно сложное образование, включающее различные **органеллы**, имеющие характерное строение и функции, обусловленные определённым химическим составом. К органеллам клетки относятся: **ядро, рибосомы, эндоплазматический ретикулум, диктиосомы, митохондрии, пластиды, микротела и лизосомы** (табл. 10). Органеллы погружены в **гистоплазму**, которая обеспечивает их взаимодействие. Совокупность гистоплазмы и органелл (за исключением ядра) составляет **цитоплазму**.

Таблица 10

Органеллы растительной клетки

Органелла	Диаметр	Численность в клетке
Ядро	5-20 мкм	1
Пластиды	5-20 мкм	50-200
Диктиосомы	Коло 1 мкм	50-500
Митохондрии	1-5 мкм	50-2000
Лизосомы	0,5-2 мкм	–
Микротела	0,2-1,5 мкм	>2000
Рибосомы	2-10 мкм	$5 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^6$

**Ядро** – центральная органелла клетки, место хранения и воспроизводства наследственной информации. Оно служит также центром управления обменом веществ в клетке, контролирующим действие всех других органелл. Ядро является наиболее крупной органеллой и в делящихся паренхимных клетках может занимать до половины их объёма. В зрелых клетках вследствие их роста относительный объём ядра уменьшается. В паренхимных клетках форма ядра сферическая или эллипсоидная, в прозенхимных – линзообразная или веретенообразная. В молодых клетках оно занимает центральное положение, в зрелых – располагается в пристенном слое цитоплазмы или иногда в центре вакуоли внутри так называемого «**ядерного кармашка**» – скопления цитоплазмы, соединённого с её пристенным слоем **цитоплазматическими тяжами**.

По химическому составу ядро резко отличается от остальных органелл высоким (15-30%) содержанием ДНК, что составляет почти 99% всего ДНК клетки. ДНК в ядре образует комплексы с особыми ядерными белками – **дезоксирибонуклеопротеидами**. В ядре также содержатся РНК и довольно много белков.

В ядре содержится **ядрышко** и **хроматин**, погруженные в ядерный сок – **нуклеоплазму**. От цитоплазмы ядро отделено **ядерной оболочкой**.

Структура компонентов ядра существенно изменяется на разных фазах жизненного цикла клетки. Различают три состояния ядра:

**делящееся** – выполняющее функцию передачи наследственной информации от материнской к дочерней клетке; **интерфазное** – с основной функцией синтеза (удвоения) ДНК; **рабочее (метаболическое)** – выполняющее функцию управления активностью органелл.

**Ядрышко** представляет собой сферическое тельце диаметром 1-3 мкм. В отличие от хроматина, содержащего ДНК, оно является основным носителем РНК ядра, а основную его массу составляют белки. Основная функция ядрышка – синтез РНК и его объединение с белками с образованием **рибонуклеопротеидов** – предшественников **хромосом**.

Основным морфологическим компонентом рабочего ядра является **хроматин**, представляющий сети тонких длинных нитей и мелких гранул, являющихся частицами дезоксирибонуклеопротеидов, в которых белки располагаются на поверхности ДНК в виде футляра и регулируют её активность. Хроматин – это функционирующая активная форма хромосом, находящихся в разрыхлённом, сильно набухшем состоянии переходящем в плотно свёрнутые фибриллы (**хроматиды**) после окончания синтеза ДНК в рабочем ядре. Парно сложенные хроматиды образуют хромосомы, которые, разъединяясь в делящемся ядре, переходят в образующееся ядро дочерней клетки в виде одиночных хроматид. После удвоения в интерфазном ядре новой клетки за счёт синтеза ДНК хромосомы снова переходят в рабочее (набухшее) состояние – хроматин.

**Нуклеоплазма** представляет собой бесцветную жидкость, содержащую ряд ферментов и гранулы, похожие на рибосомы.

**Ядерная оболочка** состоит из двух мембран и светлого промежутка между ними. Наружная мембрана, граничащая с гистоплазмой, обычно несёт прикреплённые рибосомы, внутренняя их лишена. Ядерная оболочка по строению и химическому составу напоминает **ретикулярные цистерны** и может рассматриваться как компонент эндоплазматического ретикулула.

В ядерной оболочке находятся **поры** диаметром от 30 до 100 нм. Они занимают от 10 до 50% её поверхности, и их количество пропорционально интенсивности синтеза РНК в ядре. Ядерная оболочка контролирует обмен веществ между ядром и цитоплазмой, а ядерные поры функционируют как своеобразные шлюзовые ворота, через которые осуществляется прохождение макромолекул РНК из нуклеоплазмы в гистоплазму и белков в обратном направлении. Кроме этого она способна к биосинтезу **липидов, и белков**.

**Цитоплазма** построена по принципу мембранной организации, в основе которого лежат тончайшие (4-10 нм) плёнки (мембраны) построенные в основном из **фосфолипидов** и белков – **липопротеидов**. Молекулы фосфолипидов располагаются в них двумя параллельными слоями гидрофильными концами наружу, а гидрофобными – внутрь. Большинство молекул белков располагаются несплошным слоем на

поверхности липидного каркаса с обеих его сторон, часть их погружена в него, а некоторые проходят насквозь, образуя в мембране гидрофильные поры. Большинство этих белков является **ферментами**. Мембраны ограничивают протопласт от клеточной оболочки и вакуоли, создают внешнюю границу органелл и участвуют в создании их внутренней структуры и, являясь полупроницаемыми определяют, специфичность их химического состава. Мембраны составляют до 90% сухого вещества цитоплазмы. Пограничными мембранами цитоплазмы являются **плазмолемма** и **тонопласт**. Плазмолемма плотно прилегает к оболочке клетки и являясь проницаемой для водных растворов низкомолекулярных веществ выполняет барьерную функцию для крупных молекул белков, нуклеиновых кислот и пр. Кроме этого плазмолемма может выполнять и синтетическую функцию формирования **целлюлозных микрофибрилл** клеточной оболочки.

**Тонопласт** выполняет барьерную функцию между цитоплазмой и вакуолью, проводящей в неё в основном низкомолекулярные продукты вторичного метаболизма.

Основным веществом цитоплазмы является **матрикс (гиалоплазма)**, представляющая собой водную коллоидную систему, связывающую все погруженные в неё органеллы и обеспечивающую их взаимодействие. Матрикс содержит растворимые белки – ферменты, участвующие в биосинтезе **липидов** и **структурные белки**, формирующие надмолекулярные агрегаты – **микротрубки** (с диаметром 25 нм), располагающиеся в непосредственной близости от плазмолеммы и участвующие, по-видимому, в ориентации образуемых в ней целлюлозных микрофибрилл. В отличие от микротрубок ещё одними белковыми надмолекулярными образованиями являются не полые **микрофиламенты** (с диаметром 4-10 нм), выполняющие сократительные функции, генерирующие движение цитоплазмы.

В матриксе всегда присутствуют мельчайшие сферические (~20 нм) гранулы – **рибосомы**, состоящие из РНК и нескольких десятков молекул разных структурных белков. Различают **свободные** и **прикреплённые рибосомы**. Последние располагаются на поверхности мембран эндоплазматического ретикулума, в митохондриях и пластидах. Рибосомы часто собраны в группы из 4-40 (**полисомы**) единиц, в которых отдельные составляющие связаны между собой нитевидной молекулой и-РНК. Полисомы являются центрами синтеза белков получающими генетическую информацию из ядра с помощью перемещаемой из него и-РНК.

**Эндоплазматический ретикулум** представляет собой ограниченную мембранами систему субмикроскопических каналов, **цистERN (гранулярный)** и **трубок (агранулярный)**, пронизывающих матрикс. С помощью прикреплённых рибосом гранулярный ретикулум синтезирует специфические ферменты, которые накапливаются в полостях

его цистерн и могут использоваться в различных реакциях. Агранулярный ретикулум практически лишён прикрепленных рибосом и содержится в клетках, синтезирующих и выделяющих большое количество гидрофобных метаболитов (**эфирные масла, смолы** и пр.).

**Диктиосомы (тела Гольджи)** вместе с **пузырьками Гольджи** образуют **аппарат Гольджи**. Диктиосомы представляют собой стопки из 5-7 плоских цистерн диаметром около 1 мкм и толщиной 20-40 нм, ограниченных мембраной, лишённой рибосом. Пузырьки Гольджи отличаются от диктиосомных цистерн и могут быть обнаружены на достаточном удалении от диктиосом. Диктиосомы являются центрами синтеза накопления и выделения **полисахаридов** с помощью соответствующих ферментов. Пузырьки Гольджи транспортируют полисахариды к плазмолемме, при этом их мембраны встраиваются в неё, а содержимое оказывается снаружи в гиалоплазме.

**Митохондрии**, как правило, представляют собой гранулы овальной формы или палочки диаметром 0,3-1,0 мкм и длиной в несколько мкм. Снаружи они ограничены оболочкой, состоящей из двух мембран и промежутка между ними. Наружная мембрана контролирует обмен веществ между митохондрией и матриксом. Внутренняя мембрана отличается по строению и химическому составу от наружной и образует выросты, в полость митохондрии виде пластин и трубок (**кристов**).

Пространство между кристами заполнено тонкогранулярным содержимым, в котором встречаются мелкие рибосомы и нити **митохондриальной ДНК**. Основная функция рибосом – синтез **АТФ** из **АДР**, т.е. обеспечение энергетических потребностей клетки.

Молекулы богатой энергией **АТФ** выходят из митохондрий и используются для поддержания процессов жизнедеятельности клетки (поглощения и выделения веществ, протекания различных биосинтезов и т.д.). При этом **АТФ** превращается в **АДР**, которые вновь поступают в митохондрию. Энергия, запасаемая в молекулах **АТФ**, образуется в результате процесса **окислительного фосфорилирования сахаров (клеточного дыхания)**. Митохондрии способны также к независимому от ядра синтезу **конструкционных белков**, а иногда в них осуществляется синтез **липидов и углеводов**.

**Пластиды** в зависимости от окраски разделяют на три типа: **хлоропласты** (зелёного цвета), **хромoplastы** (жёлтого, оранжевого или красного цвета) и **лейкопласты** (бесцветные). Хлоропласты содержат зелёный пигмент – **хлорофилл**, а также пигменты относящиеся к группе **каротиноидов** – жёлтый **ксантофилл**, и оранжевый – **каротин**, но они обычно маскируются хлорофиллом. Хлоропласты обычно сильно развиты в клетках листьев и незрелых плодов. Форма хлоропластов обычно вытянутая линзовидная, но их оболочка в некоторых местах может образовывать углубления, в которых могут находиться свободные и

связанные с элементами ретикулума рибосомы, а иногда митохондрия. Ширина хлоропластов составляет 4-6 мкм, а толщина 1-3 мкм. Численность хлоропластов в клетке обратно пропорциональна её размеру, а общее их число в растении огромно (во взрослом дереве – сотни миллиардов). Хлоропласты имеют двухмембранную оболочку, лишённую хромосом. Наиболее характерная черта хлоропластов – сильное развитие системы внутренних мембран, улавливающих свет. Они имеют форму плоских пластин – **тилакоидов**, имеющих дисковидную форму диаметром 0,5 мкм, собранных в стойки – **граны**. В гранах тилакоиды располагаются параллельно друг другу, контактируя мембранами. Число тилакоидов в гране колеблется от 2-3 до нескольких десятков. Граны связаны между собой тилакоидами стромы, проходящими через них насквозь вдоль хлоропласта. **Строма** – внутреннее содержание хлоропласта, содержит включения особых липидов (**пластохинонов**) в виде **пластоглобул**, рибосомы, светлые зоны с нитями **ДНК**, **крахмальные зёрна** и **белковые кристаллы**.

Основная функция хлоропластов – **фотосинтез** (ассимиляция водорода, углерода и кислорода). Кроме того, в хлоропластах, как и в митохондриях, происходит синтез **АТФ** из **АДФ**, но источником энергии является не энергия окисления запасных веществ, а энергия солнечного света и процесс называется **фотофосфорилированием**. Наличие ДНК и рибосом указывает на существование собственной белоксинтезирующей системы в хлоропластах. Кроме этого они способны к синтезу и разрушению **крахмала**, некоторых **липидов** и **аминокислот**, которые откладываются в них в виде включений.

**Хромопласты** содержатся в зрелых плодах и осенних листьях. Они лишены хлорофилла и неспособны к фотосинтезу. Внутренняя мембранная система в них отсутствует. Различают хромопласты **глобулярного**, **фибриличного** и **кристаллического** типа. У хромопластов наиболее распространённого глобулярного типа каротиноидные пигменты растворены в липидных пластоглобулах, занимающих основной объём пластиидов.

**Лейкопласты** – обычно мелкие пластиды, встречающиеся в клетках органов, скрытых от солнечного света – корнях, живых клетках ксилемы и флоэмы, семенах. Для них характерно слабое развитие внутренней мембранной системы. Во многих случаях лейкопласты связаны с синтезом и накоплением запасных питательных веществ – **крахмала**, **белков**, реже **жиров**. Крахмал образуется в них из поставляемых синтезирующими клетками сахаров и, в отличие от **ассимиляционного**, называется **вторичным** и откладывается в виде зёрен. Запасные белки откладываются в форме кристаллов и аморфных включений иногда вместе с крахмалом, а **липиды** в виде **пластоглобул**. Иногда в них синтезируются компоненты **эфирных масел**.

В процессе индивидуального развития почти все типы пластид могут превращаться друг в друга. Наиболее обычны превращения лейкопластов в хлоропласты и хлоропластов в хромопласты. Первое, например, наблюдается при развитии листьев в почке, второе – при осеннем пожелтении листьев. Процесс превращения хромопластов в хлоропласты возможен только при действии **гормонов** и в природе крайне редок. Превращение хлоропластов в лейкопласты может происходить при поранении или недостаточной освещённости, при увеличении освещения процесс протекает в обратном направлении.

**Микротела** – образования сферической или эллипсоидной формы мельче митохондрий, в отличие от которых они окружены одномоембранной оболочкой и содержат тонкогранулярный лишённый мембран матрикс белковой природы, представленный различными **ферментами**. Эти органеллы присутствуют в разных клетках и выполняют различные функции. Так, в клетках запасяющих органов они участвуют (своими ферментами) в превращении запасных жиров в сахара, а в фотосинтезирующих клетках они содержат ферменты окисления основного продукта фотосинтеза – **гликолата** синтезированным **перексидом водорода**. В результате образуются **аминокислоты**, используемые при синтезе **белков, мембранных липидов** и других соединений.

**Лизосомы** представляют собой мелкие пузырьки – производные эндоплазматического ретикулума или аппарата Гольджи. Они содержат **гидролитические ферменты**, способные разрушать нуклеиновые кислоты, белки, полисахариды, липиды и другие соединения. Основная функция лизосом, локальный **автолиз** (переваривание) участков цитоплазмы, включая изношенные или избыточные органеллы собственной клетки. Этот процесс изоляции участков цитоплазмы и последующее их переваривание является одним из путей образования вакуоли в клетке. Наконец, гидролитические ферменты лизосом могут осуществлять очищение полости клетки после отмирания её протопласта при образовании **прозенхимных клеток**, выполняющих проводящую или механическую функцию.

**Вакуоли** – представляют собой полости в клетке, заполненные клеточным соком. Для большинства зрелых клеток характерна **центральная вакуоль**. Она может занимать до 70-90% объёма клетки. В пристенном протопласте обычно встречаются мелкие **цитоплазматические вакуоли**. Клеточный сок представляет собой, как правило, водный раствор различных веществ, являющихся продуктами жизнедеятельности протопласта, находящихся в растворённом или коллоидном состоянии и реже в виде оформленных включений.

Вакуоли в клетках выполняют две функции – накопления запасных веществ и продуктов вторичного метаболизма и поддержание тургора.

**Тургор** – упругое, напряжённое состояние клетки, вызываемое избирательной проницаемостью тонопласта для воды и водных растворов внутрь вакуоли. Он обеспечивает сохранение сочными органами (листьями, стеблями, плодами) формы и положения в пространстве и противодействие внешним механическим воздействиям. Тургорное давление также обеспечивает рост клеток растяжением. При обезвоживании тургор исчезает и наступает **плазмолиз** клетки, вызывающий увядание растения.

Вещества, накапливаемые в вакуолях, чрезвычайно многообразны – это углеводы, гликозиды, аминокислоты, белки, органические кислоты и их соли, липиды, танины, алкалоиды, и другие соединения.

Из **углеводов** наиболее обычными являются **глюкоза, фруктоза, сахароза, крахмал**, содержащийся в клеточном соке зрелых плодов (см. раздел 5.4.1.2).

Клетки созревающих семян накапливают в вакуолях в виде коллоидного раствора большое количество **белков**, при обезвоживании переходящих в состояние твёрдого геля (см. раздел 5.4.1.4).

Из **органических кислот** в клеточном соке наиболее часто встречаются **лимонная, яблочная, янтарная и щавелевая**. Эти кислоты содержатся в незрелых плодах, придавая им кислый вкус, а при их созревании могут использоваться как субстраты дыхания и кислый вкус плодов обычно исчезает (см. раздел 5.4.2.2).

В состав клеточного сока часто входят **танины**. Таннидоносные клетки могут быть рассеяны в беспорядке среди других клеток данной ткани или собраны в группы. Особо богаты танинами клетки коры, стеблей и корней (**дуб, ива, ель** и пр.), незрелых плодов (**грецкий орех**), листьев (**чай**) и некоторых патологических выростов (**галлы** на листьях дуба). При отмирании клетки танины окисляются, пропитывают клеточную оболочку и придают ей тёмно-коричневый цвет (см. раздел 5.4.1.1.2).

**Алкалоиды** содержатся в клеточном соке обычном в виде солей. Состав их часто характерен для растений определённого рода или даже вида. Так, **кофеин** содержится в семенах **кофейного дерева**, **атропин** в коре **хинного**, а **эфедрин** во всех органах **тиса ягодного** (см. раздел 5.4.2.3).

**Гликозиды** – обширная группа природных соединений (см. раздел 5.4.1.3) в виде **антоцианов** и **флавонов** – пигментов клеточного сока содержатся в лепестках цветов и осенней листве и обеспечивают их цветовую гамму, зависящую от кислотности среды (см. раздел 5.4.1.1.1). Так, в кислой среде антоцианы обладают красным цветом, в нейтральной – фиолетовым, а в слабощелочной – синим. Флавоны придают клеточному соку жёлтый цвет. На возникновение оттенков оказывают влияние также комплексы антоцианов с различными металлами.

Образование включений в клетке связано с локальной концентрацией тех или иных продуктов метаболизма, являющихся либо запасными веществами, либо конечными продуктами обмена. К первой группе относятся крахмальные зёрна, липидные капли и отложения белков, ко второй – кристаллы некоторых солей.

**Крахмальные зёрна** образуются только в **пластидах** живых клеток. В **хлоропластах** откладываются зёрна «**первичного**» **крахмала**. Значительно большего объема достигают зёрна «**вторичного**» **крахмала**, в **лейкопластах** образующегося из **сахаров**, поступающих в них из фотосинтезирующих клеток.

**Липидными каплями** наиболее богаты семена и некоторые плоды, также много их в осенней паренхиме древесных растений.

**Белковые включения** в наибольшем количестве встречаются в запасающих клетках сухих семян в виде **алеироновых зёрен**. Они обычно имеют почти сферическую форму с диаметром 0,2-20,0 мкм, окружены одномоембранной оболочкой и имеют зернистое или фибриллярное содержимое белковой природы, в которое погружён **белковый кристалл** ромбоэдрической формы или **сферический глобод**, содержащий кристаллы **фитина** – соли **инозитгексафосфорной кислоты**, являющейся запасом фосфора.

В клетках часто встречаются кристаллы **оксалата кальция**. Они могут образовывать **друзы** (клетки корневищ, коры, черешков и эпидермы листьев), **рафиды** – игольчатые кристаллы (клетки стебля **винограда**), или **кристаллический песок** (паренхимные клетки **бузины**). Образование нерастворимого оксалата кальция как конечного продукта жизнедеятельности протопластов можно считать средством выделения из обмена веществ излишков ионов кальция. Аналогичные процессы, по видимому, связаны с образованием кристаллов **гипса** и **кремнезёма**.

### 2.3.2 Прозенхимные клетки

Характерной особенностью растительных клеток, связано с наличием прочной оболочки, способной к растяжению, и центральной вакуоли, объём которой в процессе жизнедеятельности может многократно увеличиваться, является рост путём **растяжения**. Этот процесс приводит к образованию чрезвычайно вытянутых в одном направлении прозенхимных клеток, у которых длина превышает диаметр в десятки, а иногда и в сотни раз. В процессе роста таких клеток помимо увеличения их длины происходит утолщение их клеточной оболочки за счёт отложения в них продуктов метаболизма, в том числе и гидрофобного характера (в первую очередь – **лигнина**). Лигнификация **клеточной оболочки** приводит к постепенному отмиранию прозенхимной клетки с превращением её в

древесное волокно со сложным слоистым строением **клеточной стенки** (табл. 11)

Таблица 11

Толщина стенок анатомических элементов, мкм

Анатомические элементы	Толщина клеточной стенки
Трахеиды	2 – 8
Волокна либриформа	3 – 6,5
Членики сосудов	1,6 – 3,0
Паренхимные клетки	2,0 – 4,5

На ранней стадии развития клетки сразу после ее деления и в период роста протоплазма находится внутри тонкой оболочки, называемой **первичной стенкой (P)**. Ее толщина в сухом состоянии не превышает 30 нм (0,03 мкм), а в природном (набухшем) – 100 нм, но многократно увеличивается в процессе роста клетки.

Межклеточное вещество, соединяющее соседние клетки после прекращения их роста в древесную ткань, носит название **истинной срединной пластинки (M)**. В связи с незначительной толщиной первичных стенок даже мертвых клеток и истинной срединной пластинки между ними их часто рассматривают вместе и называют **сложной срединной пластинкой (P+M+P)** (рис. 9).

По окончании роста клетки ее стенка начинает утолщаться в результате откладывания продуктов биосинтеза во **вторичную стенку (S)**. Вторичная стенка состоит из трех слоев: **S<sub>1</sub> – наружного, S<sub>2</sub> – среднего и S<sub>3</sub> – внутреннего**, отличающихся оптическими свойствами и толщиной (табл. 12). Соотношение толщин слоев клеточной стенки в среднем составляет: (M+P):S<sub>1</sub>:S<sub>2</sub>:S<sub>3</sub> = 2:10:78:10.

Таблица 12

Толщина (мкм) и соотношение (%) слоев стенок весенних трахеид ели

Слой	мкм	%
P	0,23 – 0,34	7,0 – 14,2
S <sub>1</sub>	0,12 – 0,35	5,2 – 10,8
S <sub>2</sub>	1,77 – 3,68	73,3 – 84,0
S <sub>3</sub>	0,1 – 0,15	2,7 – 4,2

Межклеточное вещество истинной срединной пластинки имеет однородную структуру и состоит в основном из **лигнина**. Первичная и слои вторичной стенки построены из целлюлозных волоконцев (**фибрилл**), промежутки между которыми заполнены **гемицеллюлозами и лигнином**.

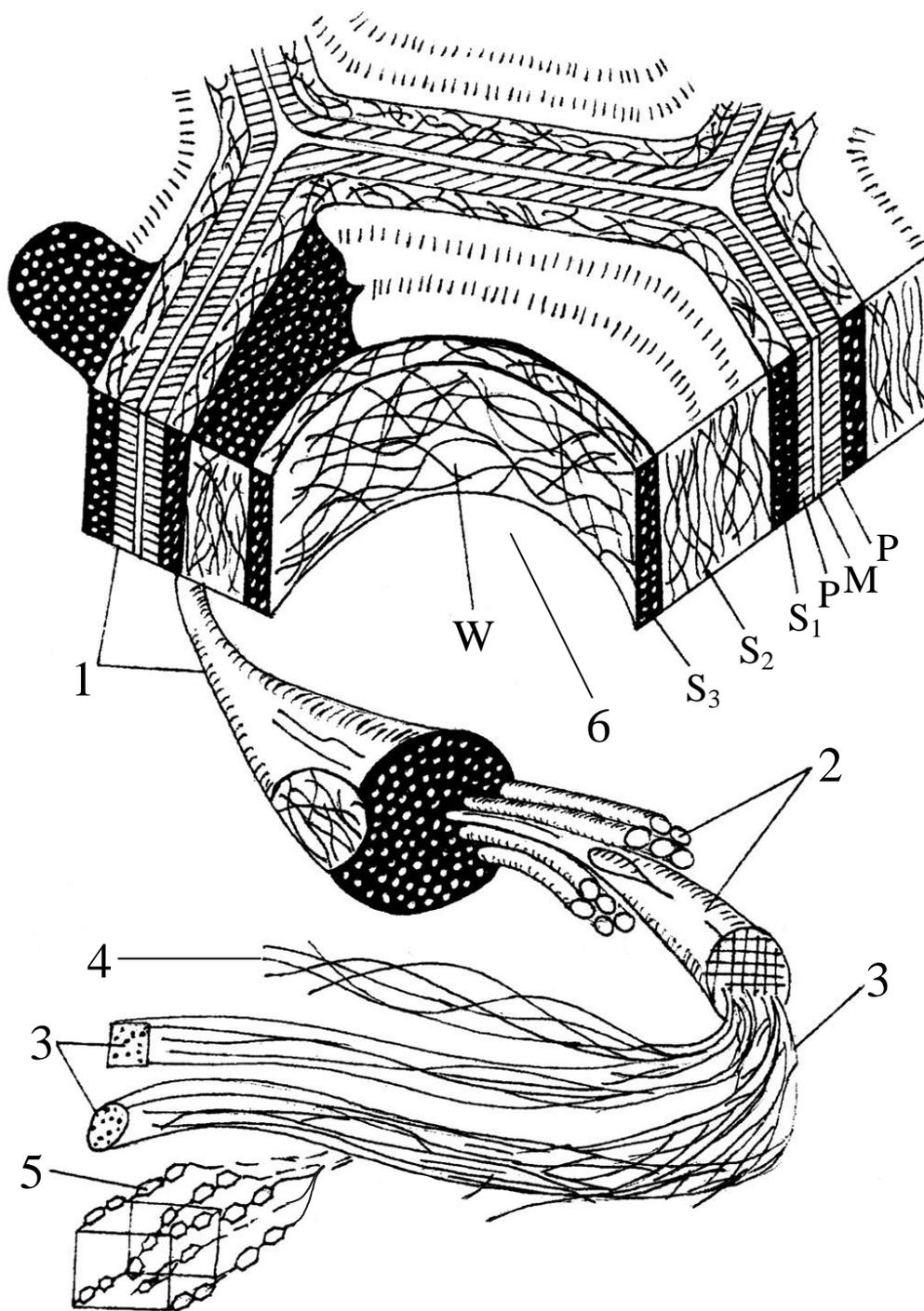


Рисунок. 9. Схема строения мертвой прозенхимной клетки:

М – истинная срединная пластинка; Р – первичная стенка;

Р+М+Р – сложная срединная пластинка;

S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub> – наружный, средний, внутренний слой вторичной стенки;

W – гранулярный слой; 1 – фибриллы; 2 – грундфибриллы; 3 – микрофибриллы;

4 – протофибриллы; 5 – макромолекулы целлюлозы; 6 – полость клетки.

В распределении и направлении целлюлозных фибрилл в толще клеточной стенки существуют две особенности:

1. **Концентрическая слоистость.** Каждый слой вторичной стенки (в особенности  $S_2$ ) состоит из тонких концентрических слоев (**ламел**). Их количество достигает 200, а наличие объясняется суточной периодичностью отложения продуктов биосинтеза клетки. При жизнедеятельности клетки в режиме постоянного освещения концентрическая слоистость не наблюдается.

2. **Спиральная полосатость.** В первичной стенке Р целлюлозные фибриллы образуют переплетающуюся структуру неправильной формы.

Во вторичной стенке S фибриллы располагаются более правильно по спирали.

В слое  $S_1$  фибриллы образуют две группы перекрещивающихся спиралей, идущих под большим углом к оси волокна ( $70-90^\circ$ ), с образованием до 10 концентрических слоев.

В слое  $S_2$  концентрические слои фибрилл ориентированы почти вдоль оси волокна ( $0-30^\circ$ ) и их количество значительно больше, чем в слое  $S_1$ .

В слое  $S_3$  расположение фибрилл аналогично слою  $S_1$ , но образуемая ими структура более рыхлая и менее правильная. Угол наклона фибрилл к оси волокна колеблется в широких пределах и зависит от породы (**пихта** –  $40-60^\circ$ ; **сосна** –  $80-90^\circ$ ).

**Третичная стенка W** («бородавчатый» или **гранулярный слой**) очень тонкая и образуется при отмирании **протопласта** и прекращении жизнедеятельности клетки. Целлюлозные фибриллы в ней ориентированы практически параллельно оси волокна. При этом вещества, содержащиеся в вакуоли пропитывают клеточную стенку или образуют содержимое полости клетки.

Внутренняя полость мёртвой клетки заполнена воздухом, водой или некоторыми продуктами метаболизма, в той или иной степени в ней диспергированными.

### ГЛАВА 3. БИОХИМИЯ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЯХ [34-103]

Вещества, из которых построены клетки древесных растений и которые они синтезируют в определённые периоды жизнедеятельности, чрезвычайно разнообразны и насчитывают сотни тысяч индивидуальных соединений. Они разделяются на **первичные** и **вторичные метаболиты**. Их образование происходит благодаря ассимиляции живыми клетками таких элементов неживой природы как водород, углерод, кислород, азот, сера, фосфор и некоторых других в виде неорганических соединений.

**К первичным метаболитам** относятся: углеводы, кислоты, липиды, нуклеиновые кислоты, аминокислоты и белки.

**Углеводы** синтезируются в **хлоропластах** живых клеток благодаря процессу **фотосинтеза**. Они разделяются на **запасные (моно-, ди-, олигосахариды, крахмал)** и **конструкционные** (целлюлоза и гемицеллюлоза), из которых построены клеточные стенки древесных волокон. Моносахариды **рибоза** и **дезоксиррибоза** участвуют в биосинтезе **РНК** и **ДНК**. Соединяясь с другими веществами, низкомолекулярные сахара могут образовывать **гликозиды**, а высокомолекулярные – **гликопротеиды**, которые играют важную роль в молекулярной организации растительного организма.

Протопласт растительной клетки содержит разнообразные **липиды: простые (жирные масла), полимерные (воск, кутин, суберин) и сложные (липоиды)**. К липоидам относятся **фосфо-, глико- и сульфолпиды**. Одни из них входят в состав клеточных мембран, другие выполняют запасную функцию.

**Нуклеиновые кислоты – ДНК и РНК**, хотя и входят в состав протопласта живых клеток в незначительном количестве (1-2 %) выполняют огромную роль, заключающуюся в хранении и передаче информации, необходимой для синтеза белков. Основное количество ДНК сосредоточено в ядре клетки, а РНК кроме ядра содержится и в цитоплазме.

На долю **белков** приходится основная масса органических веществ живой клетки. Они синтезируются из **аминокислот** и участвуют в построении структуры и функциях всех органелл клетки. Белки подразделяются на **простые (протеины)** и **сложные (протеиды)**. Последние образуют комплексы с другими веществами: углеводами (**гликопротеиды**), липидами (**липопротеиды**), нуклеиновыми кислотами (**нуклеопротеиды**). Белки служат не только строительным материалом протопласта, но и выполняют роль ферментов, катализирующих множество химических реакций, лежащих в основе функционирования живой клетки. Кроме ферментативной, белки могут выполнять

сократительную и транспортную функцию, а в некоторых случаях служить источником энергии.

Основным источником энергии для всех живых клеток служит в основном **АТФ**, обладающая макроэнергетическими связями, при разрыве которых освобождается большое количество энергии, хотя содержание АТФ в клетке ничтожно (сотые доли процента). Это соединение является необходимым и всегда присутствует в цитоплазме.

**Вторичные метаболиты** являются конечными продуктами биосинтеза в клетке. Их многообразие чрезвычайно велико и достаточно специфично для каждого древесного растения. В случаях вторичные метаболиты выводятся из растения благодаря различным физиологическим процессам (увядание цветов, созревание плодов, опадание листьев), а в случаях накапливаются в тканях древесного растения, выполняя различные функции: антисептическую (**терпены**), гидрофобизирующую (**лигнин**), аттрактантную (антоцианы), антипатогенную (**алкалоиды**) и т.д.

### 3.1. Ассимиляция водорода, углерода и кислорода (фотосинтез)

#### 3.1.1. Светопоглощающие пигменты

Все фотосинтезирующие организмы содержат пигменты, способные поглощать энергию видимого света, запуская тем самым химические реакции **фотосинтеза**. К **основным пигментам** относятся **хлорофиллы**, содержащиеся в пластидах клеток, называемых **хлоропластами**. К.А. Тимирязев писал: «зерно хлорофилла – тот фокус, та точка в мировом пространстве, в которой живая сила солнечного луча превращается в химическое напряжение».

Впервые выделили зеленый пигмент из листьев и назвали его **хлорофиллом** (от греч. *hlōrós* – зелёный и *phýllon* – лист) французские химики-фармацевты Ж. Пельтье и Ж. Каванту в 1817 г. В кристаллическом виде хлорофилл был впервые получен русским ботаником И.П. Бородиным в 1882 г. Польские биохимики М. Ненцкий и Л. Мархлевский в 1887 г. показали, что основу молекулы хлорофилла составляет **порфириновое кольцо**. Русский учёный М.С. Цвет в 1903 г. впервые применив метод хроматографии на колонке с мелом и сахарной пудрой, разделил хлорофилл на две фракции – **хлорофилл а** и **хлорофилл б**. В 1914 г. немецкий химик Р. Вильштеттер определил элементный состав хлорофиллов а и б соответственно как  $C_{55}H_{72}N_4O_5Mg$  и  $C_{55}H_{70}N_4O_6Mg$ , и доказал, что у всех растений, независимо от условий их обитания, хлорофиллы а и б одинаковы. За эти исследования он в 1915 г. был удостоен Нобелевской премии по химии.

Структурные формулы хлорофиллов а и b были установлены другими нобелевскими лауреатом 1930 года, немецким химиком Г.Фишером в 1940 году.

В 1960 году химики-органики Р.Б. Будворд (США) и М. Штрель (ФРГ) завершили препаративной синтез хлорофиллов состоящий из 46 стадий и подтвердили правильность структурных формул, установленных Г. Фишером.

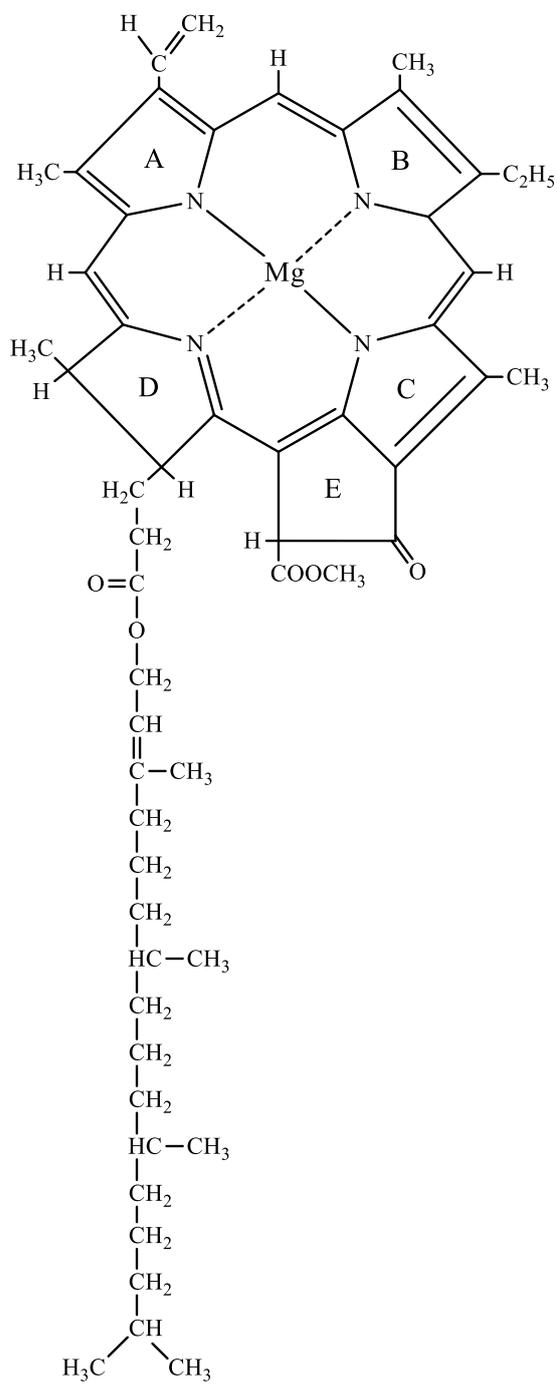
Хлорофиллы представляют собой сложные эфиры дикарбоновой кислоты **хлорофиллина**, у которой одна карбоксильная группа этерифицирована метанолом, а вторая непредельным спиртом **фитолом** (C<sub>20</sub>H<sub>39</sub>ОН). Хлорофилл а отличается от хлорофилла b тем, что в пирольном цикле В вместо метильной группы содержится альдегидный карбонил (рис. 10).

Все высшие растения, включая древесные, содержат в своих хлоропластах как хлорофилл а, так и b. Хлорофилл а имеет голубовато-зелёный цвет, а хлорофилл b – желтовато-зелёный. Температура плавления соответственно а – 117-121 °С, b – 124-125 °С, содержание в древесной зелени 0,02-0,11 % в соотношении 3:1.

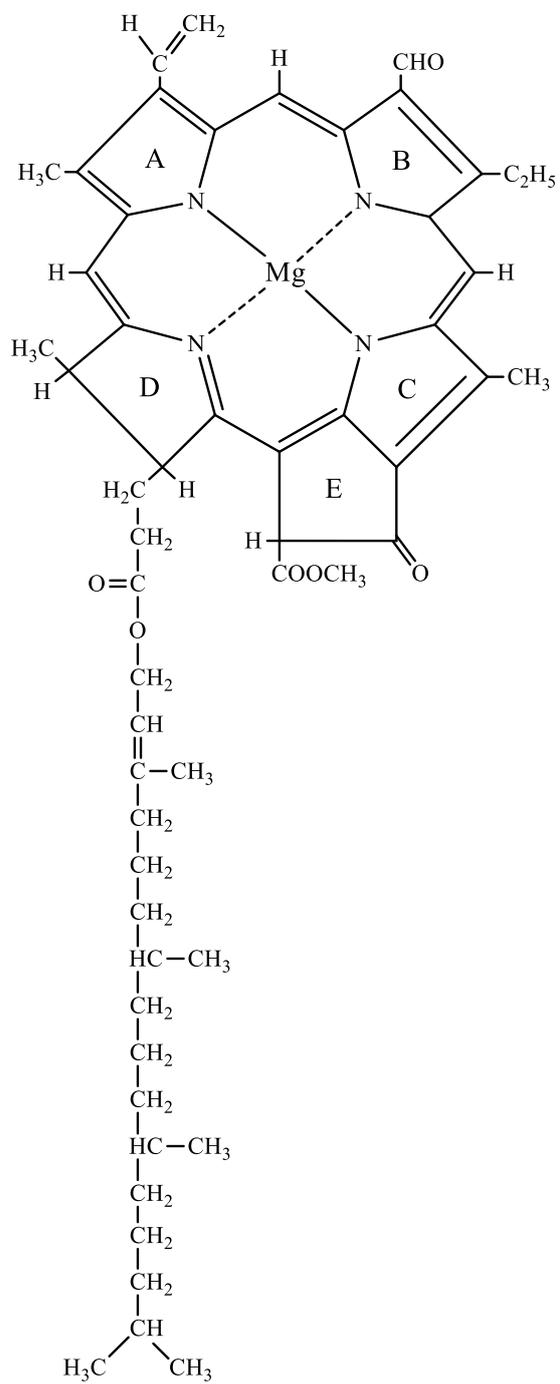
Биосинтез хлорофилла представляет собой сложный процесс, включающий в себя более 10 стадий. На рисунке 11 приведены основные этапы этих превращений.

Синтез начинается с **глутаминовой кислоты** (I), которая превращается в **5-аминолевулиновую кислоту** (II). Далее две молекулы последней конденсируются и образуют **порфобилиноген** (III). Затем четыре молекулы порфобилиногена связываются и формируют **протопорфирин IX** (IV). После этого происходит встраивание атома магния и светозависимое формирование кольца E с образованием **моновинилпротохлорофиллида** (V). На заключительной стадии биосинтеза происходит восстановление кольца D с образованием хлорофиллида а (VI) и присоединяется фитола с образованием хлорофилла а (VII). Хлорофилл b образуется в растениях из хлорофилла а.

Структура хлорофилла очень хорошо приспособлена для того, чтобы служить посредником в фотохимических процессах в ходе фотосинтеза. Возбуждённая светом молекула хлорофилла приобретает способность участвовать в окислительно-восстановительных процессах. Хлорофилл является хорошим сенсбилизатором – легко возбуждается при поглощении световой энергии в диапазонах 430-460 нм и 650-700 нм и обладает способностью её передавать другим молекулам. При этом он способен запасать энергию света в виде энергии возбужденных электронов в течении времени, сопоставимого со скоростями химических процессов, преобразуя её в химическую энергию окислительно-восстановительных реакции.



Хлорофилл а



Хлорофилл в

Рисунок 10. Строение молекул хлорофиллов а и в

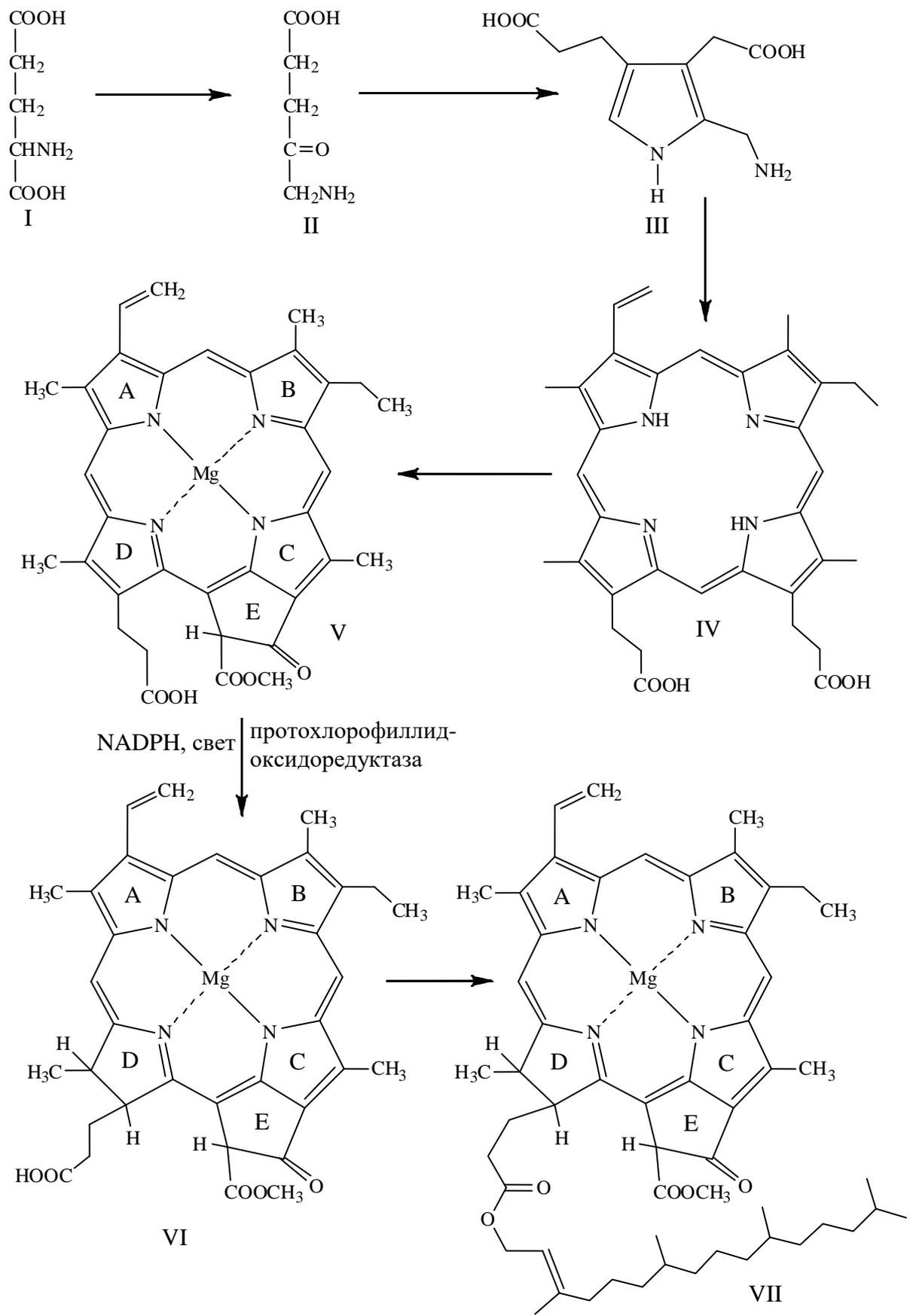


Рисунок 11. Основные стадии биосинтеза хлорофилла

Хлорофиллы не растворимы в воде, а ассоциированы с соответствующими белками и липидами с образованием комплексов, обеспечивающих упорядоченную ориентацию хромофорных молекул и повышающих эффективность их функционирования. При этом порфириновая часть молекулы находится на поверхности мембраны тилакоида и связана с белками, а жирорастворимая фитольная цепь погружена в липидный слой. В порфириновом ядре молекулы хлорофилла имеет место чередование одинарных и двойных связей, что служит причиной появления вокруг него 18 делокализованных  $\pi$ -электронов, легко переходящих в возбужденное состояние при попадании квантов света видимой части спектра. При этом время сохранения возбужденного состояния молекулы составляет  $10^{-10}$ - $10^{-9}$  с.

Кроме хлорофиллов в реакциях фотосинтеза участвуют **каротиноиды**. Каротиноиды – это жёлтые, оранжевые или красные пигменты, содержащиеся во всех фотосинтезирующих клетках. При разрушении хлорофилла осенью именно они придают листьям характерную жёлто-оранжевую окраску. Каротиноиды – полиеновые соединения, содержащие 40-атомную углеродную цепь, построенную из восьми остатков изопрена. Они подразделяются на **каротины** – углеводороды  $C_{40}H_{56}$  оранжевого или красного цвета и **ксантофиллы** – пигменты жёлтого цвета, содержащие кислород. К наиболее распространенным каротиноидами относятся **каротин, лютеин, зеаксантин, антераксантин, влолаксантин и неоксантин** (рис. 12).

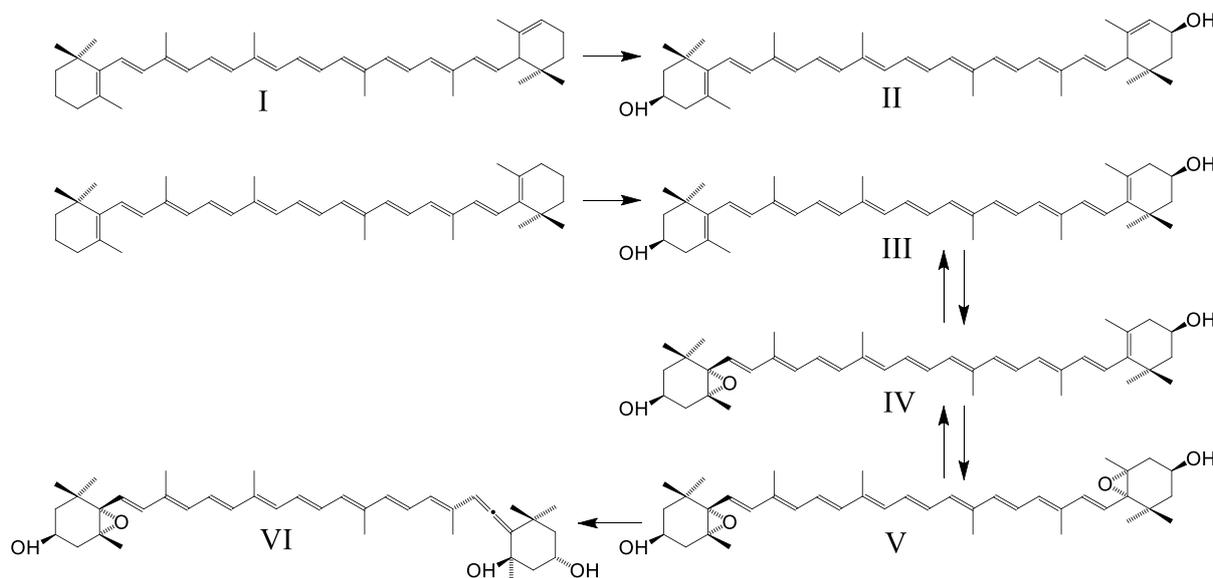


Рисунок 12. Основные представители каротиноидов:  
 I – каротин, II – лютеин, III – зеаксантин, IV – антераксантин,  
 V – влолаксантин, VI – неоксантин.

Каротиноиды относятся к политерпеноидам и их биосинтез описан в разделе 3.6.1. Они играют роль **вспомогательных светопоглощающих пигментов** в той части солнечного спектра (450-570 нм), где слабо поглощает хлорофилл. От них энергия возбуждением резонансным путем передается на ближайшую молекулу хлорофилла. Кроме этого, каротиноиды выполняют функцию **фотопротекторов**, защищая хлорофилл от **фотоокисления** на слишком ярком свете.

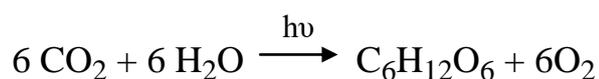
### 3.1.2. Этапы фотосинтеза

Началом экспериментальных работ в области фотосинтеза считают исследования первооткрывателя кислорода английского священника Джозефа Пристли, проведенные им в 1771-1780 г.г. Он обнаружил, что растения способны восстанавливать «хорошие качества» воздуха, испорченные дыханием или горячей свечой, и делать его вновь пригодным для дыхания и горения.

В 1779 г. голландский врач и естествоиспытатель Ян Ингенхаус пришел к выводу, что «улучшение» воздуха растения способны осуществлять только на солнечном свете и только своими зелеными частями. В темноте же растения «ухудшают» воздух, как и животные.

В 1782 г. Шведский ботаник Жан Сенебье выяснил, что в качестве углеродного питания растения используют углекислый газ. Его соотечественник Никола Теодор Соссюр в 1804 г. показал, что при его ассимиляции растения также потребляют и воду.

Точное количественное определение газообмена растения при фотосинтезе было проведено в 1864 г. французским учёным Жаном Батистом Бусенго, предложившим общее уравнение фотосинтеза:



Прямую связь между выделением кислорода и хлоропластами впервые установил в 1880 г. немецкий исследователь Теодор Вильгельм Энгельман. Было предположено, что при фотосинтезе кислород образуется из воды.

В 1937 г. Профессор Кембриджского университета Робин Хилл показал, что изолированные хлоропласты под действием света начинают разлагать воду, если в среде имеются окислители-акцептеры электронов.

В 1941 г. наши соотечественники А.П. Виноградов и Р.В. Тейс с помощью масс-спектрометра выяснили, что отношение  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  в кислороде, выделяющемся при фотосинтезе, соответствует этому отношению в воде.

Согласно современным данным процесс фотосинтеза состоит из трех этапов. Первый из них заключается в проходящем при участии хлорофилла процессе фотохимического разложения – фотолизе воды, сопровождающемся выделением молекулярного кислорода. Второй этап, состоящий из ряда окислительно-восстановительных реакций, в которых кроме хлорофилла принимают участие **цитохромы** и другие переносчики электронов, сводится к происходящему за счёт световой энергии переносу электронов от воды на **NADP<sup>+</sup>** и образованию **АТФ**, в котором запасается энергия. Первый и второй этап фотосинтеза осуществляется на свету (**световые реакции**). На третьем этапе образовавшиеся **NADPH** и **АТФ** используются для восстановления углекислого газа до углеводов (**темновые реакции**).

### 3.1.3. Световые реакции фотосинтеза

Одна форма **хлорофилла а**, максимум поглощения которой находится при 700 нм (а P700), принадлежит к пигментной системе, получившей название **фотосистема I**. Вторая форма **хлорофилла а**, у которой максимум поглощения находится при 680 нм (а P680), принадлежит к **фотосистеме II**. И в первой, и во второй фотосистемах не все молекулы пигментов непосредственно участвуют в химическом процессе фотосинтеза. Из 300 молекул хлорофилла, а также ряда молекул других пигментов почти все играют роль «антенны», поглощающей световую энергию и передающей ее «**реактивному центру**», который в фотосистеме I представляет собой молекулу хлорофилла а P700, а в фотосистеме II – молекулу хлорофилла а P680.

В фотосистеме I поглощенная световая энергия воспринимается **каротиноидами**, а затем передается через посредство **хлорофилла b** и **хлорофиллов а** 600, 670, 678, 685, 690, 705-720 в реактивный центр, содержащий молекулу хлорофилла а 700.

В фотосистеме II, поглощенная каротиноидами световая энергия посредством хлорофилла b и хлорофиллов а 660, 670, 678 и 685 передается реактивному центру, содержащему молекулу хлорофилла а 680.

Участие этих двух фотосистем в процессе фотосинтеза можно представить в виде схемы (рис. 13).

Из схемы видно, что электроны от какого-то промежуточного донора  $X_1$ , образующегося при фотолизе воды благодаря энергии, усвоенной фотосистемой II, и скопившиеся в хлорофилле а 680 (а P680), передаются связанным с ней **пластохинону** и **цитохрому**, связанному с фотосистемой I. Затем электроны передаются **пластоцианину** и цитохрому, причем в процессе этой передачи происходит синтез АТФ из АДФ. Благодаря энергии света, усвоенной фотосистемой I и аккумулированной хлорофиллом а 700 (а P700), электроны передаются затем акцептору  $X_2$  и

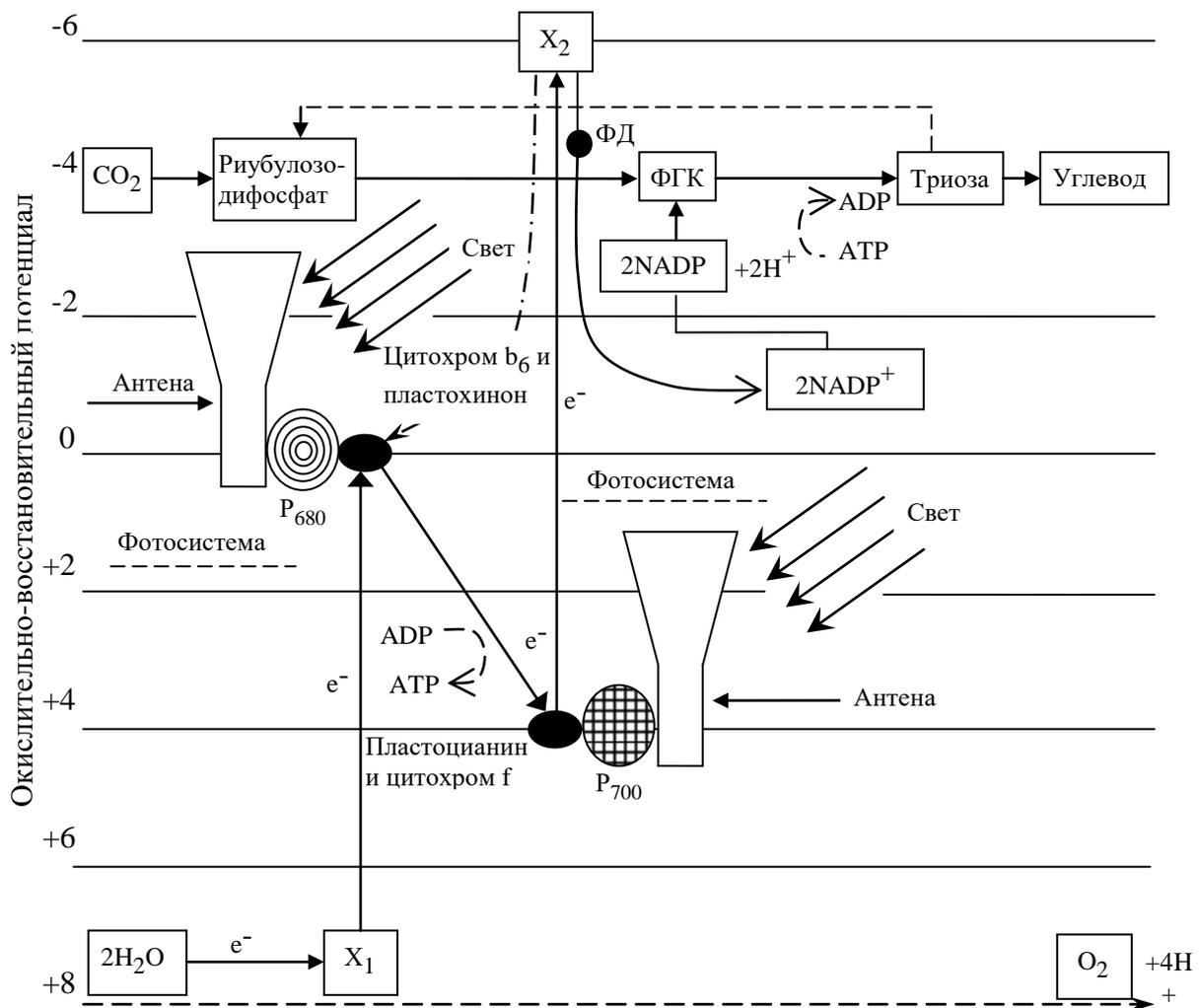


Рисунок 13. Схема участия фотосистем I и II в процессе фотосинтеза

посредством **ферредоксина (ФД)** и ферментов **ферредоксин-NADP-редуктазы** далее восстанавливают  $\text{NADP}^+$ . В результате образуется  $\text{NADPH}$ , который используется для восстановления **фосфоглицериновой кислоты (ФГК)** – продукта превращения углекислого газа.

Световая энергия поглощается хлорофиллом в процессе фотосинтеза и используется не только на расщепление воды и синтез  $\text{NADPH}$ . Часть световой энергии, поглощаемой хлорофиллом, превращается в химическую энергию, запасаемую впрок в **высокоэнергетических связях**  $\text{ATP}$ , и используемую на третьем (теневом) этапе фотосинтеза при превращении углекислого газа в углеводы. Этот процесс сопровождается потреблением неорганического **фосфата** и он получил название **фотосинтетического фосфорилирования**.

При фотосинтезе имеют место два типа фосфорилирования: **циклическое** и **нециклическое**. При обоих видах этого процесса синтез  $\text{ATP}$  и  $\text{ADP}$  из неорганического фосфата происходит на этапе передачи электронов от **цитохрома b6** к **цитохрому f**, при участии фермента  $\text{ATP}$  –

**синтетазы.** При нециклическом фосфорилировании электроны от воды и соединения  $X_1$ , направляются к фотосистеме II, затем к фотосистеме I и промежуточному соединению  $X_2$ , а затем используются на восстановление  $NADP^+$  до  $NADPH$ . При циклическом фосфорилировании электроны поступившие от фотосистемы I к соединению  $X_2$ , направляются снова к цитохрому  $b_6$  и от него далее к цитохрому, участвуя на этом этапе пути в синтезе АТФ из АДФ и неорганического фосфата. Таким образом при нециклическом фосфорилировании перемещение электронов сопровождается синтезом АТФ и  $NADPH$ , при циклическом – происходит только синтез АТФ.

АТФ, образовавшаяся в процессе фотосинтетического фосфорилирования, используется не только при восстановлении фосфоглицериновой кислоты до низкомолекулярных углеводов, но и в других синтетических реакциях: при синтезе **крахмала, белков, липидов, нуклеиновых кислот и пигментов**. Он также служит источником энергии для процессов движения, транспорта метаболитов, поддержания ионного баланса и т.д.

В процессах, изображенных на схеме (рис. 13), участвуют цитохромы, ферредоксины, пластохиноны и пластоцианин.

**Цитохромы** – это ферменты, различающиеся по спектрам поглощения и по сродству к молекулярному кислороду. Они представляют собой **протеиды**, состоящие из белка, соединенного с **простетической группой**, а содержащие гемм-аналогичный **гематину** (рис. 14 (I)). В зависимости от природы гемма цитохромы делятся на группы a, b, c, d и т.д. Молекулярная масса цитохромов колеблется в достаточно широких пределах. Так, для цитохрома-c она составляет 12800, (112-аминоокислотных остатков), а для цитохрома  $\gamma$  – 24500. Связь гемма с белком осуществляется через атом серы двух остатков **цистеина**, а также с помощью координационной связи между атомом железа и остатком **гистидина** и возможно **метионина**. Цитохромы существуют в окисленной ( $Fe^{3+}$ ) и восстановленной ( $Fe^{2+}$ ) формах. Роль цитохрома состоит в том, что его окисленная форма отнимает электрон от водородного атома, отщепленного дегидрогеназой от окисляемого субстрата. В результате водородный атом превращается в катион, а цитохром из окисленной формы переходит в восстановленную.

**Ферредоксины** – негеминовые железопротеиды, содержащие железо связанное с сульфидной серой белка. Они имеют сравнительно небольшую молекулярную массу (так у ферредоксина хлоропластов она составляет 13000) и существуют также в двух формах: окисленной и восстановленной.

**Пластахиноны** являются производными **бензохинона**. В хлоропластах открыты пять форм пластохинонов, обозначаемых буквами А, В, С, D и Е. Так пластохинон А представляет собой **2,3-диметил-5-соланезилбензохинон** (рис. 14 (II)).

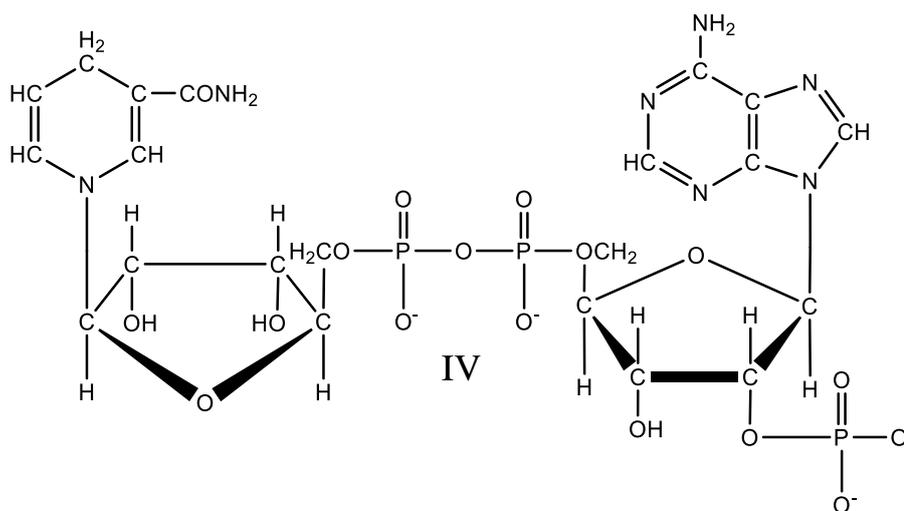
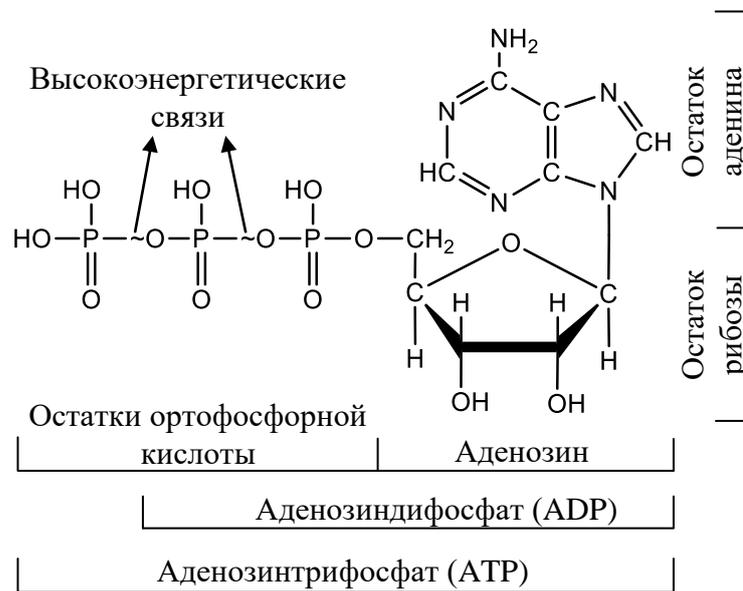
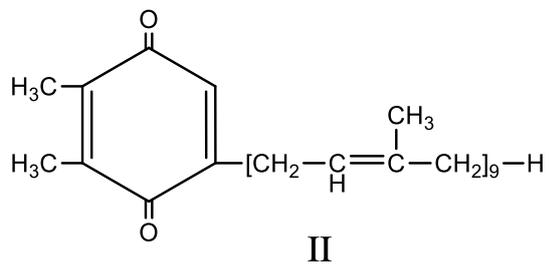
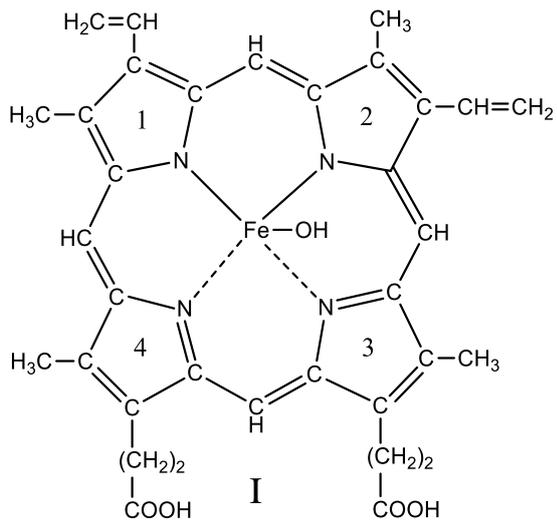


Рисунок 14. Соединения, участвующие в световых реакциях фотосинтеза и синтезируемые в них продукты:  
 I – гематин; II – пластохинон А; III – ADP, АТФ; IV – NADPH

**Пластоцианин** представляет собой белок, содержащий медь. Он состоит из полипептидной цепочки с молекулярной массой около 10500, в которой атом меди соединен координационными связями с остатками **цистена, метионина** и имидазольными группами двух остатков **гистидина**.

В результате световых реакций фотосинтеза образуются **NADPH**-восстановленная форма кофермента **NADP+** **никотинамидаденинтрипиринуклеотида** (**трифосфопиридиннуклеотид**). Вступая в соединения с тем или иным специфическим белком **NADP+** образует анаэробную дегидрогеназу, обладающую способностью отнимать водород непосредственно от ряда органических соединений, превращаясь в свою восстановленную форму **NADPH** (рис. 14 (IV)).

Образующиеся в рассматриваемых реакциях **нуклеотиды ADP-аденозиндифосфат** и **АТФ-аденозинтрифосфат** являются сложными эфирами **ортофосфорной кислоты** и **нуклеозида – аденозина**, включающего остатки моносахарида **рибозы** и пуринового основания **аденина** (рис. 14 (III)).

В молекуле аденозинтрифосфата три остатка ортофосфорной кислоты соединены последовательно с образованием **высокоэнергетических фосфатных связей**. Соединения, содержащие такие связи, чрезвычайно богаты энергией, освобождающейся при их гидролитическом расщеплении. Так, при гидролизе обычной сложноэфирной фосфатной связи освобождается энергия равная 2-3 ккал/моль, при гидролизе высокоэнергетической связи **АТФ** – около 7 ккал/моль.

### 3.1.4. Темновые реакции фотосинтеза

Методом «меченых атомов» с использованием радиоактивного изотопа  $^{14}\text{C}$  американскими учёными Д. Бассемон, Э. Бенсоном и М. Кальвином было обнаружено, что при кратковременном облучении растения в течении 0,1-2,0 сек, исключающим возможность вторичных реакций первым продуктом фотосинтеза является **фосфоглицериновая кислота**. При более длительном фотосинтезе в течении 15-60 с. радиоактивный углерод из углекислого газа обнаруживался в таких продуктах как **гликолевая кислота, триозофосфатах, сахарозе, аспарагиновой кислоте, аланине, серине, гликоколе**, а также в **белках**. Позже всего «меченый» углерод обнаруживался в **глюкозе, фруктозе, янтарной, фумаровой и лимонной кислотах**, а также в некоторых **амидах и аминокислотах (треонин, фенилаланин, тирозин, глютамин, аспаргин)**. Работы проводились с 1946 по 1956 год и за них исследователи были удостоены нобелевской премии по химии в 1961 году.

Было выяснено, что у большинства растений вещества, к которому присоединяется  $\text{CO}_2$ , является **рибулозо-1,5-дифосфат** (рис. 15).

Присоединяя  $\text{CO}_2$ , он образует две молекулы **фосфоглицериновой кислоты**. Последняя фосфорилируется при участии АТФ с образованием **дифосфоглицериновой кислоты**, которая при участии NADPH восстанавливается, образуя **фосфоглицериновый альдегид**, частично превращающийся в **фосфодиоксиацетон**. Благодаря каталитическому действию фермента **альдозы** фосфоглицериновый альдегид и фосфодиоксиацетон соединяясь образуют молекулу **фруктозодифосфата**, из которого далее синтезируется **сахароза** и различные **полисахариды**.

**Рибулозо-1,5-дифосфат** – акцептор  $\text{CO}_2$ , образуется в результате ряда ферментативных превращений фосфоглицеринового альдегида, фосфодиоксиацетона и фруктозодифосфата. В качестве промежуточных продуктов при этом возникают **эритрозо-4-фосфат**, **седогептулозо-7-фосфат**, **ксилулозо-5-фосфат**, **рибозо-5-фосфат** и **ребулозо-5-фосфат**. Согласно М. Кальвину процесс образования фосфоглицериновой кислоты из рибулозо-1,5-дифосфата и  $\text{CO}_2$  носит циклический характер (**цикл Кальвина** или  **$\text{C}_3$  путь фотосинтеза**).

Усвоение  $\text{CO}_2$  в процессе фотосинтеза может происходить не только путём карбоксилирования рибулозодифосфата, но и других соединений. Так, у некоторых растений в процессе фотосинтетической фиксации  $\text{CO}_2$  важную роль играет фермент **фосфоенолпируваткарбоксилаза**, синтезирующая из **фосфоенолпирувата** (фосфоенолпировиноградная кислота  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{O}-\text{P})-\text{COOH}$ ),  $\text{CO}_2$  и воды **щавелевоуксусную кислоту** ( $\text{HOOC}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ), служащую в дальнейшем источником синтеза **углеводов** ( **$\text{C}_4$ -путь фотосинтеза**). Как новый тип фиксации  $\text{CO}_2$ , отличный от цикла Кальвина,  **$\text{C}_4$ -путь фотосинтеза** описали австрийцы М.Д. Хетчи и К.Р. Слек в 1966 году. Растения у которых первыми продуктами фиксации  $\text{CO}_2$  являются фосфоглицериновая кислота называют  **$\text{C}_3$ -растениями**, а те, у которых такими соединениями является щавелевоуксусная кислота –  **$\text{C}_4$ -растениями**.  **$\text{C}_4$ -путь фотосинтеза** чаще имеет место у растений засушливых и тропических районов, которые устойчивы к засухе и засолению. Для  **$\text{C}_4$ -растения** характерны высокие скорости фотосинтеза ( $40-80 \text{ мг } \text{CO}_2 \backslash \text{дм}^2 \cdot \text{час}$ ), с  $15-40 \text{ мг } \text{CO}_2 \backslash \text{дм}^2 \cdot \text{час}$  у  **$\text{C}_3$ -растений**. У растений с  **$\text{C}_4$ -путём фиксации  $\text{CO}_2$**  более высокие скорости роста ( $4-5 \text{ г сухой массы на } 1 \text{ дм}^2 \text{ поверхности листа в день по сравнению с } 0,5-2,0 \text{ г у } \text{C}_3\text{-растений}$ ), а также меньшие потери воды при **транспирации**.

Для многих **суккулентных растений** характерен особый путь фотосинтеза. Реакции свойственные  **$\text{C}_4$ -пути фотосинтеза** у них идут ночью, днём же  **$\text{C}_4$  кислоты** декарбаксилируются, а выделяющийся при этом  $\text{CO}_2$  фиксируется ферментам **РУБИСКО** (**рибулозобис-фосфат-карбоксилаза оксигиназа**) в  **$\text{C}_3$ -путь фотосинтеза**.

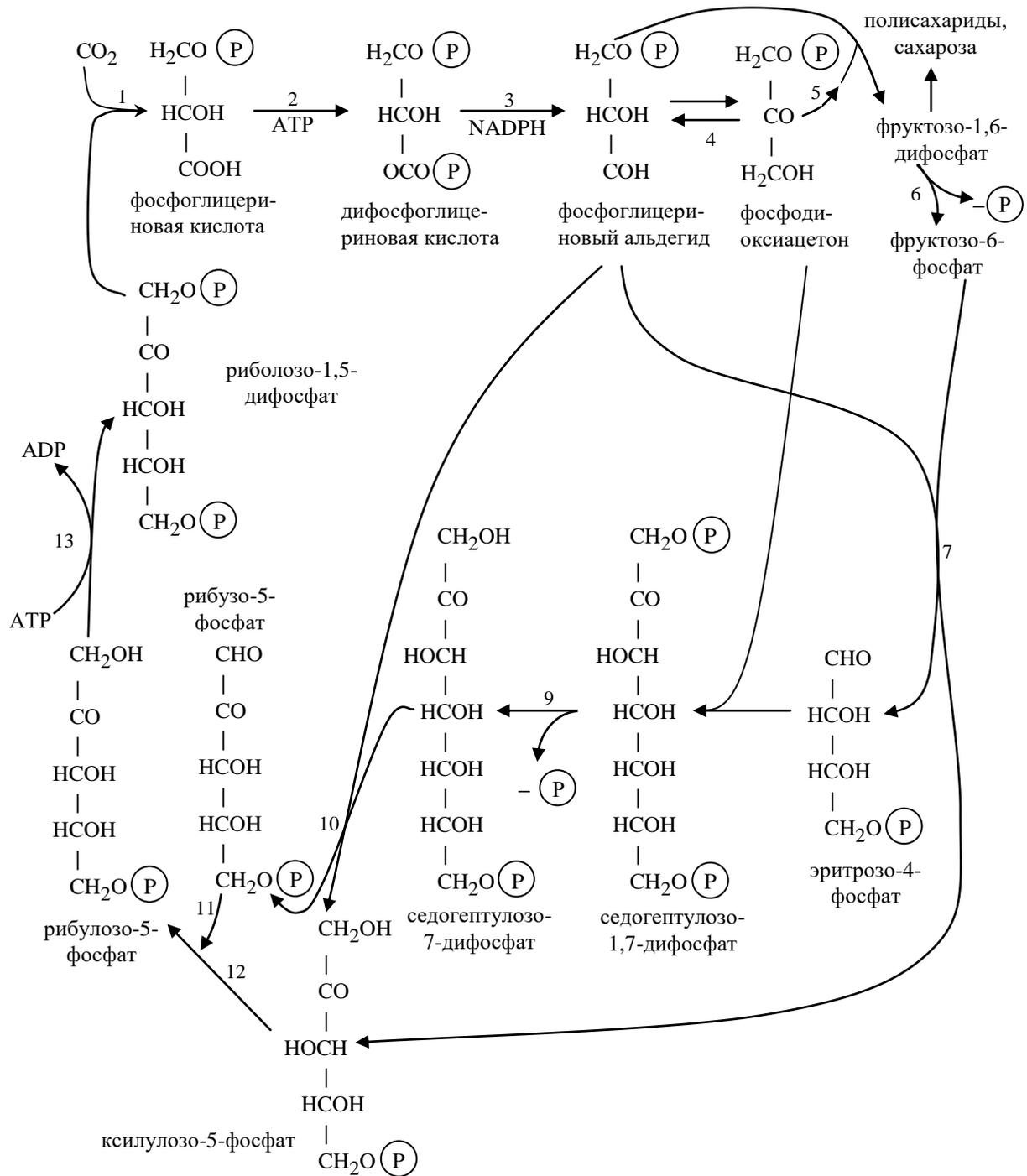


Рисунок 15. Схема биохимических превращений углерода при фотосинтезе (цикл Кальвина):

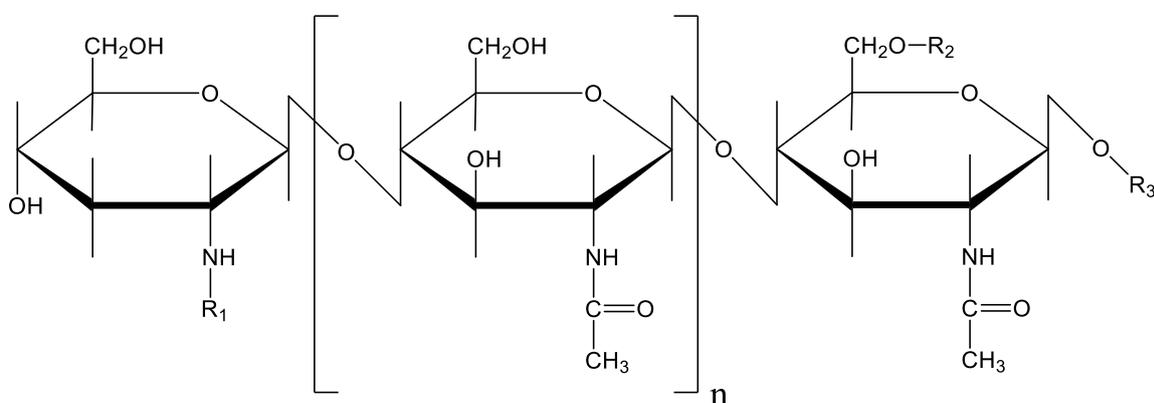
- 1 – рибулозодифосфат-карбоксилаза; 2 – фосфоглицераткиназа; 3 – дегидрогеназа фосфоглицеринового альдегида; 4 – тризофосфат-изомераза; 5 – альдолаза; 6 – фосфатаза; 7 – транскетолаза; 8 – альдолаза; 9 – фосфатаза; 10 – транскетолаза; 11 – рибузофосфат-изомераза; 12 – фосфокетопентозоэпимераза; 13 – фосфоррибулокиназа.

### 3.2. Ассимиляция азота

У растительных организмов первичное включение азота в метаболические процессы происходит только в аммонийной форме. Поэтому молекулярный азот атмосферы, нитритный и нитратный азот почвы предварительно должны быть переведены в аммиачно-аммонийную форму.

**Фиксация молекулярного азота клубеньковыми бактериями (ризобиями).** Азотофиксирующие бактерии, симбиотируя с высшими растениями, образуют на корневой системе, а иногда на стеблях и листьях специализированные органы растения – хозяина – **клубеньки**. Наибольшее распространение они получили у бобовых растений, в которых и были открыты русским ботаником М.С. Ворониным в 1866 году. В настоящее время обнаружено более 200 видов небобовых растений ряда родов, которые способны в симбиозе с азотофиксирующими бактериями фиксировать молекулярный азот. Эти растения представлены главным образом древесинными формами, такими как **ольха, облепиха, восковница, лох** и др. Клубеньки, формирующиеся на корнях этих растений, заселены актиномицетами рода *Frankia*.

Процесс формирования клубеньков инициируется сигнальными молекулами липо-олигосахаридной природы – **NAD-факторами** (рис. 16).



где: R1 – жирная кислота  
R2 – водород, сульфат, фукоза, 2-метилфукоза  
R3 – водород, глицерол

Рисунок 16. Схема строения NAD-фактора

Жирные кислоты, входящие в состав NAD-факторов, содержат 16-20 атомов углерода, а количество остатков **ацетилглюкозамина** составляет 3-6. NAD-факторы синтезируются клубеньковыми бактериям в ответ на определенные виды флавоноидных соединений (см. раздел 5.4.1.1.1),

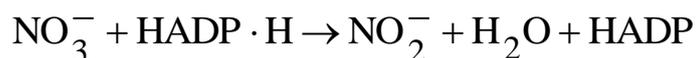
выделяемых корневой системой растения-хозяина. Процесс восстановления  $N_2$  до  $NH_3$  осуществляется с помощью фермента **нитрогеназы** за счет переноса восемь электронов с выделением молекулярного водорода по схеме:



Нитрогеназа разрушается в присутствии кислорода, поэтому у азотфиксирующих бактерий имеется механизм ее защиты. Эту фиксацию выполняет кислород-связывающий **гемопротеид леоглобин**, придающий клубенькам розовую окраску. Белок глобин синтезируется в клетках растения-хозяина, а гемопротеид – в клетках бактерий. Леоглобин обладает очень высокими сродством к кислороду: на порядок выше, чем у **гемоглобина** крови. Он обеспечивает транспорт кислорода к бактериям, защищая одновременно нитрогеназу от разрушения.

Азотофиксирующими являются также некоторые бактерии, живущие в **бурой древесной гнили**.

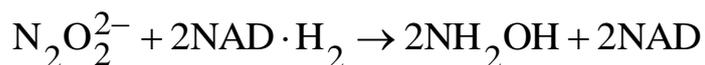
**Ассимиляция нитратов и нитритов.** Процесс редукции нитрат-иона в растениях осуществляется следующим образом. На первой стадии нитрат под действием фермента **нитроредуктазы** восстанавливается в нитрит. Донором протонов и электронов является  $NADP \cdot H_2$  или  $NAD \cdot H_2$ . Это довольно сложная реакция и в ней в качестве промежуточного переносчика водорода принимает участие **флавиновый фермент**, активатором которого является соединение **молибдена**, а также другие вещества и коферменты:



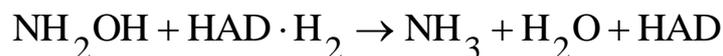
Затем нитрит восстанавливается до **гемонитрита**. Эта реакция катализируется ферментом **нитритредуктазой**. Донором протонов и электронов является также  $NAD \cdot H_2$  или  $NADP \cdot H_2$ . В реакции принимают участие флавиновые ферменты, активаторами которых являются ионы **железа, меди и магния**:



На следующем этапе происходит присоединение ещё двух атомов водорода и образование **гидроксиламина**. Ферментом, катализирующим эту реакцию, является **гипонитритредуктаза**, представляющая собой **флавопротеин**, активирующийся ионами **меди, железа и марганца**, а донорами протонов и электронов являются  $NAD \cdot H_2$



На последнем этапе под действием **гидроксиламинредуктазы** из гидроксиламина образуется **аммиак**. Здесь также участвуют **флавопротеиды**, содержащие **магний** и **марганец**, а донором водорода является  $\text{NAD} \cdot \text{H}_2$



Ассимиляция нитратов может успешно идти как в побегах, так и в корнях растений. Если нитратов мало, они ассимилируются в корнях, а когда их много, они поступают в листья и там восстанавливаются до ионов аммония.

**Ассимиляция аммонийного азота.** Ионы аммония, образовавшиеся при фиксации молекулярного, восстановления нитратного и нитритного азота, или поглощенные непосредственно из почвы (см. раздел 6.4.1), усваиваются далее растениями путем образования различных соединений (см. раздел 3.5.3).

Азот в растениях входит в состав **аминокислот, амидов, пептидов, белков, нуклеиновых кислот, нуклеотидов** и многих других жизненно важных органических соединений. Для растения азот является самым дефицитным элементом питания. Поэтому в обмене веществ он используется очень экономично и заменяется, где это возможно, на безоазотистые соединения. Так в составе полисахаридов растительной клеточной стенки отсутствуют **гексозамины**, входящие в **мукополисахариды** животных, **хитин** членистоногих и грибов, а также **муреин** бактерий. У растительных организмов в продуктах выделения практически нет азотистых веществ. Процессы их распада в растительных клетках завершается образованием аммиака, который сразу же реутилизируется.

Одно из ранних проявлений дефицита азота – бледно-зелёная окраска листьев, вызванная ослаблением синтеза хлорофилла (см. раздел 3.1.1). Длительное азотное голодание приводит к гидролизу белков и разрушению хлорофилла в нижних листьях, их пожелтению из-за присутствия каротиноидов и оттоку образующихся азотистых соединений к молодым тканям. Дефицит азота ускоряет развитие растения и созревание семян.

### 3.3. Ассимиляция серы

В почве сера находится в **органической** и **неорганической** форме. В большинстве почв преобладают органические формы серы растительных и животных остатков. Основной формой неорганической серы являются

**сульфаты кальция, магния и натрия.** На затопляемых почвах сера находится в восстановленной форме (**FeS, FeS<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S**).

Из почвы в корневой системе растений сера поглощается только в виде растворимых сульфатов, которые транспортируются в листья. Процесс включения серы в органические соединения состоит из трех этапов. На первом этапе происходит активация сульфат-иона под действием фермента **АТР-сульфуриказы**, который катализирует отщепление от молекулы АТР-пирофосфата и замещение его на сульфат.



В результате этой реакции относительно инертный сульфат преобразуется в **аденозин-5'-фосфосульфат (АФС)** и приобретает, таким образом способность включаться в обмене веществ.

На втором этапе ассимиляции происходит восстановление АФС вначале до **сульфита** ( $-\text{SO}_3^{2-}$ ), а затем до **сульфида** ( $\text{S}^{2-}$ ). В ходе редукции сульфата АФС может также иметь место образование комплекса фермент-**тиосульфонат** ( $\text{R}-\text{S}_2\text{O}_3^-$ ), который далее восстанавливается в **тиосульфид** ( $\text{R}-\text{S}_2^-$ ) (рис. 17).

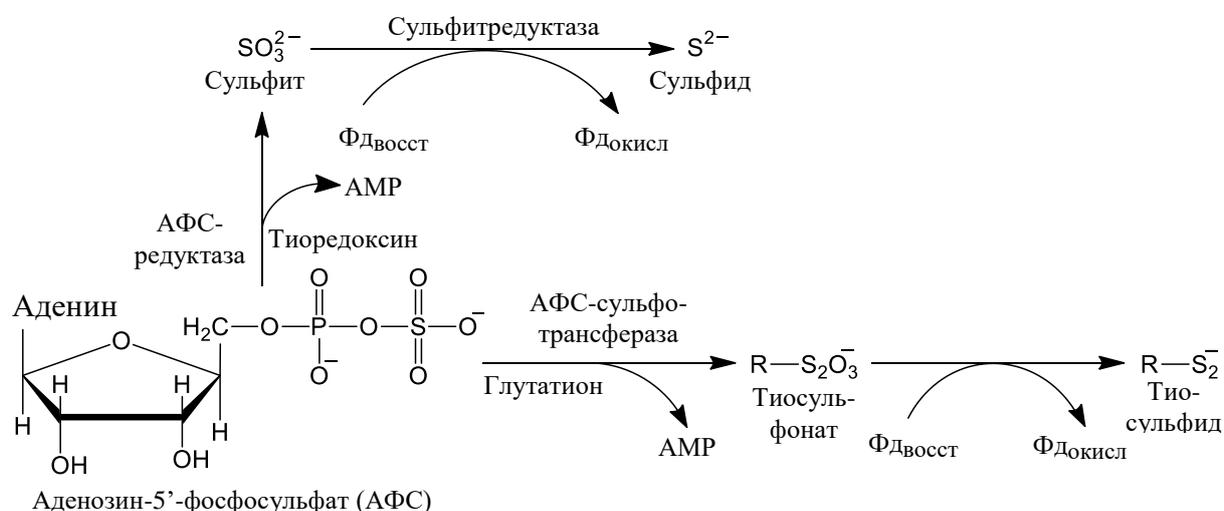


Рисунок 17. Схема восстановления сульфопроизводных при ассимиляции серы

На третьем этапе тиосульфид ( $\text{R}-\text{S}_2^-$ ) или сульфид ( $\text{S}^{2-}$ ) взаимодействует с **о-ацетилсерином** с образованием **цистеина** и уксусной кислоты (рис. 18).

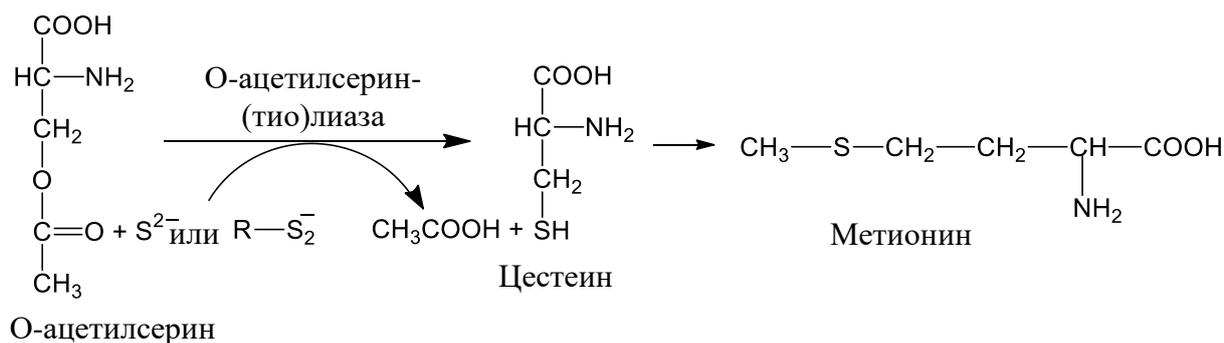


Рисунок 18. Схема образования серосодержащих аминокислот

Цистеин в свою очередь служит предшественником ещё одной серосодержащей аминокислоты – **метионина**.

Донорами электронов на различных этапах восстановления сульфат-иона служит трипептид **глутатион** (glu-cys-gly), и белки **ферредоксин** (ФД), **тиоредоксин**, и **о-ацетилсерин**. Процесс редукции сульфатов активней всего идет в листьях, поскольку фотохимические реакции, протекающие в хлоропластах обеспечивают восстановление ферредоксина, а в процессе фотодыхания синтезируется **серин**, из которого образуется о-ацетилсерин, необходимый для синтеза цистеина.

Транспорт ассимилированной в листьях серы к местам синтеза белков осуществляется в форме глутатиона. Он также является сигнальной молекулой, которая координирует процессы поглощения сульфат-иона корневой системой и его ассимиляции в наземной части растения.

Одна из основных функций серы связана с формированием **третичной структуры** белков за счет ковалентных связей дисульфидных мостиков, образуемых между остатками **цистеина**. Сера входит в состав **липидов**, кофермента А, горчичных масел и ряда витаминов (**липоевой кислоты**, **биотина**, **тиамина**). Недостаток серы тормозит синтез белков, снижает интенсивность фотосинтеза и скорость ростовых процессов, приводя к пожелтению молодых побегов и листьев.

### 3.4. Ассимиляция фосфора и других элементов

**Фосфор** поглощается корневой системой растений в большинстве случаев в виде **гидрофосфат-** и **дигидрофосфат-ионов**. В таком виде он включается в состав органических молекул и переходит из одного соединения в другое, не претерпевая при этом никаких изменений. Фосфорные соединения в основном слабо растворимы в почвенном растворе, и это ограничивает возможности их поглощения корневой системой.

Этот процесс интенсифицируется образованием симбиотической **микоризы шляпочных грибов** («грибницы») на корневой системе

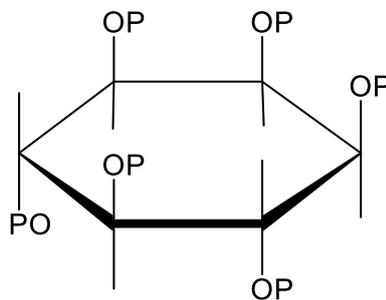
растения. Как прозорливо отметил известный русский писатель-природовед Сергей Тимофеевич Аксаков в своей статье «Замечания и наблюдения охотника брать грибы», опубликованной в «Вестнике естественных наук» в 1856 году «главная причина их (грибов) зарождения происходит, как мне кажется, от древесных корней, которые, так же в свою очередь увлажняя соседнюю землю, сообщают ей древесные соки, и в них-то, по моему мнению, заключается тайна гриборождения», «...можно указать на некоторые породы деревьев, как, например, **ольху, осокорь, тополь, черемуху** и проч., под которыми и около которых настоящие грибы не родятся», напротив «...признавая вполне влияние деревьев на грибы народ дал некоторым из них название, происходящие от названия деревьев, как, например, берёзовик, осиновик, подорешник, дубовик и пр.».

Грибница, разрастаясь, образует концентрические окружности, по которым прорастают плодовые тела гриба, называемые «**ведьмиными кругами**».

Существует два типа микоризообразующих грибов – **эндотрофные** и **эктотрофные**. **Эндотрофные** – формируют микоризу, которая составляет не более 10 % массы корня. При этом её гифы глубоко внедряются между клетками коры корня и даже проникают в отдельные клетки. При этом имеет место явление **фагоцитоза** – внутриклеточного переваривания гифов гриба-микоризообразователя, проникающих в клетки первичной коры, в цитоплазме которых возникают ответные защитные реакции на дальнейшее развитие и распространение гифа в живых тканях корня. В результате этих реакций гифы сплетаются в клубки (**везикулы**), которые потом постепенно перевариваются клеткой или образуют древовидные разветвления (**орбускулы**), не способные активно расти, вследствие разрушения живых клеток микоризы ферментами клеток корня. А так как они содержат большое количество **метахроматина (волютина)**, относящегося к полифосфатам, то за счёт этих гидролитических процессов корневая система растения-хозяина поглощает соединения фосфора, а взаимодействие с микоризой гриба поддерживается на уровне симбиоза.

**Эктотрофные** грибы формируют толстый чехол, грибного мицелия вокруг корня растения с массой соизмеримой с массой корня. При этом лишь некоторые гифы внедряются между клетками коры корня, не проникая внутрь клеток, а образуя межклеточную структуру «**сеть Хартига**» с помощью которой и происходит обмен питательными элементами. Такая микориза наиболее характерна для древесных растений. Фитомикоризный симбиоз позволяет растениям поглощать труднодоступные соединения фосфора, а также следовые количества **меди** и **цинка**. При достаточном обеспечении растения этими элементами микориза не образуется.

Основной природный источник поступления фосфора в растения – это материнская почвообразующая порода, где он содержится главным образом в виде **апатитов**. Трехзамещенные **фосфаты** кальция, магния, а также железа, алюминия слабо растворимы в воде и малодоступны для растений. Двухзамещенные и особенно однозамещенные фосфаты кальция и магния, и тем более фосфорные соли калия, натрия и аммония хорошо растворимы в воде, и поэтому являются основными источниками фосфора для растения. Фосфор, как и азот, легко перераспределяется между органами растений, оттекая от стареющих листьев к молодым, в конусы нарастания и формирующиеся плоды. Основной формой, в которой растения запасают фосфор, является **фитиновая (миоинозит-гексафосфорная) кислота**.



Где: -P остаток ортофосфорной кислоты

Значительное количество кальциевых и магниевых солей фитиновой кислоты (**фитина**, до 2%) накапливается в семенах. Фосфор входит в состав нуклеиновых кислот белков, фосфолипидов, фосфорных эфиров сахаров, нуклеотидов, фитина и других соединений. В растительных тканях фосфор присутствует как в органической, так и в неорганической форме в виде солей фосфорных кислот. В растительном организме с участием фосфора происходит два типа реакций: процессы первичного **фосфорилирования** органических соединений и процессы переноса остатка фосфорной кислоты от одной молекулы к другой. Фосфор играет особую роль в энергетическом обмене, поскольку энергия в клетке запасается именно в форме высокоэнергетических связей фосфора (C-O-P) в пирозфосфатных и полифосфатных структурах.

Уникальной функцией фосфора является его участие в фосфорилировании белков с помощью **протеинкиназ** – одной из наиболее важных посттрансляционных модификаций белков. Фосфорилирование ряда мембранных белков вызывает изменение их заряда, энзиматических и транспортных функций. В **нуклеиновых кислотах** остатки фосфорной кислоты входят в состав ДНК и РНК, а в **фосфолипидах** обуславливают гидрофильность фосфорилированных участков при лиофильности остальной части молекулы. При недостатке фосфора листья приобретают

синевато-зелёную окраску, нередко с пурпурным или бронзовым оттенком, что связано с торможением синтеза белков и некоторых сахаров.

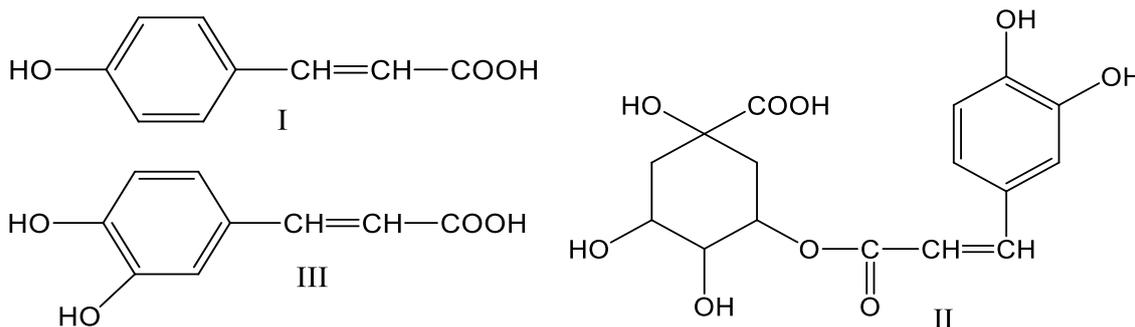
Концентрация **калия** в клетке в 100-1000 раз превышает его концентрацию во внешней среде. В почве он содержится в минералах, коллоидных частицах и солях почвенного раствора. Наибольшее его количество поглощается в период интенсивного нарастания вегетативной массы. В растениях калий концентрируется в растущих тканях с интенсивным обменом веществ – **камбии**, молодых **листьях**, **побегах**, **почках**. В клетке он составляет основную часть катионов, около 80 % его сосредоточено в **вакуолях**. Калий имеет очень высокую подвижность и хорошо реутилизируется. Передвижению калия из старых в молодые листья способствует **натрий**, который замещает его в тканях, прекративших рост. Около 20 % калия адсорбировано коллоидами **цитоплазмы**, около 1 % прочно связано с белками **митохондрий** и **хлоропластов**, стабилизирующих структуру этих органов. Известно более 60 **ферментов**, для работы которых необходимо присутствие ионов калия. Он необходим в процессах включения фосфата в органические соединения, для синтеза белков, полисахаридов и других соединений. Недостаток калия снижает интенсивность фотосинтетических процессов, прежде всего, за счёт уменьшения скорости оттока метаболитов.

**Кальций** в растениях накапливается в старых тканях и органах и не реутилизируется. По мере старения клеток кальций концентрируется в вакуолях и связывается там в виде нерастворимых солей органических кислот (в основном **оксалата**). Большое количество кальция связывается с компонентами клеточной стенки, в частности с **пектиновыми веществами**. В растениях Са-модулированные белки представлены **кальмодулином** и ферментами **кальмодулин-независимой протеинкиназой** и **протеинкиназой С**. Избыточное содержание многих токсичных для растений катионов (алюминия, марганца, железа и др.) может снижаться за счёт связывания их в клеточной стенке и вытеснения из нее ионов кальция в раствор. Недостаток кальция приводит к набуханию пектиновых веществ и нарушению структуры клеточных стенок. Листовые пластики при этом искривляются и скручиваются.

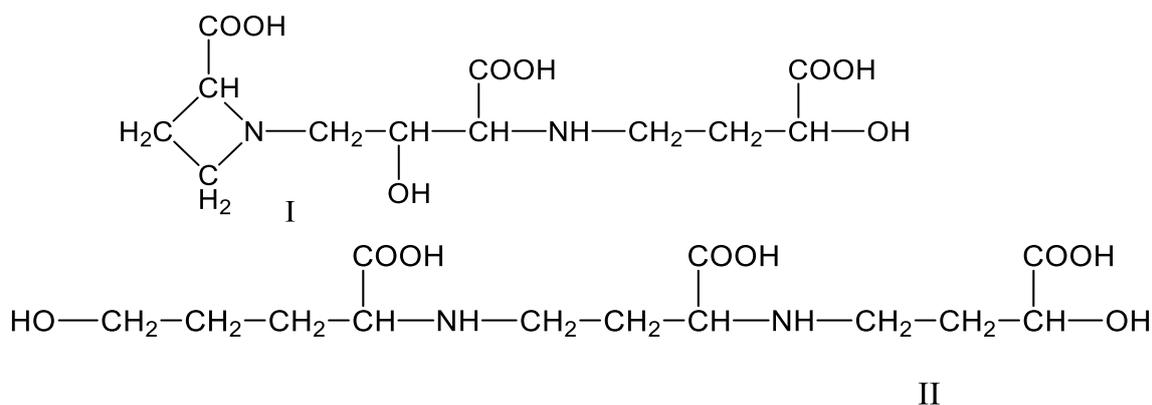
Накоплению **магния** в растениях способствует его сравнительно высокая подвижность. Однако степень его реутилизации значительно ниже чем у азота, фосфора и калия, поскольку часть его образует нерастворимые и не способные к перемещению по растению **оксалаты** и **пектаты**. В семенах большая часть магния находится в составе фитина, около 10-15 % входят в состав хлорофилла. Участие магния в обмене веществ связано с его способностью регулировать работу ряда ферментов. Магний является кофактаром почти всех ферментов, катализирующих процессы переноса фосфатных групп, необходимых для работы многих **ферментов гликолиза**, **спиртового** и **молочнокислого брожения**, а также активации

аминокислот и синтеза белков. При повышении концентрации магния в растительных клетках активизируются ферменты, участвующие в метаболизме фосфорсодержащих соединений, что приводит к возрастанию их содержания в тканях растения. Недостаток магния в первую очередь сказывается на фосфорном обмене и соответственно на энергетике растения, даже если фосфаты в достаточном количестве присутствуют в питательном субстрате. Его дефицит также тормозит превращение моносахаридов в полисахариды и вызывает серьезные нарушения в синтезе белков и хлорофилла. При магниевом голодании старые листья приобретают желтый, оранжевый, красные цвета, а зоны, прилегающие к сосудам, остаются зелеными.

**Железо** присутствует в почве чаще всего в окисленной форме ( $Fe^{3+}$ ) и для усвоения растениями должно быть восстановлено (до  $Fe^{2+}$ ). Усвоение железа может протекать двумя путями. Первый путь заключается в восстановлении  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$  на поверхности корня. Этот процесс катализируется **Fe-редуктазой**, локализованной в плазмолемме клеток корня, или специально секретируемыми ими фенольными соединениями, такими как **п-кумаровая (I), хлорогеновая (II) и кофейная (III) кислоты**:



Второй путь поступления железа в растительный организм заключается в выделении корнями **непротеиногенных аминокислот – сидерофоров**, которые способны специфично связывать ионы  $Fe^{3+}$  и переносить их внутрь клетки. К таким соединениям относятся **мугеновая (I) и авеневая (II) кислоты** синтез которых инициируется при недостатке железа в почве.



Основная масса железа запасается в **хлоропластах** в форме оранжево-коричневого **фосфопротеида – фитоферритина**. В этом белке содержится 5400-6200 атомов железа в форме оксидов, гидроксидов и дигидроортофосфатов, нередко в кристаллической форме, которые покрыты белковой оболочкой толщиной 2-3 нм, что позволяет запасать высокие концентрации железа без ущерба для клетки. Эта оболочка имеет молекулярную массу 480-510 КДа и состоит из 20-24 идентичных полипептидных субъединиц. Молекулярная масса всего комплекса составляет 900 КДа. Молекулы фитоферритина удалось идентифицировать как в **ксилеме**, так и в **флоэме**, что свидетельствует о возможности его передвижения по растению. В результате биохимических процессов железо входит в различные белки как в **гемовой (цитохромы, пероксидаза, каталаза)**, так и в **негемовой форме (железосерные кластеры)**. Оно принимает участие в функционировании основных элементов электрон-транспортных цепей дыхания и фотосинтеза, участвует в восстановлении молекулярного и нитратного азота до аммиака, катализирует начальные этапы биосинтеза **хлорофилла**. Недостаток железа приводит к снижению интенсивности окислительно-восстановительных процессов и пожелтению (**хлорозу**) листьев.

**Медь** в растительных клетках связана с ферментами, участвующими в окислительно-восстановительных превращениях ( $\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+}$ ). Ионы меди образуют стабильные комплексы с органическими соединениями в большей степени чем другие металлы, поэтому почти вся медь связана с белками. Около 50 % ее находящейся в **хлоропластах**, сконцентрировано в составе голубого белка – **пластоцианина**, осуществляющего перенос электронов между **фотосистемами I и II**. Медь входит в состав таких ферментов, как **аскорбатоксилаза, полифенолоксидаза, супероксиддисмутаза, цитохромоксидаза**. При избыточном содержании меди, а также **цинка, кадмия и ртути** в растительных клетках активизируется синтез белков **металлотioneинов**. Эти белки, состоящие на 30 % из **цистеина**, способны связывать до 6-7 атомов тяжелых металлов. Аналогичную (детоксикационную) функцию выполняют также низкомолекулярные пептиды – **фитохелатины**, обогащённые цистеином. При дефиците меди в первую очередь нарушается **лигнификация** клеточных стенок, снижается интенсивность процессов **дыхания и фотосинтеза**. Начальные симптомы недостатка меди проявляются в темно-зеленой окраске молодых листьев, задержке роста и цветения, увядании и раннем листопадом.

**Цинк** поступает в растение в виде катиона  $\text{Zn}^{2+}$  и входит в состав многих ферментов **гликолиза**, а также **карбоангидразы, карбоксипептидазы, супероксиддисмутазы, алкагольдегидрогеназы, щелочной фосфатазы, фосфолипазы, РНК-полимераза**. Он также необходим для синтеза аминокислоты **триптофана**, которая является

предшественником **фитогормона-индолилуксусной кислоты**. Поэтому обогащенные цинком почвы способствуют увеличению содержания **ауксинов** в тканях и активируют рост растения. При дефиците цинка нарушается фосфорный обмен: возрастает содержание неорганического фосфора, замедляется его превращение в органические формы, снижается содержание фосфора в составе нуклеотидов, нуклеиновых кислот и фосфолипидов. Весьма чувствительны к дефициту этого элемента плодовые древесные растения, в особенности **цитрусовые**. Характерный признак цинкового голодания – задержка роста листьев и мелколистность.

**Марганец** накапливается в листьях и участвует в **фотолизе** воды, функционируя в составе одного из полипептидов кислород-выделяющего комплекса **фотосистемы II**. Необходимость марганца как **кофермента оксидаз** впервые показал еще в 1897 году французский биохимик Г. Бертран. Марганец входит в состав каталитического комплекса **Mn-супероксиддисмутазы** – фермента, участвующего в **детоксикации** активных форм кислорода. Известно ещё более 30 ферментов, для активации которых также необходимы ионы  $Mn^{2+}$ . Большинство из них относится к **оксидоредуктазам** и **гидролазам**. Марганец активирующий **фосфоенолпируваткарбоксилазу**, отдельные реакции **цикла Кребса**, азотного обмена и вторичного метаболизма, необходим для работы **РНК-полимеразы-II** и **ауксиноксидазы**. При недостатке марганца резко снижается выделение кислорода при фотосинтезе и уменьшается содержание углеводов, особенно в корневой системе, листья приобретают светло-зелёный, серый или красный оттенок.

В ходе эволюции растительных организмов происходило постепенное снижение содержания железа и замена его функции в клетках другими металлами. Вероятно, многие окислительно-восстановительные реакции с его участием стали катализироваться другими металлами – в первую очередь марганцем и **молибденом**. Предполагают, что молибден поступает в растение в форме аниона  $MoO_4^{2-}$  и концентрируется  $\frac{2}{4}$  в молодых растущих органах. Его больше в листьях, чем в корнях и стеблях, а в листе он в основном сосредоточен в **хлоропластах**. Он является микроэлементом азотного обмена, поскольку входит в состав таких ферментов как **нитритредуктаза** и **нитрогеназа**. Известно более 20 молибденсодержащих ферментов, к числу которых относятся **альдегидоксидаза** (превращение **абсцизового альдегида** в **фитогордон-абсцизовую кислоту**), **сульфитоксидаза** (окисление  $SO_2$  в  $SO_4^{2-}$ ), **ксантиндегидрогеназа** и др. При недостатке молибдена в тканях накапливается большое количество **нитратов**, не развиваются **азотофиксирующие клубеньки**, их цвет из красного становится желтым или серым, тормозится рост растения из-за нарушения синтеза **хлорофилла**, листья становятся бледно-зелеными.

**Бор** из живых организмов необходим только растениям. В них он находится в форме  $B(OH)_3$  или  $B(OH)_4^-$  и в виде комплексов с органическими соединениями. В клетке большая его часть представлена комплексными соединениями с полисахаридами клеточной стенки. Так до 60-80 % бора клеточных стенок связано с пектиновым полисахаридом **рамногалактуронатом II**. Бор, не являясь компонентом или активатором ферментов, тем не менее принимает участие в метаболизме **фенолов, углеводов и нуклеиновых кислот, ауксиновом обмене** и формировании структуры клеточной стенки. Бор является хорошим комплексообразователем и поэтому может конкурировать с кальцием в образовании связей с веществами клеточной стенки, содержащими гидроксилы у соединённых атомов углерода в цис-положении. Большое содержание бора обнаружено в **цветках**, особенно в **рыльце пестика**. Без бора, в первую очередь, нарушаются процессы формирования репродуктивных органов, плодоношения и созревания семян. Бор не может реутилизироваться, и поэтому типичным симптомом его дефицита также является отмирание конусов нарастания и подавления роста корней.

**Кобальт** необходим растениям для фиксации **молекулярного азота бактероидами** и концентрируется главным образом в **азотофиксирующих клубеньках**. В растениях он встречается в ионной форме и как порфириновое соединение – **цианокобаламин (витамин B12)**, который вырабатывается только **азотфиксирующими бактериями**. Внешне проявление дефицита кобальта похоже на симптомы азотного голодания.

**Никель** геохимически тесно связан с кобальтом и обладая похожей химической природой оказывает сходное действие на биохимические процессы в растениях. Он входит в состав фермента **уреазы**, состоящей из шести полипептидных субъединиц, каждая из которых содержит по два атома никеля.

**Хлор** в растениях находится в виде аниона  $Cl^-$  или в связанном состоянии. Наиболее важная функция, которую он выполняет в растениях, это участие в фотоллизе воды и в выделении кислорода. Он, наряду с калием, может принимать участие в регулировании осмотического давления в вакуоли, где он концентрируется в значительном количестве. При дефиците хлора, подавляются процессы деления клеток, наблюдается увядание и преждевременное старение листьев.

### **3.5. Первичный метаболизм и процессы диссимиляции**

#### **3.5.1. Биосинтез углеводов и их превращения**

Первичным продуктом фотосинтеза является **фосфоглицериновая кислота** (см. раздел 3.1.4). При дальнейших превращениях она дает различные гексозы – **фруктозу, глюкозу, маннозу, галактозу** и др.

Образование гексоз из фосфоглицериновой кислоты или **фосфоглицеринового альдегида** происходит благодаря действию фермента **альдолазы**. Этот фермент катализирует реакцию взаимодействия фосфоглицеринового альдегида и **фосфодиоксиацетона** с образованием **фруктозо-1,6-дифосфата** с последующим превращением под действием фермента **фосфатазы** в **фруктозо-6-фосфат** (рис. 15). Под действием фермента **глюкозофосфатизомеразы** происходит обратимое превращение фруктозо-6-фосфат (I) в **глюкозо-6-фосфат** (II) и **маннозо-6-фосфат** (III) (рис. 19).

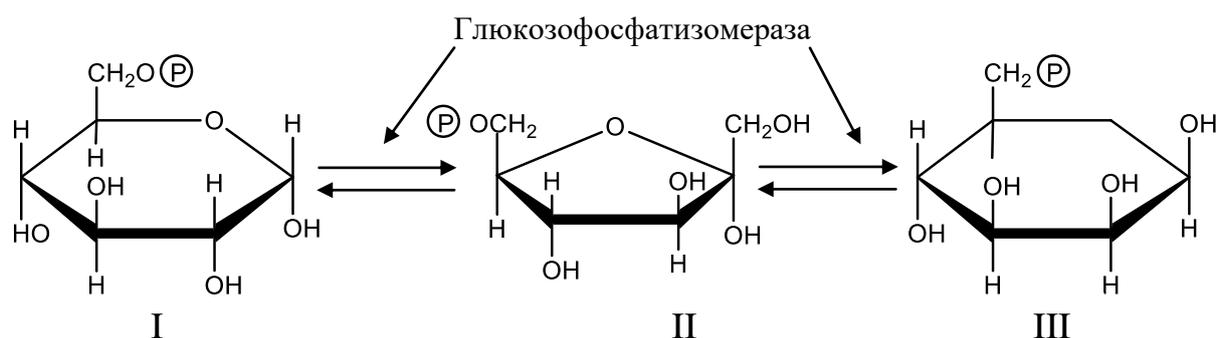


Рисунок 19. Схема взаимопревращений фосфорных эфиров гексоз

Благодаря действию **фосфоглюкомутазы** глюкозо-6-фосфат может обратимо превращаться в **глюкозо-1-фосфат**. Ферментативные превращения глюкозы в галактозу осуществляется в две стадии. Первая из них происходит благодаря каталитическому действию фермента **галактокиназы**, превращающего галактозу при участии АТФ в **галактозо-1-фосфат**. Вторая стадия заключается в превращении галактозо-1-фосфат в глюкозо-1-фосфат. Образование свободных моносахаридов из их фосфорных эфиров происходит под действием ферментов **фосфатаз**. В растениях найдены также изомеразы, катализирующие взаимопревращения **ксилозы** и **арабинозы**, а также **глюкуроновой** и **галактуроновой кислот**.

Синтез **сахарозы** в растениях происходит за счет реакции **трансгликозилирования** под действием фермента **сахаросинтазы**, в которой при взаимодействии фруктозы (I) с **уридиндифосфатглюкозой (UDPG)** (II) образуется сахароза (III) и выделяется **уридиндифосфат (UDP)** (IV) (рис. 20).

Уридиндифосфатглюкоза, по видимому, играет первостепенную роль также в процессе синтеза **глюкозидов**.

**Пентозы** могут образовываться при декарбоксилировании кислот, образующихся при окислении гексоз у первого углеродного атома. Так превращение **фосфоглюконовой кислоты** в **пентозы** можно представить в виде схемы (рис. 21).

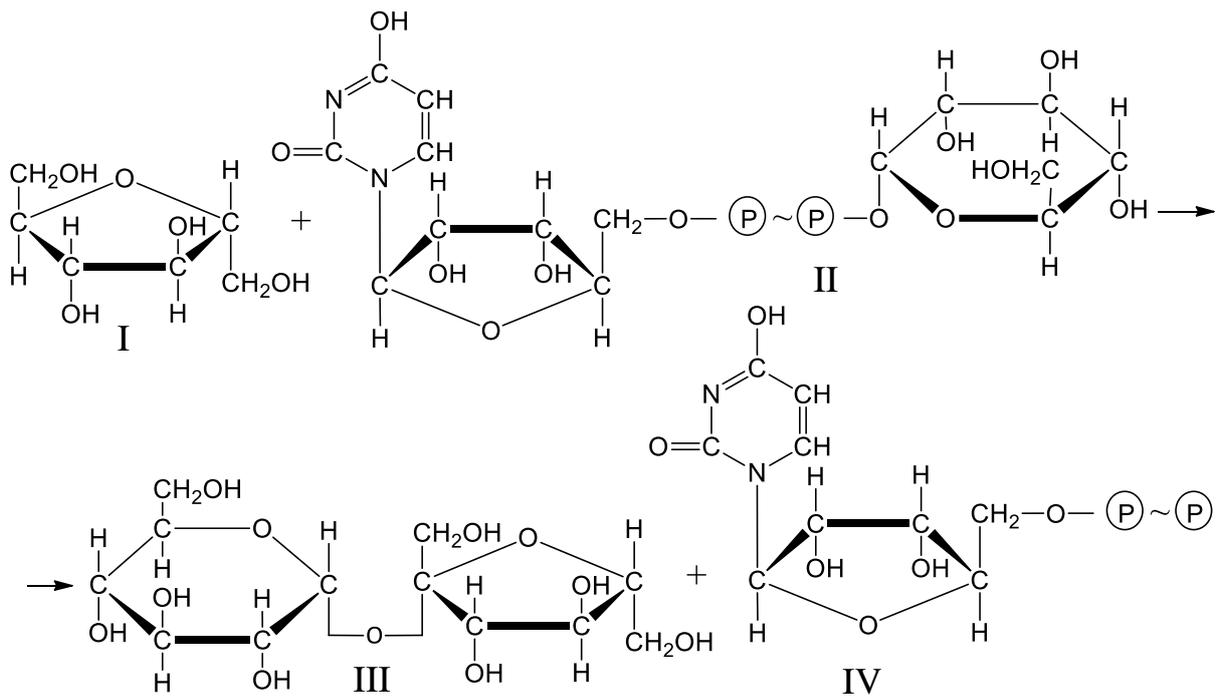


Рисунок 20. Схема биосинтеза сахарозы

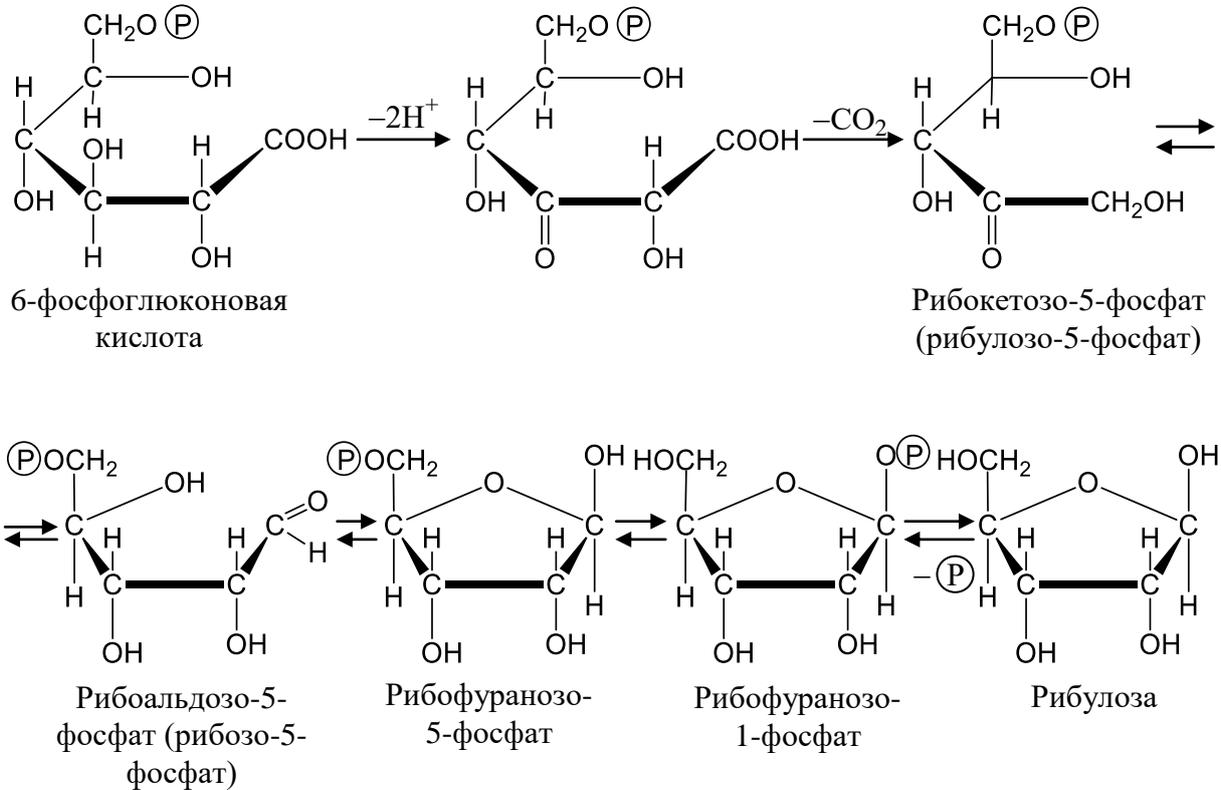
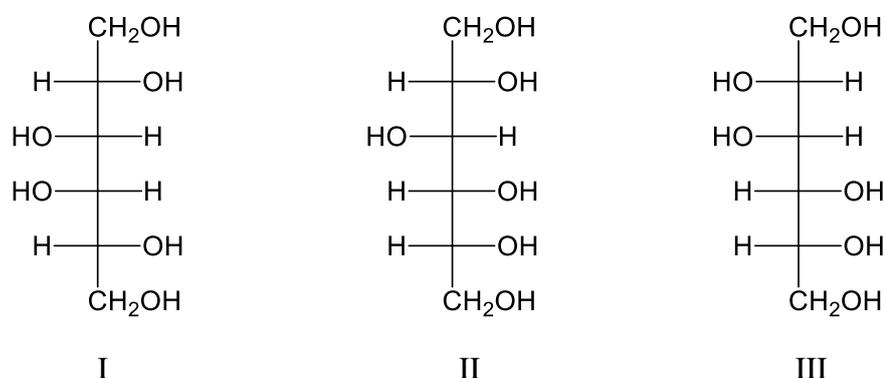


Рисунок 21. Схема биосинтеза пентоз

Образовавшаяся **рибулоза** под действием особой изомеразы может превращаться в **арабинозу**, а специфическая изомераза катализирует превращение **рибулозо-5-фосфата** в **ксилозо-5-фосфат** и превращается под действием фосфатазы в **ксилозу**. Таким образом, в результате ферментативных превращений фосфоглюконовой кислоты может образовываться ряд пентоз и их фосфорных эфиров. Основным же путем образования пентоз в высших растениях является все же путь декарбоксилирования UDP уроновых кислот.

Уроновые кислоты являются также исходным материалов для синтеза пектиновых веществ.

У некоторых растений роль гексоз играют шестиатомные спирты – **дульцит (I), сорбит (II) и манит (III)**.



Так, например дульцит в больших количествах накапливается в листьях гуттаперченосного кустарника – **бересклета**. Содержание в них дульцита бывает настолько велико, что иногда он выступает на поверхности листьев в виде твердых выделений. Сорбит играет важную роль в углеводном обмене некоторых плодов, например **груш** и **слив**. Маннит содержится в больших количествах в созревающих плодах **маслины**, он исчезает по мере их созревания и накопления масла.

Синтез в растениях такого важного запасного углевода как **крахмал** происходит под действием фермента **синтазы крахмала** при участии UDPG или из сахарозы при участии UDP.

Крахмал, накапливающийся в листьях растения, может очень быстро превращаться в сахарозу, являющуюся важнейшей транспортной формой углеводов в растении, в виде которой они перетекают из листа в плоды и семена, где сахароза снова превращается в крахмал.

При прорастании семян происходит гидролитическое расщепление крахмала и накопление сахарозы, происходящие благодаря действию **трансгликозилирующих ферментов**. При этом также происходит гидролитическое расщепление гемицеллюлоз, превращающихся под действием ферментов **гемицеллюлаз** в соответствующие моносахариды.

Аналогичные процессы происходят также при созревании плодов. При этом накопление крахмала, гемицеллюлоз и пектинов в них идет не

только за счет сахаров, образующихся в листьях при фотосинтезе, но и за счет «перекачки» растворимых углеводов, образующихся из гемицеллюлоз и целлюлозы, содержащихся в клеточной стенке.

Биосинтез **целлюлозы** сводится к созданию гликозидной связи путем нуклеофильной атаки соответствующего спиртового гидроксила моносахаридного остатка предшественника (акцептора) на активированный гликозидный центр моносахаридного остатка другого предшественника (донора).

В качестве акцептора при биосинтезе полисахаридов выступают обычно **моно-, олигосахариды и целлодекстрины (I)**, доноры могут иметь различную природу. Наиболее распространенными и универсальными веществами этого типа являются **нуклеозиддифосфатсахара**. При синтезе целлюлозы таким соединением является **гуанозиндифосфатглюкоза (III)** (рис. 22).

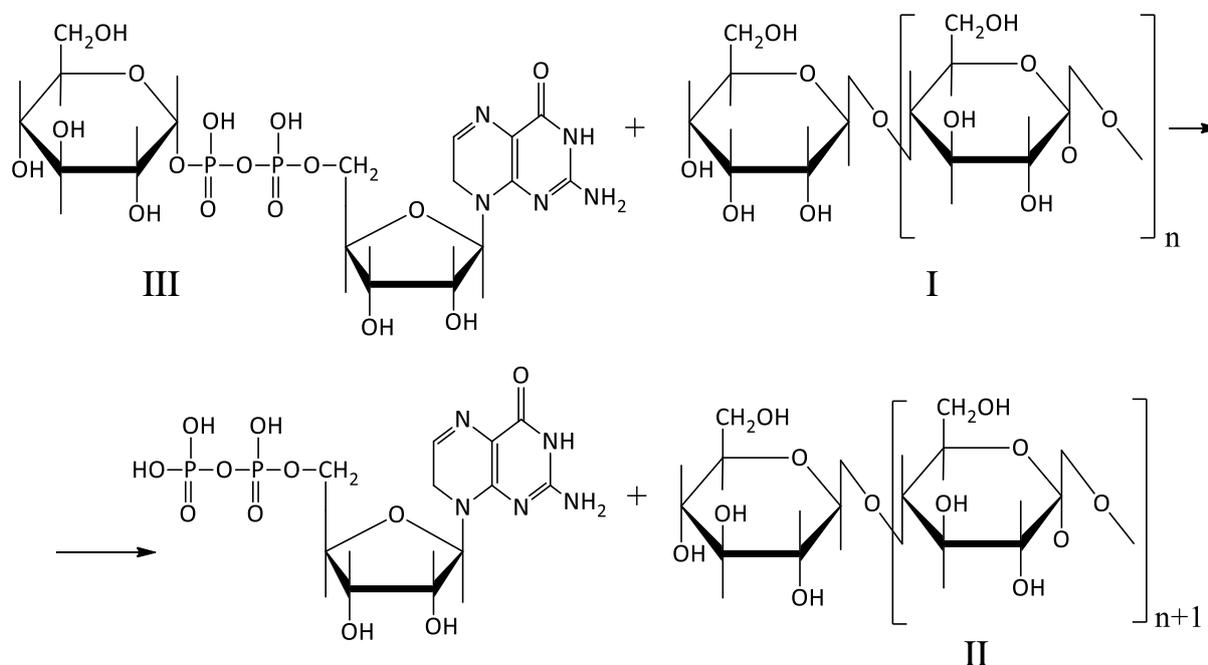


Рисунок 22. Схема биосинтеза целлюлозы

Расходуемый в процессе реакции акцептор может пополняться не только за счет биосинтеза, но и за счет гидролитического расщепления образующейся целлюлозы с получением целлодекстринов.

Как видно из приведенной схемы, макромолекулярная цепь целлюлозы растет как бы «с конца», поэтапно удлиняясь на один остаток глюкозы.

Механизм процесса объединения макромолекул целлюлозы в **протофибриллы** и другие надмолекулярные структуры в большинстве своем является гипотетическим. Некоторые исследователи предполагают, что биосинтез целлюлозы протекает по матричному механизму,

одинаковому для всех высших растений. По-видимому, существуют две системы матриц, которые управляют разными стадиями этого процесса. Одна система матриц осуществляет синтез однородных целлюлозных молекул, а другая формирует из них элементы надмолекулярной структуры и укладывает их в слоях клеточной стенки. Предполагают, что синтез целлюлозы происходит в клеточной стенке или рядом с ней. Местами образования протофибрилл являются **глюкопротеиновые комплексы** (Мюлеталер), а процесс их образования является чисто физическим и биохимические процессы не являются необходимыми (рис. 21).

Биосинтез полисахаридов **гемицеллюлоз** имеет механизм, сходный с механизмом биосинтеза целлюлозы с той лишь разницей, что донором в процессах роста макромолекулярных цепей будет являться не **гуанозиндифосфатглюкоза**, а **уридиндифосфатглюкоза (UPD)** (рис. 20) и подобные нуклеотиды других моносахаридов.

Эти нуклеотиды образуются из глюкозы через 1-6 производные фосфата. **Уридиндифосфатгалактоза** является изомером уридиндифосфатглюкозы и образуется под влиянием фермента **4-эпимеразы**. **Уридиндифосфатманноза** возникает, по-видимому, под влиянием фермента **2-эпимеразы**. С помощью фермента **дегидрогеназы UPD-глюкоза** превращается в **UPD-D-глюкуроновую кислоту**. Эта кислота под влиянием **4-изомеразы** может дать **UPD-D-галактуроновую кислоту**. В результате декарбоксилирования из UPD-D-глюкуроновой кислоты получается **UPD-D-ксилоза**, которая под влиянием **4-эпимеразы** может дать **UPD-D-арабинозу** (рис. 22).

Согласно теории Норкота эти нуклеотиды возникают в **аппаратах Гольджи** клеток камбия, из которых они направляются к вторичной стенке. Там они вступают в реакцию с олигосахаридными акцепторами, за счет чего происходит увеличение степени полимеризации последних.

### 3.5.2. Биосинтез кислот и липидов

Различие в содержании отдельных кислот в том или ином растении – следствие различия в скоростях ферментативных реакций, лежащих в основе образования и превращения комплекса органических кислот.

Большое влияние на накопление органических кислот оказывает характер азотистого питания. Питание кислыми аммонийными солями приводит к значительному понижению накопления органических кислот, в то время как нитраты оказывают обратное действие. По-видимому, стимулирующее действие нитратов связано с тем, что накапливающиеся в тканях катионы, остающиеся в избытке после усвоения нитратного азота, взаимодействуют с органическими кислотами, способствуя их накоплению в виде солей.

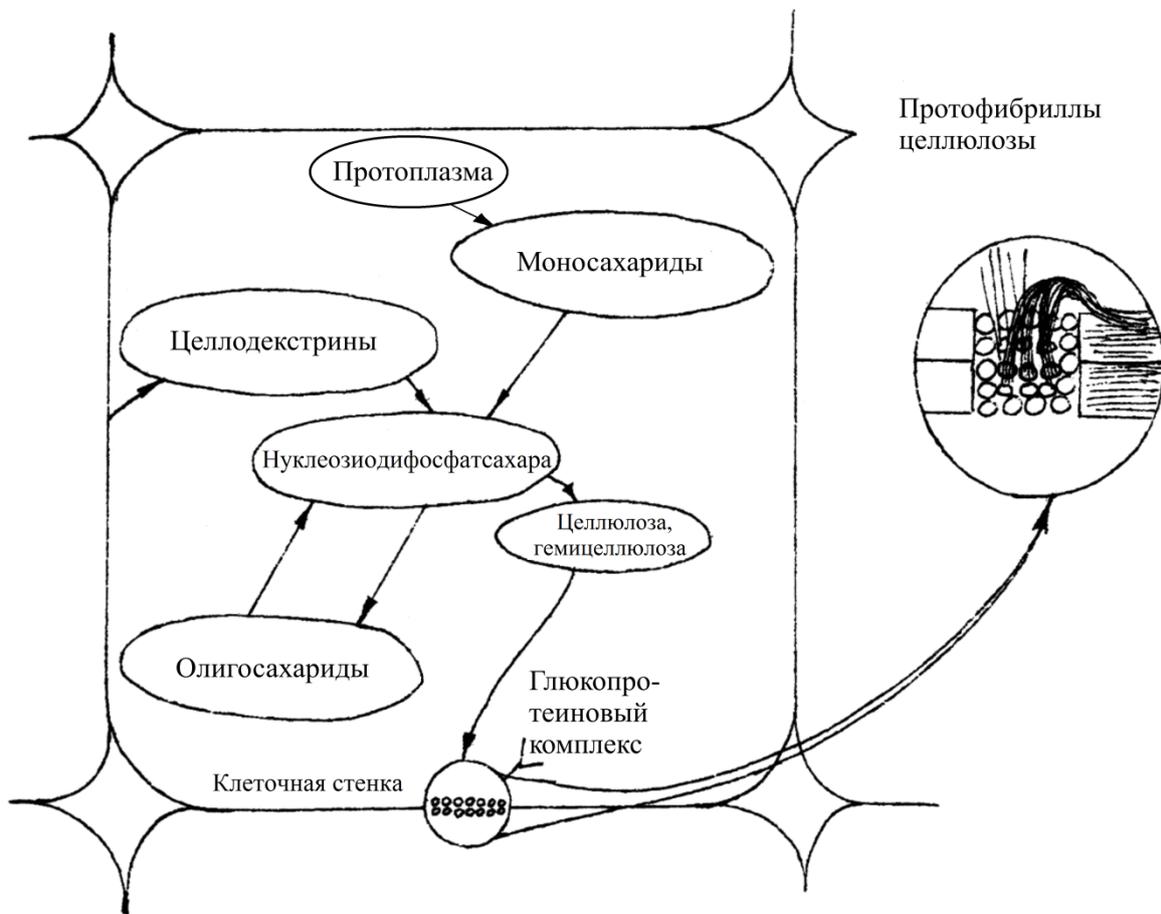


Рисунок 23. Схема образования целлюлозных протофибрил

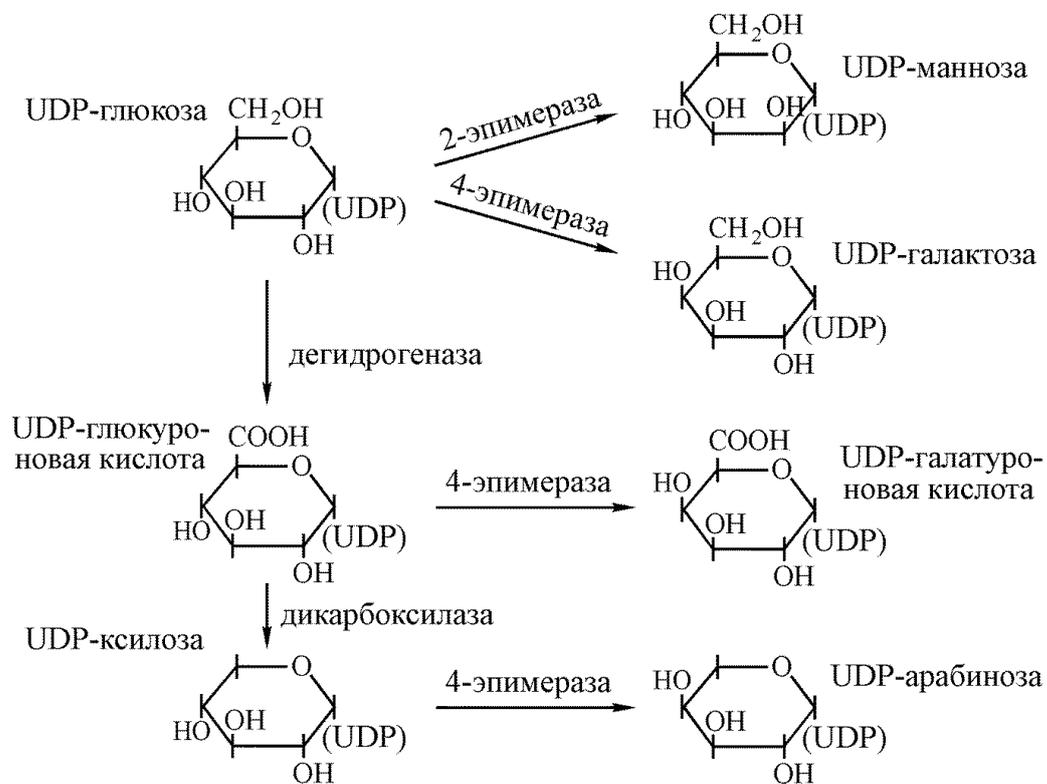


Рисунок 24. Схема превращения нуклеотидов-доноров при биосинтезе гемицеллюлоз

Процесс образования органических кислот в растениях является следствием окислительной диссимиляции сахаров. В этом процессе играют важную роль ферментативные превращения, входящие в цикл трикарбоновых кислот (см. раздел 3.5.5.1.).

Так **пировиноградная кислота**, образующаяся на первой стадии диссимиляции гексоз, служит исходным соединением для синтеза органических кислот. **Уксусная кислота**, образующаяся в результате окислительного декарбоксилирования пировиноградной кислоты, играет важную роль в синтезе лимонной кислоты.

**Лимонная кислота** синтезируется путем конденсации **щавелевоуксусной кислоты** и **ацетил-СоА**, образующегося при окислительном декарбоксилировании пировиноградной кислоты.

Наиболее вероятный путь биосинтеза **щавелевой кислоты** заключается в последовательном окислении уксусной кислоты в **гликолевую** и далее в **глиоксалевою** и, наконец, в щавелевую. Щавелевая кислота может образовываться также в реакциях цикла трикарбоксилирования кислот, путем превращения **изолимонной кислоты** под действием фермента **изоцитратлиазы** в **янтарную** и гликолевую, с последующим окислением **гликолатоксидазой** в щавелевую.

Щавелевая кислота может подвергаться декарбоксилированию с образованием **муравьиной кислоты** при действии ферментной системы, **АТР**, **коэнзима А** и ионов **магния**.

**Малоновая кислота** образуется в растениях из **щавелевоуксусной** путем ее окислительного декарбоксилирования.

**Винная кислота** может образовываться в растениях из **Л-аскорбиновой кислоты**.

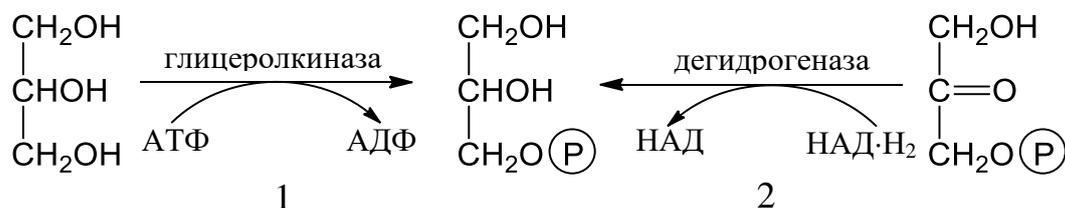
Органические кислоты играют чрезвычайно важную роль в обмене веществ созревающих плодов. Как правило, по мере созревания плодов их кислотность понижается (**яблоки, сливы, виноград**). Однако, в некоторых случаях она повышается параллельно с возрастанием содержания сахаров (**ананас, мушмула японская**).

Особое место занимает уксусная кислота в биосинтезе **жиров**. Исходным материалом для синтеза **насыщенных жирных кислот** служит активный ацетил в виде **ацетилкофермента А**. Для осуществления синтеза необходимы  $Mn^{+2}$  и  $CO_2$ , которые вступают в реакцию с ацетилкоферментом А образуя **малонилкофермент А** – важнейший промежуточный продукт ферментативного синтеза жирных кислот. В этом процессе важную каталитическую роль играет **биотин**, а источником энергии является АТР:



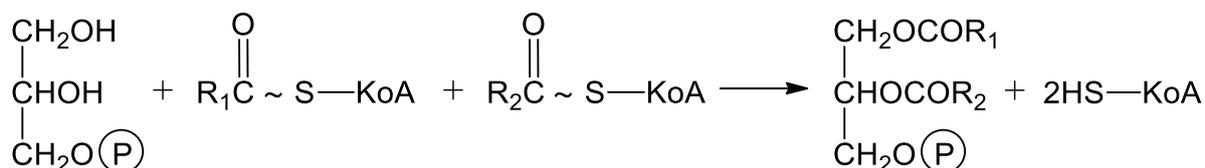


действием **глицерофосфатдегидрогеназы**, активной группой которой является НАД·Н<sub>2</sub>:



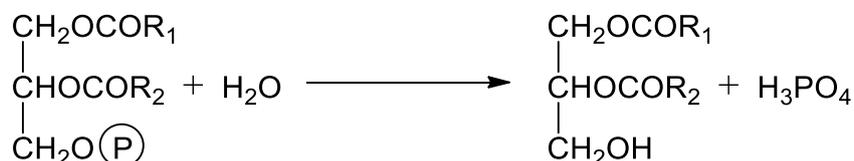
В связи с тем, что свободный глицерин встречается в тканях реже, чем фосфодиоксиацетон, второй путь образования глицерол-3-фосфата более вероятен.

На следующем этапе происходит присоединение жирных кислот к глицеролфосфату. В этой реакции принимают участие не свободные жирные кислоты, а кислоты, соединенные с коферментом А:

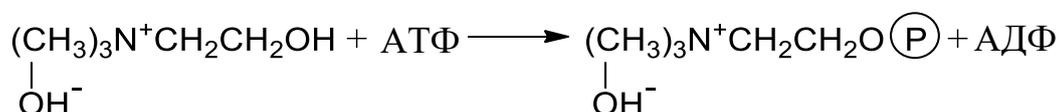


В результате реакций образуются **фосфатидные кислоты**. Фосфатидные кислоты в свободном состоянии были обнаружены во многих растениях.

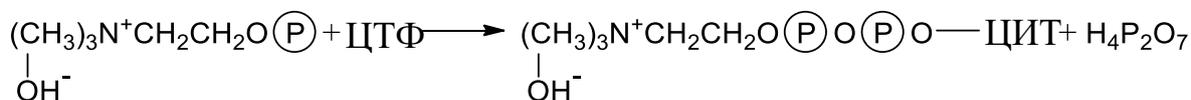
Фосфатидные кислоты – очень лабильные вещества, характеризующиеся высокой скоростью обновления. В тканях живых организмов они могут подвергаться разнообразным превращениям. Кратко рассмотрим лишь те превращения фосфатидных кислот, которые приводят к образованию двух типов **фосфатидов** – **лецитина** и **кефалина**. И в том, и другом случае фосфатидная кислота под действием фермента **фосфатидат-фосфогидролазы** с участием воды отщепляет остаток фосфорной кислоты и превращается в соответствующий диглицерид:



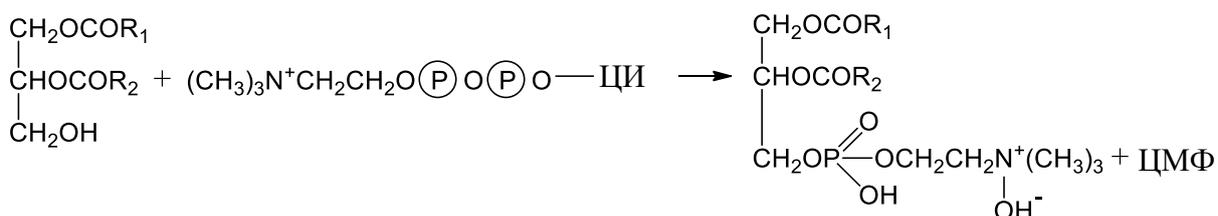
Исходными веществами для биосинтеза лецитина являются холин и образовавшийся диглицерид. Его биосинтез идет с затратой значительного количества энергии. На первом этапе холин фосфолируется под действием **холинкиназы** и превращается в **холинфосфат**:



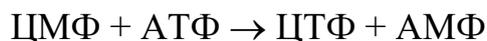
На следующей стадии холинфосфат реагирует с **цитидинтрифосфатом (ЦТФ)** с образованием **цитидиндифосфохолина** и минеральной пиррофосфорной кислоты. Эта реакция катализируется **холинфосфат-цитидилилтрансферазой**:



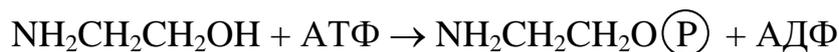
Затем фермент **холинфосфотрансфераза** катализирует соединение диглицерида с цитидиндифосфохолином с образованием лецитина и свободной **цитидиловой кислоты (ЦМФ)**:



ЦМФ вновь фосфолируется под действием АТФ и может принимать участие в биосинтезе новых молекул лецитина:



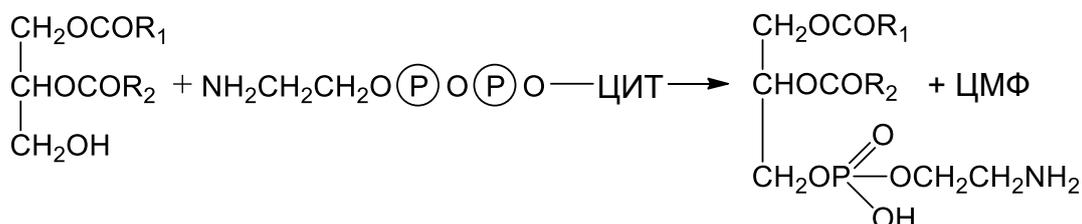
Биосинтез **кефалина** идет аналогичными путями. **Этаноламин**, служащий исходным соединением для этого синтеза, под действием соответствующей киназы фосфорилируется и образует **этаноламинфосфат**:



Затем этаноламинфосфат под действием **этаноламинфосфат-цитидилилтрансферазы** реагирует с ЦТФ:



И, наконец, фермент **этаноламинфосфотрансфераза** катализирует реакцию образования кефалина из **цитидиндифосфоэтанолamina** и диглицерида:

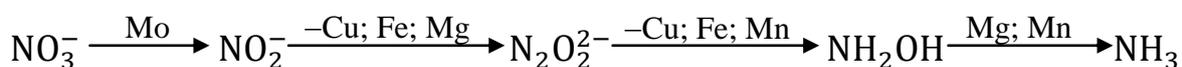


Что же касается биосинтеза **восков**, то предполагают, что их составные части высокомолекулярные алифатические спирты и кетоны образуются из соответствующих жирных кислот.

### 3.5.3. Биосинтез аминокислот

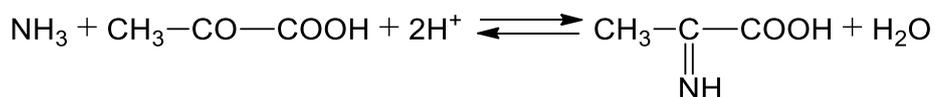
Как указывалось в разделе 3.2, растения могут ассимилировать азот только в восстановленной аммиачно-аммонитной форме, поэтому нитратный и нитритный азот, накопленный в растении для его участия в биосинтезе аминокислот и белков должен быть восстановлен до аммиака. Ферменты, катализирующие восстановление нитратов, представляют собой **металлофлавопротеиды**, содержащие **молибден** и другие металлы.

Общая схема восстановления нитратов может быть представлена в следующем виде:

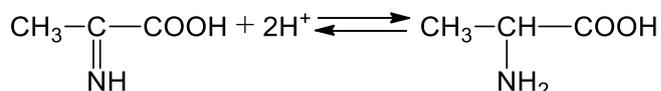


Аммиак, поглощенный растением в виде аммонитных солей или же образовавшейся в нем в результате восстановления нитратов, вступая в реакцию с кетокислотами, образует аминокислоты. Так например, реагируя под действием фермента **аланиндегидрогеназы** с **пировиноградной кислотой**, аммиак дает  **$\alpha$ -аланин**.

На первой стадии из аммиака и кетокислоты образуется **иминокислоты** и вода:

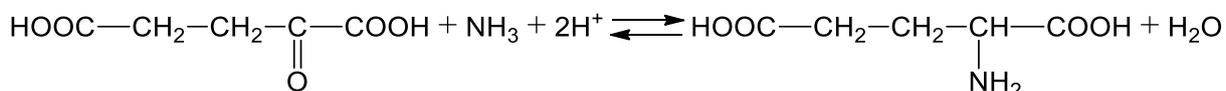


На второй стадии образовавшаяся иминокислота восстанавливается  $\text{NADH} + \text{H}^+$  и образуется **аминокислота**:

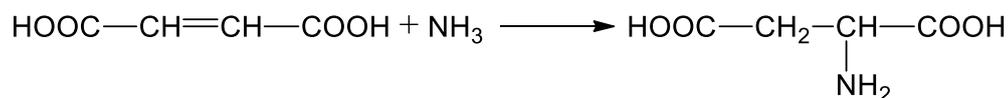


По этой схеме из **щавелевоуксусной** образуется **аспарагиновая кислота**, из  **$\alpha$ -кетоизовалериановой** – **валин**, а из  **$\alpha$ -кетокапроновой** – **лейцин**.

Особенно легко аммиак реагирует с  **$\alpha$ -кетоглутаровой кислотой** с образованием **глутаминовой кислоты**.



**Аспарагиновая кислота** синтезируется и по другой схеме – путем присоединения аммиака к **фумаровой кислоте**



**Пировиноградная** и  **$\alpha$ -кетоглутаровая кислоты** – важные продукты превращения углеводов, поэтому реакция прямого **аминирования** имеет большое значение как путь, связывающий обмен углеводов с обменом аминокислот и белков. Эта связь усугубляется и тем, что аминокислоты могут передавать свои аминные группы кетокислотам путем ферментативного **переаминирования** под действием ферментов **аминотрансфераз**.

Реакция переаминирования была открыта советскими учёными Е.А.Браунштейном и М.Г. Крицманом в 1938 г. В растениях в результате переаминирования может синтезироваться до 30 аминокислот.

Образование аминокислот может происходить также в результате ферментативных окислительно-восстановительных процессов превращения одной аминокислоты в другую (рис. 25). Так **пролин** (I), присоединяя кислород, дает **оксипролин** (II) и подвергаясь дегидрированию через ряд последовательных стадий, может образовать **орнитин** (III) или **глутаминовую кислоту** (IV).

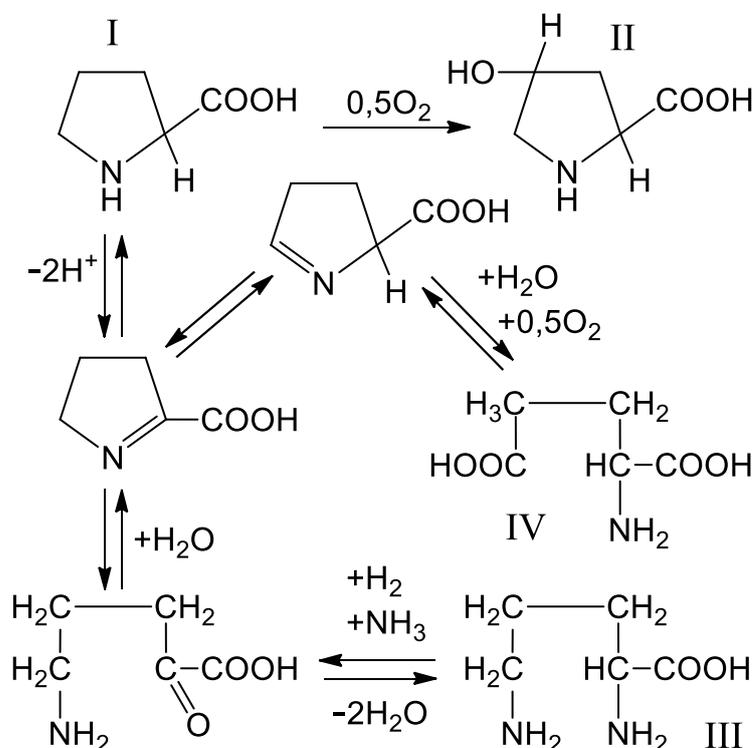
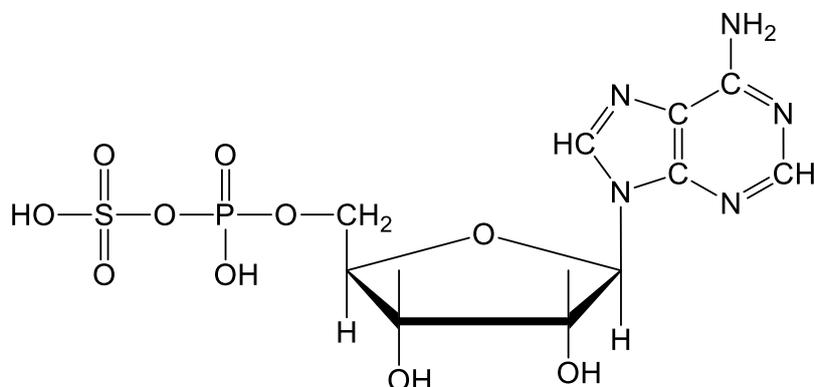


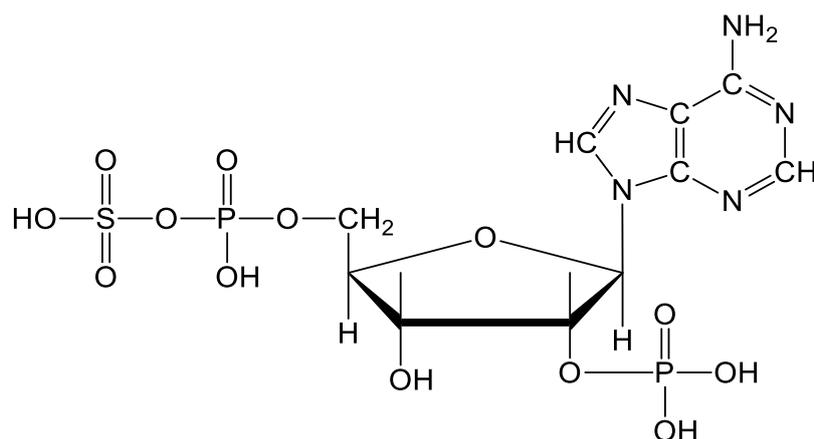
Рисунок 25. Схема взаимопревращений аминокислот



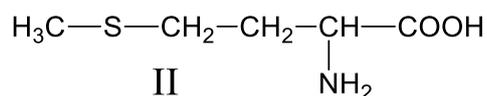
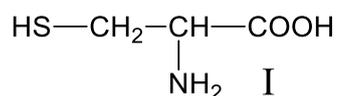
Источником серы для синтеза серосодержащих аминокислот являются сульфаты. Взаимодействуя с АТФ, сульфат ион под действием фермента **АТФ-сульфуриказы** дает **адеозин-5'-фосфосульфат (АPS)**:



который, реагируя с новой молекулой АТФ при участии фермента **АPS-киназы** образует **3'-фосфоаденозин-5-фосфосульфат (РАPS)**:



АPS и РАPS являются промежуточными соединениями на пути восстановления сульфата в сульфит и далее в **цистеин (I)**, который в свою очередь, является исходным соединением для синтеза **метионина (II)**.



### 3.5.4. Биосинтез нуклеиновых кислот

Нуклеиновые кислоты синтезируются благодаря каталитическому действию специфических ферментов. В процессе биосинтеза нуклеиновых кислот различают два этапа:

1. Биосинтез **пуриновых и пиримидиновых нуклеотидов**;
2. Полимеризация нуклеотидов с образованием ДНК и РНК.

### 3.5.4.1. Биосинтез пуриновых нуклеотидов

Исходными соединениями для синтеза пуриновых нуклеотидов является **рибозо-5-фосфат**, образующийся в растениях в процессе фотосинтеза. Из рибозо-5-фосфата через несколько стадий синтезируется **инозиновая кислота**. Процесс идет следующим образом (рис. 26):

**Стадия 1.** Рибозо-5-фосфат (I) реагирует с АТР, так что две ее концевые фосфатные группы переносятся как целое на рибозо-5-фосфат с образованием **5-фосфорибозил-1-пирофосфата** (II) и АМР, эта реакция катализируется ферментом **рибозофосфатпирофосфокиназой**.

**Стадия 2.** 5-фосфорибозил-1-пирофосфат (II) под действием фермента **рибозилпирофосфат-аминотрансферазы** с участием воды соединяется с **глутамином**, образуя **5-фосфорибозиламин** (III), **глутаминовую** и **пирофосфорную кислоту**.

**Стадия 3.** К 5-фосфорибозиламину присоединяется **глицин** под действием фермента **фосфорибозилглицинамид-синтетаза** и энергии доставляемой АТР. В результате реакции образуется **фосфорибозилглицинамид** (IV), АДФ и ортофосфорная кислота.

**Стадия 4.** Фосфорибозилглицинамид присоединяет остаток муравьиной кислоты из **ангидроформилтетрагидрофолиевой кислоты** (АГФК) в присутствии воды с образованием **фомилглициринамидрибонуклеотида** (V) и **тетрагидрофолиевой кислоты** (ТГФК).

**Стадия 5.** На формилглициринамидрибонуклеотид переносится аминная группа из **глутамин** с образованием **формилглициринамидинрибонуклеотида** (VI) и **глутаминовой кислоты**. Эта реакция, катализируемая ферментом **фосфорибозилфертилглицинамидин-синтазой**, требует затраты энергии от АТР с образованием АДФ и ортофосфорной кислоты.

**Стадия 6.** Превращение формилглициринамидинрибонуклеотида в имидазольное соединение – **5-аминоимдазол рибонуклеотид** (VII) в присутствии фермента **фосфорибозиламиноимдазил-синтаза** и АТР с выделением АДФ и  $H_3PO_4$ .

**Стадия 7.** 5-аминоимдазолрибонуклеотид присоединяет  $CO_2$  и образует **рибонуклеотид-5-амино-4-имдазол карбоновой кислоты** (VIII). Реакция протекает под действием **карбоксилаз**.

**Стадия 8.** Связывание рибонуклеотида 5-амино-4-имдазол карбоновой кислоты с аспарагиновой кислотой и АТР, в результате чего образуется **5-амино-4-имдазол-N-сукцинкарбаксамидрибонуклеотид**

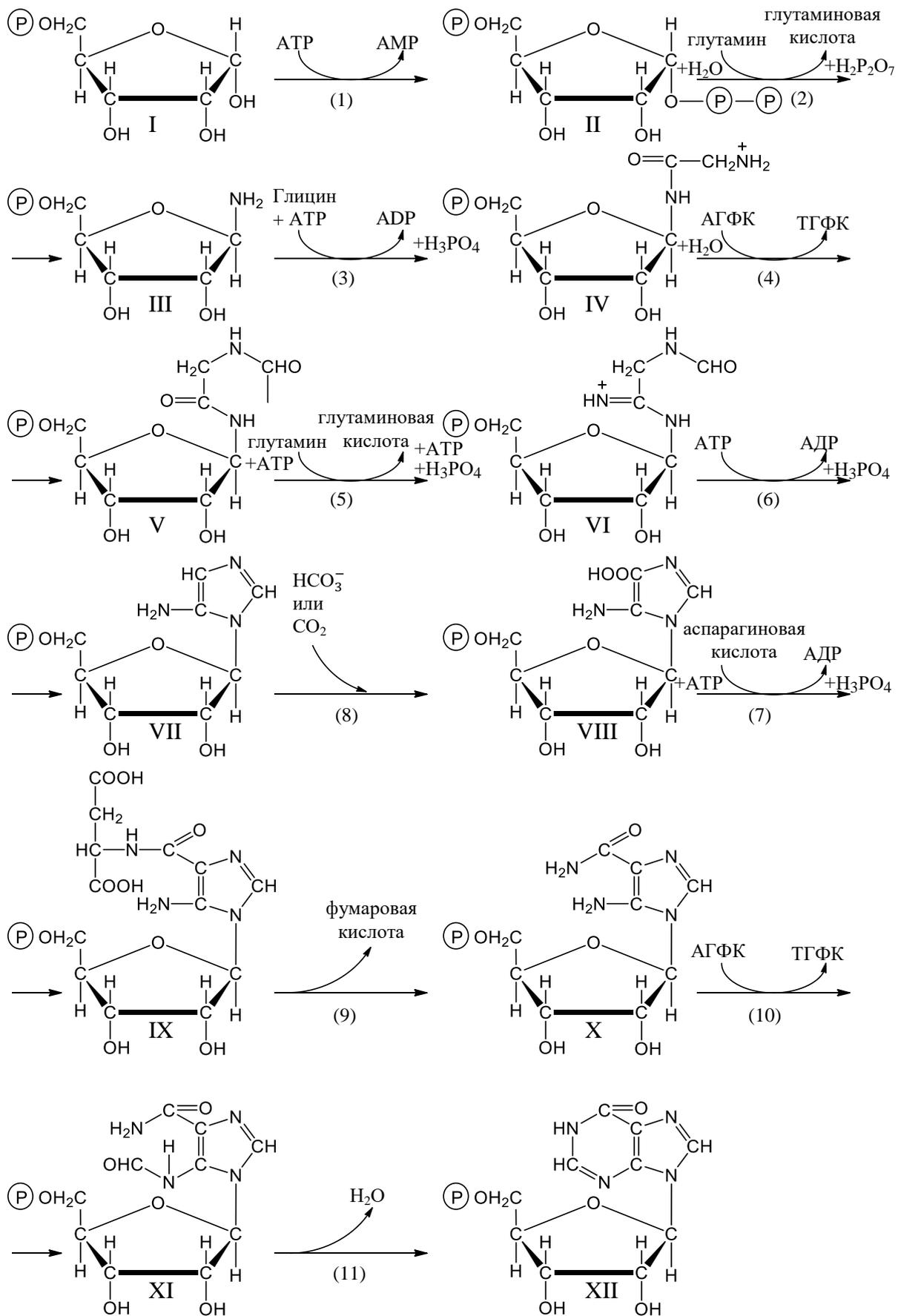


Рисунок 26. Схема биосинтеза инозиновой кислоты

(IX), ADP и  $H_3PO_4$ . Реакция катализируется ферментом **фосфорибозиламиноимидазолсукцинокарбаксамид-синтазой**.

**Стадия 9.** Под действием фермента **аденилосукцинат-лиазы** 5-амино-4-имидазол-N-сукцинокарбаксамидрибануклеотид распадается на **фумаровую кислоту** и **5-амино-4-имидазолкарбаксамидрибануклеотид (X)**.

**Стадия 10.** Присоединение к 5-амино-4-имидазолкарбаксамидрибануклеотиду остатка муравьиной кислоты из ангидроформилтетрагидрофолиевой кислоты с образованием **5-формамидо-4-имидазолкарбаксамидрибануклеотида (XI)** и тетрагидрофолиевой кислоты. Реакция катализируется **формилтрансферазой**.

**Стадия 11.** Формамидное соединение (XI) под действием фермента **инозины** превращается в **инозиновую кислоту (XII)** с выделением воды.

Синтез **адениловой кислоты** из инозиновой идет в две стадии через **аденилянтарную кислоту (I)** (рис. 27). Донором азота является **аспарагиновая кислота**, а макроэнергетическим соединением является не АТФ, а **гуанозинтрифосфат (ГТР)**.

На второй стадии от аденилянтарной кислоты отщепляется **фумаровая кислота** и образуется **адениловая кислота (II)**. Обе стадии процесса катализируются ферментом **аденилосукцинатлеказой**.

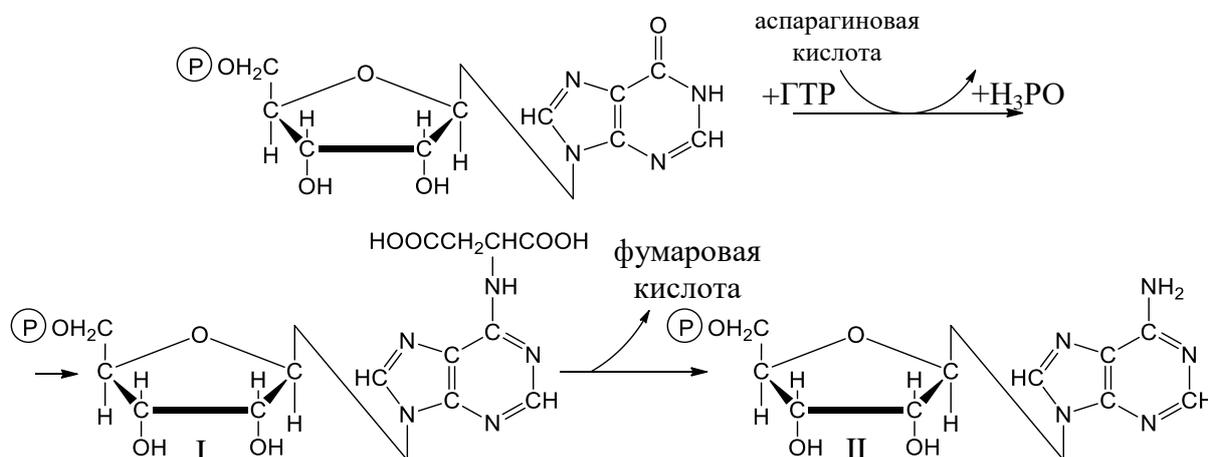


Рисунок 27. Схема биосинтеза адениловой кислоты

Биосинтез **гуаниловой кислоты** из инозиновой кислоты также идет в две стадии (рис. 28).

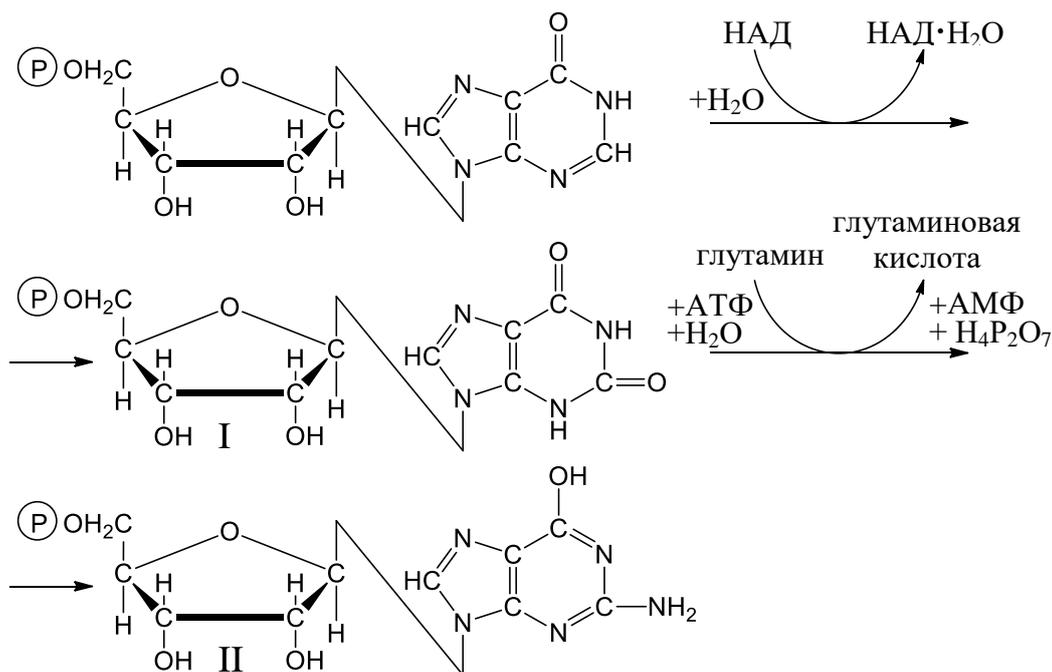


Рисунок 28. Схема биосинтеза гуаниловой кислоты

На первой стадии инозиновая кислота окисляется до **ксантиловой кислоты (I)** при помощи НАД. Эта реакция катализируемая ферментом **инозин-5-фосфатдегидрогеназой**.

На второй стадии происходит аминирование ксантиловой кислоты. Донором азота является глутамин. Реакция катализируется **ксантазин-5-фосфатглутамин амидолигазой** в присутствии АТФ и воды. В результате реакции образуется гуаниловая кислота (II), АМР и **пирофосфорная кислота**.

Пуриновые дезоксирибонуклеотиды-**дезоксиадениловая** и **дезоксигуаниловая кислоты**, необходимые для синтеза ДНК, образуются по приведенным схемам. А превращение производных **рибозы** в производные **дезоксирибозы** осуществляется в результате их восстановления уже в составе образовавшихся нуклеотидов при сохранении гликозидной связи между пентозой и азотистыми основаниями.

### 3.5.4.2. Биосинтез пиримидиновых нуклеотидов

Биосинтез пиримидиновых нуклеотидов начинается с аммиака и углекислого газа, а рибофосфат присоединяется на заключительных стадиях синтеза. Промежуточным продуктом синтеза производных пиримидина является **оротовая кислота**.

Синтез пиримидиновых нуклеотидов идет в несколько стадий (рис. 29):

**Стадия 1.** Соединение аммиака и углекислого газа при участии АТФ с образованием **карбамилфосфата (I)**. Эта реакция протекает в присутствии **ацетилглутаминовой кислоты**.

**Стадия 2.** Карбамилфосфат соединяется с **аспарагиновой кислотой**, в результате чего образуется **карбамиласпарагиновая кислота (II)** и выделяется ортофосфорная кислота. Катализируется реакция ферментом **спартаткарбамилтрансферазой**.

**Стадия 3.** Карбамиласпарагиновая кислота под действием фермента **дегидрооротазы** циклизуется с отщеплением воды и превращается в **дегидрооротовую кислоту (III)**.

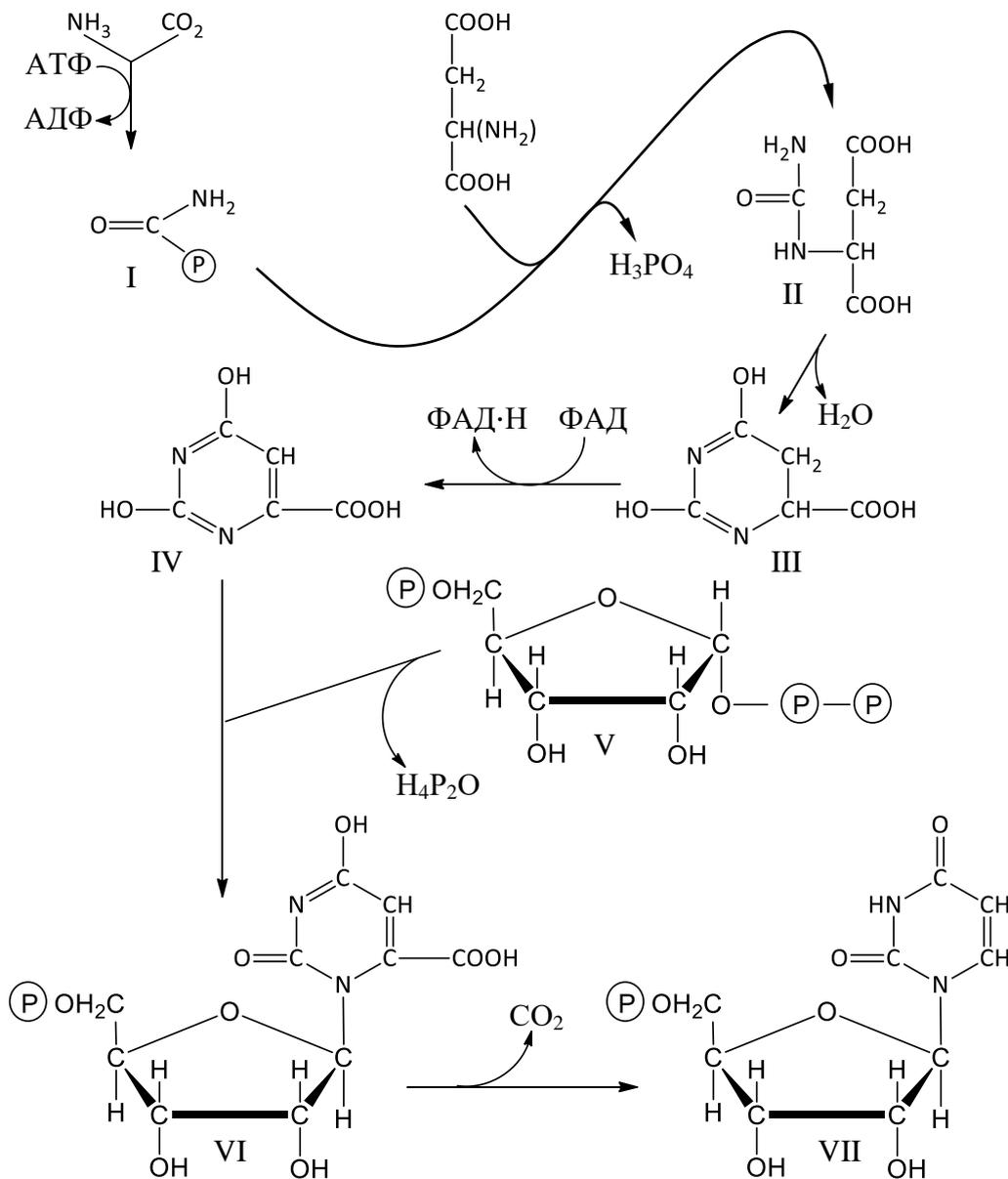


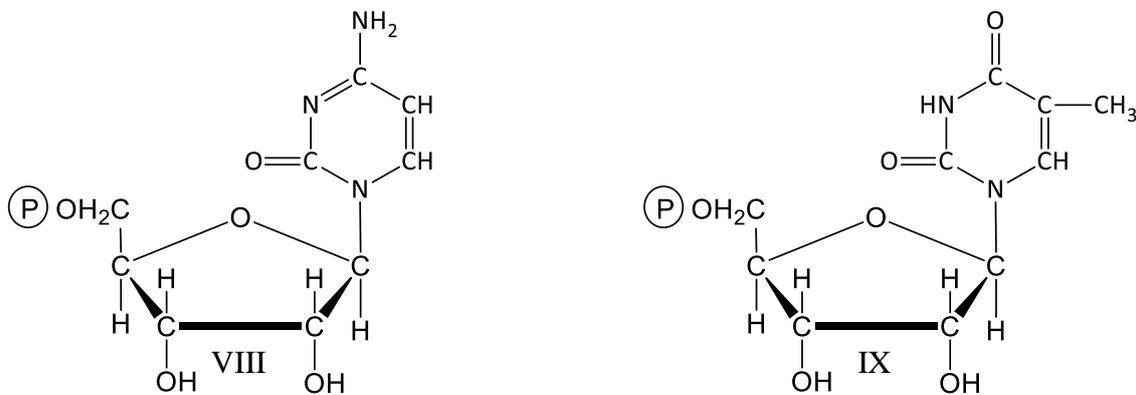
Рисунок 29. Схема биосинтеза уридиловой кислоты

**Стадия 4.** Окисление дегидрооротовой кислоты в **оротовую кислоту (IV)** при участии **дегидрооротатдегидрогеназы с ФАД**.

**Стадия 5.** Оротовая кислота конденсируется с **5-фосфорибозил-1-пирофосфатом (V)**, образующимся на стадии 1 биосинтеза пуриновых нуклеотидов, в присутствии **оротидин-5-фосфатпирофосфорилазы** с образованием **оротидин-5-фосфат (VI)** и выделением пирофосфорной кислоты.

**Стадия 6.** Оротидин-5-фосфат под действием фермента **оротидин-5-фосфат-декарбоксилазы** отщепляет диоксид углерода и превращается в **уридин-5-фосфат (уридилловую кислоту) (VII)**.

Из **уридилловой кислоты** при ее аминировании образуется **цитидилловая кислота (VIII)**, а при метилировании **тимидилловая кислота (IX)**, используемые при синтезе РНК:



При их восстановлении образуются соответствующие **дезоксирибануклеотиды**, входящие в состав ДНК.

### 3.5.4.3. Биосинтез ДНК

Первичная структура ДНК образуется за счёт соединения остатков нуклеотидов – **дезоксадениловой, дезоксицитидиловой, дезоксигуаниловой и дезокситимидиловой кислот**, содержащих соответственно азотсодержащие гетероциклы **аденин, цитозин, гуанин и тимин** с помощью фосфорнокислых сложноэфирных связей в цепные неразветвленные макромолекулы (рис. 30). Вторичная структура ДНК представляет собой две комплементарные полинуклеотидные макромолекулы, скрученные вокруг общей оси, в цепях которых аденин соответствует тимину, а гуанин – цитозину, связанные **водородными связями**. Таким образом каждая цепь служит специфической структурой, которая может соединяться только с комплементарно образуемой новой цепью.

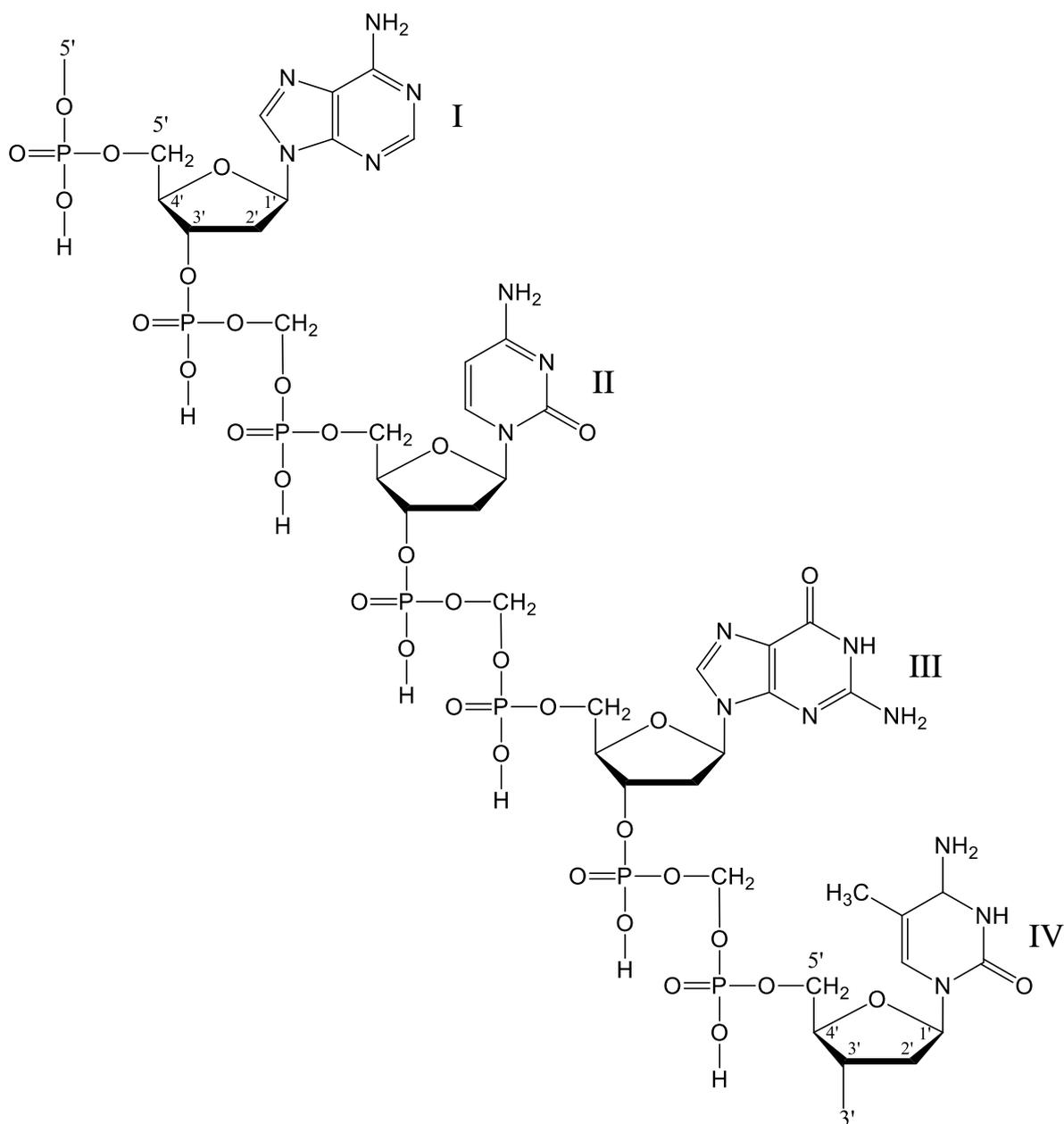


Рисунок 30. Первичная структура фрагмента макромолекулы ДНК:  
 I – аденин; II – цитозин; III – гуанин; IV – тимин.

В период клеточного деления количество ДНК в клетке возрастает в два раза, т.е. происходит синтез ДНК или так называемое «удвоение» молекул ДНК. В процессе «удвоения» водородные связи между цепями разрываются, цепи раскручиваются и расходятся. После этого под действием соответствующих ферментов к каждой из одиночных цепей присоединяются новые нуклеотиды, комплементарные звеньям исходной цепи и образуется новая цепь в совокупности с исходной давая новую молекулу ДНК.

Механизм самоудвоения ДНК был экспериментально доказан применением метода «**меченых атомов**»  $^3\text{H}$  и  $^{15}\text{N}$ , а выделенный в 1956 г. А.Корнбергом фермент, катализирующий синтез ДНК из нуклеозидфосфатов, был назван **ДНК-полимеразой**, а в последствии получил название **ДНК-нуклеотилтрансфераза**. С помощью этого фермента удалось синтезировать в искусственных условиях ДНК, идентичную ДНК, используемой в качестве «затравки». Молекулярная масса продуктов реакции составила около 6 млн. Да. Образующаяся молекула обладала жесткой структурой и отличалась высокой степенью упорядоченности. Молекулярная масса природной ДНК может достигать  $10^{10}$  Да.

Способность ДНК давать строго определенные, подобные себе новые молекулы играет определенную роль в явлениях наследственности и передаче генетической информации, так как ДНК определяет порядок синтеза специфических белков в клетках растительного организма.

#### 3.5.4.4. Биосинтез РНК

Содержание РНК во всех клетках растений непостоянно и может резко изменяться в зависимости от вида, возраста, физического состояния организма или ткани. Фермент, катализирующий синтез РНК, был выделен из рибонуклеозиддифосфатов в 1955 году Очао и Грюнберг-Манаго и назван **полинуклеотиофосфорелаза**. Действует этот фермент при наличии в реакционной среде некоторого количества затравки и ионов **магния**. Состав образующейся под действием этого фермента РНК зависит только от количественного соотношения нуклеозиддифосфатов в реакционной среде и не зависит от состава «затравки». При этом образуется так называемая **растворимая РНК (р-РНК)**.

Однако в 1959-1960 гг. советскими учеными А.Н. Белозерский и А.С. Спириным было установлено, что часть РНК коррелируется с составом ДНК и является связующим звеном в переносе наследственной информации от ДНК к другим клеточным субстратам и к белкам в частности. В 1960-1961 гг. сразу в нескольких лабораториях была выделена РНК, соответствующая составу ДНК. Новый вид РНК получил название **информационной (и-РНК)**, так как она участвует в переносе информации от ДНК к белкам. И-РНК характеризуется очень высокой интенсивностью обмена, она очень быстро синтезируется и расходуется. Состав и-РНК подобен нуклеотидному составу ДНК (если принять во внимание, что урацил РНК соответствует тимину ДНК, а нуклеотидами являются **адениловая, цитидиловая, гуаниловая и уридиловая кислоты**) (рис. 31). Биосинтез и-РНК происходит в ядре клетки при участии ДНК и катализируется ферментом **РНК-нуклеотилтрансферазой**. Молекулярная масса и-РНК составляет

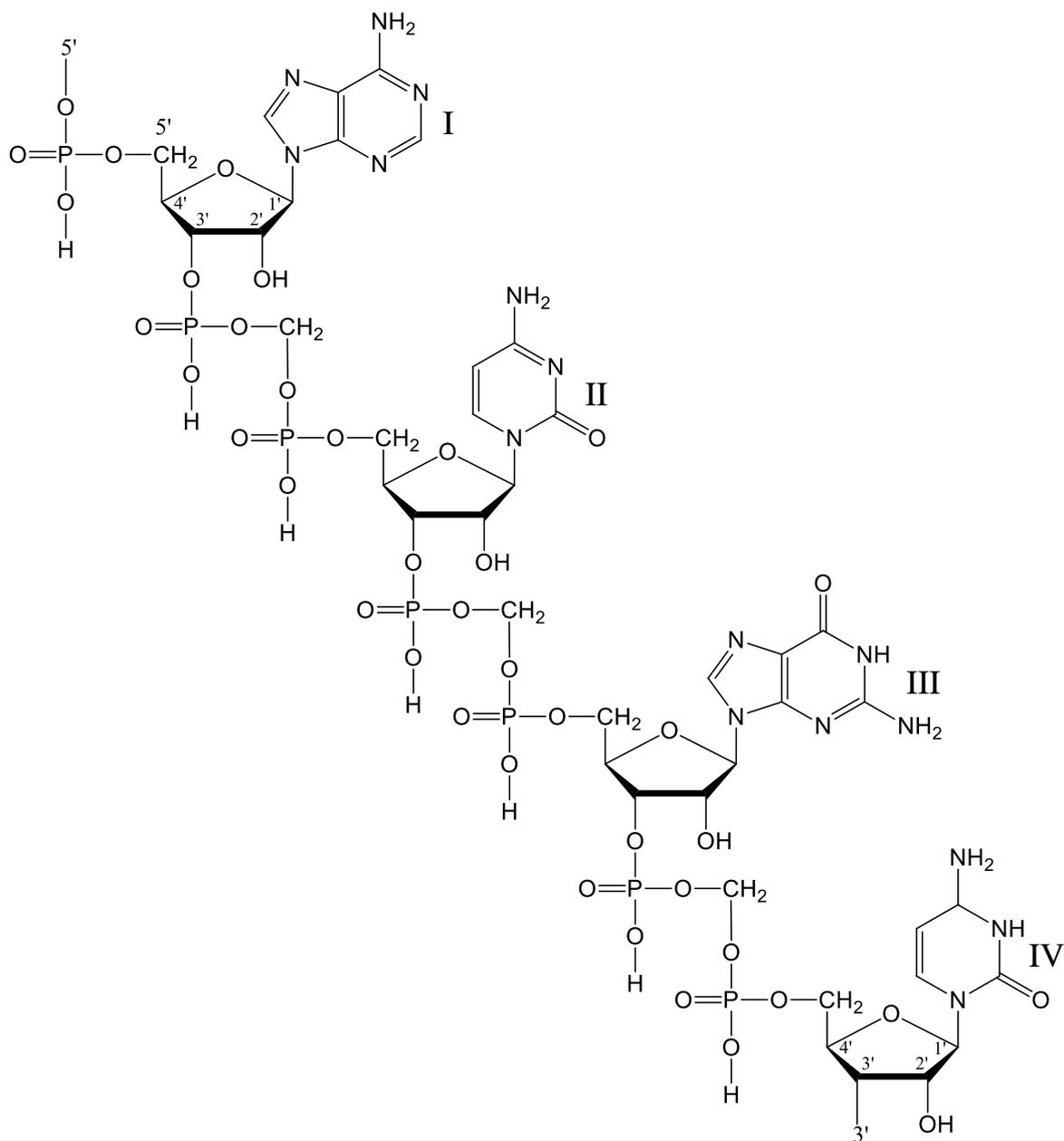


Рисунок 31. Первичная структура фрагмента макромолекулы РНК:  
I – аденин; II – цитозин; III – гуанин; IV – урацил.

несколько сотен тысяч Дальтон, а надмолекулярная структура является линейной.

### 3.5.5. Биосинтез белков

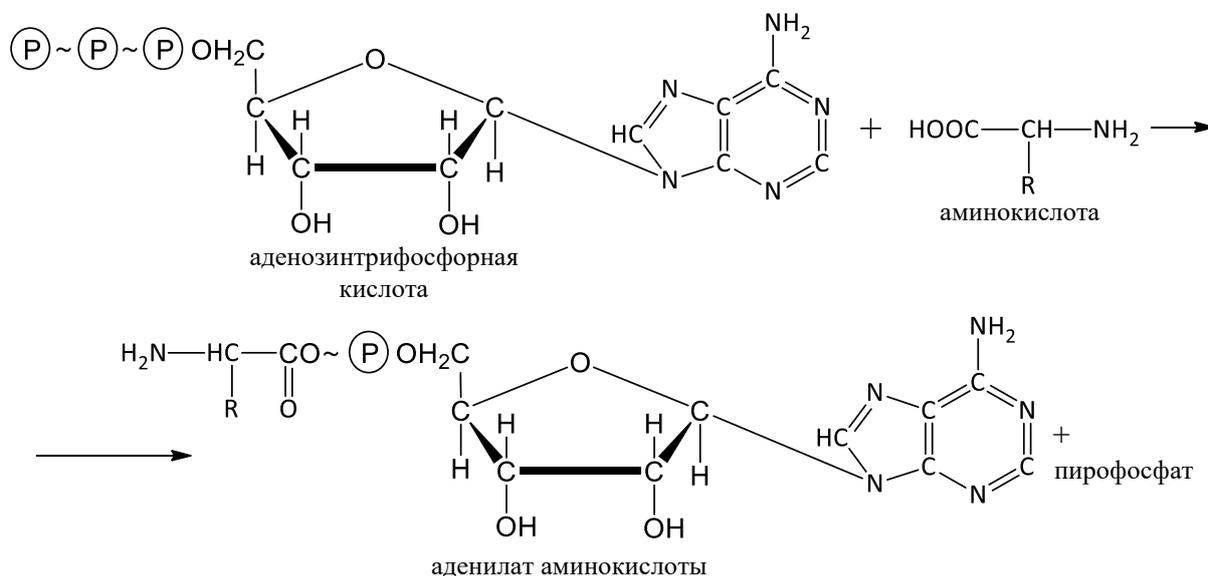
Основными соединениями, из которых строятся молекулы белка, являются аминокислоты, на которые в последующем белки и распадаются. Это динамическое равновесие может быть сдвинуто в одну или другую сторону в зависимости от возраста и состояния клетки, ткани, органа или растения в целом.

В молодых, интенсивно растущих органах и тканях, где биосинтез белков преобладает над их распадом, отношение белкового азота к небелковому составляет от 5:1 до 10:1, а в старых органах, со слабой интенсивностью синтеза, величина этого отношения снижается до 2:1, а иногда до 1:2. Еще меньшее отношение белкового азота к небелковому наблюдается в тех органах, где синтеза белка почти нет, а идет лишь его распад, например, в семядолях при прорастании семян.

При увеличении размеров клеток после клеточного деления в них происходит интенсивный прирост абсолютного содержания белка, а общее содержание белка в расчете на одну клетку в конце ее роста в среднем в 9,5 раза превышает его исходное содержание.

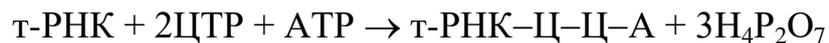
Для биосинтеза белков требуется затрата большего количества энергии, которое поступает от процессов **фотосинтеза (фотосинтетическое фосфорилирование)** и дыхания (**окислительное фосфорилирование**). Без доступа кислорода или при подавлении дыхания, синтез белков прекращается. При повышении интенсивности фотосинтеза синтез белков в растении усиливается, а в темноте распад белков преобладает над их синтезом.

Белки состоят из остатков аминокислот, соединенных пептидными связями. Перед образованием пептидных связей происходит активирование аминокислот с образованием комплексного соединения **АТР – аденилата аминокислоты** по схеме:



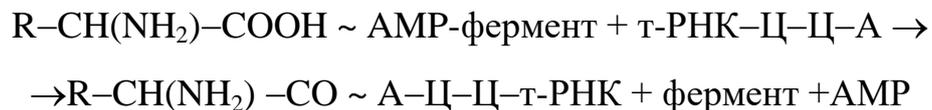
Образование аденилатов аминокислот катализируется особыми активирующими ферментами. В состав белковых молекул входят около 20 различных аминокислот и для каждой аминокислоты имеется свой активирующий фермент. В результате реакции образуется комплексное соединение аденилата аминокислоты с соответствующим ферментом ( $R-CH(NH_2)-AMP$  – фермент).

На втором этапе биосинтеза происходит взаимодействие этого комплексного соединения с **транспортной РНК (т-РНК)**. Для каждой из 20 аминокислот необходима определенная т-РНК. У всех молекул т-РНК полинуклеотидная цепь заканчивается группировкой, в состав которой входят две молекулы **цитозина (Ц)** и одна молекула **аденозина (А)**. Она образуется при активации молекулы т-РНК по реакции присоединения соответствующих трифосфатов:



Группировка Ц-Ц-А характеризуется очень высокой интенсивностью обмена, она легко отщепляется и легко присоединяется к основной части молекулы т-РНК.

Подготовленные таким образом молекулы р-РНК-Ц-Ц-А присоединяют ферментные комплексы аденилатов аминокислот по схеме:



Образовавшиеся соединения обладают значительным запасом энергии, что обеспечивает на последующих этапах биосинтеза образование **пептидных связей** между аминокислотами.

На третьем этапе биосинтеза комплексные соединения т-РНК с аминокислотами переносятся на поверхность **информационной РНК (и-РНК)** в активированную ею стабильную рибосому в присутствии ионов  $\text{Mg}^{+2}$ , куда она переместилась из ядра, где была синтезирована. И-РНК играет роль матрицы, на поверхности которой синтезируется полипептидная цепь. Каждая молекула т-РНК, переносящая ту или иную аминокислоту, имеет в своей цепи особый адаптерный участок, последовательность нуклеотидов в котором комплементарна к определенному участку и-РНК. В связи с этим определенные молекулы т-РНК вместе с аминокислотами присоединяются к строго определенным участкам и-РНК, в результате аминокислоты оказываются выстроенными в ряд на матрице. После этого, при участии соответствующих ферментов, связь между молекулами т-РНК и аминокислотами разрывается, аминокислоты под действием синтезирующих ферментов соединяются между собой, образуя полипептидную цепь.

На четвертом этапе биосинтеза полипептидная цепь высвобождается из **рибосомы** в **цитоплазму** и скручивается в соответствии с расположением в ней аминокислотных остатков, и белок приобретает свойственную ему надмолекулярную структуру.

Итак, биосинтез белков проходит четыре основных этапа:

1. Активирование аминокислот и взаимодействие их с ферментами;
2. Соединение аминокислот с транспортной РНК;
3. Перенос аминокислот на молекулы информационной РНК в рибосомах и образование пептидных связей;
4. Высвобождение полипептидной цепи из рибосомы и образование надмолекулярных структур (рис. 32).

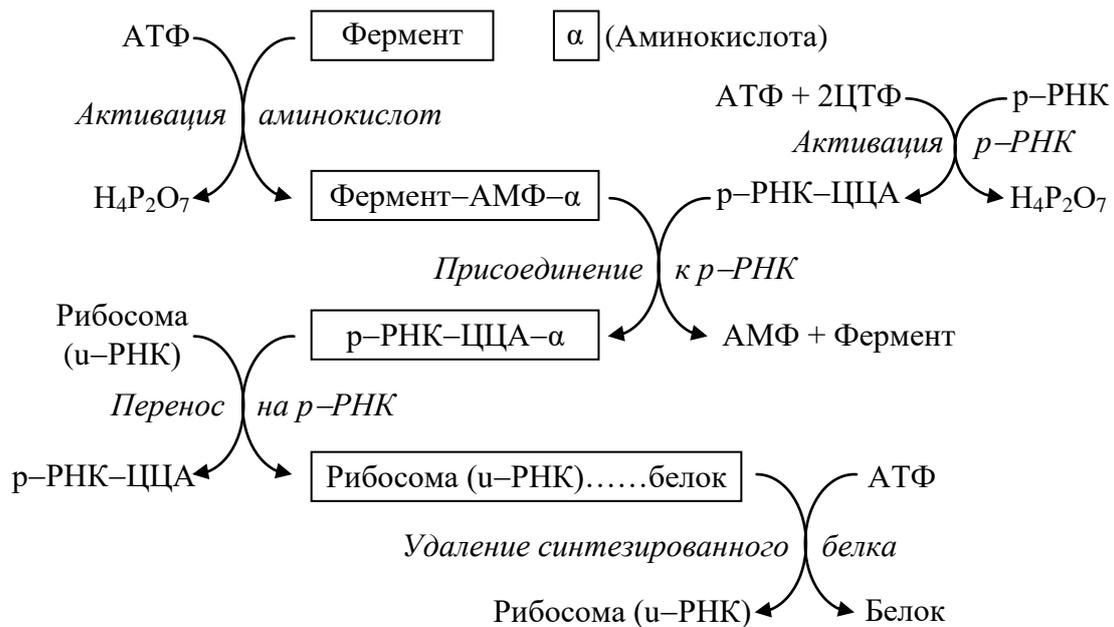


Рисунок 32. Схема этапов биосинтеза белка

Все эти процессы в клетке идут очень быстро. Так построение молекулы белка, состоящей из 150 аминокислотных остатков, заканчивается за полторы минуты, т.е. биосинтез идет со скоростью около двух аминокислот в секунду.

ДНК в клетке является хранителем наследственной информации, записанной определенным чередованием нуклеотидов в цепи нуклеиновой кислоты, которая передается и-РНК при биосинтезе белков. Работами Ниренберга, опубликованными в 1961 году, было показано, что путем искусственного синтеза и-РНК из одного, двух или трех мононуклеотидов определено включение отдельных аминокислот в белке, т.е. расшифрован нуклеотидный код для всех 20 аминокислот (табл. 13).

## Нуклеотидный код и-РНК

Аминокислоты	Основания в молекуле РНК*	Аминокислоты	Основания в молекуле РНК
Аланин	УЦГ, ЦЦГ	Лейцин	УУЦ, УУГ, УУА, УЦЦ
Аргинин	ЦЦГ, УГЦ, АГА	Лизин	УАА, ААА, ААГ
Аспарагин	УАА, АЦА	Метионин	УАГ
Аспарагиновая кислота	УАГ	Пролин	ЦЦГ, УЦЦ, ЦЦЦ, ЦЦА
Валин	УУГ	Серин	УУЦ, УЦЦ, УЦГ
Гистидин	УАЦ	Тирозин	УУА
Глицин	УГГ, АГГ	Треонин	УАЦ, УЦЦ
Глутамин	АЦА	Триптофан	УГГ
Глутаминовая кислота	АГА, УАГ, ГАЦ	Фенилаланин	УУУ
Изолейцин	УУА, УАА	Цистеин	УУГ, АГУ

\*У – урацил, Ц – цитозин, Г – гуанин, А – аденин.

Высокая специфичность белков, их ферментативная активность и характер обмена веществ определяется тем или иным чередованием остатков аминокислот в полипептидной цепи белковой молекулы. Это чередование «записано» в ДНК с помощью кода, состоящего из «триплетов» четырех нуклеотидов. При удвоении ДНК этот код точно копируется. Информационная РНК синтезируется на ДНК и благодаря комплиментарности синтеза записанный код переносится на неё. Синтезированная и-РНК переносится из ядра в рибосому, и на ней образуется белковая молекула со строго определенным чередованием аминокислот в полипептидной цепи.

### 3.5.6. Диссимиляционные процессы

Процессы **диссимиляции** (распада) **первичных метаболитов** является источником энергии, используемой для осуществления разнообразных синтетических реакций, процессов роста, транспорта веществ, а также источником многочисленных **вторичных метаболитов**, которые образуются в качестве конечных продуктов метаболизма в живых клетках различных тканей и органов растительных организмов.

#### 3.5.6.1. Диссимиляция углеводов

Диссимиляция углеводов в растительном организме происходит либо путём **аэробного окисления** («дыхания») либо путём **анаэробного процесса** («брожения»).

Баланс происходящих при аэробном окислении химических превращений может быть выражен суммарным уравнением:



При повышении температуры интенсивность процесса возрастает, но лишь в определённом интервале температур. Так от 12 до 32 °С этот процесс подчиняется правилу Вант-Гоффа с температурным коэффициентом 2,2. Дальнейшее повышение температуры до 55 °С приводит к резкому возрастанию скорости процесса до её максимального значения. Дальнейшее повышение температуры приводит к её резкому снижению вследствие коагуляции белков, инактивации ферментов, нарушения нормального строения и деятельности протоплазмы клеток.

Интенсивность «дыхания» различных плодов сильно уменьшается при повышении содержания в воздухе углекислого газа, а также при уменьшении концентрации кислорода до критического уровня в 3,5-6,0 %. В таких условиях изменяется характер «дыхания» и из аэробного он становится анаэробным.

Анаэробный процесс обычно протекает в соответствии с суммарным уравнением **спиртового брожения**:



Брожение наблюдается в прорастающих **семенах**, а также в **плодах**, где оно является следствием недостатка кислорода во внутренних тканях. Так по мере созревания плодов содержание в них кислорода снижается до 1 %, а содержание  $CO_2$  возрастает до 25 %. О наличии процессов брожения в созревающих плодах свидетельствует наличие в них этанола. Он обнаружен в созревающих **грушах, апельсинах, яблоках, сливах и инжире** («винной ягоде»). Наряду со спиртами образуются такие вещества как **молочная и уксусная кислоты, ацетальдегид**, а также незначительное количество **этилена**.

Приведённые выше суммарные уравнения аэробного и анаэробного процессов дают представление только о балансе исходных и образующихся веществ. Они не отражают сложных превращений веществ, происходящих в этих процессах и не дают представления о химической природе промежуточных продуктов.

Начальные этапы аэробного и анаэробного расщепления углеводов состоят в образовании ряда фосфорных эфиров гексоз (рис. 33). Так молекула глюкозы (I) на первой стадии под действием фермента **гексокиназы** воспринимает от **аденозинтрифосфата** остаток фосфорной кислоты. В результате реакции образуется **аденозиндифосфат** и **глюкопиранозо-6-фосфат** (II), последний под действием фермента

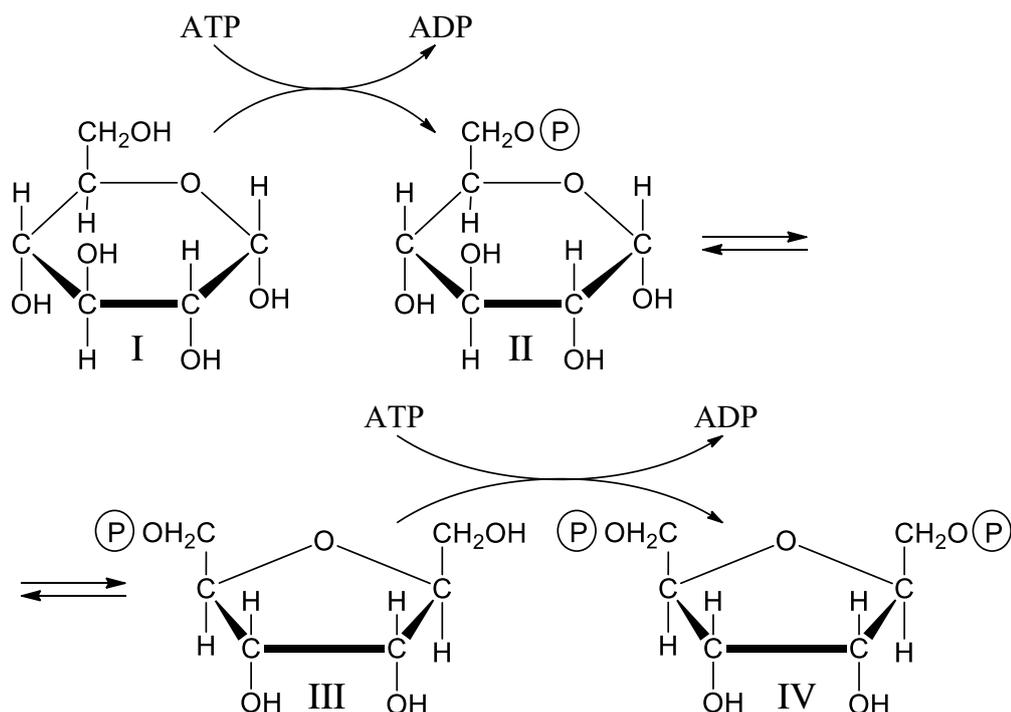


Рисунок 33. Схема образования фосфорных эфиров гексоз при их дисстиляции

глюкозофосфат-изомеразы превращается в **фруктофуранозо-6-фосфат** (III). Далее он принимает ещё один остаток фосфорной кислоты от новой молекулы **аденозинтрифосфата** и в результате этой реакции, катализируемой **фосфофруктокиназой**, превращается в **фруктофуранозо-1,6-дифосфат** (IV) с выделением молекулы **аденозиндифосфата**.

Следующий этап диссимиляции заключается в разрыве углеродной цепочки фруктофуранозо-1,6-дифосфата и образовании двух молекул **фосфотриоз** (рис. 34). Эта реакция катализируется ферментом **альдолазой**. При этом образуются **3-фосфоглицериновый альдегид** (V) и **фосфодиоксиацетон** (VI), претерпевающие взаимное превращение под действием **триозофосфатизомеразы**.

Далее **3-фосфоглицериновый альдегид** окисляется через промежуточный комплекс в **1,3-дифосфоглицериновую кислоту** (VII) под действием фермента **дегидрогеназы фосфоглицеринового аледгида** (HS-фермент), коферментом которого является  $\text{NAD}^+$  или  $\text{NADP}^+$ . 1,3-дифосфоглицериновая кислота отдаёт один остаток фосфорной кислоты, содержащий высокоэнергетическую связь молекуле аденозиндифосфата и образуется **3-фосфоглицериновая кислота** (VIII). Этот процесс происходит под действием фермента **фосфоглицеринкиназы**. Далее **3-фосфоглицериновая кислота** под действием фермента **фосфоглицератмутаза** превращается в **2-фосфоглицериновую кислоту** (IX).

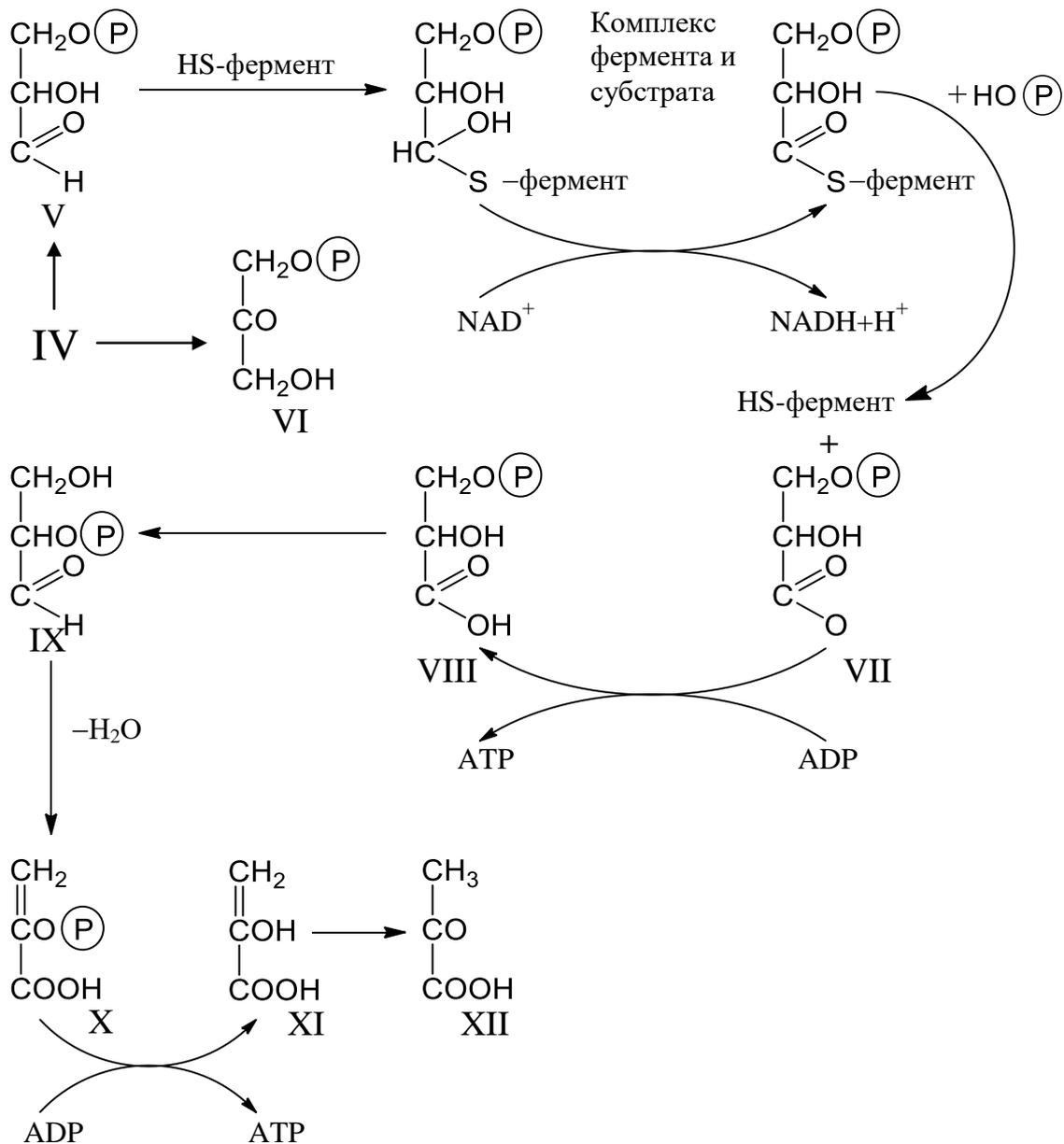


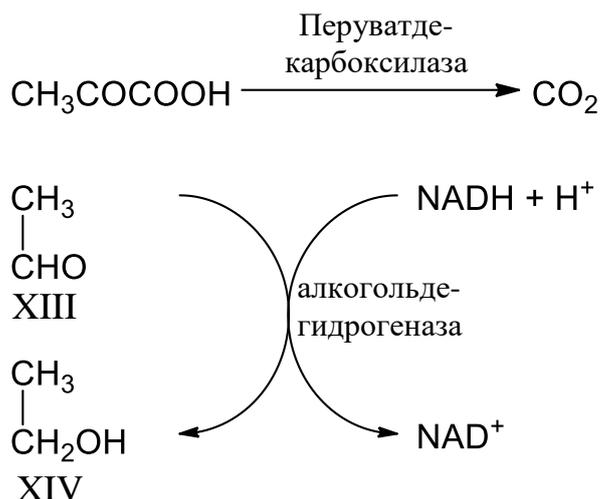
Рисунок 34. Схема распада фосфорных эфиров гексоз при их дисстиляции

Образовавшиеся 2-фосфоглицериновая кислота под действием фермента **фосфопируватгидротазы (енолазы)** даёт **фосфоенолпировиноградную кислоту (X)**, которая передаёт остаток фосфорной кислоты, содержащей высокоэнергетичную связь, молекуле аденозиндифосфата и под действием фермента **пируваткиназы** образуется **енолпировиноградная кислота (XI)**, которая весьма нестойка и превращается в более устойчивую кето-форму – **пировиноградную кислоту (XII)**.

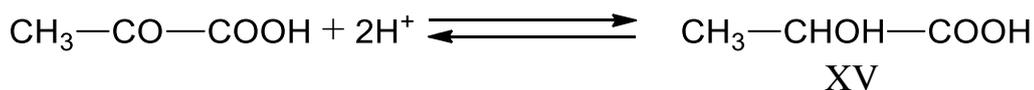
В анаэробных условиях пировиноградная кислота подвергается превращениям, происходящим при спиртовом, реже **молочнокислом**

**брожении.** В **аэробных** условиях она может окисляться до **уксусной кислоты** и далее до углекислого газа и воды.

При спиртовом брожении пировиноградная кислота расщепляется под действием фермента **пируватдекарбоксилазы** на углекислый газ и **уксусный альдегид (XIII)**, который вступает во взаимодействие с NADH с образованием **этилового спирта (XIV)** и регенерацией NAD<sup>+</sup> в присутствии фермента **алкогольдегидрогеназы**.



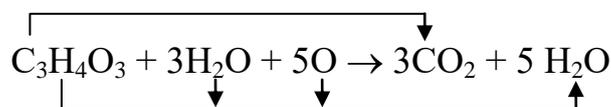
При молочнокислом брожении пировиноградная кислота восстанавливается в молочную кислоту (XV) под действием фермента **лактатдегидрогеназы**:



Описанные выше пути **анаэробного превращения** глюкозы обычно называют **гликолизом**.

Окисление пировиноградной кислоты при **аэробном дыхании** происходит в митохондриях и идёт через ряд промежуточных этапов, катализируемых соответствующими ферментами. Последовательность этих реакций называется «**циклом трикарбоновых кислот**» или **циклом Г.А. Кребса** (рис. 35).

Суммарно балансовое уравнение окисления пировиноградной кислоты по приведённой схеме можно представить так:



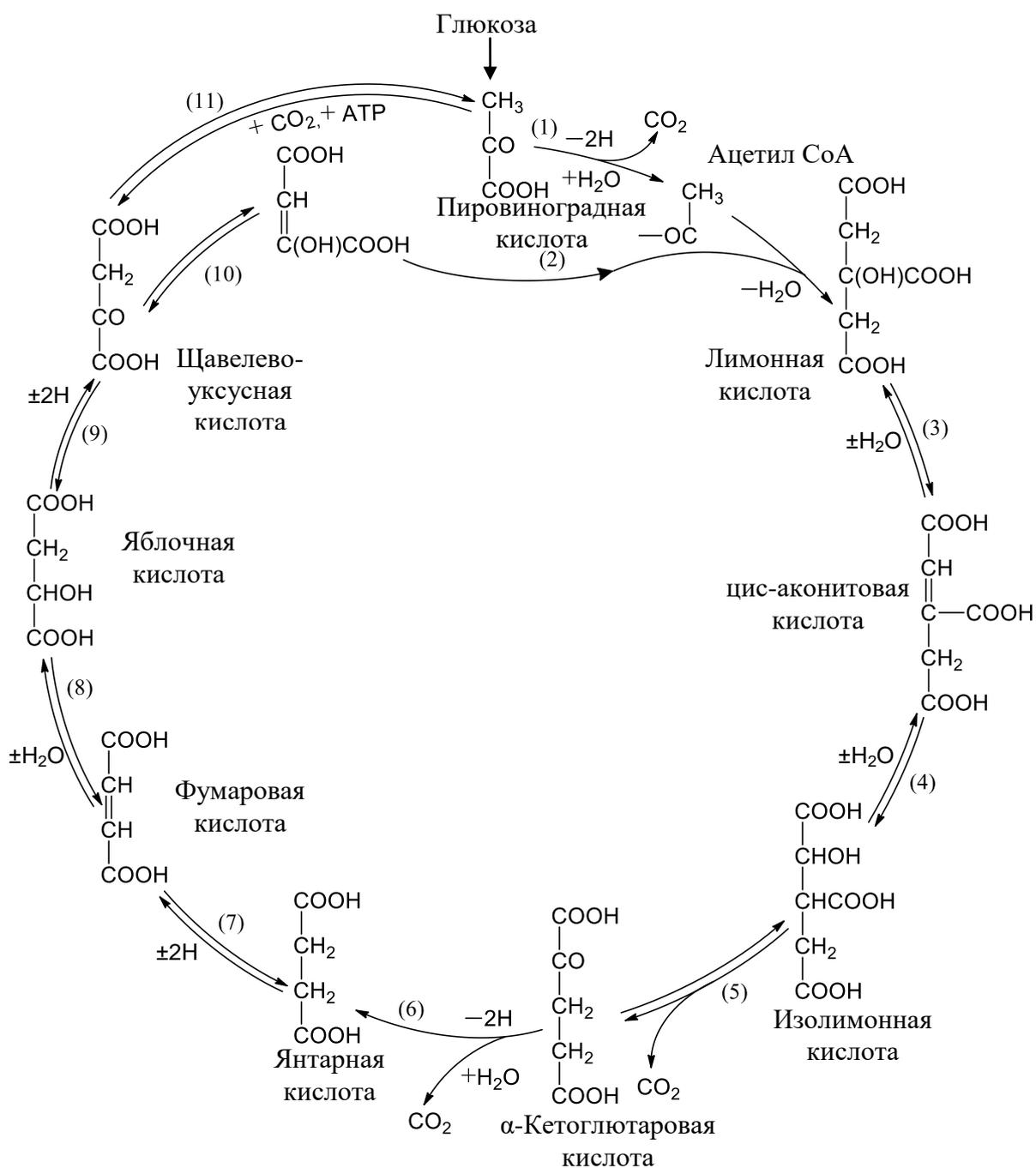
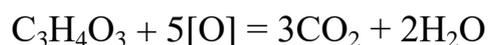


Рисунок 35. Цикл трикарбоновых кислот. Ферменты и коферменты:

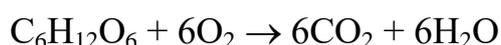
- 1, 6 – система окислительного декарбоксилирования;
- 2 – цитрат-синтаза, кофермент А; 3, 4 – аконитат-гидратаза;
- 5 – изоцитратдегидрогеназа;
- 7 – сукцинатдегидрогеназа; 8 – фумарат-гидратаза; 9 – малатдегидрогеназа;
- 10 – спонтанное превращение; 11 – пируваткарбоксилаза.

Из представленного уравнения очевидно, что кислород воздуха, активируемый цитохромной системой, потребляется исключительно на окисление водорода пировиноградной кислоты и водорода воды, присоединяющегося к соответствующим субстратам на определённых этапах цикла. Отсюда становится понятным влияние влажности на процессы дыхания, которые ускоряются при её повышении.

При сокращении в приведённом уравнение воды получается следующее балансовое уравнение:



Учитывая, что из одной молекулы глюкозы, в процессе её анаэробного расщепления, образуется две молекулы пировиноградной кислоты, а также, что при окислении фосфоглицеринового альдегида в фосфоглицериновую кислоту от каждой окисляемой молекулы отнимается два атома водорода, которые окисляются до воды кислородом воздуха, можно подвести баланс израсходованных и образовавшихся веществ и получить в итоге обычное суммарное уравнение аэробного дыхания:



Побочным путём окислительного превращения гексоз является образование **6-фосфоглюконовой кислоты** при окислении образовавшегося **глюкозо-6-фосфата (I)** особой **дегидрогеназой** с образованием **γ-лактона (II)**, который затем превращается в **6-фосфоглюконовую кислоту (III)** (рис. 36).

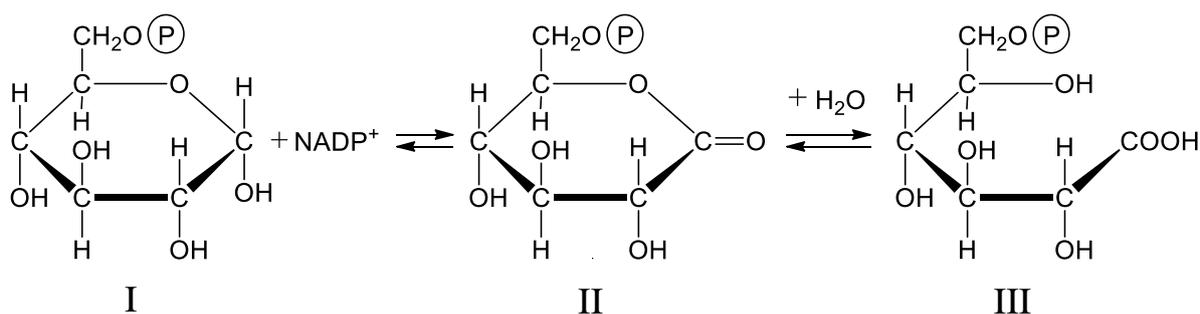


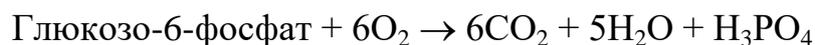
Рисунок 36. Схема окисления фосфорных эфиров гексоз при их диссимиляции

Фосфоглюконовая кислота может подвергаться дальнейшим превращением с образованием фосфорных эфиров пентоз: **рибозофосфата** и **рибулозофосфата** (см. раздел 3.5.1). В процессе превращения одной молекулы глюкозо-6-фосфата в рибозофосфат образуется молекула  $CO_2$  и две молекулы  $NADPH$ , окисляясь при участии кислорода воздуха дают

молекулу воды и  $\text{NADP}^+$  и суммарно уравнение этого процесса выглядит следующим образом:



Рибозофосфат в результате ферментативных превращений окисляется до углекислого газа и воды. Этот путь окислительного превращения гексоз получил название **пентозофосфатного пути** и может быть выражен суммарным уравнением



Другой побочный путь окисления гексоз заключается в образовании **уроновых кислот**. По всей вероятности, этот процесс идёт наиболее легко в случае окисления **в**. Широкое распространение уроновых кислот в растениях указывает на наличие подобного процесса диссимиляции.

Многие растения могут использовать в качестве исходного материала для окисления ряд других соединений. К таким соединениям в первую очередь нужно отнести **сахарозу**, образующуюся при расщеплении крахмала (см. раздел 3.5.1), которая предварительно подвергается гидролитическому расщеплению под действием **инвертазы**. Также для этих целей некоторые растения используют многоатомные спирты, образующиеся при восстановлении гексоз, например, **маннит**, накапливающийся в значительных количествах в побегах **ясеня** и плодах **маслины**, или **сорбит**, содержащийся в плодах **груши** и **сливы**.

### 3.5.6.2. Диссимиляция липидов и кислот

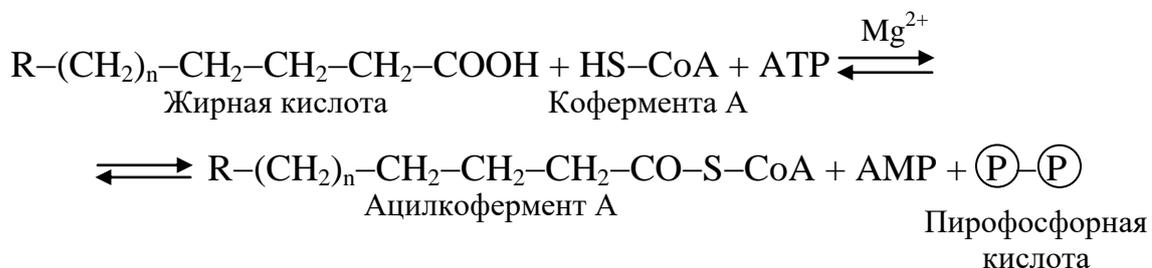
Процесс диссимиляции **жиров** в растительном организме происходит особенно энергично при прорастании семян. Он начинается с гидролитического распада жиров, происходящего под действием **липазы** и сопровождающегося накоплением глицерина и жирных кислот. В дальнейшем они чрезвычайно быстро используются для разных синтезов, при этом главным продуктом являются углеводы, причём не только гексозы, но и пентозы.

Важнейшим этапом превращения жирных кислот **является  $\beta$ -окисление**. При этом окисление жирной кислоты происходит у углеродного атома в  $\beta$ -положении по отношению к карбоксильной группе.

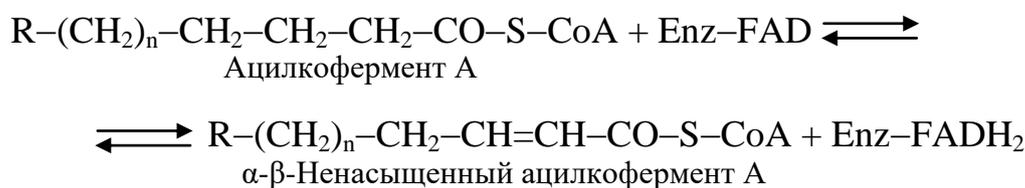
В результате происходит разрыв углеродной цепочки жирной кислоты между  $\alpha$ - и  $\beta$ -углеродными атомами с образованием ацетильного радикала и новой высокомолекулярной жирной кислоты, содержащей на

два углеродных атома меньше, чем в подвергшейся окислению первоначальной жирной кислоте.

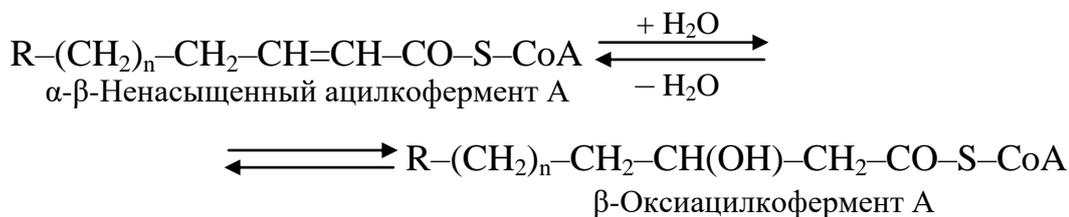
Процесс  $\beta$ -окисления жирных кислот осуществляется при участии **кофермента А** и начинается с его присоединения к молекуле жирной кислоты:



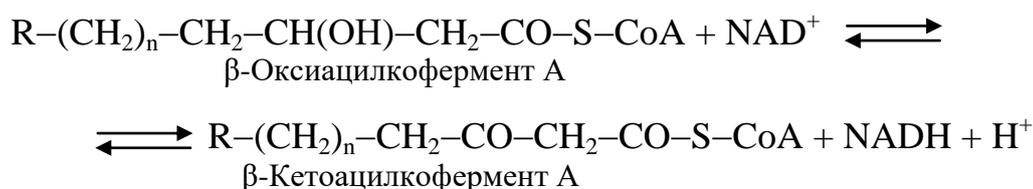
Затем происходит отнятие водорода в  $\alpha$ - $\beta$ -положении, осуществляемое под действием **флавинового фермента**:



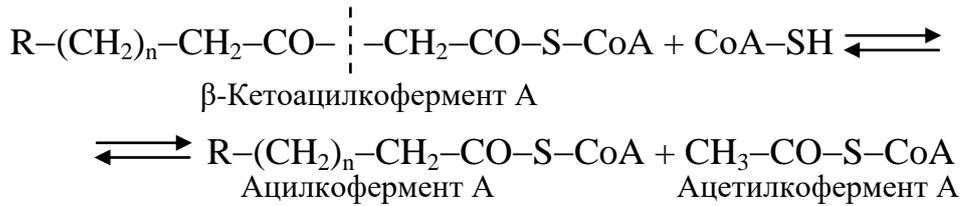
Далее по месту двойной связи присоединяется молекула воды и образуется  **$\beta$ -оксикислота**:



Образовавшаяся  $\beta$ -оксикислота подвергается окислению путём отнятия водорода, которое происходит при участии  $\text{NAD}^+$ , что приводит к образованию  $\beta$ -кетокислоты:



Последний этап  $\beta$ -окисления жирной кислоты – расщепление образовавшейся  $\beta$ -кетокислоты, происходящее под действием новой молекулы кофермента А:



В результате образуется **ацетилкофермент А** и соединённый с другим остатком **коэнзима А** радикал новой жирной кислоты, содержащей на два углеродных атома меньше, чем молекула исходной жирной кислоты. Новая кислота может снова подвергнуться  $\beta$ -окислению, пока не окислится полностью.

Таким образом, конечный продукт  $\beta$ -окисления является ацетил СоА. Он либо полностью окисляется до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , вступая в цикл трикарбановых кислот, либо используется на синтез **углеводов** в **глиоксилатном цикле**, являющемся разновидностью цикла Кребса (рис. 37).

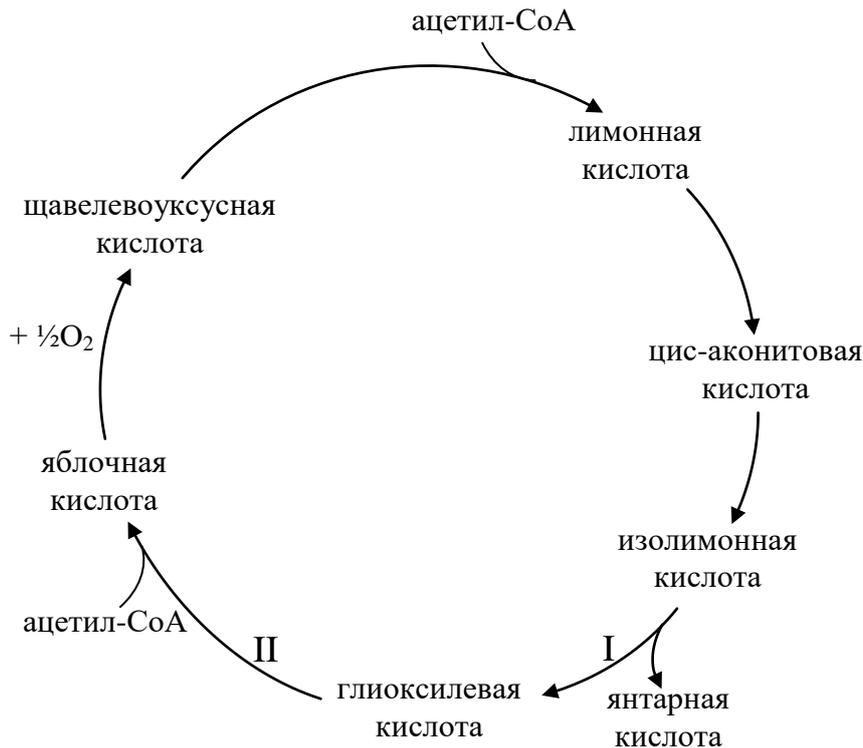


Рисунок 37. Глиоксилатный цикл

**Глицерин** же даёт **фосфатриозы**, которые также служат исходным материалом для синтеза **глюкозы** и **фруктозы**.

Превращение жиров в углеводы происходит в особых субклеточных структурах – **глиоксисомах** (рис. 38).

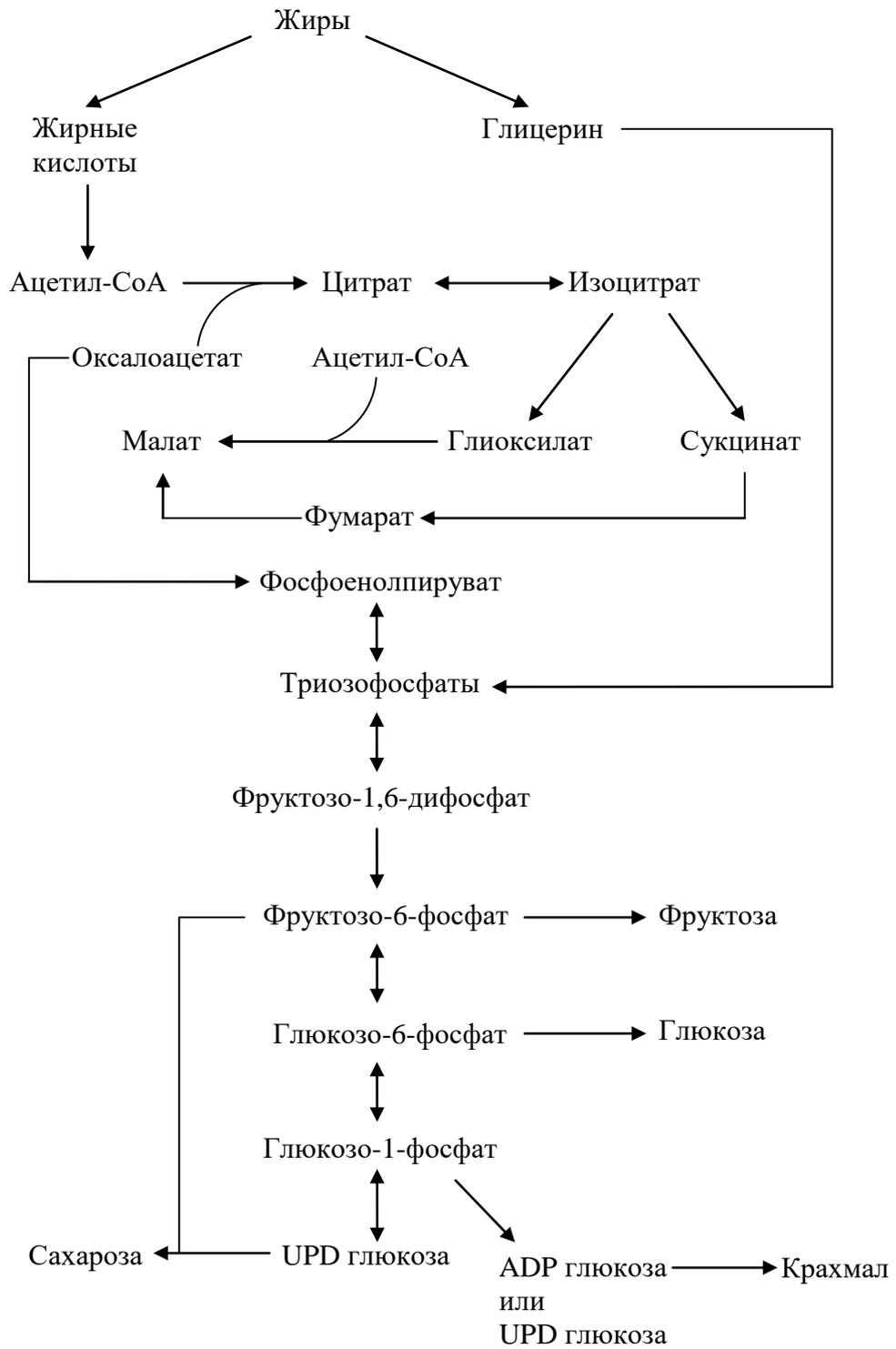


Рисунок 38. Схема превращения жиров в углеводы

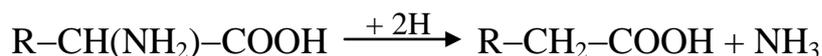
Диссимиляция **фосфолипидов** также особенно интенсивна во время прорастания семян. Начинается она с гидролиза под действием ферментов **фосфатаз**. При этом происходит отщепление двух молекул жирных кислот и освобождается остальная часть молекулы фосфата, которая подвергается гидролизу под действием фосфатаз. Продукты гидролитического расщепления – глицерин, жирные кислоты, фосфорная кислота и азотистое основание, вовлекаются далее в различные реакции обмена веществ.

### 3.5.6.3. Диссимиляция аминокислот

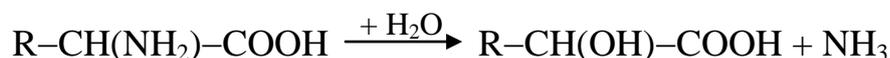
Аминокислоты образовавшиеся в растении, подвергаются непрерывному обмену. В основном они используются для биосинтеза белков (см. раздел 3.5.5), но могут претерпевать и другие превращения.

**Дезаминирование** аминокислот может происходить тремя основными путями:

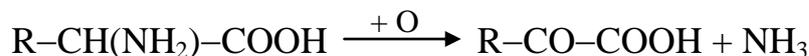
- **восстановлением** до кислоты и **аммиака**



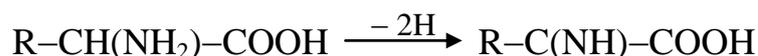
- **гидролитическим дезаминированием**, с образованием оксикислоты и аммиака



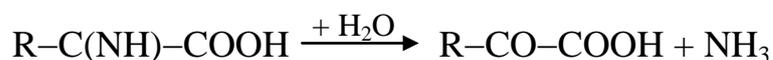
- **окислительным дезаминированием**, с образованием кетокислоты и аммиака



Наиболее часто протекает окислительное дезаминирование, идущее в две стадии. На первой – аминокислота дегидрируется с образованием **иминокислоты**

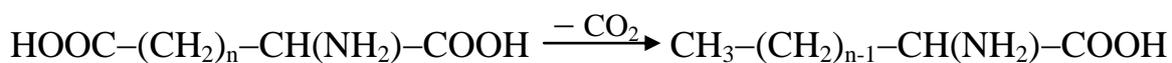


На второй – к иминокислоте присоединяется вода и отщепляется аммиак

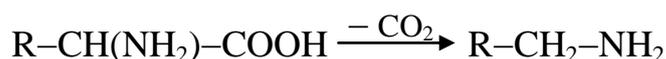


Эти реакции катализируются **оксидазами аминокислот**.

**Декарбоксилирование** дикарбоновых аминокислот, даёт соответствующую монокрбоновую аминокислоту

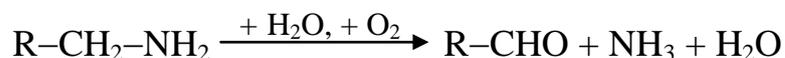


При декарбоксилировании монокрбоновых аминокислот образуются амины:



Эти реакции катализируются **декарбоксилазами аминокислот** и приводят к образованию **путресцина** из **орнитина**, **кадаверина** из **лизина**, **фенилэтиламина** из **фенилаланина** и т.д.

Образующееся **моноамины** представляют собой высокотоксичные вещества, вызывающие отравление растительных тканей, и они могут накапливаться в растении только при некоторых неблагоприятных условиях развития. Так, например, в условиях резкого недостатка калия наблюдаются накопление **путресцина** и **кадоверина**, оказывающие губительное воздействие на листья. При восстановлении калийного питания содержание указанных аминов резко снижается. При этом они подвергаются окислению под действием **моноаминоксидаз** до соответствующего альдегида и аммиака:



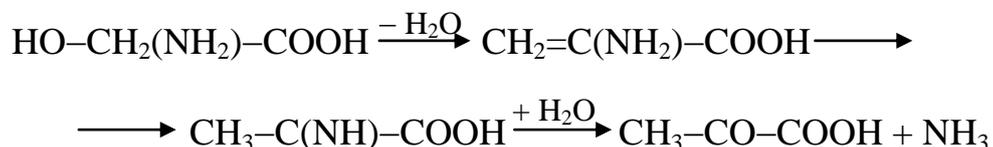
Альдегиды далее могут окисляться в соответствующие кислоты.

Кроме окисления амины могут участвовать в процессах синтеза различных гетероциклических соединений, в частности, **алкалоидов** (см. раздел 3.6.3).

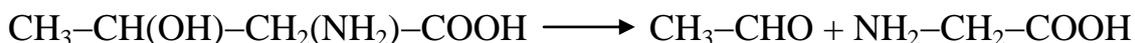
Кроме общих реакций дезаминирования и декарбоксилирования отдельные аминокислоты могут вступать в специфические реакции, характерные только для них. Так **β-аланин** при последовательном окислительном, дезаминировании и декарбоксилировании может превращаться в **уксусную кислоту**:



**Серин** в результате ряда последовательных превращений даёт **пировиноградную кислоту**, которая в дальнейшем может участвовать в синтезе углеводов.



В процессе распада **треонин** расщепляется на **уксусный альдегид** и **глицин**:



Другие аминокислоты участвуют в огромном количестве специфических реакций, приводящих к образованию соединений различных классов. Обычно в растениях в свободном состоянии содержатся 20-30 различных аминокислот, которые подвергаются непрерывным превращениям: используются для синтеза белков, нуклеиновых кислот, алкалоидов и других азотистых веществ; превращаются в безазотистые соединения, органические кислоты, углеводы, жиры и липиды.

Количество свободных аминокислот с возрастом растений понижается. В вегетативных органах растений свободных аминокислот обычно больше, чем в репродуктивных, в то время как для белков наблюдается обратная зависимость. Увеличение общего количества свободных аминокислот в растениях наблюдается при пониженном питании растений **калием, фосфором, серой, кальцием и магнием**, а также при недостатке ряда микроэлементов таких как **цинк, медь, марганец и железо**. При недостатке **молибдена** количество свободных аминокислот уменьшается вследствие ослабления восстановления **нитратов**.

#### 3.5.6.4. Диссимиляция нуклеиновых кислот

В **нуклеиновых кислотах** единственными связями, доступными действию ферментов, являются связи фосфорных эфиров, через которые нуклеотиды соединяются между собой в макромолекулярные цепи.

РНК расщепляется на **нуклеозидмонофосфоры** под действием высокоспецифичного фермента **рибонуклеазы**. Кроме этого, действие ферментов, синтезирующих РНК, является обратимым, и в отличие от рибонуклеазы, при действии **полинуклеотидфосфорилазы** образуются **нуклеозиддифосфаты**, а при действии **РНК-нуклеотилтрансферазы** – соответствующие **нуклеозидтрифосфаты**.

ДНК расщепляется до нуклетидов, под действием **дезоксирибонуклеазы**, обладающей особенно высокой активностью в период прорастание **семян**. ДНК может расщепляться до **дезоксирибонуклеозидтрифосфатов** также под действием **ДНК-нуклеотилтрансферазы**. Образовавшиеся под действием ферментов **нуклеотиды** могут затем использоваться для образования новых молекул нуклеиновых кислот или подвергаться дальнейшим превращениям.

Распад нуклеотидов идёт за счёт отщепления фосфорной кислоты под действием многих неспецифических **фосфатаз**. Однако имеются и специфические ферменты – **нуклеотидазы**, которые действуют только на нуклеотиды, образовавшиеся при распаде РНК и ДНК. В результате действия нуклеотидаз образуются соответствующие **нуклеозиды** и фосфорная кислота, в дальнейшем участвующая в образовании высокоэнергетических соединений.

**Нуклеозиды** могут подвергаться дальнейшим превращениям путём расщепления гликозидной связи между азотистым основанием и пентозой. Это расщепление катализируется ферментами, относящимися к группе **нуклеозидаз**. В большинстве случаев распад нуклеозидов носит фосфоролитический характер – идёт в присутствии ортофосфорной кислоты.

В результате образуются **пуриновые** и **пиримидиновые** основания и **пентозо-1-фосфат**. Пентозо-1-фосфат может использоваться для биосинтеза других соединений или подвергаться окислению.

**Пуриновые основания**, образовавшиеся при распаде нуклеозидов, могут использоваться для образования нуклеотидов и нуклеиновых кислот или подвергаться дальнейшему распаду (рис. 39).

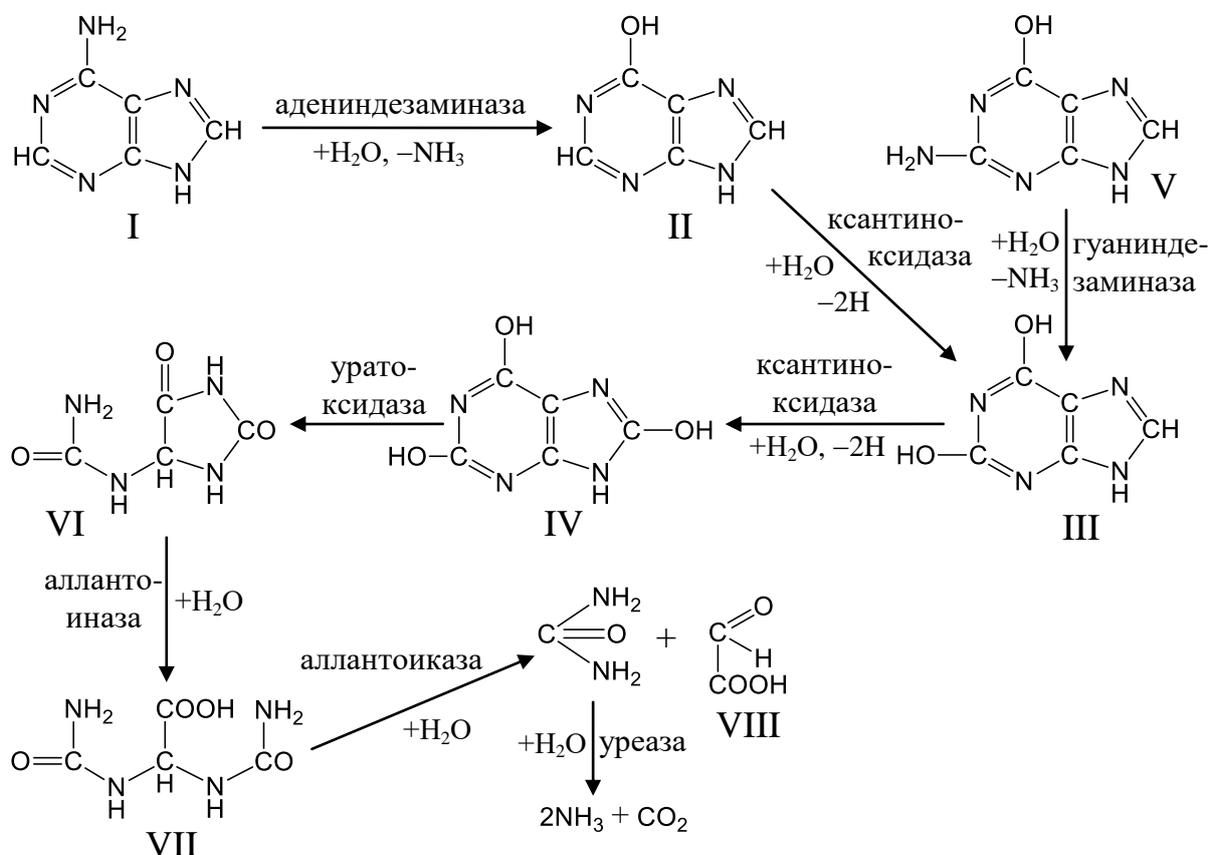


Рисунок 39. Схема распада пуриновых оснований

При распаде **аденина** (I) он под действием **адениндезаминазы** подвергается гидролитическому дезаминированию с образованием **гипоксантина** (II). Гипоксантин при участии **ксантиноксидазы** окисляется до **ксантина** (III), а затем до **мочевой кислоты** (IV). Другое пуриновое основание – **гуанин** (V) дезаминируется под действием фермента **гуаниндезаминазы** и также превращается в ксантин и далее в мочевую кислоту. Мочевая кислота под действием **уратоксидазы** превращается в **аллантонин** (VI). Аллантонин – соединение, очень широко распространённое в растительном мире, иногда он накапливается в растениях в значительном количестве. Особенно много аллантонина (до 0,5-1,0 %) в листьях **платана** и **клёна**. Аллантонин превращается в **аллантаиновую кислоту** (VII) под действием фермента **аллантаиназы**. Аллантаиновая кислота далее расщепляется при участии **аллантаиноксидазы** с присоединением воды до **глиоксиловой кислоты** (VIII) и **карбамида**. Последний гидролизует под действием **уреазы** до **аммиака** и углекислого газа.

Распад **пиримидиновых оснований** можно представить в следующем виде (рис. 40)б

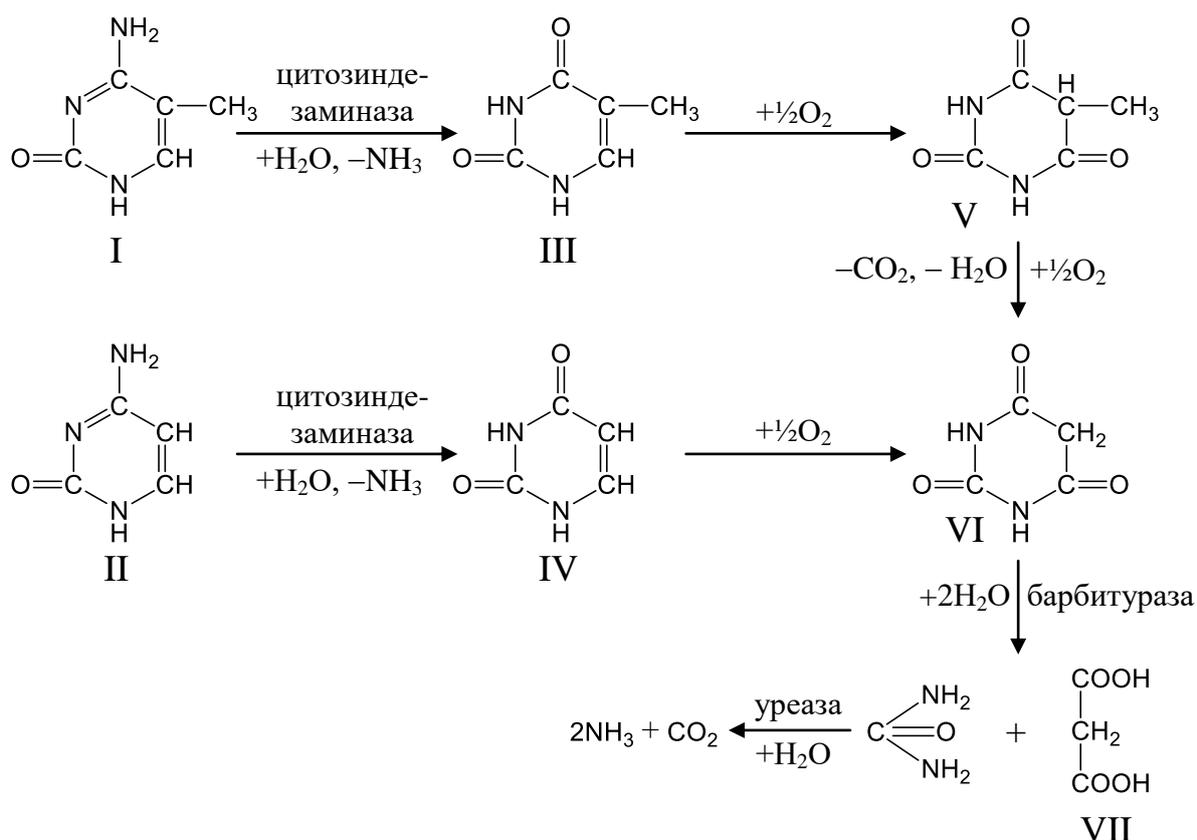


Рисунок 40. Схема распада пиримидиновых оснований

**5-метилцитозин (I)** и **цитозин (II)** могут подвергаться каталитическому **дезаминированию** под действием **цитозиндезаминазы** с образованием соответственно **тимина (III)** и **урацила (IV)**. Тимин и урацил затем окисляется до **5-метилбарбитуровой (V)** и **барбитуровой (VI) кислот** под действием **урацилдегидрогеназы**. Барбитуровая кислота подвергается гидролитическому расщеплению до **малоновой кислоты (VIII)** и **карбамида** под действием фермента **барбитуразы**. Карбамид под действием **уреазы** расщепляется до **аммиака** и углекислого газа.

Таким образом, азот пуриновых и пиримидиновых оснований превращается в конечном счёте в аммиак, который может вновь использоваться в биосинтезе.

При распаде нуклеиновых кислот в растительном организме выделяется большое количество энергии, значительная доля которой может быть запасена в виде макроэнергитических соединений и использована в различных биосинтетических процессах.

### 3.5.6.5 Диссимиляция белков

Процессы распада белков особенно активизируются при прорастании **семян**, когда расщепляются запасные белки **эндосперма** или **семядолей** и образуются аминокислоты, которые используются для построения белков развивающегося **зародыша**. Распад белков может идти довольно интенсивно при старении растения, когда расщепляются белки **вегетативных органов** и образовавшиеся аминокислоты перемещаются в **репродуктивные органы**, где идёт интенсивный синтез белков, а также при **автолизе** клеток и тканей.

Распад белков в растениях происходит в основном гидролитическим путём под действием **протеолитических ферментов**. Почти все они представляют собой однокомпонентные ферменты и содержатся в **семенах, плодах** и соке различных растений: **дынного дерева – папаин, фикусов – фицин** и т.д. Характерным свойством этих ферментов является отношение к восстановителям и окислителям. Под действием сероводорода, цистеина и других восстановителей они переходят в активное состояние, а под действием окислителей инактивируются.

Под действием этих ферментов белки не расщепляются полностью, а превращаются в полипептиды достаточно большой молекулярной массы. Последние гидролизуются под действием ферментов **пептидаз** или **пептид-гидролаз**. Известны три группы ферментов этого типа, различающиеся по характеру их действия:

1. **Аминопептидазы** катализируют гидролитическое отщепление аминокислот от того конца полипептида, на котором имеется аминная группа.

2. **Карбоксипептидазы** катализируют гидролиз пептидной связи со стороны карбоксильной группы полипептида.

3. **Дипептидазы** действуют на последней стадии, гидролизуя пептидную связь в образовавшихся дипептидах.

В результате белки полностью расщепляются до аминокислот, которые перемещаются к местам биосинтеза белков, или могут подвергаться дезаминированию и другим превращениям рассмотренные в разделе 3.5.6.3.

Для распада белков не требуется подвода энергии извне, а, наоборот, при этом выделяется некоторое количество энергии. Для распада не требуется и сохранения целостности клеточных структур, напротив, при их нарушении протеолитические ферменты переходят из адсорбированного состояния в растворимое, благодаря чему распад белков значительно усиливается.

### 3.6. Вторичный метаболизм

Под вторичными метаболитами понимают различные вещества не участвующие в первичном метаболизме, то есть в таких процессах, как фотосинтез, дыхание, брожение, приводящих к образованию углеводов, кислот и липидов, нуклеиновых кислот, аминокислот и белков. Синтезируются вторичные метаболиты, как правило, в меньших количествах необходимых не столько для функционирования клеток, сколько для тканей, органов и всего растительного организма в целом. В настоящее время известно более 45000 веществ вторичного метаболизма. Вторичный метаболизм рассматривают как один из основных элементов взаимодействия растения с окружающей средой.

Вторичный метаболизм может быть разделен на синтез трех групп веществ: углеводов, кислородосодержащих соединений и азотосодержащих соединений.

#### 3.6.1. Биосинтез углеводов

**Углеводородами** растительного происхождения являются в основном **терпены**. Основным структурным элементом всех терпенов и их производных является изопрен  $C_5H_8$ . В зависимости от количества остатков изопрена в молекулах терпенов они делятся на **монотерпены** ( $C_{10}$ ), **сесквитерпены** ( $C_{15}$ ), **дитерпены** ( $C_{20}$ ), **тритерпены** ( $C_{30}$ ), **тетратерпены** ( $C_{40}$ ) и **политерпены** ( $C_{>40}$ ).

Все терпены синтезируются из предшественника, которым является  $\Delta^3$  **изопентенилпирофосфат** ( $\Delta^3$ ИППФ). На рисунке 41 представлен упрощенный путь образования ИППФ из **ацетил-СоА**.

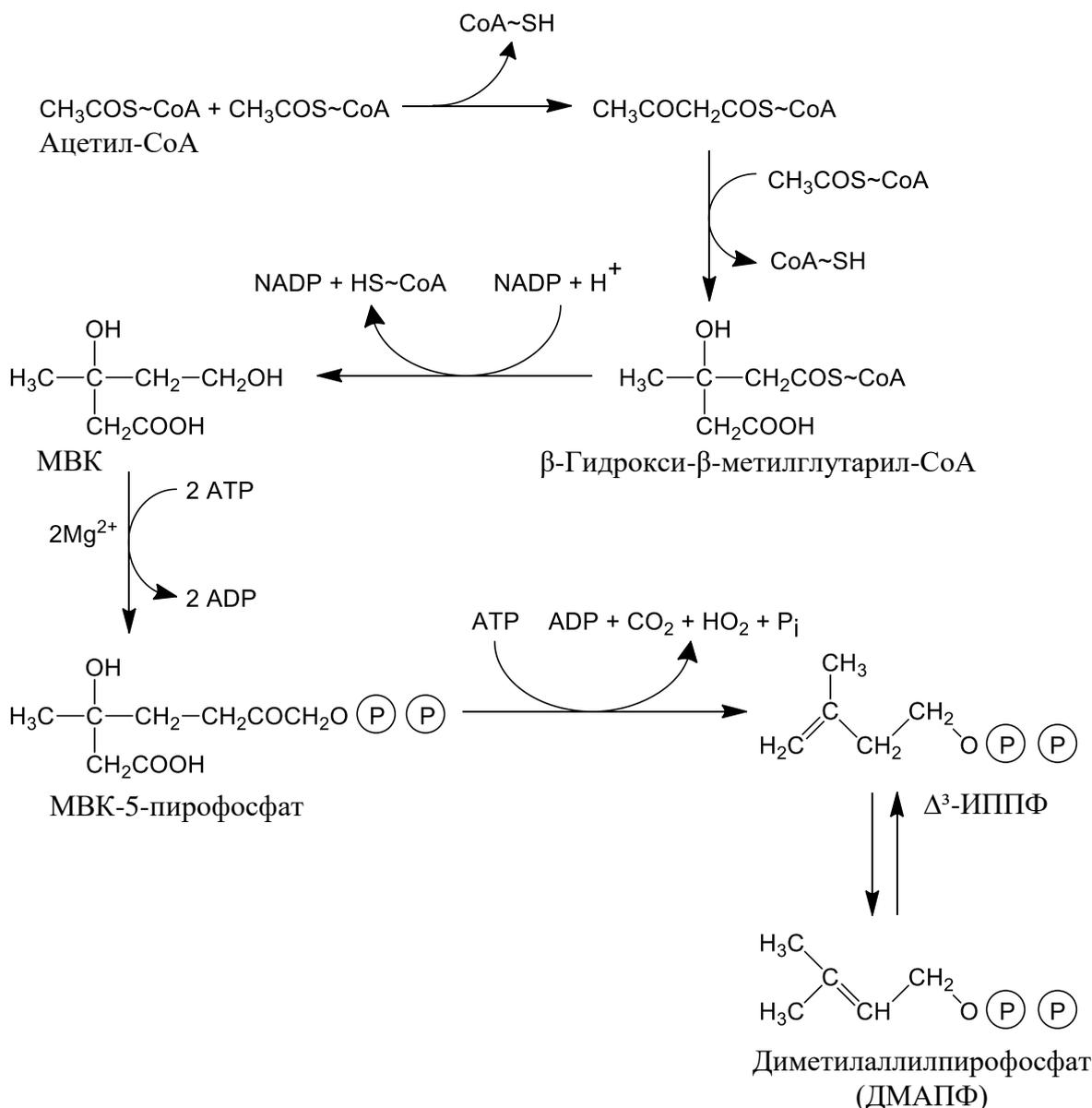


Рисунок 41. Схема образование Δ<sup>3</sup> ИППФ из ацетил СоА

Процесс биосинтеза терпенов протекает при участии ферментов. Реакция образования **β-гидрокси-β-метил** глутарил СоА – первый этап процесса. Следующая ступень превращения этого соединения – образование **мевалонной кислоты (МВК)** с последующим ее превращение через **МВК-5-пирофосфат** в Δ<sup>3</sup> ИППФ, который при действии фермента **изопентилпирофосфатизомеразы** превращается в его изомер – **диметилаллилпирофосфат (ДМАПФ)**.

Одна молекула ДМАПФ служит акцептором для одной молекулы ИППФ, и образование терпенов происходит путем присоединения остатка ИППФ к растущей цепи или к молекуле ДМАПФ, через промежуточные соединения **геранилпирофосфат (ГПФ)**, **фернезилпирофосфат (ФПФ)** и **геранилгеранилпирофосфат (ГГПФ)** (рис. 42).

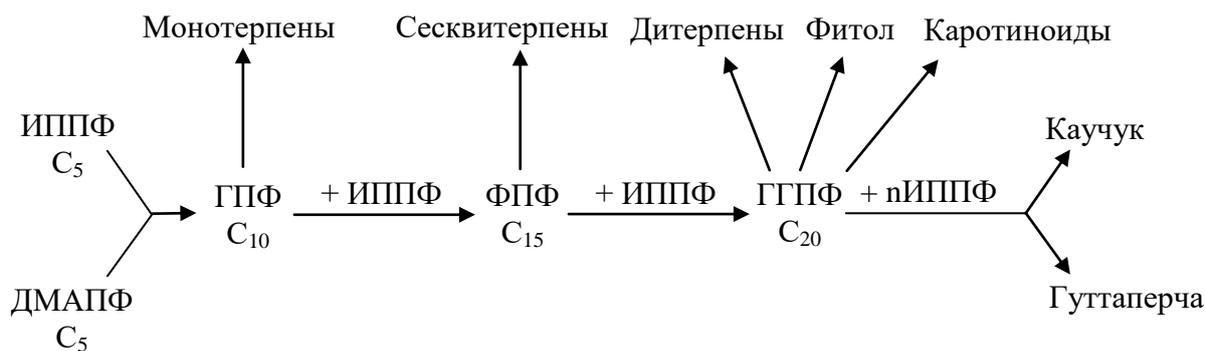


Рисунок 42. Основные пути биосинтеза терпенов и их производных

### 3.6.2. Биосинтез кислородсодержащих соединений

К основным группам кислородсодержащих вторичных метаболитов в древесинных растениях следует отнести гидроциклические, фенольные соединения и производные терпенов – терпеноиды.

#### Гидроциклические соединения

Источником образования ряда **гидроциклических соединений** являются фосфорилированные сахара. В растительном организме может происходить циклизация молекул **глюкозы-6-фосфат** с образованием **мио-инозита**, представляющего собой циклический шестиатомный спирт – производное **гексагидробензола**. Биосинтез и дальнейшие превращения мио-инозита представлены на рисунке 43.

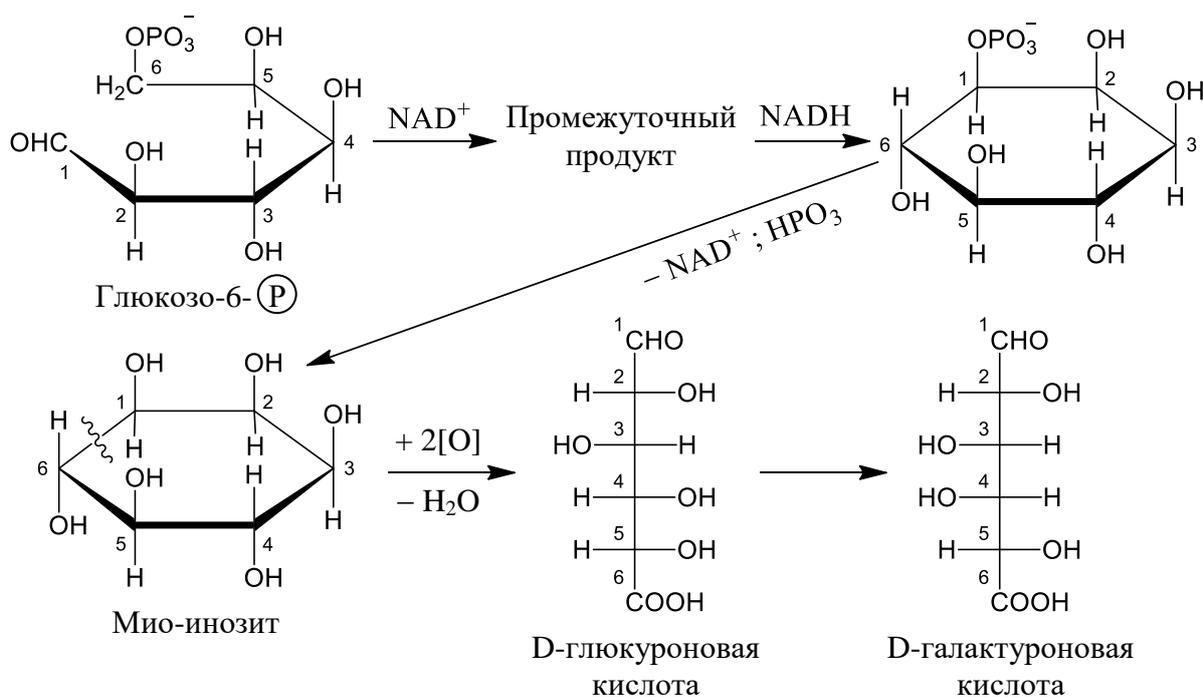
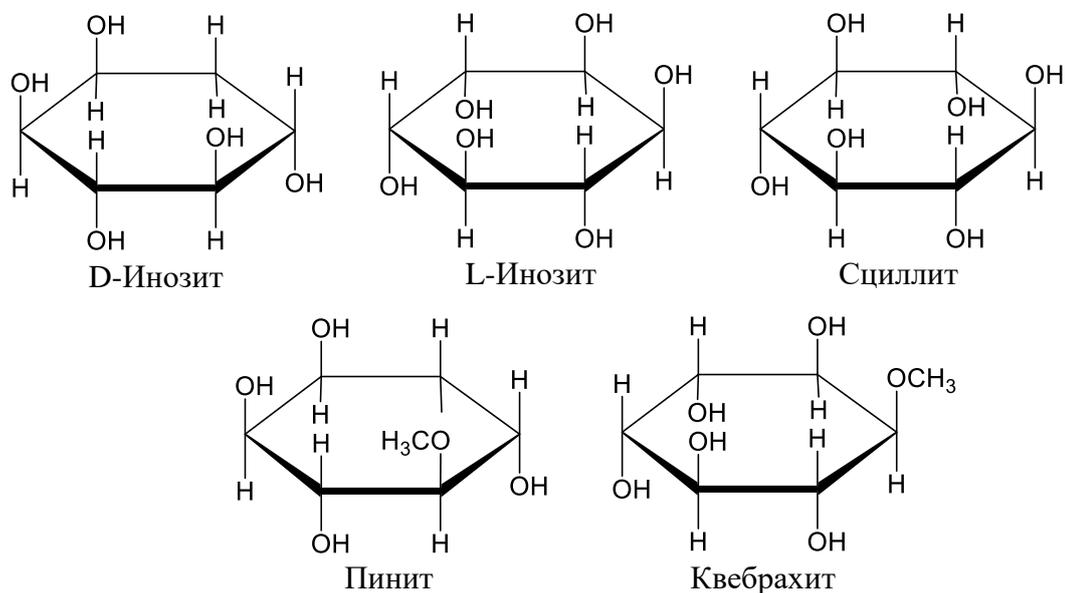


Рисунок 43. Схема биосинтеза и превращение мио-инозита

Кроме мио-инозита в растениях содержатся его изомеры: **D-инозит**, **L-инозит**, **сцилит**, а также метилированные производные – **пинит** и **квебрахит**:



Ещё одним из известных гидроциклических соединений растительного происхождения являются **хинная кислота**. Она обнаружена в молодых побегах **ели** (до 13,5%) и в коре **хинного дерева** (до 9%). Очень часто хинная кислота присутствует в растениях вместе с **шикимовой кислотой** (рис. 44).

Исходными соединениями для образования хинной и шикимовой кислот являются продукты гликолитического распада фосфорилированных сахаров **фосфоенолпировиноградная кислота** (I) и **эритрозо-4-фосфат** (II). Под действием конденсирующего фермента эти соединения образуют семиуглеродную **2-кето-3-дезоксид-7-фосфоарабогептановую кислоту** (III). Последняя с высвобождением фосфатного остатка циклизуется в **3-дегидрохинную кислоту** (V), которая при участии **3-дегидрохинат-дегидратазы** превращается в **3-дегидрошикимовую кислоту** (VI), с последующим превращением в **хинную** (IV) и **шикимовую кислоту** (VII) соответственно.

Содержание хинной и шикимовой кислот в растениях сильно колеблется в зависимости от времени года, что свидетельствует о том, что они являются важными промежуточными продуктам обмена веществ в растительном организме. Так установлено, что шикимовая кислота – ключевой промежуточный продукт в биосинтезе **ароматических аминокислот** и **фенольных соединений**.

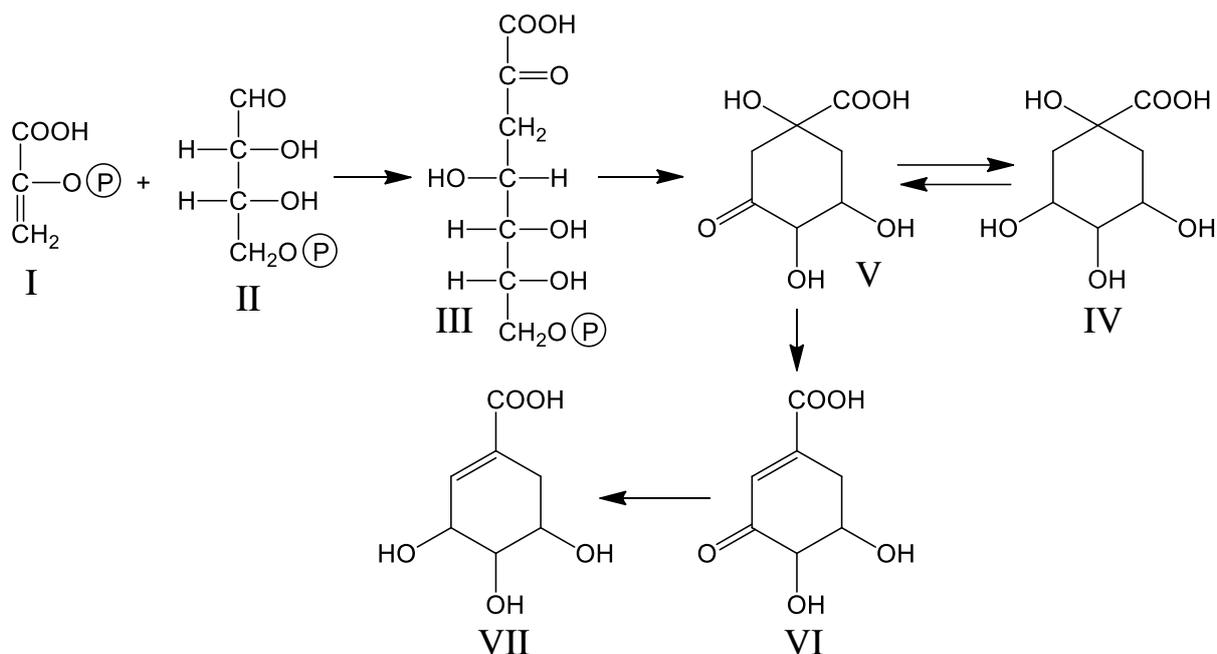


Рисунок 44. Схема биосинтеза хиной и шикимовой кислот в растениях

### Фенольные соединения

Биосинтез фенольных соединений в древесных растениях в основном идет по шикиматному пути (рис. 45).

Исходным соединением при этом является **шикимовая кислота (I)**, которая при участии АТФ фосфолируется в **3-фосфо-шикимовую кислоту (II)**, последняя соединяется с молекулой **фосфоенолпировиноградной кислоты (III)** и образует **5-енолпировилшикимат-3-фосфат (IV)**, который после фосфолирования и дегидратации дает **харизмовую кислоту (V)**. При перегруппировке остатков харизмовой кислоты образуется **префеновая кислота (VI)**. Далее возможны два направления превращений осуществляемые двумя различными ферментами. Один из них **префенитдегидрогеназа** превращает префеновую кислоту в **p-оксифенолпировиноградную (VII)**. Второй фермент – **префенатдегидрогеназа** превращает префеновую кислоту в **фенилпировиноградную (VIII)**. Затем эти кислоты при участии пиридоксильных ферментов аминируются и образуют соответственно **фенилаланин (IX)** и **тирозин (X)**. Дезаминирование фенилаланина и тирозина, осуществляемое **аммонит-лиазами** приводит к образованию **коричной (XI)** и **p-оксикоричной (p-кумаровой) (XII)** кислот.

Из коричной кислоты при помощи гидроксилирующих и метилирующих ферментов далее образуются другие представители этой группы, а также **кумарины, флаванолы и конденсированные танины** (рис. 46).

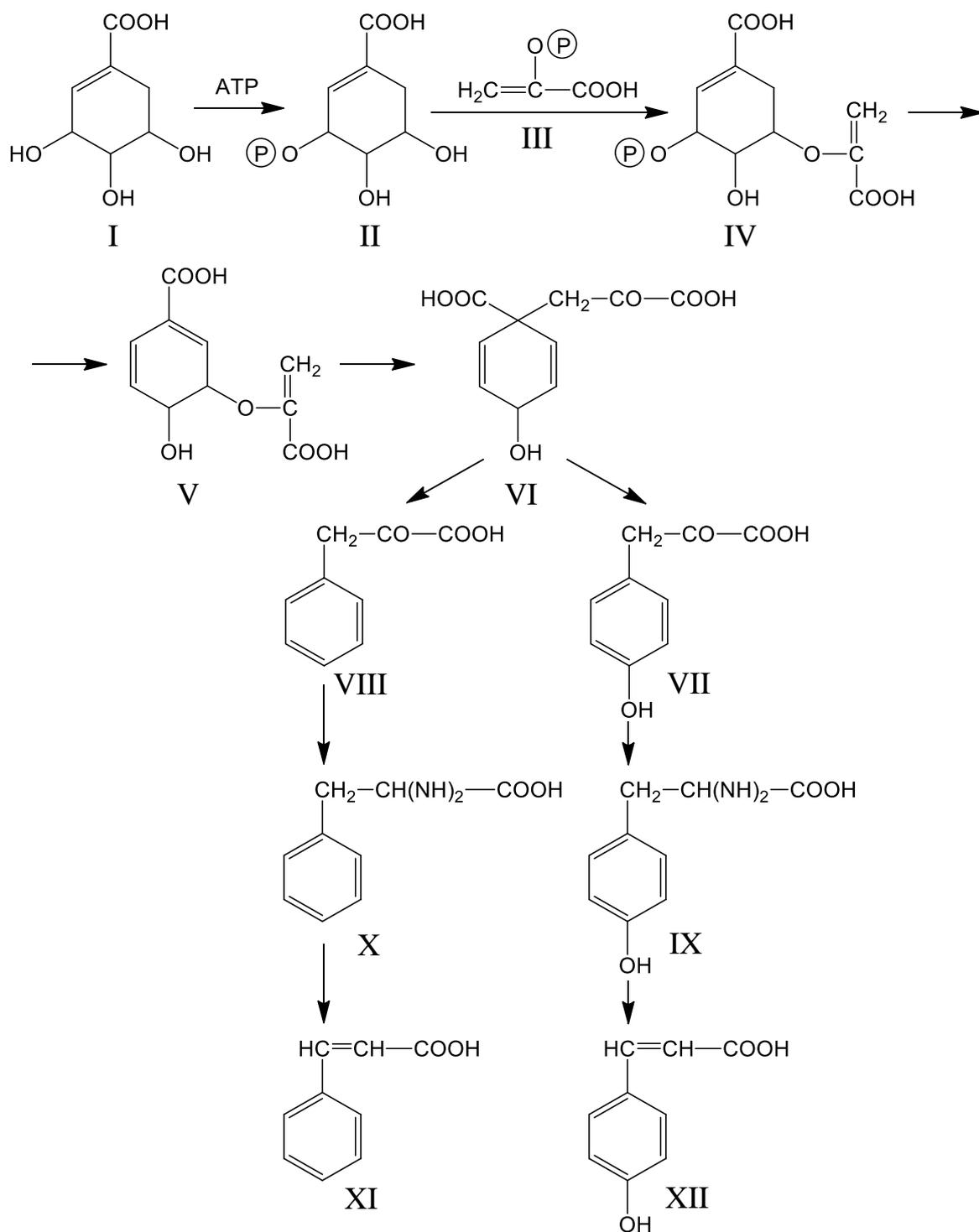


Рисунок 45. Схема шикиматного пути биосинтеза фенольных соединений

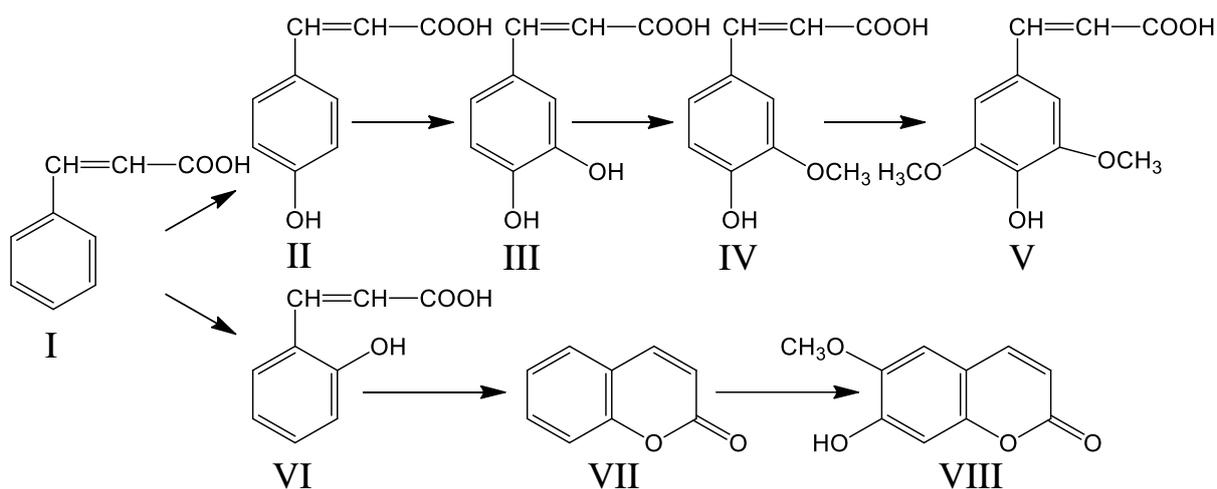


Рисунок 46. Схема форментативных превращений коричной кислоты:  
 I – коричная кислота; II – п-кумаровая кислота; III – кофейная кислота;  
 IV – феруловая кислота; V – синаповая кислота; VI – о-кумаровая кислота;  
 VII – кумарин; VIII – скополетин.

При биосинтезе **лигнина** шикимовая кислота превращается в **кониферин**, гидролизующийся в **кониферилловый спирт** (рис. 47).

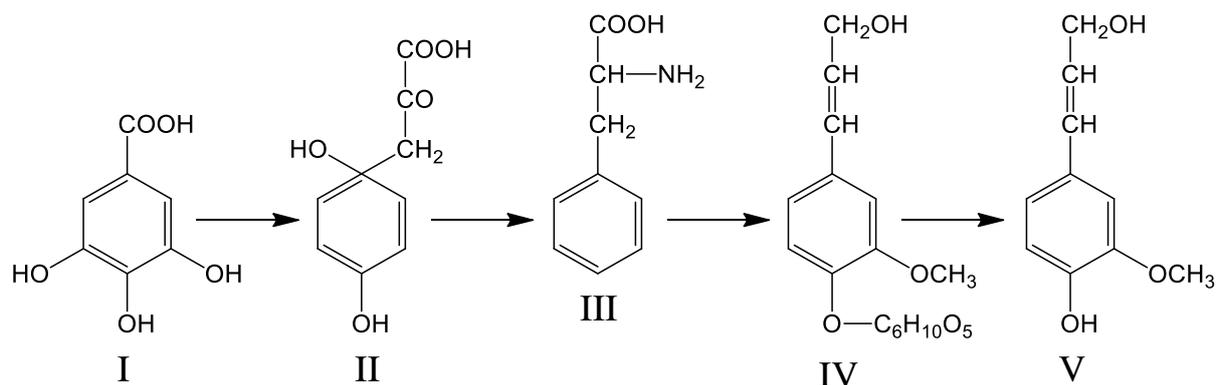
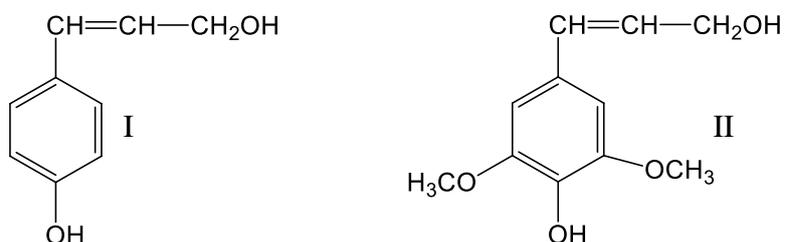


Рисунок 47. Биосинтез конифериллового спирта:  
 I – шикимовая кислота; II – префеновая кислота; III – фенилаланин;  
 IV – кониферин; V – кониферилловый спирт.

Промежуточные стадии биосинтеза у различных видов древесных растений могут отличаться, поэтому наряду с кониферилловым спиртом могут образовываться **п-кумаровый (I)** и **синаповый (II)** спирты, являющиеся мономерными предшественниками лигнина – **монолигнолами**:



Чрезвычайно важной функциональной группой монолигнинов является фенольный гидроксил, благодаря которому вследствие энзиматического дегидрирования они превращаются в короткоживущие **ароксильные радикалы**, каждый из которых может быть представлен четырьмя мезомерными структурами (рис. 48).

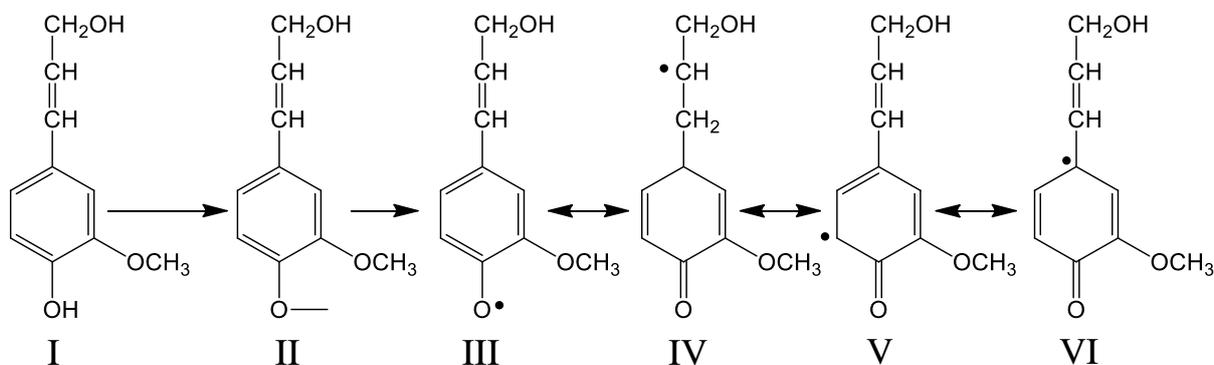


Рисунок. 48. Образование мезомерных форм ароксильного радикала кониферилового спирта:

I – конифериловый спирт; II – ион кониферилового спирта; III – ароксильный радикал; IV –  $\beta$ -радикал хинонметидный; V – ядро-5-радикал; VI – ядро-1-радикал

Период полураспада образовавшихся радикалов составляет около 45 с, и, соединяясь между собой, они образуют **дилигнолы** (рис. 49).

Для образования макромолекул лигнина важно, что полученные дилигнолы остаются фенолами. Они могут быть вновь ионизированы и дегидрированы ферментами до свободных **феноксильных радикалов**, способных конденсироваться с другими свободными радикалами.

Дальнейший рост и разветвление макромолекул лигнина происходит путем образования **три-, тетра-, пента-, гексалигнолов**, которые также могут реагировать в хинонметидных формах, давая более высокомолекулярные продукты. В настоящее время известно 12 дилигнолов, 6 трилигнола, 2 тетра- и по одному пента- и гексалигнолу, некоторые из них изображены на рисунок 50 и 51.

**Полилигнолы**, возникающие в растительной клетке, образуются не только из кониферилового спирта, но и с участием *n*-кумарового и синанового спиртов.

Стабилизация хинонметидов в процессе биосинтеза лигнина может быть осуществлена также углеводами, содержащими относительно сильно диссоциирующие гидроксильные группы. В результате образуются бензильные эфиры сахаров, не являющиеся гликозидами, за счет которых реализуется образование **лигноуглеводных связей**.

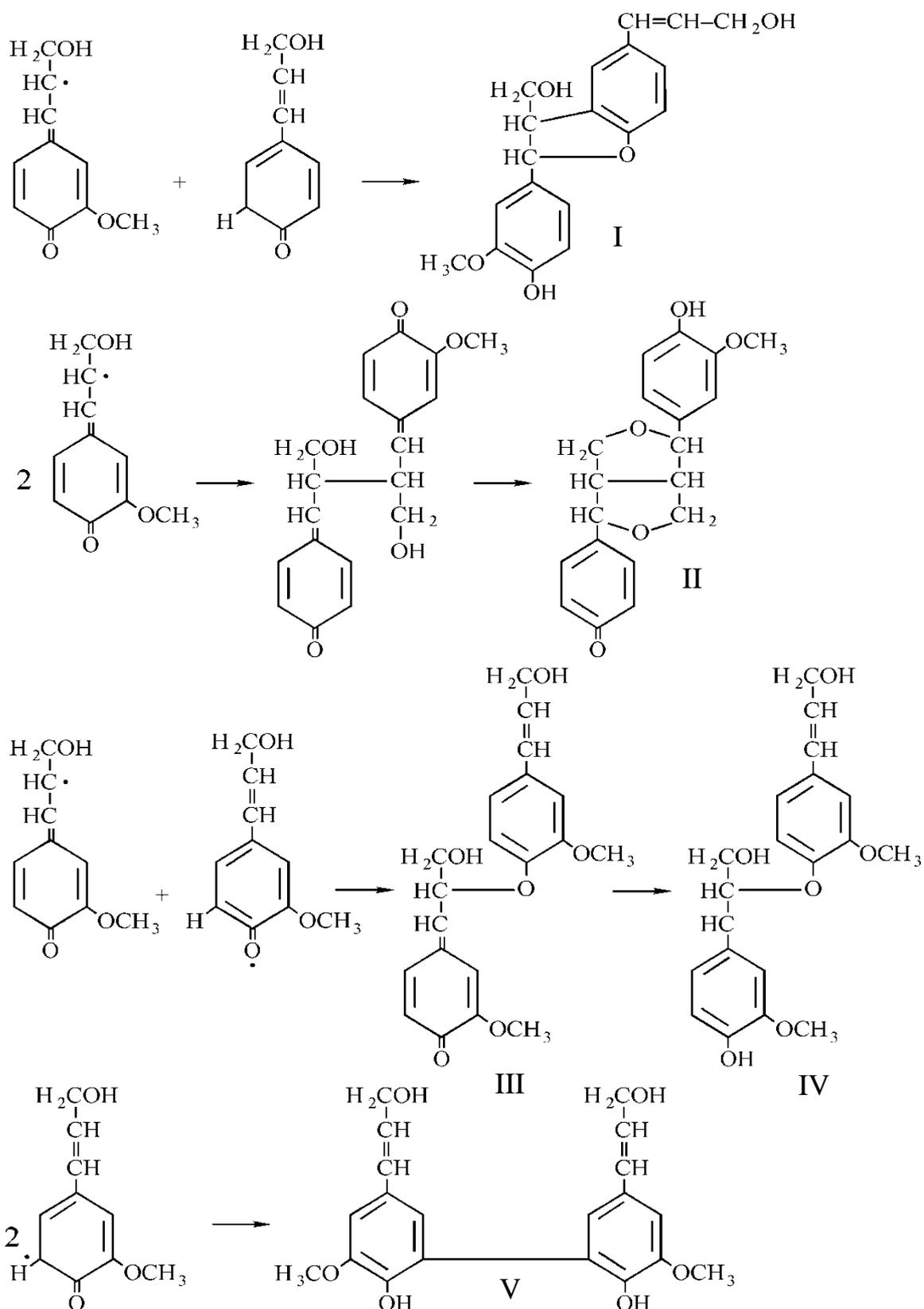


Рисунок 49. Образование дилигнолов при биосинтезе лигнинов:  
 I – дегидрокониферильный спирт; II – пинорезинол; III – хинонметидный дилигнол;  
 IV – гваяцилглицерин -  $\beta$ -кониферильный эфир; V – бис-5-дегидрокониферильный спирт.



Весьма вероятно, что отдельные карбоксильные группы гемицеллюлоз или полиуронидов также могут присоединяться к хинонметидам с образованием *n*-оксibenзильной сложноэфирной связи.

Многие стадии биосинтеза лигнина были изучены благодаря проведенному Фрейденбергом синтезу искусственного лигнина – **дегидрополимера (ДГП)**, полученного дегидрированием вне растительной клетки с помощью ферментов фенолоксидазы, лаказы и пероксидазы смеси ***n*-кумарового, кониферилового и синанового спиртов** в мольном соотношении 7:40:3, с последующим сравнением свойств полученного продукта с лигнином Бьеркмана, выделенным из хвойной древесины. В большинстве случаев они оказались идентичными. На основании этого Фрейденберг предложил следующие этапы биосинтеза лигнина, которые накладываются друг на друга:

1. Непрерывное дегидрирование фенолов;
2. Присоединение фенолов к хинонметидам;
3. Полимеризация хинонметидов в бензилариловые эфиры;
4. Преобразование арилэфирных в углерод-углеродные связи.

Первая стадия осуществляется под действием ферментов **дегидрогеназ**, имеющих в клетках **камбия**, остальные, по-видимому, осуществляются без ферментативного участия.

Относительно места образования лигнина в растениях было установлено, что в камбиальном слое дерева весной в период энергичного деления клеток происходит накопление **кониферина**, а в клетках, близких к камбию, присутствует фермент  **$\beta$ -глюкозидаза**, способный расщеплять глюкозидные связи. Таким образом, кониферин может служить для молодых клеток источником кониферилового спирта для лигнификации и снабжать их **глюкозой** для синтеза полисахаридов. На начальной стадии лигнин появляется в углах клеток, а затем лигнификация распространяется на все межклеточное вещество, первичную и слои вторичной стенки.

Большая группа кислородосодержащих соединений – терпеноидов (спиртов, альдегидов, кетонов, кислоты), образуется из терпенов под действием сильных окислителей – пироксида водорода и атомарного кислорода в присутствии специфических оксидаз.

### 3.6.3 Биосинтез азотсодержащих соединений

Основными азотсодержащими вторичными метаболитам растительного происхождения являются **алкалоиды** и некоторые **N-гликозиды** (см. раздел 5.4.1.3).

Биосинтез алкалоидов связан с азотистым обменом. Предшественниками истинных алкалоидов являются протеиногенные аминокислоты: **L-орнитин, L-лизин, L-фенилаланин, L-триптофан, L-**

тирозин, **L-гистидин**, **антраниловая кислота** из которых в результате вторичных превращений под влиянием ферментов синтезируются алкалоиды различной структуры. Биосинтез алкалоидов идет через реакции декарбоксилирования, окислительного дезаминирования, альдольной конденсации и т.д. На рисунке 52 показаны возможные пути биосинтеза алкалоидов от **L-лизина** к **пиперидиновому** и **хинолизидиновому** гетероциклам. L-лизин декарбоксилируется при участии **декарбоксилаз**. Образующиеся из аминокислот биогенные амины легко вовлекаются в процесс биосинтеза. Они подвергаются окислительному дезаминированию с участием **аминоксидаз**. **Аминоальдегиды** или **аминокетоны** в результате серии последовательных реакций образуют ключевые гетероциклические соединения, обеспечивающие дальнейший биосинтез.

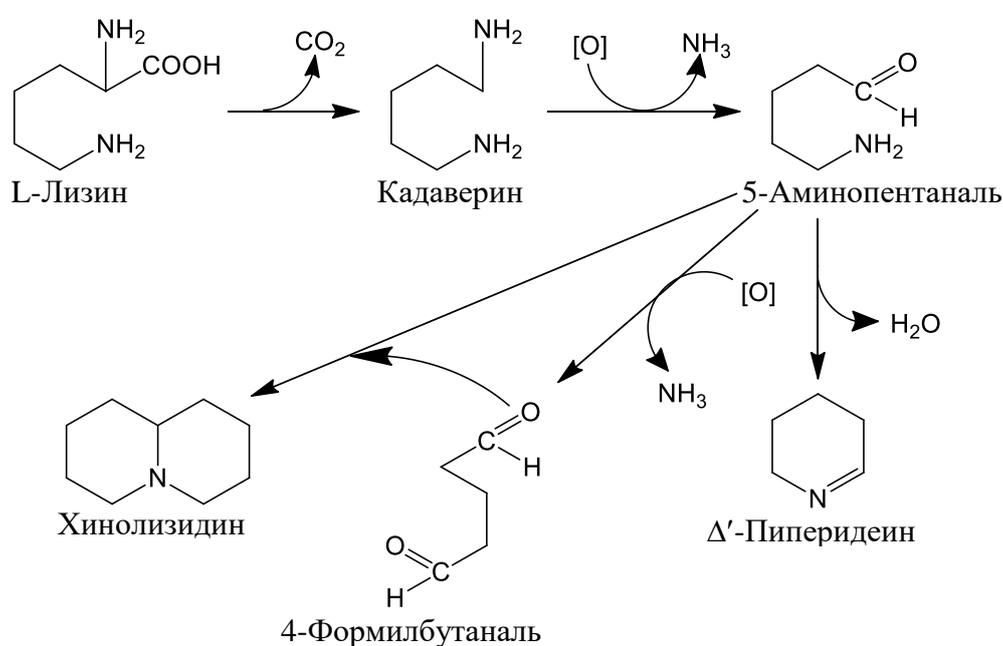


Рисунок 52. Основные биосинтетические пути от L-лизина к пиперидиновому и хинолизидиновому гетероциклам

В построение конечной структуры ряда алкалоидов могут принимать участие мультикарбоновые единицы, например ацетат в виде CoA. Так, например один из алкалоидов – **гиоциамин** (III) синтезируется в растениях путем конденсации **орнитина** (I), **фенилаланина** (II) и двух остатков уксусной кислоты (рис. 53).

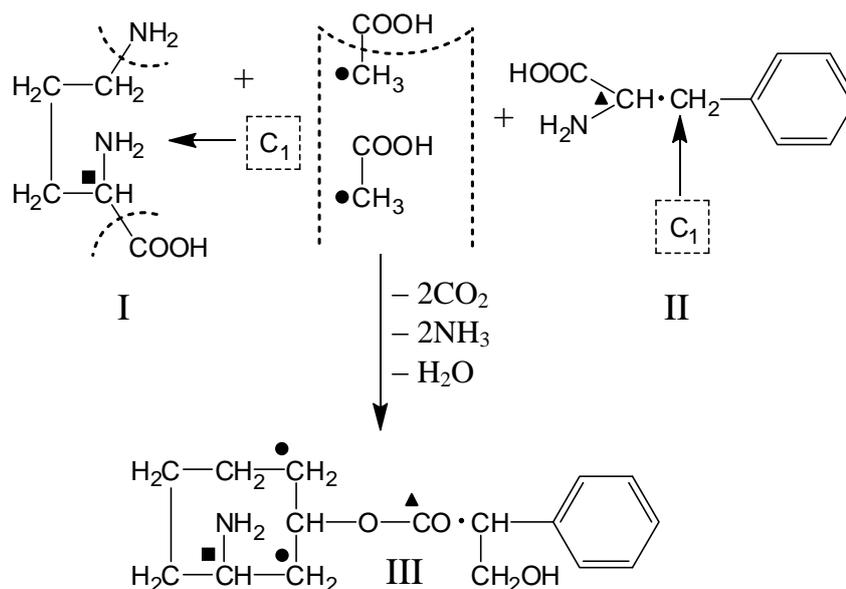


Рисунок 53. Схема биосинтеза гиоцимина

Методом «меченых атомов» показано, что предшественниками морфина являются тирозин и метионин, а пиперидиновое кольцо анабазина образуемая из лизина (I), превращающего через  $\alpha$ -кето- $\delta$ -аминокапроновую кислоту (II) в  $\delta'$ -пиперидеин-2-карбоновую кислоту (III), которая в дальнейшем декарбоксируясь в (IV) конденсируется с 1,6-дигидроникотиновой кислотой (V) образуя анабазин (VI) (рис. 54)

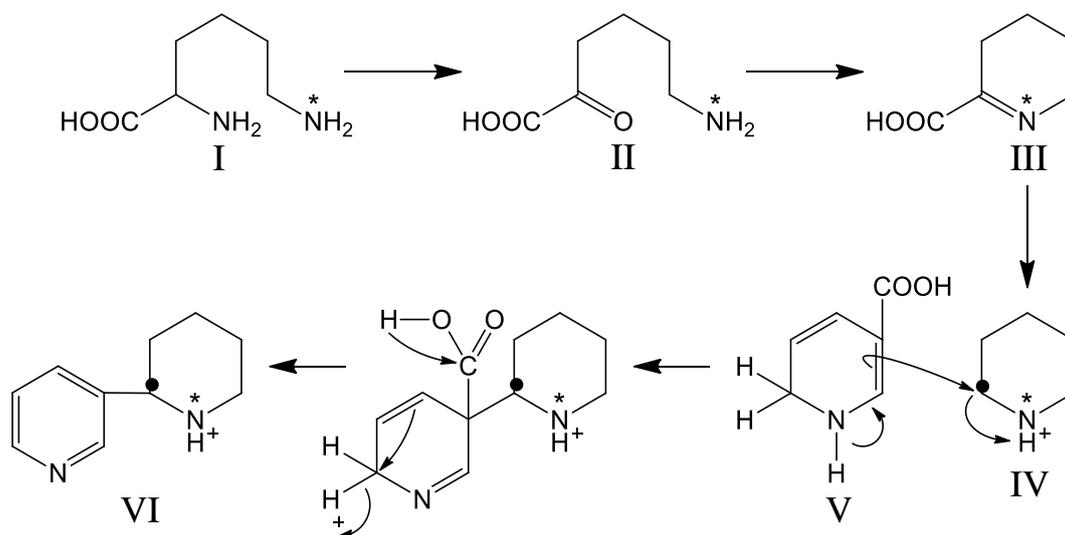


Рисунок 54. Схема биосинтеза анабазина

Что же касается биогенеза пиридинового кольца дигидроникотиновой кислоты, то оно образуется путем конденсации глицеральдегид-3-фосфата с апарагиновой кислотой.

### 3.7. Метаболизм антропогенных соединений

Кроме ассимиляции природных веществ:  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , соединений азота, фосфора, серы и некоторых других элементов и биосинтеза на их основе первичных и вторичных метаболитов высшие растения, в том числе и древесные, способны ассимилировать антропогенные соединения, образовавшиеся в результате деятельности человека и в той или иной степени включать их в физиологические процессы происходящие в них. Благодаря только растениям удаётся сохранить экологический баланс на планете, которые, несмотря на колоссальные масштабы урбанизации, всё ещё покрывают более 45% суши.

Большинство антропогенных соединений являются токсинами (**ксенобиотиками**) и образуясь во многочисленных технологических процессах загрязняют почву, воду и воздушный бассейн. К наиболее опасным ксенобиотикам относятся соединения тяжёлых металлов, в первую очередь: **мышьяка, свинца, ртути и кадмия**, также **ароматические углеводороды, диоксины**, хлорированные алканы и алкены, полихлорированные бифенилы, азото-, фосфоро-, серосодержащие пестициды, поверхностно-активные и взрывчатые вещества, оксиды углерода, серы и азота и т.д. Так применение соединений **мышьяка** против вредителя винограда – филлоксеры приводит к раковым заболеваниям у виноградарей. Избыточное содержание свинца в почве ведёт к уменьшению числа основных представителей почвенного микробиоценоза и как следствие к снижению урожайности культур. Нерастворимые соединения **ртути** адсорбируются в речных отложениях и под действием анаэробных микроорганизмов превращаются в чрезвычайно токсичную **диметилртуть** обладающую высокой растворимостью и способностью включаться в пищевые цепи, переходя в кровь, и мозговую ткань, разрушая мозжечок и кору головного мозга. **Кадмий** являясь антагонистом **кальция**, накапливается в костной ткани и приводит к её размягчению. **Бензол** и его гомологи являясь канцерогенами вызывают лейкемию. Одним из основных источников **диоксинов** является, целлюлозно-бумажная промышленность, образуя их при отбелке целлюлозы. Диоксины проявляя сильные канцерогенный эффект, могут вызывать рак кожи, а также способствуют разрушению эндокринной системы. Многочисленные **хлорпроизводные** накапливаясь в тканях организма вызывают изменения состава крови, сказываются на функционировании печени и нервной системы. В пищевую цепь они попадают из почвы, так **ДДТ** накапливаются в перегное с **сосновыми иглами**, растворяясь в восковом веществе **кутикулы хвои**. **Фосфоросодержащиеся пестициды** действуют на нервную систему и могут вызвать мышечные спазмы, нарушения речи, паралич дыхательных

путей. Даже незначительная концентрации **ПАВ** в речной воде достаточна, чтобы активизировать токсичные вещества. По причине наличия нитрогрупп **взрывчатые вещества** являются высокотоксичными загрязнителями почв и грунтовых вод, попадая в организм человека распределяются в печени, почках, лёгких и жировой ткани, стимулируя хронические заболевания. Чрезвычайно токсичными является **оксид углерода (II)**, обладая высоким сродством к гемоглобину (в 200-300 раз большим чем  $O_2$ ), уже при концентрации в воздухе 0,006% может вызывать связывание почти половины всего гемоглобина крови. **Оксид серы (IV)** и **оксиды азота**, окисляясь в атмосфере приводят к выпадению кислотных дождей. **Оксиды азота** участвуя в ряде фотохимических реакций способствуют образованию **озона** и **пероксиацетилнитрата**  $CH_3COO_2NO_2$ , входящих в состав смога.

Приведённые примеры говорят о том, что антропогенные ксенобиотики представляют огромную опасность для человека. Естественными способами дезактивации этих соединений является ассимиляция их растениями с помощью фиторемедиационных технологий в основе которых лежат физиологические и биохимические процессы.

### 3.7.1. Фиторемедиационные процессы

**Фиторемедиация** (фито – растения, ремедиация – возмещение ущерба) предполагает удаление токсичных соединений из почвы грунтовых вод, водоёмов и воздушного бассейна при помощи растений и симбиотирующих с ними микроорганизмов.

Среди этих процессов различают **фитоэкстракцию, ризофилтрацию, ризодеградацию, фитодеградацию, фитоволатализацию, фитогидравлику, фитоаэрацию.**

**Фитоэкстракция** заключается в следующем: корневой системой растений вместе с питательными веществами поглощаются токсиканты и осуществляется их последующая транслокация в надземные органы растений. Эта технология обычно используется для очистки почв и водоёмов, заражённых тяжёлыми металлами и радионуклидами. Фитоэкстракцию делят на два метода – индуцированную и непрерывную. Первый метод предполагает применение специфических хелатирующих агентов, образующих растворимые комплексы с металлами, второй – применение растений – **супераккумуляторов**. В настоящее время известно более 400 видов растений-супераккумуляторов: 300 – для свинца, 26 – для кобальта, 24 – для меди, 18 – для цинка, 8 – для марганца и т.д. Одним из механизмов поглощения тяжёлых металлов такими растениями является образование металлохелатных комплексов с **фитосидерофорами**, выделяемые клетками корневой системы растения.

После проведения фитоэкстракции биомасса растений может быть использована как источник для выделения тяжёлых металлов.

**Ризофилтрация** подразумевает адсорбцию токсикантов обширной корневой системой быстрорастущих растений. Высокой ризофилтрующей активностью отличается большинство водных болотных растений и растений тяготеющих к влажным условиям произрастания и тропикам. Этот метод усилено применялся для очистки водных резервуаров после Чернобыльской аварии путём создания из обычных неводных растений плавающей системы – «флот», вытягивающей из воды токсичные соединения.

**Ризодеградация** подразумевает полную или частичную деградацию токсикантов в области корневой системы, до их проникновения в растение. Корни растения активно выделяют **экссудаты** – ферменты, сахара, аминокислоты, жирные кислоты, нуклеотиды, стимуляторы роста, создающие определённое микроокружения в зоне корневой системы, обеспечивая оптимальные условия для размножения **ризосферной микрофлоры**, осуществляющей деградацию токсикантов, находящихся в почве, до легкоусвояемых растениями соединений. Ризодеградационные технологии используют в тех случаях, когда токсикантами являются нефтепродукты, **бензол, толуол, этилбензол, ксилол, полиароматические соединения, антрацен, пирен, антразин, пентахлорфенол** и др. Таким образом совместное действие растений и микроорганизмов за счёт симбиотического эффекта, усиливающего детоксикационный процесс очищает почву от указанных загрязнений. К активным ризодеградационными растениям относятся подавляющее большинство кустарниковых видов, а также **шелковица, ель обыкновенная** и ряд других.

**Фитодеградация** основана на возможности растений осуществлять ферментативную деградацию органических токсикантов путём их метаболических превращений. Фитодеградация осуществляется растениями в комбинации с ризосферным микроорганизмами определяющими набор и активность внеклеточных ферментов. Так в почве обнаруживаются активно действующие **лакказы, пероксидазы, дегалогеназы, дегидрогеназы, нитроредуктазы**, которые принимают участие в начальных реакциях трансформации токсикантов, способствующих проникновению продуктов их деградации в растения, с последующим их метаболизмом. Фитодеградация оказывается эффективным средством при заражении почвы **алифатическими, ароматическими, полициклическими углеводородами, фенолами, гербицидами, нитропроизводными**. Лучшими фитодеградационными характеристиками из древесных растений обладают **кипарис, дуб, ива и тополь**.

**Фитоволотализация** основана на способности растений выделять в воздушную среду токсикианты, которые интенсивно проникают в корневую систему с последующим их транспортом в надземные органы. Эффективность фитоволотализации наблюдается при очистке почвы от **хлорорганических соединений**, соединений на основе **селена** и пр. К растениям используемым для этих целей можно отнести **тополь** и **акацию**.

**Фитогидравлика** предназначена для очистки грунтовых вод с помощью древесных растений с хорошо развитой корневой системой, которая вместе с водой вытягивает из грунта широкий спектр неорганических и органических токсикиантов. Наиболее подходящими для этих целей оказались **тополь, берёза, ива, эвкалипт** и другие лиственные древесные растения.

**Фитоэрация** воздушного бассейна также может быть эффективно осуществлена с помощью растений, так, как объём воздуха охватывающий наземные органы растений превышает объём корневой системы, а ассимилирующая поверхность листьев много больше площади почвы под кроной. Древесные растения эффективно препятствуют распространению токсичных компонентов выхлопных газов: **оксида углерода (II), оксидов азота и серы, ароматических и полициклических углеводородов**. Так «зелёный фильтр» вдоль автомагистрали шириной 30 м, состоящие из четырёх рядов кустарников-**шелковицы** и **желтинника** высотой 70 см и пятым рядом деревьев – **клёна полевого, берёзы** и **вяза** высотой 6-8 м снижает концентрацию монооксида углерода на 60-70%.

### 3.7.2. Поглощение и транспорт антропогенных соединений

Антропогенные соединения проникают в клетки растений из почвы, воды и воздуха в основном через корни и листья. В листья токсикианты попадают либо из жидкой фазы либо путём поглощения газообразных соединений из воздуха. В корни, чужеродные соединения проникают вместе с водой и питательными компонентами почвы.

Поглощение токсичных соединений листьями происходит через **устьицы** или **эпидермис**, покрытый восковой **кутикулой**. Движения замыкающих клеток устьиц регулируется концентрацией ионов калия – устьицы открываются при увеличении концентрации ионов калия и закрываются при её уменьшении. Степень раскрытия зависит от многих факторов: интенсивности освещения, температуры, влажности, ионного баланса наличия феромонов и т.д. Через устьицы в листья проникают не только газы, но и жидкости. Для последних проницаемость зависит от смачиваемости поверхности листа, поверхностного натяжения. Так жидкости с поверхностным натяжением меньше 30 дин/см моментально проникают в устьица, жидкости с поверхностью натяжением более 30 дин/см не могут инфильтроваться в устьица. Для некоторых растений не

имеющих устьиц, проникновение через кутикулу, состоящую из кутина, пропитанного воском, является единственным путём поступления токсикантов в листья. Синтез кутина прекращается только после полного раскрытия листа, поэтому молодые листья наиболее интенсивно поглощают токсичные соединения чем зрелые. Легкость проникновения через кутикулу токсиканта зависит от его **липофильности**. Липофильные соединения адсорбируясь на восковой поверхности в больших количествах накапливаются в кутикуле и постепенно проникают в клеточную систему листа. Многие органические токсиканты способны изменять состав и структуру кутикулярных восков и увеличивать проницаемость кутикулы. Исключительно высокой скоростью проникновения через кутикулу обладает **диметилсульфоксид**. Однако кутикула листьев проницаема и для более крупных молекул, таких как некоторые **поверхностно-активные вещества, жирные кислоты, алканы, пептиды** и др.

Механизм поглощения токсичных соединений корнями принципиально отличается от аналогичного процесса в листьях. В корень вещества попадают только через неопробковавшуюся клеточную стенку не имеющую кутикулы, поэтому корни поглощают вещества менее избирательно чем листья. Интенсивность процесса поглощения зависит от молекулярной массы токсиканта, его концентрации, полярности, рН, температуры, влажности почвы и пр. Диффузионное проникновение прямопропорционально концентрации токсиканта, при этом температурный коэффициент процесса составляют 1,2-1,4. Однако за пассивным диффузионным процессом следует активный перенос, обусловленный транспирацией, метаболическими превращениями и процессами аккумуляции веществ. С повышением температуры усиливается транспирационный ток, возрастает скорость ферментативных реакций, для которых температурный коэффициент составляет 1,3-5,0, что в итоге приводит к увеличению интенсивности процесса поглощения токсичных соединений. Молекулярная масса является основным лимитирующим фактором в процессе поступления токсичных соединений в корни. Растения сравнительно легко поглощают органические вещества, молекулярная масса которых не превышает 1000 Да. Некоторые высокомолекулярные соединения могут поглощаются корнями только после частичной деструкции их молекул. Так основная часть высокомолекулярных **гуминовых кислот** адсорбируется на поверхности корней, а более мелкие молекулы **фульвокислот** (см. раздел 6.4.1.) проникают внутрь корней. Корни поглощают весьма широкий спектр гидрофильных и липофильных органических веществ: **алифатических, ароматических и полициклических углеводов, спиртов, фенолов, аминов**. При этом поглощаются даже вещества обладающие исключительно низкой растворимостью в воде, например **полициклические углеводороды**.

Поглощенные корнями и листьями токсичные соединения перемещаются по растению в результате физиологических процессов, с помощью которых обычно осуществляется передвижения питательных веществ. В частности движущими силами являются: транспирационный ток-транспорт воды и растворённых в ней веществ, направленный от корней к побегам, который проходит по **сосудам** и **трахеидам**, расположенным в **ксилеме**, и ток ассимилянтов – транспорт веществ из листьев к частям растения расположенным ниже (основания побегов, ствол, корень) и выше (верхушки побегов, цветы и плоды). Ток ассимилянтов проходит через **ситовидные трубки**, имеющиеся во флоэме.

### 3.7.3. Деградация антропогенных соединений

В некоторых случаях антропогенные соединения, в большинстве своём являющиеся токсикантами, подвергаются в растениях **экскреции**, сущность которой состоит в том, что молекулы токсиканта минуя клетки и избегая внутриклеточных метаболических превращений выводятся из растительного организма. В других случаях токсиканты проникая в растительную **клетку** в ингибирующих или даже нейтральных концентрациях вызывают необратимые изменения в её **органеллах** и в первую очередь в **хлоропластах**, ответственных за фотосинтетический процесс, что ведёт к полной деструкции клетки и гибели растения. К таким соединениям например относятся **ароматические углеводороды** и их производные. В настоящее время выявлены древесные растения обладающие высокой стойкостью фотосинтетического аппарата к указанным соединениям, к ним относятся: **пихта, ель, кипарис, липа, клён, тополь, грецкий орех, платан, ясень**. Однако чаще всего ксенобиотики проникают в клетки и подвергаются ферментативным превращениям. Так например **гидразид малеиновой кислоты**, введённый путём инъекции в древесину однолетних саженцев **сахарного клёна** и **западного платана** за 30 дней выделился в неизменённом виде в количестве всего 15% от массы введённого пестицида, а гибриды **тополя**, произрастающие на специально загрязнённой **трихлорэтиленом** почве испаряли через листья менее 10% поглощённого токсиканта, а остальная его часть метаболизировалась в растении.

Можно рассматривать три последовательные фазы метаболизма токсикатов в растении.

1. **Функционализация** – процесс превращения, как правило, гидрофобного ксенобиотика в гидрофильное соединение за счёт ферментативных процессов (окисление, восстановление, гидролиз и т.д.), что способствует повышению сродства образованных метаболитов к ферментам, катализирующим их дальнейшие превращения – конъюгацию или деградацию до стандартных

клеточных метаболитов с последующей их минерализацией. Данный процесс продолжается в течение нескольких суток или даже недель. А при высоких концентрациях токсикантов их полной минерализации не наблюдается, и её максимум составляет не более 20%. Остальная часть токсикантов, проникающих в клетку подвергается конъюгации.

2. **Конъюгация** – внутриклеточный процесс в результате которого происходит химическое взаимодействие как исходных ксенобиотиков, так и продуктов их функциолизации с первичными и вторичными метаболитами клетки. Образование конъюгатов приводит к значительному возрастанию гидрофильности соединений и как следствие их подвижности, что облегчает процессы компартиментализации трансформированных токсичных соединений.
3. **Компартиментализация** – конечный этап «складирования» продуктов превращения ксенобиотиков в определённых клеточных структурах. Обычно растворимые конъюгаты аккумулируются в **вакуолях**, а нерастворимые выносятся из **протопласта** и взаимодействуя с полисахаридами и лигнином накапливаются в **клеточной стенке**.

Так гербицид **2,4-D** после гидроксилирования образует конъюгат с **глюкозой** и остатком **малонила**, после чего подвергается вакуолизации (рис. 55).

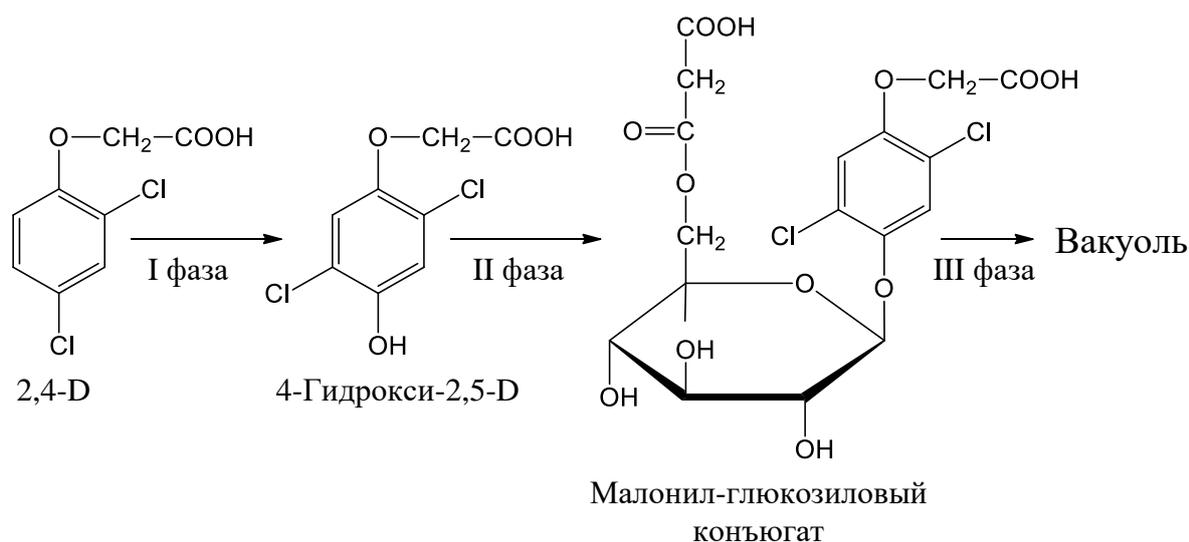


Рисунок 55. Схема трансформации 2,4-D в растительной клетке

**Инсектицид ДДТ** в результате первичных окислительных реакций приобретает карбоксильную группу, благодаря которой легко образуется сложный эфир с **глюкозой**, который также складывается в вакуолях (рис. 56).

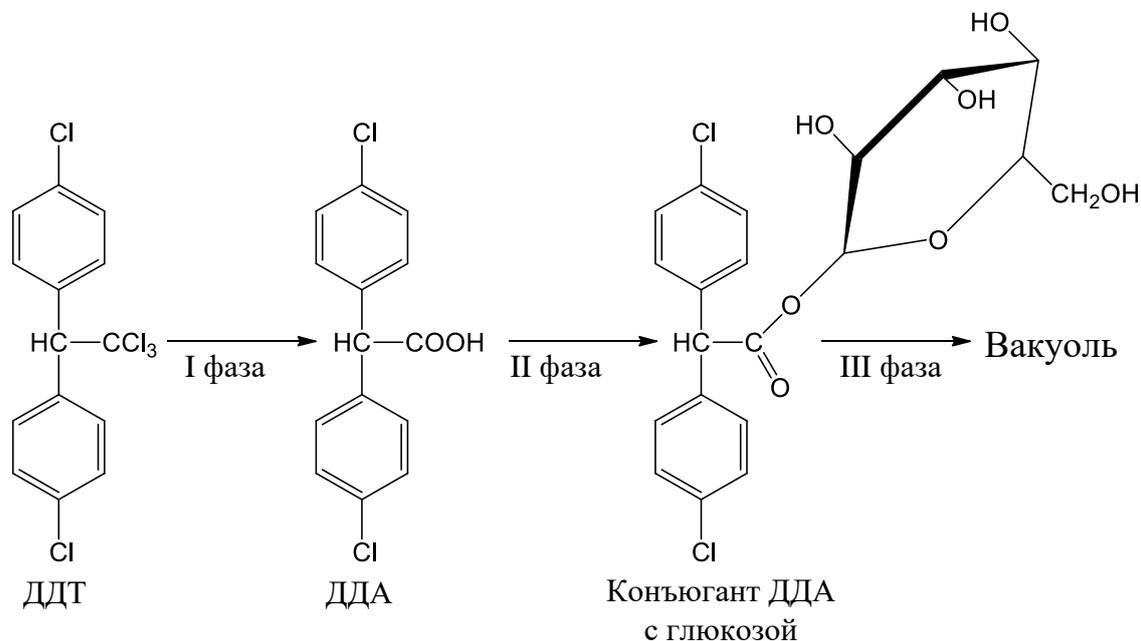


Рисунок 56. Схема трансформации ДДТ в растительной клетке

**Биоцид 2,3,4,5,6-пентахлорфенол** непосредственно образует растворимый конъюгат в виде  $\beta$ -D-глюкозида, который перемещается в вакуоль, а в случае его гидроксирования он приобретает вторую гидроксильную группу и связывается с лигнином, образуя нерастворимый конъюгат, который в последующем встраивается в клеточную стенку (рис. 57).

В процессах функционализации участвуют следующие ферменты:

- **оксидазы: пероксидазы, фенолоксидазы, аскорбатоксидазы, каталазы** и т.д., катализирующие гидроксирование, деметилирование и другие окислительные реакции;
- **редуктазы**, катализирующие восстановление нитрогрупп;
- **дегалогеназы** – отщепляющие атомы галогенов от полигалогенпроизводных;
- **эстеразы**, гидролизующие эфирные связи.

Реакции конъюгации токсикантов и продуктов их функционализации катализируются такими **трансферазами** как **глутатион-S-трансфераза, глюкорозилтрансфераза** и др.

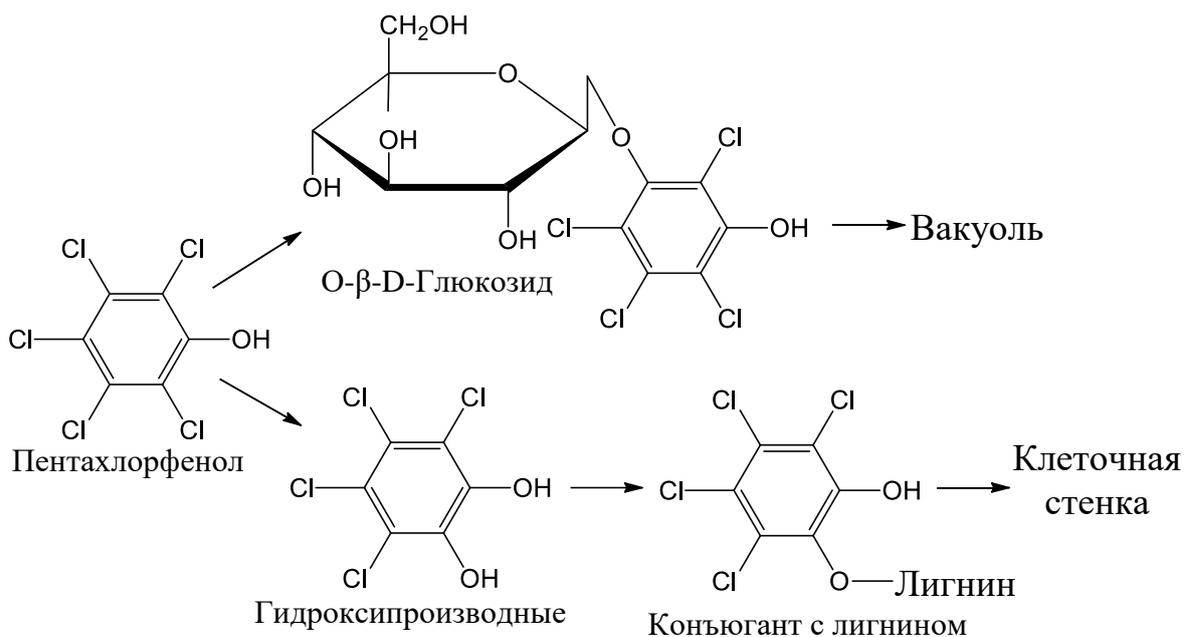


Рисунок 57. Схема трансформации 2,3,4,5,6-пентахлорфенола в растительной клетки

В зависимости от структуры ксенобиотиков и другие ферменты могут также участвовать в различных этапах внутриклеточного превращения токсичных веществ.

### 3.7.3.1. Окислительная деградация

**Гидроксилирование** ксенобиотика любой структуры существенно увеличивает его гидрофильность. Во многих случаях эта реакция является лимитирующей скорости всего процесса детоксикации.

Окислительное разложение **алканов** обычно начинается с алкильных групп. Так поглощенные листьями низкомолекулярные алканы ( $C_1-C_5-^{14}C$ ) подвергаются окислительной деградации до  $^{14}CO_2$ , промежуточными продуктами при этом являются первичные спирты впоследствии окисляемые до карбановых кислот.

Соединения содержащие N-алкильные группы (гербициды на основе **карбамида**) также подвергаются гидроксилированию, но в последствии гидроксоалкильные группы быстро окисляются, что приводит к **N-деалкилированию** исходного ксенобиотика. В некоторых случаях образовавшиеся гидроксильные производные немедленно конъюгируют с глюкозой.

Гидроксилирование метильной группы связанной с ароматическими кольцом приводит к образованию устойчивого гидроксиметилпроизводного.

В некоторых случаях гидроксилирование идёт по метиленовой группе, так метаболизм **циклогексана** указывает на расщепление цикла с

образованием **гексанола**, а у **метилфурана** гидроксилируется не метильная группа, а метиленовая у третьего углеродного атома.

Начальным этапом превращения ароматических углеводов также является образование гидроксипроизводных, так **бензол** (I) расщепляется образуя **муконовую** (V) и **фумаровую кислоты** (VI), при этом промежуточными продуктами являются **фенол** (II), **пирокатехин** (III) и **о-хинон** (IV), очень быстро подвергающиеся дальнейшим превращениям, с включением продуктов в **цикл трикарбоновых кислот** (рис. 58).

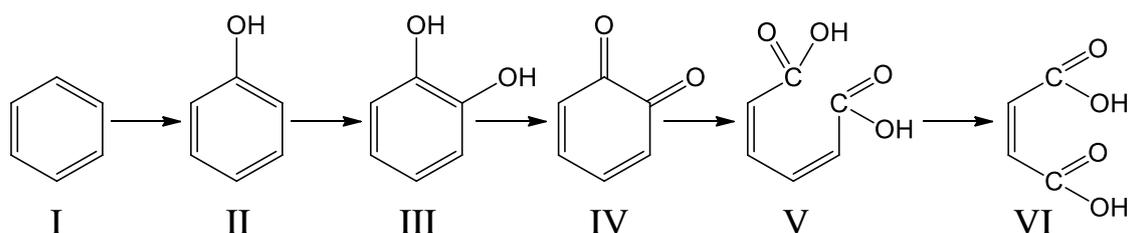


Рисунок 58. Схема метаболических превращений бензола

Поглощённый растениями **3,4-бензопирен** подвергается окислительному разложению до алифатических соединений, полициклические углеводороды, такие как **бензантрацен** и **дибензатрацен**, ведут себя аналогично.

**Феноксисукусная кислота** гидроксилируется, главным образом в положении С-4 ароматического кольца. Феноксисукусные кислоты галогенизированные в ароматическом кольце, гидроксилируются по не замещённым галогенами атомам углерода. Однако часто происходит перемещение атома галогена и гидроксилирование освободившегося углеродного атома.

**Бензойная кислота** и её производные гидроксилируются одновременно в о- и п-положениях и оба гидроксилпроизводных присутствуют в тканях растения.

Продукты гидроксилирования ароматического кольца в большинстве случаев немедленно подвергаются **глюкозилированию** по образовавшемуся гидроксилу с образованием соответствующих конъюгантов.

Перечисленные окислительные процессы катализируются специфическими ферментами, основным из которых является: **цитохром-Р450** – содержащий **монооксигеназы, пероксидазы, фенолоксидазы** и пр. Они выполняют важную роль в гидроксилировании экзогенных токсичных соединений (пестицидов, антропогенных загрязнителей и других ксенобиотиков). Они участвуют в реакциях **С- и N-гидроксилирования** алифатических и ароматических соединений, **N-, O-,**

и S-дезалкилирования, сульфоокисления, дезаминирования, N-окисления, окислительного дегалогенирования и т.д. (рис. 59, 60, 61, 62).

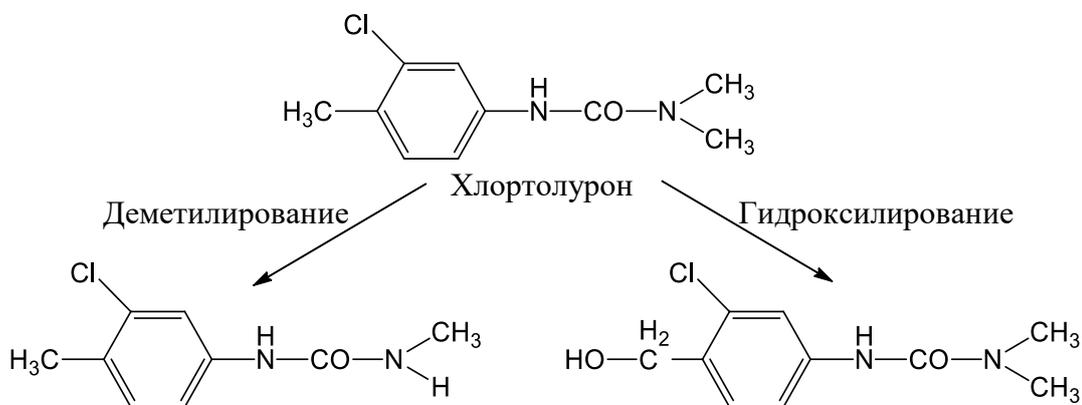


Рисунок 59. Схема N-деметилирования и гидроксилирования метильной группы фенил карбамидного гербицида – «хлортолулона»

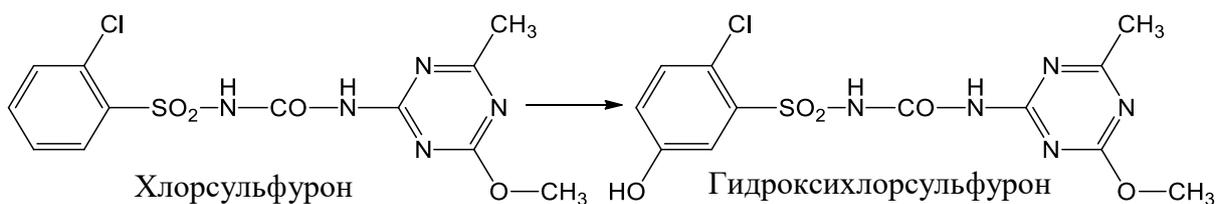


Рисунок 60. Схема гидроксилирования ароматического кольца в сульфонилкарбамидном гербициде «хлорсульфуроне»

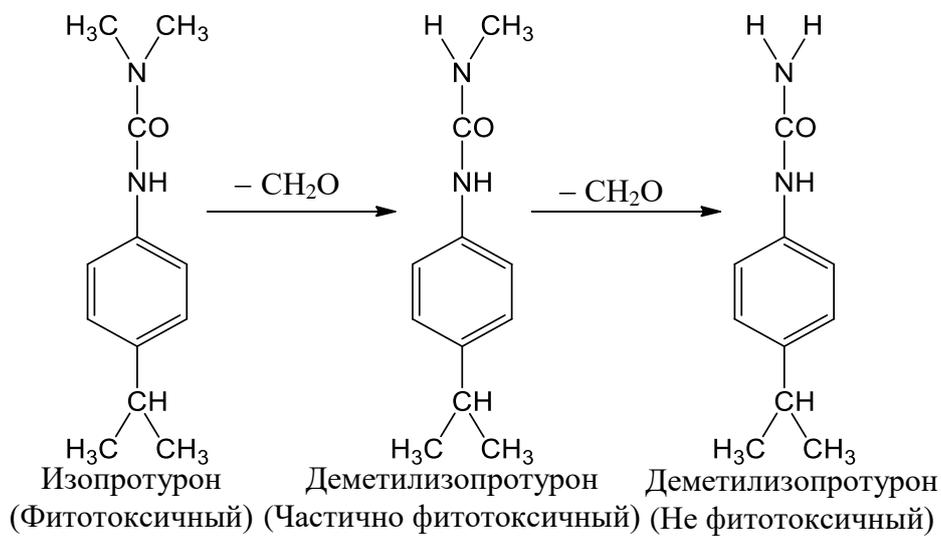


Рисунок 61. Схема N-деметилирования гербицида «изопротурона»

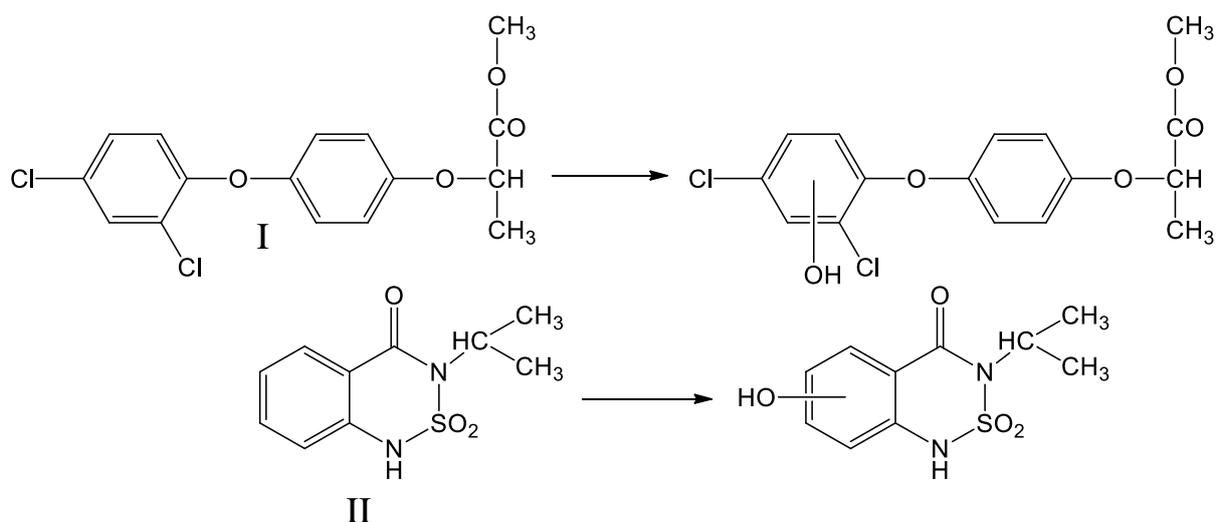


Рисунок 62. Схема превращений катализируемых цитохромом-Р450 с разрушением бензольного кольца в гербицидах «дихлофон» (I) и «бензатон» (II)

При культивировании растения в среде содержащий тот или иной ксенобиотик количественное содержание цитохрома-Р450 в нём, как правило увеличивается. Его активность для каждого отдельного случая зависит от химической природы ксенобиотика и его промежуточных метаболитов. Некоторые из них, обладающие высокой реакционной способностью могут вызывать инактивацию данного фермента с его последующим переходом в неактивную форму – цитохром-Р420. К таким соединениям относятся продукты окисления **N,N-диметиланилина (N-метиланилин, п-гидрокси-N,N-диметиланилин)** эпоксиды, диолы и **хиноны** – продукты окисления **3,4-бензопирена**. Ингибирующая активность этих соединений определяется формированием активных радикалов кислорода, которые вызывают необратимые преобразования цитохрома-Р450 в неактивную форму Р420.

Другой группой окислительных ферментов являются **пероксидазы**, участвующие в гормональной регуляции, **лигнификации**, ответных реакциях на стрессовые ситуации, защите клетки от инфекций, **гидроперекисей, пероксида водорода**, образующегося в результате различных реакций характерных для всех фотосинтетических растений. В результате реакций, катализируемых пероксидазами образуются продукты, содержащие радикалы, которые в состоянии окислять другие вещества в том числе и ксенобиотики. Так эти соединений способны окислять **N,N-диметиланилин, 3,4-бензопирен, 4-нитро-о-фенилендиамин, 4-хлоранилин, фенол, аминофлуарен, -оксиацетанилид, диэтилстильбестрол, бутилгидрокситолуол, гидроксианизолы** и другие токсиканты.

Медьсодержащий фермент – **фенолоксидаза**, в растениях представлен множественными формами в активном и латентном состоянии, богаты им листья **чая**. Фенолоксидаза катализирует окисление **о-дифенолов** в **о-хиноны** (**дифенолазная реакция**) и окисление **о-гидроксилированных фенолов** (**монофенолазная реакция**). Кроме основной функции фенолоксидаза может также активно участвовать в окислении ксенобиотиков.

Механизм действия фермента может оказаться разным в зависимости от химической природы ксенобиотика. Если ксенобиотик имеет фенольную природу, то он может являться субстратом фермента и будет окисляться по обоим – монофенолазному (I) и дифенолазному (II) путям (рис. 63).

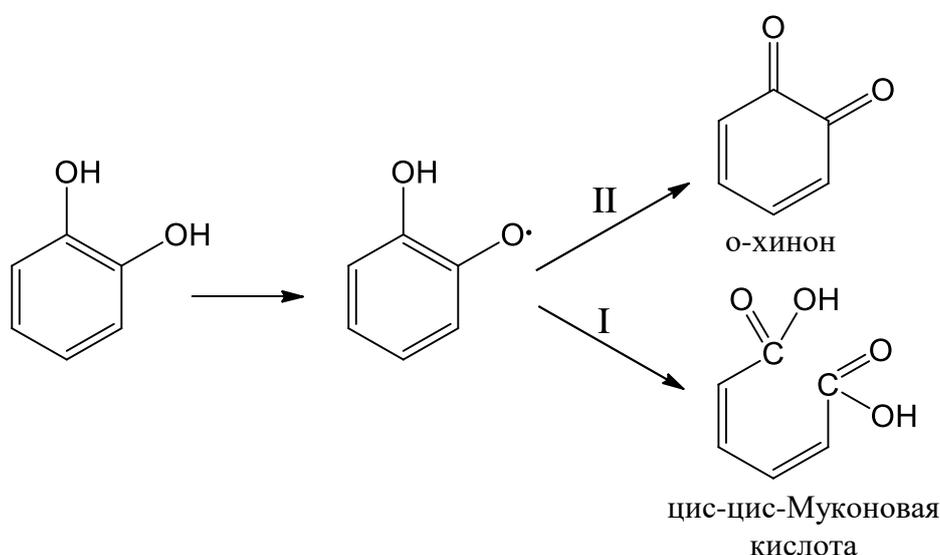


Рисунок 63. Схема окисления о-дифенола фенолаксидазой

Предполагается, что по этой схеме может окисляться **нитробензол** в **м-нитрофенол** и метильная группа **тринитротолуола**.

### 3.7.3.2. Восстановительные процессы

Органические токсиканты, содержащие нитрогруппы (**нитробензол**, **тринитротолуол**, **нитроглицерин** и т.д.) в растительной клетке в начале трансформационных процессов подвергаются восстановительным превращениям. Например, в большинстве случаев тринитротолуол восстанавливается до **аминодинитротолуола** или **диаминонитротолуола**, которые в последствие окисляются **оксидазами**. Реакции восстановления нитрогрупп катализируются ферментами – **нитроредуктазами**. Процесс восстановления может протекать по двум направлениям в зависимости от типа нитроредуктаз (рис. 64).

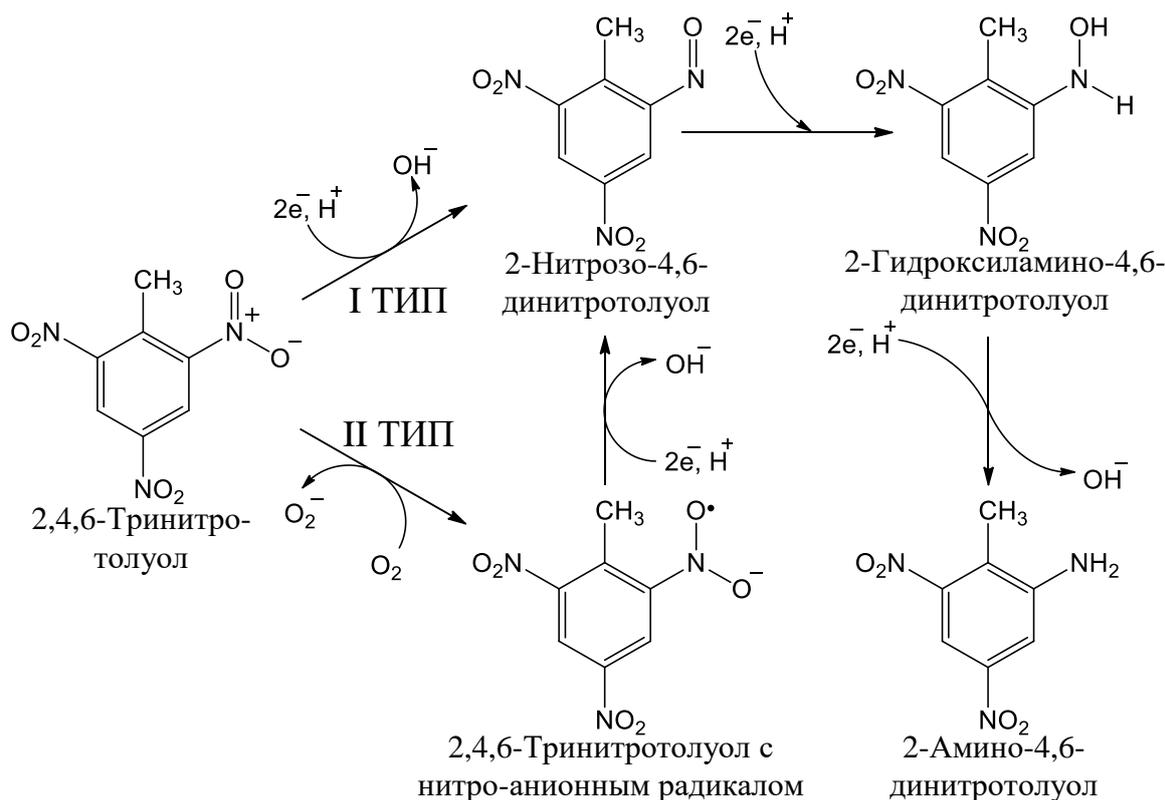


Рисунок 64. Схема восстановления 2,4,6-тринитротолуола в присутствии нитроредуктаз

**Нитроредуктазы первого типа** на каждой отдельной стадии осуществляют двухэлектронное восстановление нитрогрупп без образования свободных радикалов. Эти ферменты не чувствительны к кислороду и могут действовать, как в аэробных так и в анаэробных условиях. **Нитроредуктазы второго типа** являются чувствительными к кислороду. Первым этапом катализируемой ими реакции является одноэлектронное восстановление приводящее к образованию нитроанионного радикала. В аэробных условиях эта стадия обратима, так как этот радикал, реагируя с кислородом, снова образует исходное нитропроизводное.

В результате приведённых ферментативных превращений в основном, происходит образование моноаминопроизводных которые преимущественно (до 60%) конъюгируют с нерастворимым биополимерами растительной клетки и откладываются в клеточной стенке.

### 3.7.3.3. Расщепление гидролитического типа

В некоторых липофильных органических ксенобиотиках, содержащих сложноэфирные связи, гидрофильные функциональные группы образуются за счёт гидролитических процессов. Примером могут

служить такие токсичные соединения, как сложные эфиры **фталевой кислоты** и различные пестициды. Так, через 3 дня после обработки растений подобными соединениями, из проникших в клетку, 94% были гидролизваны.

Более сложно подвергаются гидролизу простые эфирные связи. Так молекула **ацифлуорена** расщепляется по простой эфирной связи, образуя соответствующие фенолы, которые быстро конъюгируют с глюкозой и гомоглутатионом (рис. 65).

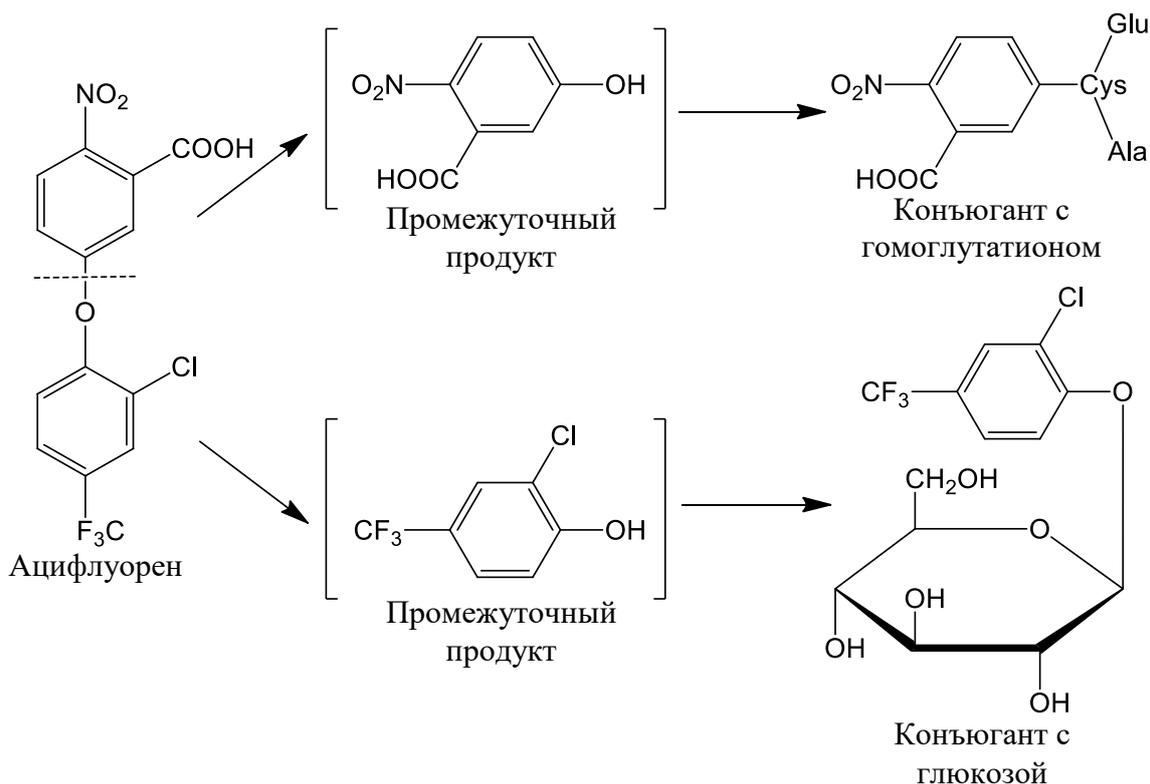


Рисунок 65. Схема метаболических превращений ацифлуорена

Таким же образом расщепляются **флуородифен, нитрофен** и другие дифениловые эфиры.

Процессы гидролитического расщепления катализируют ферменты – **эстеразы**. Так одна из них оказалась активной при гидролизе **бис-(2-этилгексил) фталата** – используемого в качестве пластификатора в производстве пластмасс (рис. 66).

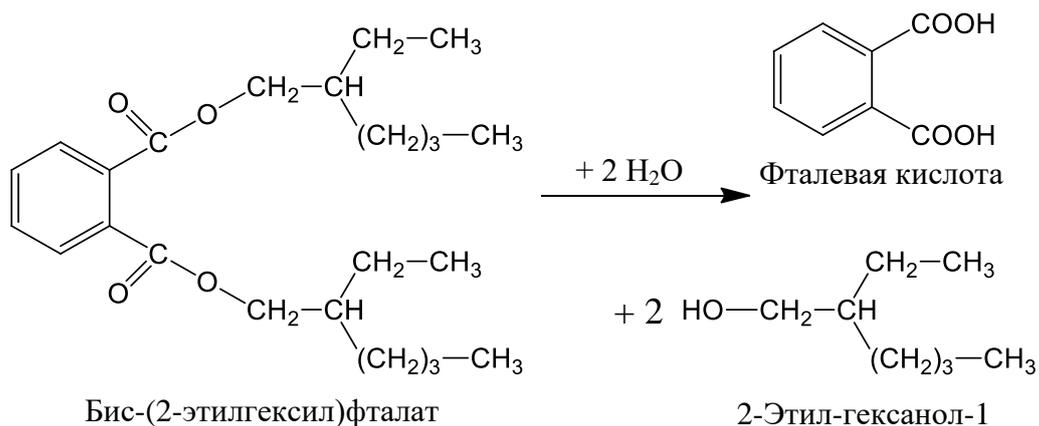


Рисунок 66. Схема гидролитического расщепления бис-(2-этилгексил) фталата

### 3.7.3.4. Образование конъюгантов

Основными типами **конъюгации** функционализированных метаболитов является: глюкозирование гидроксильных, глюкозирование карбоксильных, глюкозирование аминогрупп, взаимодействие карбоксильных с аминокислотами и реакции с пептидами.

**Спирты и фенолы** наиболее часто подвергаются конъюгации с **глюкозой**. При культивировании растений в среде, содержащей этанол, наблюдается формирование **этил-β-глюкозидов**. **Геранеол**, введенный в плоды **яблок** при их хранении, также подвергается глюкозированию и образует **геранил-β-D-глюкозид**.

Интересно, что в основном глюкозируется гидроксильная группа спирта, а не фенольный гидроксил. Так при изучении трансформации **o-гидроксибензилового спирта** было показано, что главным метаболитом является глюкозид, образовавшийся по спиртовому гидроксилу, а продукт глюкозирования фенольного гидроксила образуется лишь в следовых количествах (рис. 67).

Инсектицид **пентахлорфенол** глюкозируется с образованием β-D-глюкозида, а двух- и трехатомные фенолы, как правило образуют также β-моноглюкозиды (рис. 68).

Формирование сложных эфиров с глюкозой особенно характерно для **феноксисукусных кислот** (рис. 69).

В растениях, помимо гидроксильных и карбоксильных групп, другие кислотные группы также подвергаются глюкозированию. Так в коре **гевеи** регулятор роста – «**этефон**» глюкозируется по остатку фосфорной кислоты с образованием **β-D-глюкопиранозид-1-(2-хлорэтил)-фосфонат**. В некоторых случаях и другие сахара (кроме глюкозы), участвуют в реакции этерификации.

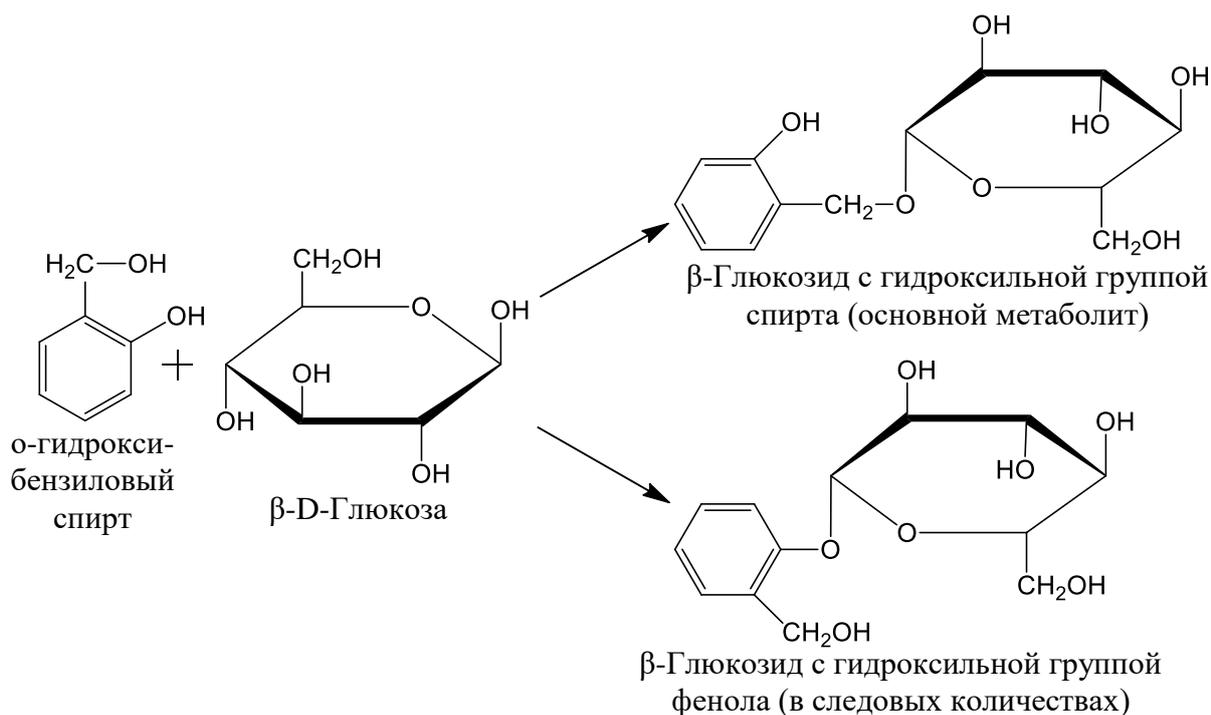


Рисунок 67. Схема гликозилирования о-гидроксibenзильового спирта

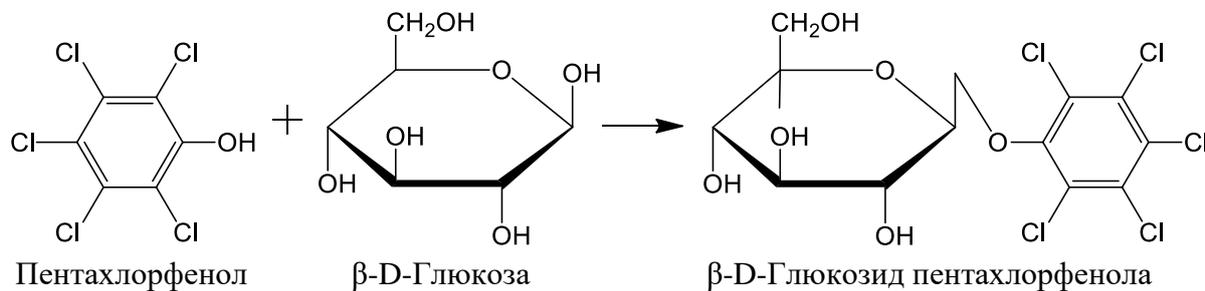


Рисунок 68. Схема гликозилирования пентахлорфенола

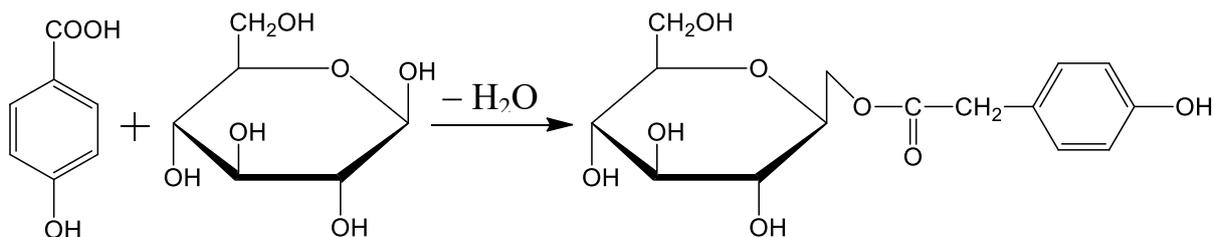


Рисунок 69. Схема гликозилирования п-феноксиуксусной кислоты

**Глюкозирование** – широкораспространённый путь блокирования свободных экзогенных аминогрупп. Так например, **3-амино-2,5-дихлорбензойная кислота**, помимо сложного эфира с глюкозой формирует N-гликозид (рис. 70).

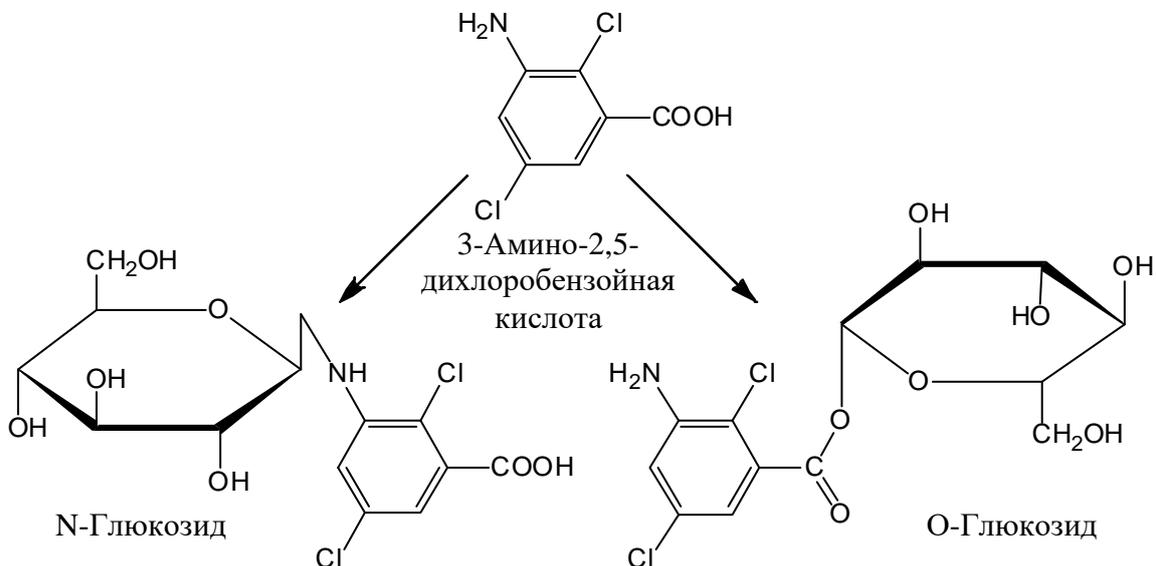


Рисунок 70. Схема гликозилирования карбокси-аминопроизводных

Конъюгация с аминокислотами распространённая реакция карбоксильных групп экзогенных соединений.

Так гербицид **2,4-D** после гидроксилирования конъюгирует с **глутаминовой** и **аспарагиновой** кислотами (рис. 71).

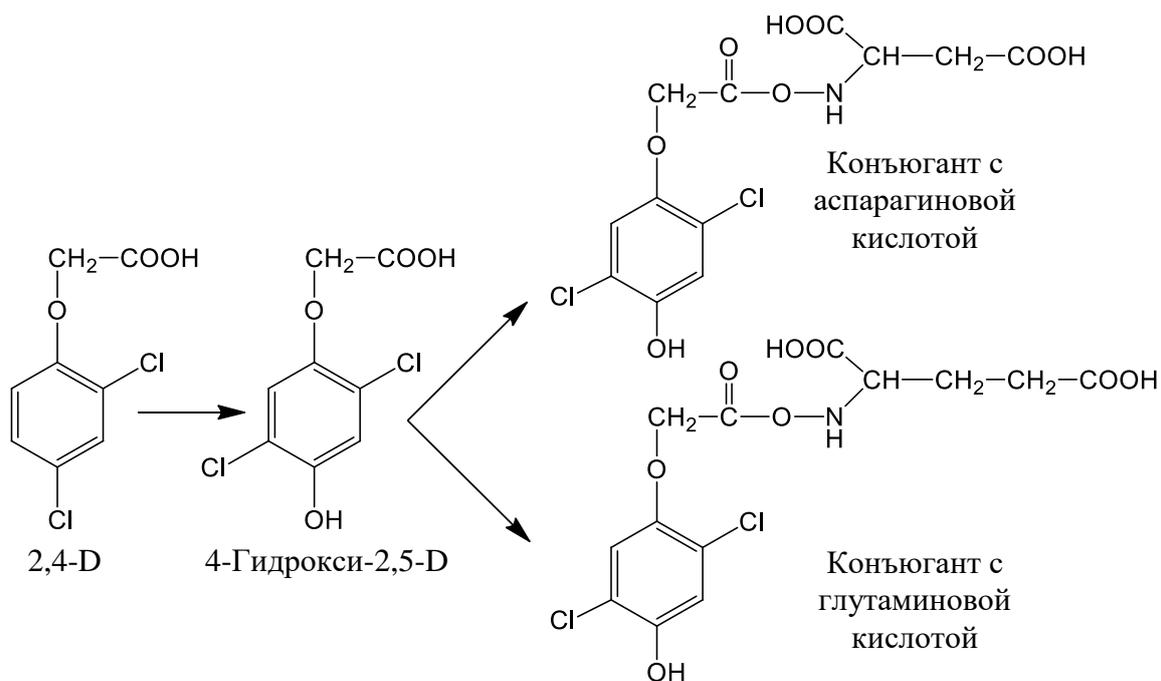


Рисунок 71. Схема конъюгации 2,4-D с аминокислотами

Одна из наиболее важных детоксикационных способностей высших растений – конъюгация ксенобиотиков или их гидроксилпроизводных с восстановленным трипептидом – **глутатионом**, содержащим остатки **γ-глутаминовой кислоты, цистеина** и **глицина**. Этот путь детоксикации наиболее характерен для симметрических **триазинов, хлорацетамидов** и других галогенсодержащих ксенобиотиков, например таких как «**пропахлор**» (рис. 72).

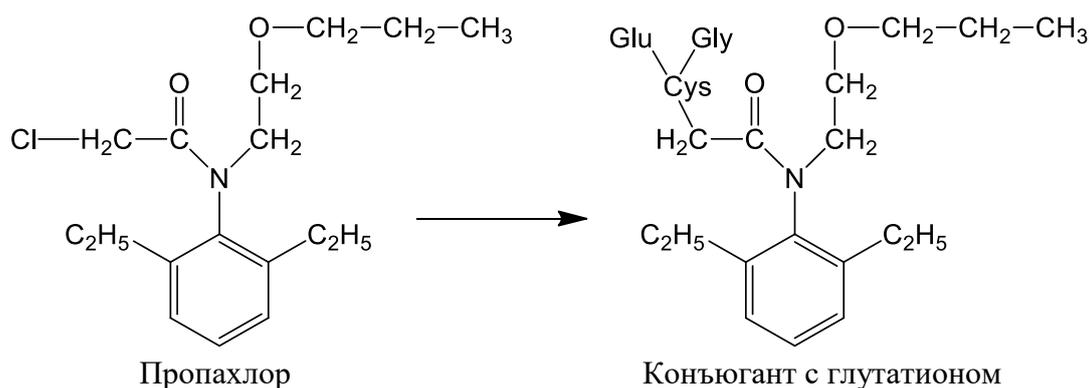


Рисунок 72. Схема конъюгации «пропахлор» с глутатионом

Другой трипептид растительного происхождения - **гомоглутатион** (в отличие от глутатиона содержит вместо глицина β-аланин) – так же участвует в реакциях конъюгации с ксенобиотиками. **Фенолы** и **феноксипропановая кислота** посредством своих гидроксильных и карбоксильных групп конъюгирует с пептидами и белками содержащими от 2 до 220 аминокислотных остатков.

Ферментами, которые катализируют процессы конъюгации являются **трансферазы**. Участие в процессе того или иного фермента определяется химической природой ксенобиотика и наличием соответствующих эндогенных соединений. К этим ферментам относятся: **глутатион-S-трансфераза, о-глюкозилтрансфераза, N-глюкозилтрансфераза** и др. Так глутатион-S-трансфераза катализирует реакцию взаимодействия гидроксильной группы ксенобиотика или промежуточного продукта его функционализации с сульфидной группой цистинового остатка глутатиона (рис. 73).

Другая группа трансфераз, участвующая в конъюгации – катализирует реакции между **глюкозой** и функциональной группой ксенобиотика. В случае присутствия в ксенобиотике гидроксильной группы – это **о-глюкозилтрансферазы**, а в случае аминогруппы – **N-глюкозилтрансферазы**.

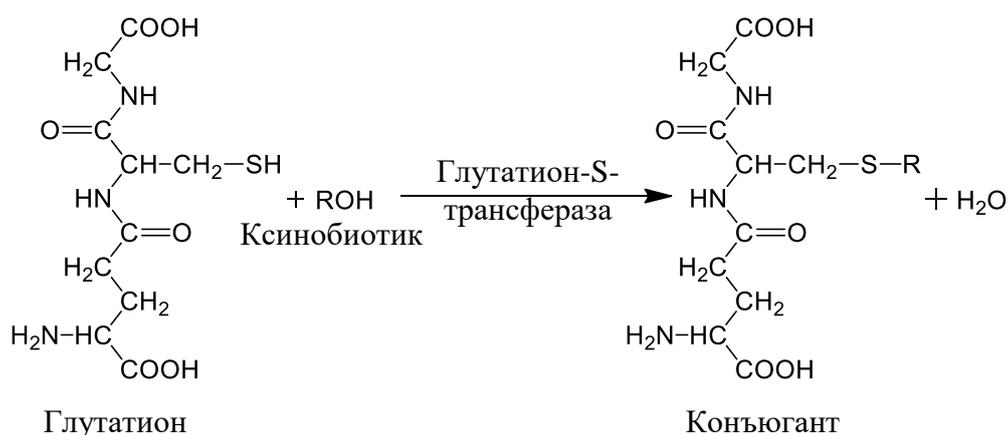


Рисунок 73. Схема конъюгации гидрокси и карбокси соединений с глутатионом

### 3.8. Физико-химические процессы в клеточной стенке

До недавнего времени считалось, что вся совокупность биохимических процессов протекает в протопласте живых клеток растения, а клеточная стенка является мёртвым образованием состоящим из продуктов ассимиляции, диссимиляции, метаболизма, происходящих в протопласте.

Однако, исследования последнего времени говорят об обратном. Они свидетельствуют об изменчивости состава клеточной стенки и тонкой регуляции её структуры, сопровождающейся процессами происходящими как внутри её, так и в зоне её соприкосновения с протопластом.

#### 3.8.1. Компоненты клеточной стенки и их химическая активность

Основными компонентами клеточной стенки является полисахариды, а главным среди них – **целлюлоза-(β-D(1→4)) глюкан** линейного строения (см. раздел 5.1), между молекулами которого располагаются **связующие гликаны (гемицеллюлозы)** (см. раздел 5.2), линейные участки которых физико-химически связаны как с макромолекулами целлюлозы, так и между собой. Основными типами связующих гликаны являются: **ксилоглюкан, ксилан, глюкуроноарабиноксилан, глюкан, маннан, глюкоманнан, галактоманан, галактоглюкоманнан, каллоза** (табл. 14).

Таблица 14

## Строение макромолекул связующих гликанов клеточной стенки

Полисахарид	Главная цепь	Боковые цепи
Ксилоглюкан	$\beta$ -(1→4)-D-Glup, ветвление C-6	$\alpha$ -D-Xylp-(1→-, или $\beta$ -D-Galp-(1→2)- $\alpha$ -D-Xylp-(1→-, или $\alpha$ -L-Fucp-(1→2)- $\beta$ -D-Galp-(1→2)- $\alpha$ -D-Xylp-(1→-, или $\alpha$ -L-Araf-(1→2)- $\alpha$ -D-Xylp-(1→-
Ксилан	$\beta$ -(1→4)-D-Xylp, ветвление C-2 или C-3	Одиночная $\alpha$ -D-GluAp
Глюкуроно-арабиноксилан	$\beta$ -(1→4)-D-Xylp, ветвление C-2 или C-3	Одиночная $\alpha$ -D-GluAp, одиночная или в коротких цепочках $\alpha$ -L-Araf
Глюкан со смешанным типом связей	$\beta$ -(1→4)-D-Glup, $\beta$ -(1→3)-D-Glup	Отсутствуют
Маннан	$\beta$ -(1→4)-D-Manp	Отсутствуют
Глюкоманнан	$\beta$ -(1→4)-D-Manp $\beta$ -(1→4)-D-Glup	Отсутствуют
Галактоманнан	$\beta$ -(1→4)-D-Manp, ветвление C-6	Одиночная $\beta$ -D-Galp
Галактоглюкоманнан	$\beta$ -(1→4)-D-Manp, $\beta$ -(1→4)-D-Glup, ветвление C-6 маннозы	Одиночная $\beta$ -D-Galp
Каллоза	$\beta$ -(1→3)-D-Glup	Отсутствуют

В состав клеточной стенки входят также **пектиновые вещества\*** основными из которых являются: **полигалактуроновая кислота, рамногалактуронан I, рамногалактуронан II, ксилогалактуронан, апиогалактуронан, арабиногалактан I, арабиногалактан II, арабинан, галактан** (табл. 15).

Таблица 15

## Строение макромолекул пектиновых веществ клеточной стенки

Полисахарид	Главная цепь	Боковые цепи
Полигалактуроновая кислота	$\alpha$ -(1→4)-D-GalAp	Отсутствуют
Рамногалактуронан I	$\alpha$ -(1→4)-D-GalAp, $\alpha$ -(1→2)-L-Rha, ветвление C-4 рамнозы	От 1 до 50 $\alpha$ -L-Araf или $\beta$ -D-Galp
Рамногалактуронан II	$\alpha$ -(1→4)-D-GalAp	Разнообразны (см. рис. 74)

\* Пектиновые вещества впервые выделил из яблок французский химик N. Vauquelin, а термин пектин (от греч. «пектас» - свернувшийся) ввёл в 1825 г. H. Braconnot.



Содержание этого полисахарида в клеточной стенке невелико, (0,2-3,6%), но в связи с низкой молекулярной массой количество его молекул сопоставимо с количеством молекул других полисахаридов, а практическая неизменность его строения независимо от местонахождения может свидетельствовать о его специфических функциях в клеточных стенках, различных тканей и органов.

Остатки отдельных моносахаридов и уроновых кислот в молекулах пектинов могут содержать метоксильные и ацетильные группы, причём первые могут быть как простыми так и сложноэфирными. Обнаружены также сложноэфирные связи остатков уроновых кислот с неидентифицированным соединениями. И наконец, свободные карбоксилы образуют ковалентные связи с ионами  $Ca^{2+}$ , образуя сшивки между молекулами пектиновых веществ. Молекулярная масса пектиновых веществ может достигать 200 кДа, а содержание в клеточных стенках не превышает 5%. Из водных экстрактах они могут быть выделены осаждением этанолом.

В настоящее время установлено, что 5-10% массы клеточной стенки растущей клетки могут составлять **белки**, среди которых имеются как структурные компоненты, так и **ферменты**. Структурные белки как правило связаны ковалентными связями с другими компонентами клеточной стенки, или между собой, ферменты соединены более лабильно и могут быть извлечены из клеточной стенки методами экстракции. Общее число индивидуальных белков клеточной стенки оценивается между 1000 и 2000.

Структурные белки клеточной стенки, большинство из которых являются гликопротеидами делят на несколько групп:

- **экстенсин – богатый оксипролином белок**
- **пролинбогатые белки**
- **арабиногалактановые белки**
- **глицинбогатые белки**
- **арганин – глицин – аспарагиновые белки**
- **экспансины**

Большинство групп структурных белков следует рассматривать, не как чётко обособленные семейства, а как непрерывный ряд от щелочных, минимально гликозилированных (пролинбогатые белки) до кислых высокогликозилированных (арабиногалактановые белки). Более того, некоторые полипептиды сочетают участки характерные для различных семейств.

Для большинства структурных белков характерно наличие **оксипролина**, аминокислоты редко встречающейся в белках остальной части клетки. Его доля настолько велика, что может достигать 40% от всех аминокислот в гидролизате материала клеточной стенки.

Обнаружение в клеточной стенке большого набора различных ферментов является одним из главных аргументов биологической активности и изменчивости всего комплекса компонентов клеточной стенки. Ферменты локализованные в клеточной стенке относятся к четырём классам и катализируют следующие типы реакций:

- **гликозидазы, эндогликанызы и протеиназы** – гидролиз гликозидных, эфирных и пептидных связей;
- **трансгликогилазы** – трансгликозилирование;
- **трансацелазы** – трансацелирование;
- **пероксидазы и лакказы** – окислительно-восстановительные реакции.

**Глюкозидазы** – ферменты, которые отщепляют остатки моносахаридов с невозстанавливающего конца полисахаридов. Они могут существенно изменять свойства клеточной стенки, отщепляя боковые цепи, расщепляя олигосахариды до моносахаридов поглощаемых клеткой, а также могут являться инактиваторами биологически активных олигосахаридов.

Действие **эндоглюконаз** приводит преимущественно к уменьшению молекулярной массы полисахаридов.

**Протеиназы** расщепляют пептидные связи.

**Трансгликогилазы** отщепляют часть цепи у одной молекулы ксилоглюкана и переносят её на другую.

**Трансацелазы** участвуют в формировании **кутина**, и **суберина**, перенося остатки жирных кислот с соответствующих доноров.

**Пероксидазы и лакказы** участвуют в метаболизме фенольных соединений.

В отличие от лабильных полисахаридов и белков клеточной стенки **фенольные соединения** в основном представлены **лигнином** (см. раздел 5.3) являющимся достаточно инертным компонентом, в меньшей степени подверженным постсинтетическому модифицированию.

К фенольным соединениям клеточной стенки также относятся **оксикоричные кислоты, кутин, суберин и танины**.

В клеточной стенке найдены три оксикоричные кислоты: **п-кумаровая, феруловая и синаповая** (рис. 75).

Содержание их невелико и составляет обычно доли процента, а присутствуют они в клеточной стенке не в свободном состоянии, а в виде сложных эфиров с полисахаридами. Так в **глюкуронарабосилане оксикоричные кислоты** этерифицирует первичные гидроксилы остатков **арбинозы**, в **ксилоглюкане феруловая кислота** соединена с остатками **ксилозы**, а в **пектинах** образует сложноэфирную связь с  $C_6$  остатков **галактазы** и с  $C_2$  и  $C_5$  остатков **арабинозы**.

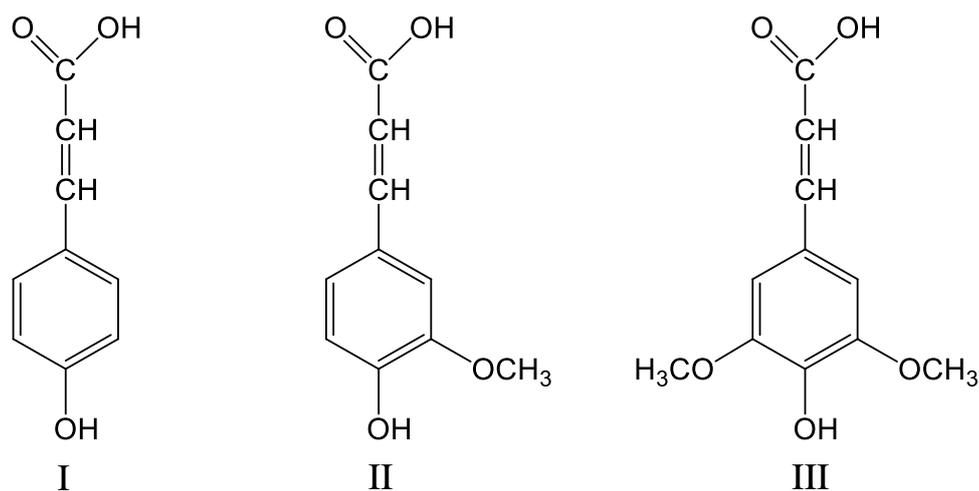


Рисунок 75. Оксикоричные кислоты:  
I – п-кумаровая; II – феруловая; III – синаповая

**Суберин** (от лат. *suber* – пробка) и **кутин** (от лат. *cuticula* – кожа), а также **воск** относятся к гидрофобным соединениям, содержащимся в клеточных стенках поверхностных тканей (**коре, кутикуле листьев, цветов и плодов**). Алифатические компоненты суберина и кутина сходны и представлены в основном полиэфирами одно- и двухосновных оксикислот жирного ряда с 16 и 18-ю атомами углерода в неразветвлённой цепи: **докозандиовой (феллогеновая)** –  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COOH}$ ; **22-гидроксидокозановой (феллоновая)** –  $\text{HOCH}_2-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COOH}$ ; **9-октадецендиовой** –  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ ; **18-гидрокси-9-октадеценовой** –  $\text{HO}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ ; **9,10-дигидроксиоктадекандиовой (флононовая)** –  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-(\text{CHOH})_2-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ ; **9,10,18-тригидроксиоктадекановой (флононолевая)** –  $\text{HO}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-(\text{CHOH})_2-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ ; ароматические компоненты кутина представлены остатками **оксикоричных кислот** (рис. 76).

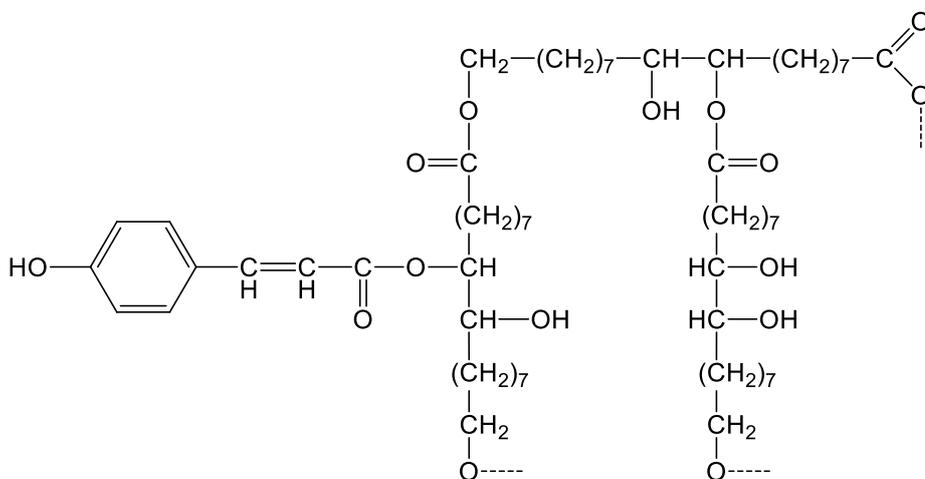


Рисунок 76. Схема фрагмента макромолекулы кутина

Отличительной чертой **суберина**\* является наличие  $\alpha$ ,  $\omega$  дикарбоновых жирных кислот и **глицерина** (табл. 16).

Таблица 16

Состав гидролизатов суберина коры дуба и березы

Кислоты	Состав суберина в %	
	Дуб	Береза
Одноосновные (C <sub>16</sub> – C <sub>26</sub> )	1,9	–
$\alpha, \omega$ - двухосновные (C <sub>16</sub> – C <sub>26</sub> )	7,6	8,5
$\omega$ - гидроксикислоты (C <sub>16</sub> – C <sub>26</sub> )	47,4	21,3
Дигидроксиоктадекановая	–	1,3
Дигидроксигексадекановая	–	3,6
Флононовая	15,4	1,3
Флононолевая	7,7	42,7
9,10-эпокси-18-гидроксиоктадекановая	–	1,8
Глицерин и не идентифицированные соединения	13,9	9,2

В **восках** ароматические компоненты отсутствуют, но в их состав кроме сложных эфиров входят более 20% насыщенных углеводородов с нечётным числом атомов углерода (от C<sub>21</sub> до C<sub>37</sub>), первичных спиртов с чётным числом углеродных атомов (от C<sub>22</sub> до C<sub>32</sub>) и свободных жирных кислот (от C<sub>14</sub> до C<sub>34</sub>).

Кроме перечисленных соединений в клеточной стенке могут накапливаться **танины** (см. раздел 5.4.1.1.2), а слои клеточной стенки пыльцевых зёрен содержат специфическое вещество – **спорополлеин**, представляющий собой комплекс кутинозированных углеводов и **каротиноидов** (см. раздел 5.4.2.1.1).

### 3.8.2. Межмолекулярные связи и постсинтетические превращения компонентов клеточной стенки

Полисахариды клеточной стенки (кроме целлюлозы) являются в той или иной степени растворимыми, поэтому их фиксация в ней осуществляется с помощью различного типа **межмолекулярных связей**.

Водородные связи являются слабыми, но в силу их значительного количества они прочно связывают линейные участки полисахаридов между собой. Ковалентные связи при относительной немногочисленности обеспечивает прочность соединения за счёт высокой энергии связи.

Карбоксильные группы уроновых кислот могут быть связаны между собой ионами Ca<sup>2+</sup> с образованием структуры типа «**egg-box**» («ячейки для

\* Этот термин предложил Бусиньоль в 1836 г. для веществ извлечённых из коры пробкового дуба спиртовым раствором щелочи, по сути являющихся продуктами гидролиза суберина

яиц») и формированием геля, при условии частоты сшивки не менее чем 1 на 10-15 элементарных звеньев (рис. 77).

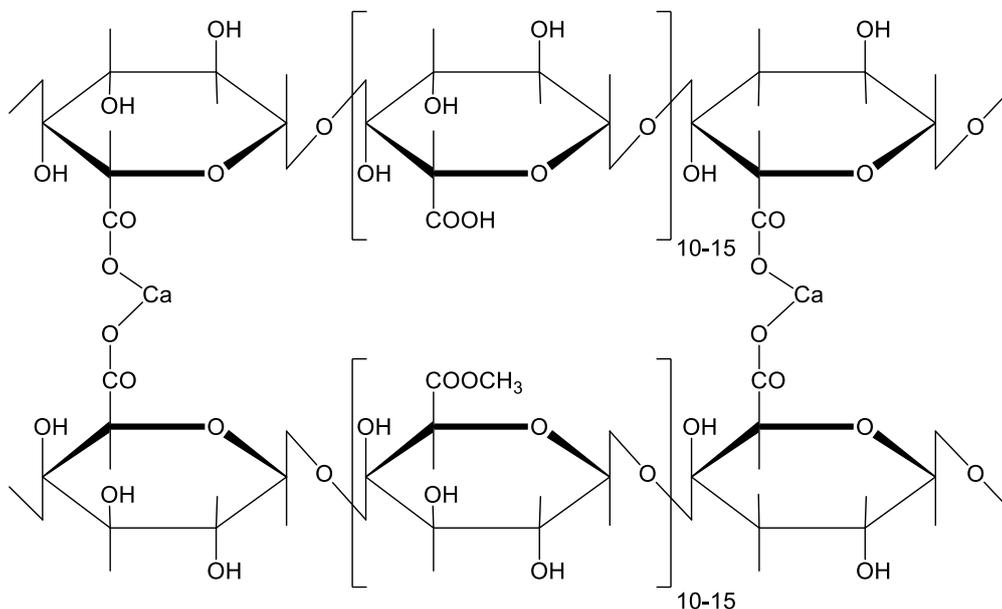


Рисунок 77. Схема сшивки ионами  $\text{Ca}^{2+}$  макромолекул полигалактуроновой кислоты

Сходные структуры могут образовываться и другими двух зарядными катионами в порядке возрастания прочности сшивки  $\text{Mg}^{2+} \ll \text{Ca}^{2+} = \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$ .

Ионные связи могут возникать и между щелочными белками и уроновыми кислотами.

Ковалентные связи соединяют между собой молекулы рамногалактуронан-II за счёт гидроксильных групп у  $\text{C}_2$  и  $\text{C}_3$  в остатках рамнопиранозы, через атомы **бора** с помощью сложноэфирной связи. При этом 1 мг бора соответствует 1г димеризованного рамногалактуронана-II (рис. 78).

Поперечные сшивки между полимерами клеточной стенки могут формироваться и с помощью фенольных соединений – **оксикоричных кислот**, присоединённых к полисахаридам, а также **ароматических аминокислот**, в первую очередь **тирозина**, входящего в состав белков.

Биохимически доказаны мостики из ароматических компонентов: между двумя полисахаридами (**диферуловые мостики**) и между двумя белками (**дитиразиновые мостики**). Возможно также образование тримеров и тетрамеров с образованием мостика из **феруловой кислоты** между полисахаридом и белком, или лигнином (**феруловые мостики**).

В этом случае одна и та же молекула оксикоричной кислоты образует сложноэфирную связь с полисахаридом и простую эфирную связь с белком или лигнином (рис. 79).

Возможно, что прочно связанные оксикоричные кислоты являются ароматическими компонентами **суберина**.

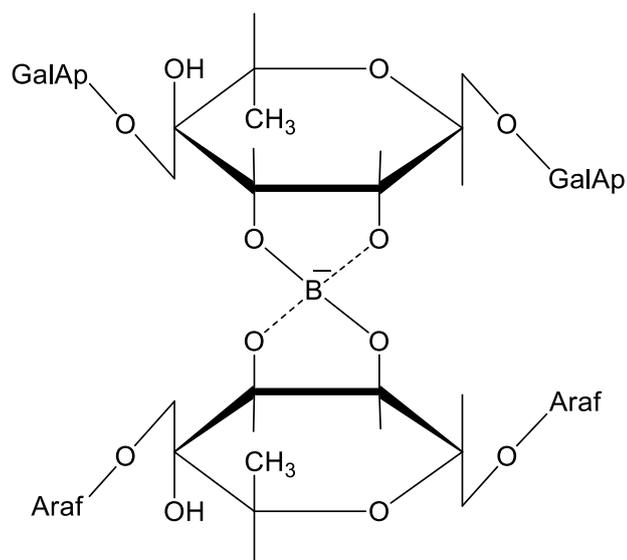


Рисунок 78. Схема сшивки макромолекул рамногалукторана-II атомами бора

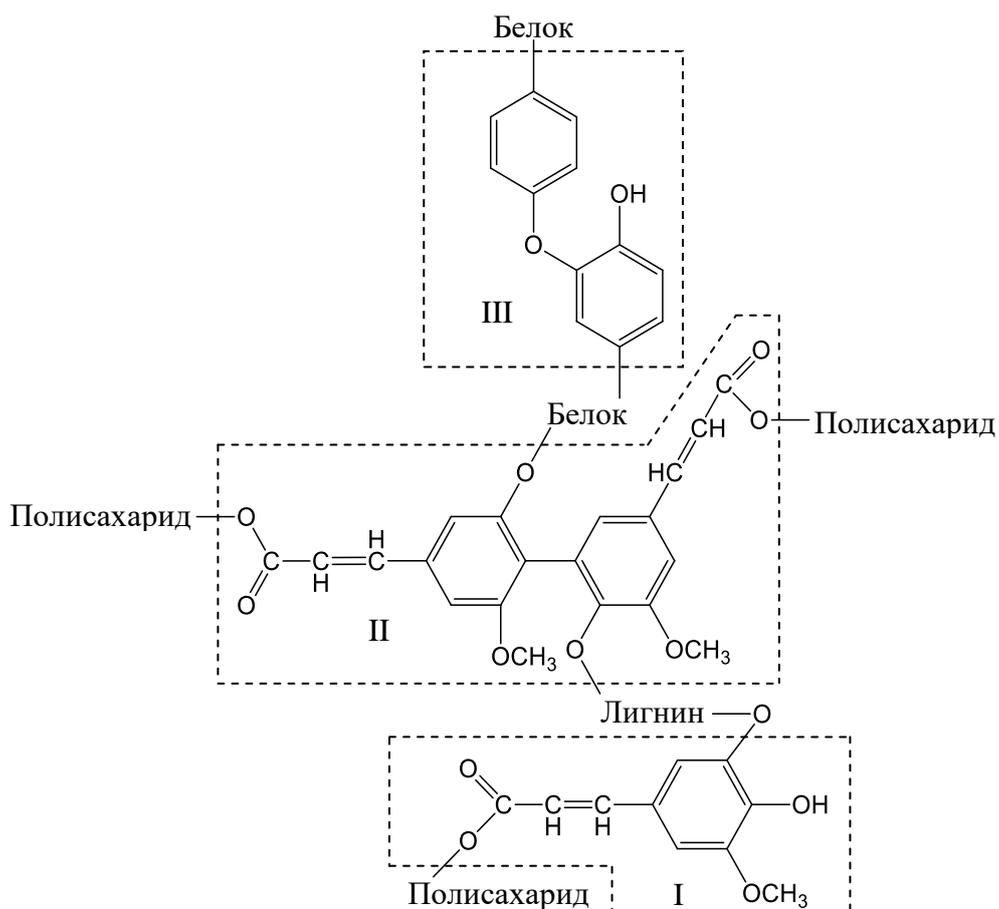


Рисунок 79. Схема возможных структур при межмолекулярных взаимодействиях полисахаридов, белков и лигнина с участием фенольных соединений:  
 I – феруловый мостик, II – диферуловый мостик, III – дитиразиновый мостик.

В лигнифицированной клеточной стенке возникают дополнительные связи:

- сложноэфирные между карбоксилатами уроновых кислот и фенольными гидроксильными группами лигнина;
- простые эфирные между фенольными гидроксильными группами лигнина и гидроксильными группами полисахаридов;
- гликозидные между гидроксильными группами углеводов и фенольными или алифатическими гидроксильными группами лигнина;
- лигнин может быть связан с белками клеточной стенки, богатыми оксиронином или глицином;
- моносахариды могут быть связаны с лигнином через мостики из оксикоричных кислот, сложноэфирной связью с полисахаридом и простой эфирной или С-С связью с лигнином.

Благодаря наличию большого количества индивидуальных полифункциональных компонентов в клеточной стенке с одной стороны и присутствию набора ферментных систем с другой, в клеточной стенке происходит большое количество постсинтетических превращений, приводящих к сборке надмолекулярной структуры клеточной стенки и изменению многих её свойств, в ходе различных физиологических процессов.

К **постсинтетическим превращениям** компонентов клеточной стенки относятся:

- полный гидролиз полисахаридов или их частей;
- гидролиз некоторых связей в главных цепях полисахаридов;
- отщепление боковых цепей в макромолекулах полисахаридов;
- разрушение связей между различными компонентами клеточной стенки;
- образование новых межмолекулярных связей;
- изменение характера метилирования и ацетилирования полисахаридов;
- посттрансляционные модификации белков.

Полному гидролизу в первую очередь подвергаются полисахариды выполняющие резервную функцию. В качестве них могут выступать **маннаны, ксилоглюканы, галактаны и глюкан со смешанным типом связей**. Образование последнего начинается в ходе растяжения клетки и достигает 10% от массы клеточной стенки. После прекращения роста этот полисахарид гидролизует под действием **эндо- и экзо-глюконаз** и полностью исчезает из клеточной стенки.

Полный гидролиз наблюдается и для некоторых структурных полисахаридов, например **каллозы** под действием долгоживущих (1→3) – **глюконаз** и короткоживущих **экзо-β-глюконаз**.

Гидролиз связей в главной цепи полисахарида очень распространённый тип метаболизации и является особенно характерным для связующих гликанов и для **полигалактуроновой кислоты**. Так при созревании плодов происходит уменьшение молекулярной массы **ксилоглюкана** под действием **эндогликоназ**. В аналогичных условиях происходит деполимеризация и полигалактуроновой кислоты, что приводит к увеличению её растворимости, а молекулярная масса при этом снижается с 260 до 40 KDa. Обнаружена также деполимеризация манно-, ксило- и арабиносодержащих полисахаридов.

К этому же типу модификации можно отнести и **трансгликозилазные реакции**, т.е. одновременно идущие процессы гидролиза гликозидной связи и повторного её формирования с другим акцептором с участием **трансгликозилаз**.

Изменение молекулярной массы полисахаридов может протекать и без участия ферментов за счёт активных форм кислорода.

Изменение степени или характера разветвлённости макромолекулы характерно для ряда полисахаридов. Так степень разветвлённости **глюкуронарабоксила** снижается после прекращения роста клетки. Обнаружено снижение содержания галактозы в **ксилоглюкане** в этих же условиях. При созревании различных плодов отмечено снижение содержания галактозы в **рамногалукторонане I**, что связано с уменьшением длины боковых цепей этого полисахарида. Отщепление части углеводных боковых цепей обнаружено в **арабиногалактановых белках**. Перечисленные процессы катализируются действием **экзогликоназ**, широко представленных в клеточной стенке.

В процессе формирования клеточной стенки ковалентные связи между её компонентами образуются в основном за счёт неферментативных реакций с участием ароматических компонентов: оксикоричных кислот, соединённых с полисахаридами, ароматических аминокислот, входящих в состав белков, а также монолигнолов формирующих лигнин. Эти связи трудно поддаются гидролизу, так как в клеточной стенке нет ферментов для расщепления -С-О-С- и -С-С- связей между ароматическими фрагментами.

Однако разрушение межмолекулярной сложноэфирной связи с участием феруловой кислоты может происходить при участии **ферулоил-эстеразы** или за счёт «вырезания» участка полисахарида со сшивкой под действием **эндогликоназ**. В случае сшивок с участием ароматических аминокислот они могут удаляться за счёт действия **протеаз**, вырезающих участок белка, содержащий сшивку. Удаление участка полимера,

содержащего сшивку может происходить и неферментативно, при воздействии активных форм кислорода.

Образование межмолекулярных ионных связей характерно для пектиновых веществ и зависит от степени метилирования уроновых кислот, которая в молодых тканях значительно выше, чем в зрелых. В клеточной стенке находится фермент **пектинметилэстераза**, способный отщеплять метильные группы, и тем самым способствовать образованию межмолекулярных сшивок за счёт освободившихся карбоксилатов с участием ионов  $\text{Ca}^{2+}$ .

К числу важнейших модификации компонентов клеточной стенки относится также изменение количества водородных связей между микрофибриллами **целлюлозы** и **связующими гликанами**. В клеточной стенке обнаружены белки – **экспансины** играющие ключевую роль в процессах растяжения клетки в процессе роста. Было обнаружено, что они слабо связываются с кристаллической целлюлозой, но это связывание значительно усиливается, если целлюлоза покрыта различными **гемицеллюлозами**. В результате действия экспансинов может происходить набухание клеточной стенки связанное с разрушением части водородных связей, что увеличивает доступность её компонентов для деструктирующих ферментов.

### 3.8.3. Физиологически активные фрагменты полимеров клеточной стенки

Кроме ферментов в клеточной стенке присутствуют ещё одна группа физиологически активных соединений – **олигосахаридов**, являющихся фрагментами макромолекул полисахаридов клеточной стенки. Эти соединения выполняют сигнальную функцию, впервые обнаруженную при действии патогенов на растительную клетку, запускающую выработку **фитоалексинов** (см. раздел 6.3.1).

Олигосахариды образуются при частичном гидролизе полисахаридов клеточной стенки, создавая совокупность физиологически активных продуктов, формирующую своеобразное информационное поле, колебания в котором составляют важный компонент сигнальных систем растения.

Наиболее охарактеризованными олигосахаридами являются фрагменты **полигалактуроновой кислоты** и **ксилоглюкана**. **Олигогалактурониды** – линейные молекулы, содержащие от 10 до 16-ти остатков  $\alpha\text{-(1}\rightarrow\text{4)DGalA}$ , а фрагмент **ксилоглюкана** имеет сильно разветвлённое строение (рис. 80).

Олигосахариды действуют в очень низких концентрациях  $10^{-10}$ - $10^{-9}$ М и эффект оказываемый ими наблюдается в гетеролитических системах, т.е., выделенные из одного вида растений они могут вызывать физиологический ответ в другом.

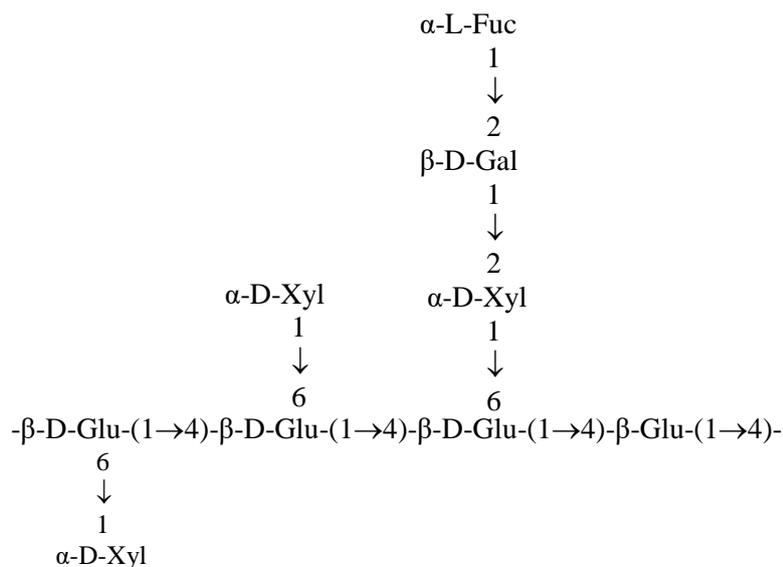


Рисунок 80. Схема строения биологически активного фрагмента ксилоглюкана

Различные эффекты вызываются олигогалактуронидами с различной степенью полимеризации. Считается, что при степени полимеризации ниже 10 они не могут принять информацию узнаваемую рецептором, а при значениях выше 16 теряют возможность достичь рецептора или поместиться в нём. Для проявления активности более важен восстанавливающий конец олигоуронидной цепочки. Разнообразные ответные реакции, вызываемые олигогалактуронидами, объясняются не только степенью полимеризации, но и конформационным разнообразием и способностью образовывать «egg-box» структуры с различным сочетанием метоксильных и ацетильных групп.

Биологическая активность обнаружена также у фрагментов галактоглюкоманнана со степенью полимеризации от 4 до 8, арабиноксилана и ряда других полисахаридов (табл. 17).

Таблица 17

### Сигнальные функции олигосахаридов

Олигосахариды	Эффект
Олигогалактурониды	Индукция окислительного взрыва
	Стимуляция деления устьичных клеток и утолщения клеточных стенок перицикла
	Индукция образования лигнина
	Индукция синтеза этилена
	Стимуляция образования цветочных бутонов
	Регуляция перехода к цветению
Фрагменты ксилоглюкана	Стимуляция роста стеблей
	Регуляция иммунных реакций растения
	Ингибирование роста семядолей

## ГЛАВА 4. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА ТКАНИЙ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ [104-195]

### 4.1. Гетерокапиллярная структура древесины

Благодаря своему анатомическому строению древесина представляет собой гетерокапиллярную систему с капиллярными пространствами различных размеров. Они подразделяются на **капиллярные пространства первого и второго порядка**.

К **капиллярным пространствам первого порядка** относятся: межклеточные пространства, полости внутри клеток и пор в стенках клеток. Их линейные размеры зависят от особенностей строения древесины той или иной породы.

К **капиллярным пространствам второго порядка** относятся пространства между фибрилами, микрофибрилами и внутри микрофибрил. Их линейные размеры колеблются от 1 до 10 нм и зависят от многих факторов: условий произрастания, возраста древесины, ее влажности и т. д.

Несмотря на несоизмеримо большие линейные размеры капиллярных пространств первого порядка их количество в древесине значительно меньше чем капиллярных пространств второго порядка и площадь внутренней поверхности вторых значительно больше чем первых. Так, для насыщенной водой древесины ели площадь внутренней поверхности капиллярных пространств первого порядка составляет 0,2 м<sup>2</sup>/г, а капиллярных пространств второго порядка достигает 300 м<sup>2</sup>/г.

### 4.2. Плотность и пористость древесины

В связи с вопросом о плотности древесины различают два показателя: **истинную плотность древесинного вещества** и **плотность древесины** определенной древесной породы.

**Истинная плотность древесинного вещества** – материала, из которого построена клеточная стенка древесной клетки, является величиной постоянной и в среднем составляет 1540 кг/м<sup>3</sup>.

**Плотность же древесины** зависит от многих факторов: принадлежности ее к той или иной древесной породе, пористости, влажности и т.д. Так как объем внутренних пустот в древесине составляет от 50 до 80%, то плотность древесины как правило не превышает 1000 кг/м<sup>3</sup>.

По величине плотности древесины отечественные породы можно разделить на 3 группы (при 12% влажности):

- Породы малой плотности – менее 540 кг/м<sup>3</sup> (**ель, сосна, кедр, пихта, осина, ива, липа, тополь**);

- **Породы средней плотности** – от 540 до 740 кг/м<sup>3</sup> (лиственница, тис, береза, бук, дуб, клен);
- **Породы высокой плотности** – более 740 кг/м<sup>3</sup> (самшит, акация, граб).

Минимальным значением плотности обладает древесина **бальсы** – 100 кг/м<sup>3</sup>, максимальным – древесина **бокаута** – 1350 кг/м<sup>3</sup>, средняя плотность древесины и коры некоторых пород приведена в таблице 18.

*Таблица 18*

Плотность абсолютно сухой древесины и коры, кг/м<sup>3</sup>

Порода	Древесина	Кора
Ель	420	715
Сосна	470	652
Лиственница	630	–
Береза	600	736
Осина	470	–
Граб	760	–

Плотность древесины зависит не только от породы, но и от возраста дерева, местонахождения образца, от соотношения поздней и ранней древесины в нем. Плотность древесины ветвей как правило выше, чем древесины ствола, а плотность древесины корней ниже, и это наиболее характерно для лиственной древесины вследствие наличия в древесине корней большого количества сосудов. Средняя плотность коры как правило выше плотности соответствующей древесины. Эта закономерность наблюдается как у хвойных, так и у лиственных пород в связи с очень высокой плотностью луба по сравнению с плотностью корки (табл. 19).

*Таблица 19*

Плотность луба и корки, кг/м<sup>3</sup>

Порода	Луб	Корка
Ель	829	638
Сосна	808	296
Береза	847	524

С плотностью связан еще один показатель – **пористость древесины**. **Пористость** показывает относительное содержание внутренних пустот в древесине в % от объема абсолютно сухой древесины и вычисляется по формуле:

$$C = 100 \cdot (1 - \rho/d), \%$$

где  $C$  – пористость древесины;  $\rho$  – плотность древесины;  $d$  – истинная плотность древесинного вещества.

### 4.3. Отношение древесины к жидкостям и газам

Естественное существование, эксплуатация, многие виды механической и химической переработки древесины связаны с водой и водными растворами, поэтому вопрос об отношении древесины к воде является важным. Древесина является достаточно гигроскопичным материалом и для нее различают два показателя:

- **относительная влажность (влажность)** – содержание воды в древесине, отнесенное к массе влажной древесины;
- **абсолютная влажность (влагосодержание)** – содержание воды в древесине, отнесенное к массе абсолютно сухой древесины.

Условно приняты следующие степени влагосодержания древесины:

1. Абсолютно-сухая – 0 % (достигается высушиванием при 105°C до постоянной массы);
2. Комнатно-сухая – 8–12 %;
3. Воздушно-сухая – 15–20 % (зависит от влажности воздуха);
4. Свежесрубленная – 35–100 % (зависит от породы, времени рубки, условий произрастания и т.д.);
5. Мокрая > 100 % (после длительного пребывания в воде или соприкосновения с ней).

Распределение влаги в древесине неравномерно. Больше всего ее содержится в корнях, ветвях и древесной зелени. По высоте ствола ее больше в комлевой части, по сечению ствола: для хвойных пород в заболони больше чем в ядре, в связи с наличием в ядре экстрактивных веществ гидрофобного характера, для лиственных – распределение влаги является сравнительно равномерным, но иногда наблюдается обратная зависимость.

Характер взаимодействия древесинного вещества с водой сложен и многообразен. Различают два вида влаги в древесине:

- **связанную (гигроскопическую)**, содержащуюся в капиллярных пространствах второго порядка;
- **свободную или избыточную (капиллярную)**, содержащуюся в капиллярных пространствах первого порядка.

Гигроскопическая влага физико-химически связана с древесным веществом и, удаляясь, с большим трудом составляет 25–30 % от массы абсолютно сухой древесины.

Предполагают, что прочное связывание воды с древесиной обусловлено двумя факторами.

1. Понижением упругости водяного пара в капиллярных пространствах второго порядка и как следствие капиллярной конденсацией. На долю этого фактора как считают приходится 20–25 % влагосодержания;
2. Образование водородных связей за счет гидроксильных групп целлюлозы и гемицеллюлоз с образованием моно или полимолекулярных ориентированных слоев молекул воды. Эта влага удаляется чрезвычайно трудно и влагосодержание = 0 не достигается даже сушкой древесины в вакууме. На долю этого фактора относят оставшиеся 5 % влагосодержания.

Способность древесины впитывать капиллярно-жидкую влагу называется **водопоглощением**, а способность поглощать влагу из воздуха – **влагопоглощением** или **гигроскопичностью**.

При относительной влажности воздуха 100 % происходит полное насыщение древесины гигроскопической влагой и достигается предел гигроскопичности – **точка насыщения волокна**. Это состояние при комнатной температуре соответствует 30 % влагосодержания древесины. Дальнейшее увеличение влагосодержания не сказывается существенно на изменении физических и механических свойств древесины.

Сорбционная способность древесины складывается из сорбционной способности ее компонентов. Если принять сорбционную способность древесины в целом за 1,0, то этот показатель составит: для **гемицеллюлоз** – 1,56, **холоцеллюлозы** – 1,09, **целлюлозы** – 0,94, **лигнина** – 0,6. Из этого видно, что наиболее гидрофобным компонентом древесины является лигнин.

Увлажнение и высушивание древесины процесс не вполне обратимый. Древесина искусственной сушки поглощает из воздуха на 2 % меньше влаги по сравнению с древесиной естественной сушки. Это явление носит название **гистерезиса десорбции**. Обусловлено это, по видимому некоторыми процессами конденсации компонентов древесины при интенсивном нагреве, что приводит к их гидрофобизации.

При поглощении влаги древесина набухает, при этом изменение линейных размеров составляет 6–13 %. В случае невозможности изменения линейных размеров развиваются давления от 100 до 400 МПа.

Древесные волокна неодинаково набухают по длине и толщине. В длину при этом изменение линейных размеров составляет 1–2 %, а в толщину 20–30 %. Это объясняется спиральной структурой волокон.

Более интенсивное набухание наблюдается в растворах щелочей. Так, при концентрации NaOH 17–18 % оно достигает 70 % по толщине, при этом наблюдается образование вздутий на поверхности волокна «четок», связанное со сдерживающим действием слоев P и S<sub>1</sub>. Если искусственно удалить эти слои, то набухание становится равномерным.

При снижении влажности за предел гигроскопичности начинается усушка древесины, сопровождаемая короблением.

Влажность древесины определяется двумя группами методов, к первой относятся прямые, ко второй косвенные.

Прямыми методами являются:

- высушивание при температуре 105 °С до постоянной массы;
- отгонка воды с неполярным органическим растворителем;
- титрование **реактивом Фишера**.

Косвенные методы основаны на измерении показателей, связанных с влажностью. Одним из таких показателей является электропроводность.

Проницаемость древесины для воды и водных растворов называется **водопроницаемостью**. Этот показатель сильно зависит от породы древесины и направления движения воды. Водопроницаемость вдоль волокон для лиственных пород в 3–10 раз превышает этот показатель для хвойных, в связи с наличием в лиственных породах большого количества водопроводящих элементов каковыми являются сосуды. Поперек волокон водопроницаемость в десятки раз меньше чем вдоль. Водопроницаемость заболони выше чем у ядра.

Под **газопроницаемостью** понимается способность прохождения газов через древесину при избыточном давлении, а под **газопоглощением** – при атмосферном давлении. Зависимость этих показателей от внешних условий аналогична зависимостям, описанным для водонепроницаемости.

#### 4.4. Химический состав древесных тканей

Первые исследования в области химического состава древесины относятся к началу XIX века. В то время изучался только элементный состав древесины, которую считали индивидуальным соединением, соотношение элементов в котором колеблется в определенном интервале, в зависимости от вида древесного растения. Иногда указывались даже формулы древесины, например C<sub>38</sub>H<sub>24</sub>O<sub>20</sub>.

Начало исследования компонентного состава древесины было положено в 1819 году работой французского исследователя А. Браконно, который установил, что при действии концентрированной серной кислоты на древесину образуются сахара. Из этого факта он сделал вывод, что древесина состоит из полисахаридов «типа целлюлозы».

В 1838 году другой французский ученый А. Пайен высказал предположение, что древесная целлюлоза пропитана «инкрустирующими веществами или различно с этими веществами агрегирована». Эти соединения, которые повышали содержание углерода в древесине по сравнению с целлюлозой, по его исследованиям соответствовали формуле  $C_{35}H_{48}O_{20}$ .

Дальнейшими исследованиями Шлейдена (1842), Томсена (1879), Мюнтца (1888), Штейгера, Коха (1887), Рейса (1899) и других ученых по изучению свойств сахаров, получаемых при гидролизе древесины, было показано, что может существовать «несколько целлюлоз».

В 1891 году Е. Шульце впервые ввел для обозначения этих компонентов древесины термин «гемицеллюлоза». В начале этот термин использовался в единственном числе, в настоящее время он используется только во множественном – «гемицеллюлозы».

Более детальное и широкое изучение компонентного состава древесины началось в начале XX столетия. Была выяснена зависимость компонентного состава древесины от различных факторов: породы, части дерева, условий местопроизрастания, возраста, времени рубки, повреждения гнилями и т.п.

#### 4.4.1. Элементный состав древесных тканей

**Древесина** различных видов древесных растений (**пород**) весьма сходна по элементному составу (табл. 20). Колебания состава по отдельным частям ствола являются незначительными.

*Таблица 20*

Элементный состав древесины % и древесной зелени

	С	Н	О	N	K,Na,Ca,Mg,Fe,Mn,Co,Zn, Si,P,S,Hal
Древесина	48,5–51,8	6,1– 6,9	41,1–45,2	0,1– 1,3	0,3–1,0
Древесная зелень	46,0–47,0	7,0–7,3	40,0–41,0	>2,0	около 4,0

Элементный состав **древесной зелени** отличается большим содержанием азота и микроэлементов. Это связано с содержанием большого количества живых клеток, в протоплазме которых содержатся белковые вещества. Кроме того, в листьях и хвое находится хлорофилл, содержащий гетероциклы пиррольного типа. Содержание азота может быть и выше, в случае присутствия в клеточных элементах алкалоидов.

**Корни** дерева содержат пониженное количество углерода и водорода и несколько увеличенное содержание кислорода и азота, периферийные части корней отличаются высоким содержанием других элементов (до 5 %), вследствие наличия в них большого количества живых тканей.

Кора, по сравнению с древесиной ствола, отличается несколько пониженным содержанием углерода, повышенным содержанием водорода, несколько меньшим содержанием кислорода и значительно большим содержанием других элементов, до 7,0% (табл. 21).

Таблица 21

Состав микроэлементов коры, %

Микроэлемент	Ель	Сосна
	0,4	–
P	0,06	0,01
Ca	0,8	0,7
K	0,27	0,1
Mg	0,1	0,5
Mn	0,02	0,04
Fe	–	0,02
Cu	0,001	0,003
B	0,002	–

**Углерод, водород и кислород** входят в состав основных компонентов древесины, а также образуют большинство экстрактивных веществ древесины, микроэлементы же в живых тканях дерева выполняют следующие функции:

- **азот, сера** – синтез аминокислот и белков;
- **фосфор** – синтез белков и перенос энергии в сопряженных реакциях;
- **галогены и щелочные металлы** – осмотическое и ионное равновесия;
- **кальций** – стабилизация клеточной стенки на ранних стадиях развития клетки за счет образования оксалата;
- **магний** – синтез хлорофилла;
- **железо** – процессы дыхания в клетках;
- **медь** – окислительные ферменты;
- **молибден** – восстановительные ферменты;
- **марганец, кобальт, цинк** – активаторы ферментов (см. главу III).

#### 4.4.2. Компонентный состав и свойства древесины

Абсолютно сухая древесина состоит более чем на 99 % из органических веществ и всего лишь около 1 % неорганических. Если все вещества, входящие в состав древесины расположить в порядке классификации, принятой в неорганической и органической химии получится следующий ряд:

1. **Соли металлов**, растворенные в питательных соках составляют – около 1 %.
2. **Терпены** – составляют около 5 % в древесине хвойных пород и очень незначительны или полностью отсутствуют в древесине лиственных, но содержатся в коре некоторых видов.
3. **Алифатические спирты и стерины** – не превышают долей процента.
4. **Спиртофенольные соединения** (частично метилированные и карбонилсодержащие) составляют 20...30 % древесной ткани. Большая часть фенольных веществ образует **лигнины**, кроме того они входят в состав некоторых веществ, растворимых в воде и органических растворителях (**таннины, кумарины, стильбены, ауруны, флавоноиды, лигнаны** и т.д.).
5. **Алифатические и смоляные кислоты**. Высшие **жирные кислоты** встречаются в любой древесине, главным образом, в виде **жиров** и других **липидов**, **уксусная кислота** – в виде сложных эфиров с частью полисахаридов в количестве от 1 до 5 %. **Смоляные кислоты** присутствуют главным образом в древесине хвойных пород.
6. **Углеводы** представлены в основном **полисахаридами**, составляющими около 70 % вещества древесины (**целлюлоза, гемицеллюлозы, крахмал\***), **пектиновыми веществами**, компонентами многочисленных **гликозидов**, а также низкомолекулярными **сахарами** соков и развивающихся тканей, содержащимися в зрелой древесине в незначительных количествах.
7. **Белки** – составляют значительную часть развивающихся тканей, но в зрелой древесине их мало, **алкалоиды** и некоторые соединения других элементов, таких как **фосфор, сера, бор** и некоторых металлов присутствуют в незначительных количествах.

Однако выделение отдельных компонентов в соответствии с вышеприведенной классификацией как правило неосуществимо. А так как значительная часть химии древесины посвящена методам выделения, а также количественного определения компонентов, входящих в состав древесины, то для их классификации используют другую схему, соответствующую методам их выделения, в основе которых лежит их растворимость в различных «растворителях» (табл. 22).

Схема классификации компонентов древесины, построенная на этом принципе, изображена на рисунке 81.

Основную часть древесинного вещества составляют полисахариды и лигнин клеточной стенки, и вместе с небольшим количеством лигнина

---

\* Крахмал впервые был выделен из древесины Кембеллом в 1933 г.



Растворяющая способность некоторых веществ по отношению  
к компонентам древесины

Растворитель	Компоненты древесины			
	Целлюлоза	Гемицеллюлозы	Лигнины	Экстрактивные вещества
Вода	–	–	–	+
Органические растворители	–	–	–	+
Кислоты концентрированные	+	+	–	–
Кислоты разбавленные	–	+	–	–
Щелочи концентрир.	–	+	+	–
Щелочи разбавленные	–	+	–	–

истинной срединной пластинки они образуют **лигно-углеводный комплекс**, формирующий основу физической структуры древесины. Совокупность экстрактивных веществ с небольшим количеством некоторых нерастворимых соединений получили название «посторонних веществ» древесины. Иногда четкую границу между «посторонними веществами» и материалом клеточной стенки древесной клетки установить не удастся. Так, например, белки, пектиновые вещества, соли некоторых металлов, являясь второстепенными компонентами в зрелой древесине, полностью не удаляются с экстрактивными веществами и остаются в составе древесной ткани. С другой стороны некоторые полисахариды гемицеллюлоз, благодаря особенностям своего строения, являются веществами хорошо растворимыми в горячей воде и удаляются из древесины вместе с экстрактивными веществами. Поэтому приведенная схема классификации компонентов древесины является весьма упрощенной и далека от совершенства.

Количественные методы определения и анализа различных компонентов древесины основаны либо на их непосредственном выделении из древесной ткани (**целлюлоза, лигнин**), либо на определении продуктов их деструкции (**гемицеллюлозы** по моносахаридам после гидролиза; **соли** по золе после сжигания и прокаливании), а также на определении характерных функциональных групп (карбонильных – при определении молекулярной массы целлюлозы методом **«концевых групп»**, метоксильных – при определении степени чистоты препаратов лигнинов, ацетильных – при характеристике гемицеллюлоз).

**Экстрактивные вещества** древесины определяются целыми группами по типу экстрагирующего агента: вода (фенольные соединения, низкомолекулярные сахара, крахмал, пектиновые вещества, некоторые полисахариды гемицеллюлоз и т.д.), органические растворители (высшие спирты, смоляные и жирные кислоты, липиды и т.д.), отгонка с водяным паром (терпены, простые и сложные эфиры и т.д.).

Существует несколько схем анализа древесины, однако большинство из этих схем не являются универсальными и общепринятыми. Для получения сопоставимых результатов необходимо строго придерживаться порядка анализа указанного схемой (см. приложение I.3).

Способы анализа отдельных компонентов древесины чрезвычайно многообразны, специфичны и дают несопоставимые результаты. Так, количество **целлюлозы**, определенное различными методами, может отличаться для одного и того же образца древесины почти на 20%, аналогичные закономерности существуют и для **лигнина**. Это говорит о том, что данные анализов древесины являются в значительной степени условными и для получения сопоставимых результатов необходимым условием является использование однотипных методов анализа. Даже изменение фракционного состава анализируемого образца может привести к несопоставимым результатам. При сортировании чрезмерно измельченной древесины может произойти сепарация легкоразрушающихся тканей от тканей не подвергнувшихся измельчению, и при различии в их компонентном составе, анализ результатов может привести к неверным выводам.

Многие способы анализа древесины представляют собой эмпирические методики, которые позволяют выделить группы родственных веществ, а не индивидуальные соединения, вследствие этого результаты анализов древесины страдают недостаточной точностью. Для оценки точности аналитических данных используют «**метод суммирования**», по которому при суммировании результатов соответствующих анализов сумма должна составить величину близкую к 100%.

Существует несколько схем суммирования, вот некоторые из них: экстрактивные вещества + проэкстрагированная древесина = 100%; экстрактивные вещества + холоцеллюлоза + лигнин + зола = 100%; холоцеллюлоза + лигнин = проэкстрагированная древесина. Однако при выделении холоцеллюлозы возможны потери полисахаридов, а лигнин при выделении претерпевает химические изменения, и поэтому результаты суммирования близкие к 100 % могут являться случайными и обусловленными уравниванием ошибок опыта. Поэтому к оценке результатов анализа древесины следует подходить с известной осторожностью.

Древесина очень неоднородна по составу. Наибольшие различия наблюдаются в зависимости от вида (**породы**) древесного растения. Однако и в пределах вида наблюдается значительная изменчивость, связанная с генетическими факторами и экологическими условиями роста. В пределах одного дерева состав также меняется по высоте **ствола** и по диаметру. Состав древесины **ветвей** и **корней** существенно отличается от состава древесины ствола. Кроме того, наблюдаются различия между

заболонной и ядровой, ранней и поздней древесины, а также в пределах отдельных тканей и клеток.

#### 4.4.2.1. Различие в компонентном составе древесины по видовому признаку

По количеству компонентов древесные породы довольно сильно отличаются друг от друга, образуя две основных группы – **хвойных** и **лиственных**, каждая из которых имеет свой характерный состав (табл. 23). Одними из первых работ, посвященных изучению компонентного состава ряда древесных пород являются работы Швальбе, Беккера и Кенига (1919), Хаулея и Уайза (1931). Первые систематические анализы отечественных древесных пород были выполнены в 30-х годах Комаровым, Яковлевым, Жеребовым и др. Шарков с сотрудниками исследовал химический состав более 70 как отечественных, так и интродуцированных древесных видов из разных районов произрастания. Выборочные данные анализов древесины некоторых видов древесных растений приведены в табл. 24.

Содержание **целлюлозы** у хвойных и лиственных пород колеблется в близких пределах. Максимальное ее количество наблюдается у **айланта** и **пихты белокорой**, минимальное в древесине **саксаула** и **оливкового дерева**. Больше всего **гемицеллюлоз** найдено в древесине **ирги** и **березы тяньшанской**, меньше всего в древесине **пихты белокорой** и **ели аянской**. Хвойные породы отличаются от лиственных значительно меньшим содержанием **пентозанов**, их количество в древесине лиственных пород почти в 2 раза больше, но хвойные породы содержат в своем составе кроме пентозанов еще и значительное количество **гексозанов** по сравнению с лиственными. В хвойных породах содержится несколько большее количество **лигнина** чем в лиственных.

Таблица 23

Компонентный состав древесинылесообразующих хвойных и лиственных пород, %

Порода	Лигно-углеводный комплекс					Посторонние вещества			
	Холоцеллюлоза				Лигнин	Экстрактивные вещества			
	целлюлоза	гемицеллюлозы				в-ва, растворимые в органическом растворителе	в-ва, растворимые в холодной и горячей воде	в-ва, летучие с паром	нерастворимые вещества
		гексозаны	пентозаны	полиурониды					
Ель	44,2	12,3	10,3	1,2	29,0	2,2	1,9	0,3	0,2
Сосна	43,3	11,8	10,4	1,1	27,5	3,4	2,3	0,4	0,2
Осина	43,6	2,0	26,0	1,8	20,1	1,6	2,3	-	0,26
Береза	41,0	3,0	28,0	1,5	21,0	1,8	2,2	-	0,35

Таблица 24

Экстремальные значения содержания компонентов в древесине, %

Порода (1 - хвойная; 2 - лиственная)	Лигно-углеводный комплекс										Посторонние вещества			
	целлюлоза					холоцеллюлоза					лигнин	экстрактивные вещества		зола
	мин \ max		4 \ 5		6 \ 7		мин \ max		мин \ max	мин \ max		мин \ max		
	мин	max	мин	max	мин	max	мин	max			органическ растворит.		Вода	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1. Саксаул черный	32,16													
Пихта белокорая	56,7													
2. Оливковое дерево	32,5													
Айлант	56,05													
1. Пихта сибирская			5,3											
Можжевельник			15,45											
2. Орех маньчжурский			15,92											
Береза капокорешковая			32,9											
1. Пихта белокорая			8,8											
Ель аянская						13,3								
2. Береза тыньшанская			41,18											
Ирга													42,97	

Продолжение таблицы 24

1	2 \ 3	4 \ 5	6 \ 7	8 \ 9	10 \ 11	12 \ 13	14 \ 15
1. Можжевельник				21,7			
Пихта белокорая				33,84			
2. Айлант				13,98			
Бузина черная				30,04			
1. Можжевельник					6,3		
Бакаут					17,4		
2. Береза					0,44		
Клен					0,45		
1. Кедр корейский						5,89	
Лиственница даурская						22,6	
2. Береза черная						0,33	
Береза						0,34	
1. Кедр сибирский							0,11
2. Тамарикс							5,43

По содержанию **экстрактивных веществ** растворимых как в воде, так и в органических растворителях хвойные породы значительно превосходят лиственные. Наоборот лиственные породы являются значительно более зольными. Древесина **тропических лиственных пород** отличается от древесины лиственных **пород умеренной зоны** большим содержанием лигнина и экстрактивных веществ, приближаясь по этим показателям к древесине хвойных пород умеренной зоны.

#### 4.4.2.2. Различия в компонентном составе древесины в пределах одного вида

**Древесина ветвей** содержит значительно меньше **целлюлозы** (43,9-48,2%) по сравнению с древесиной ствола (52,0-59,3%). Содержание **пентозанов, лигнина, веществ растворимых в горячей воде** в древесине ветвей больше. Увеличение массы ветви приводит к интенсивному отложению лигнина в нижней части ветви – **зоне сжатия** (35,7% по сравнению с 30,9% в верхней части), а целлюлозы в верхней – **зоне растяжения** (46,4% по сравнению с 40,8% в нижней части).

Аналогичные закономерности наблюдаются у **креновой древесины** («**сжатой**» и «**тяговой**») – древесина зоны изгиба ствола дерева растущего на склоне. Кроме этого в «тяговой» древесине замечено не только меньше содержание **лигнина**, но и **гемицеллюлоз**.

Компонентный состав **древесины по высоте ствола** меняется весьма незначительно. В древесине **срединной части** ствола замечено наибольшее содержание **целлюлозы** и наименьшее содержание **лигнина** и **гемицеллюлоз**, в **комлевой части** ствола – несколько больше содержание **лигнина**, а древесина **вершинной части** ствола по содержанию основных компонентов занимает промежуточное положение между древесиной срединной и комлевой части.

Компонентный состав древесины **ядра** и **заболони** зависит от принадлежности древесного растения к хвойной или лиственной породе. В хвойных породах древесина ядра содержит несколько меньшее количество **целлюлозы** и **лигнина** по сравнению с древесиной заболони, в лиственных – ядро и заболонь по содержанию этих компонентов существенно не отличаются. Характерные для той или иной древесной породы **экстрактивные вещества** чаще всего концентрируются в ядровой древесине, в заболони их меньше, и это является наиболее характерным для хвойных пород.

Древесинное вещество **ранней** и **поздней** зоны годовых слоев также отличается по составу. Содержание **целлюлозы** в ранней древесине не много меньше чем в поздней, а содержание **гемицеллюлоз** и **лигнина** несколько больше. Объясняется это тем, что богатые лигнином истинные срединные пластинки составляют в ранней древесине большую часть

древесинного вещества, чем в поздней, из-за значительно меньшей толщины клеточных стенок анатомических элементов ранней зоны годичного слоя.

Состав **прикамбиальной зоны** зависит от возраста древесной ткани. На ранней стадии развития она содержит мало **целлюлозы** и **лигнина** и большое количество **сахаров, пектинов** и **белков**. При старении клеток содержание **целлюлозы** и **лигнина** увеличивается, а количество **гемицеллюлоз, водозэкстрактивных веществ** и **зола** уменьшается.

Утверждение некоторых исследователей о том, что участки древесной ткани с преобладанием **сердцевинных лучей** содержат большее количество лигнина, по видимому является ошибочным, а вещества определяемые как лигнин скорее всего относятся к продуктам конденсации экстрактивных веществ.

Распределение компонентов в **клеточной стенке** древесной клетки не является равномерным. Так, наибольшая концентрация лигнина наблюдается в веществе **истинной срединной пластинки**, в среднем она составляет 75% с колебаниями для различных древесных пород от 60 до 90%. Однако истинная срединная пластинка заключает в себе незначительную долю всего лигнина клеточной стенки, всего лишь около 20%, вследствие крайне малой её толщины. Примерно 2/3 вещества **первичной стенки** приходится на **лигнин**, остальное – **целлюлоза** и **гемицеллюлозы**. **Вторичная стенка** состоит главным образом из **целлюлозы**, но её наружный слой и в меньшей степени средний и внутренний также лигнифицированы.

Концентрация **лигнина** в веществе вторичной стенки составляет в среднем 22%, однако вследствие ее значительной толщины в ней сосредоточена основная доля лигнина клеточной стенки, около 70-80 % (рис. 82).

#### **4.4.2.3. Влияние различных факторов на компонентный состав древесины**

На компонентный состав древесины оказывают значительное влияние различные эколого-географические, климатические, а также некоторые факторы биологического характера. Основными из них являются.

1. **Возраст древесного растения.** С его увеличением растет содержание **целлюлозы, лигнина**, веществ экстрагируемых органическими растворителями и **зола**, а содержание **пентозанов** уменьшается.
2. **Северная и южная сторона ствола.** С южной стороны ствола происходит более интенсивное отложение **лигнина** в клеточных

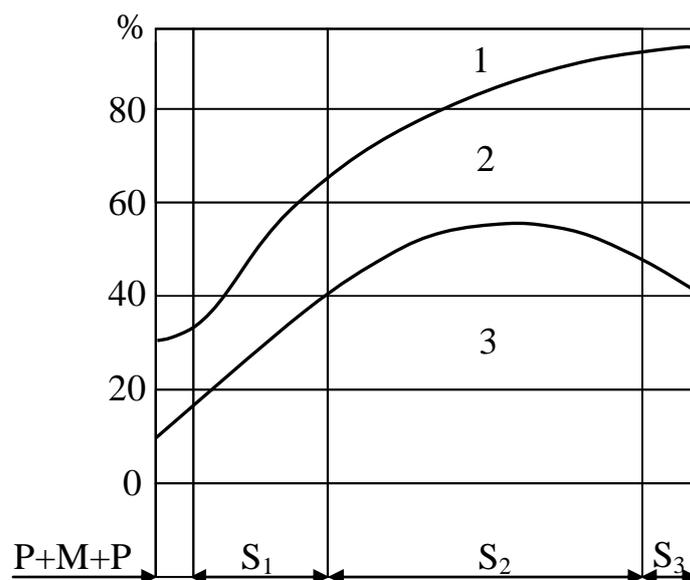


Рисунок 82. Содержание основных компонентов в клеточной стенке трахеид:  
1– лигнин; 2–гемицеллюлозы; 3–целлюлоза

стенках древесных клеток: в **ранней** древесине – 29,6% по сравнению с 25,2% с северной стороны; в **поздней** древесине – 34,0% по сравнению с 22,3% с северной стороны. При этом происходит как бы перераспределение лигнина: увеличение его содержания с одной стороны ствола происходит за счет его уменьшения с другой.

3. **Температура произростания и длительность освещения.** При повышении температуры возрастает содержание целлюлозы и белковых веществ. При уменьшении длительности освещения снижается содержание целлюлозы и возрастает количество экстрактивных веществ.
4. **Избыточная влажность.** Археологическая древесина из очень влажных культурных слоев содержит меньшее количество целлюлозы, пентозанов, большее количество лигнина, экстрактивных веществ и золы.

При выдержке древесины под водой без доступа воздуха (процесс «морения»), количество лигнина и целлюлозы практически не изменяется, увеличивается содержание веществ растворимых в горячей воде и уменьшается содержание гемицеллюлоз. При длительном действии воды на древесину по-видимому происходит частичный гидролиз некоторых полисахаридов гемицеллюлоз и переход их в группу веществ растворимых в горячей воде.

В «сплавной» древесине изменяется состав золы (см разделы 4.4.2.4. и 6.5.2).

5. **Высушивание.** При высушивании уменьшается содержание **пентозанов** и увеличивается содержание **лигнина**. Аналогичные изменения происходят при нагревании древесины без доступа воздуха. При этих воздействиях скорее всего происходят конденсационные процессы в полисахаридах с образованием веществ, определяемых как «лигнин» (см. раздел 4.3).
6. **Радиация.** При воздействии радиоактивного излучения на древесину большинство ее компонентов разрушается с образованием низкомолекулярных продуктов, определяемых как «экстрактивные вещества» (см. раздел 6.5.1).
7. Наличие **грибных «гнилей»**. В древесине, пораженной **дереворазрушающими грибами**, уменьшается количество **целлюлозы, пентозанов** и увеличивается относительное содержание **лигнина**, веществ растворимых в горячей воде, **золы**. При этом **ядровая древесина** более устойчива к «гниению», чем **заболонная**. Наиболее благоприятными условиями для процессов «гниения» является температура 29-35°С и рН = 4,5-7,0. **Деструктивные гнили («бурые»)** действуют преимущественно на углеводы, **коррозионные («белые»)** разрушают как углеводы, так и лигнин. **Деревоокрашивающие грибы**, вызывающие изменение окраски древесины (пороки древесины: «**синева**», «**краснина**») на компонентный состав древесины значительного воздействия не оказывают (см. раздел 6.3.2.2).

#### 4.4.2.4. Химические свойства древесины

Словосочетание «химические свойства древесины» на первый взгляд является не совсем корректным. Древесина является сложным природным комплексом большого количества индивидуальных веществ и говорить о химических свойствах этого композита растительного происхождения достаточно трудно, поэтому в классической химии древесины принято изучать химические свойства отдельных компонентов в изолированном состоянии. Но с другой стороны отдельные компоненты древесины, по крайней мере вещества, составляющие лигно-углеводный комплекс, физико-химически, а иногда просто химически связаны между собой и при выделении из древесины они претерпевают ряд изменений, отражающихся на их химической активности. Поэтому изучение поведения древесины в целом при воздействии на нее ряда химических реагентов не лишено здравого смысла.

**1. Действие воды и органических растворителей.** При действии холодной воды на древесину происходит растворение определенного количества водорастворимых веществ. При повышении же температуры растворимость древесины начинает возрастать. Причина этого заключается

в увеличении кислотности среды в результате гидролиза ацетильных групп с образованием **уксусной кислоты**. Экстракт при этом может иметь рН 3,5-4,5. Таким образом при нагревании древесины с водой происходит экстракция слабокислым раствором и в экстракте могут появляться продукты гидролиза полисахаридов.

С увеличением времени кипячения количество растворенного вещества древесины непрерывно растет. Так, при обработке древесины сосны кипящей водой в течение 3 часов растворилось 2% древесины, а при увеличении времени кипячения до 200 часов, в раствор переходит уже 20% древесинного вещества.

При более высокой температуре (150-175°C) повышение растворимости с увеличением продолжительности обработки становится еще более заметным так, всего за несколько часов растворяется 20-30% древесины. Действие воды на древесину при таких высоких температурах приводит к образованию таких продуктов распада лигноуглеводного комплекса, как **сахара, уроновые кислоты, фурфурол, жирные кислоты, кониферилловый альдегид, ванилин, ванилиновая кислота** и некоторые кетоны (см. разделы 5.1.9.10. и 5.2.8).

При высоких температурах наиболее интенсивно разлагаются углеводы, лигнин же в этих условиях в основном подвергается процессам конденсации с фурфуролом, являющимся продуктом деструкции пентозанов (см. раздел 6.2.2.1).

При очень высоких температурах (около 280°C) водяной пар действует как деструктирующий агент на полисахариды уже в первые секунды обработки, при этом лигнин размягчается, пластифицируется, а затем конденсируется (см. раздел 5.3.9.2).

Неполярные органические растворители при повышенных температурах на древесину практически не действуют. Спирты же взаимодействуют с лигнином, растворяя его значительную часть. Процесс взаимодействия **спиртов и фенолов** с лигнином интенсифицируется в присутствии кислых катализаторов (см. разделы 5.3.6 и 5.3.9.7).

**2. Действие кислот.** Древесина довольно устойчива к гидролизу разбавленными кислотами при обычной температуре. Более концентрированные кислоты, например 72% серная или 41% соляная быстро действуют на древесину, вызывая гидролиз полисахаридов. При более высокой температуре (около 100°C) даже разбавленные кислоты 2-3% концентрации быстро гидролизуют основную часть гемицеллюлоз, целлюлоза подвергается такому воздействию медленнее. Лигнин сильно изменяется под воздействием кислотной обработки за счет конденсационных процессов и остается в виде нерастворимого остатка (см. разделы 5.3.6 и 6.2.2.1).

**3. Действие оснований.** Растворы щелочей растворяют значительное количество древесины при обычной температуре. Эти

реагенты воздействуют главным образом на углеводы. Часть лигнина также растворяется и в растворе появляются ароматические соединения – продукты его деструкции. Большая часть экстрактивных веществ также удаляется щелочными растворами. Таким образом, никакого избирательного растворения компонентов древесины не происходит и поэтому щелочные экстракты оказываются химически гетерогенными (см. разделы 5.1.9.4., 5.3.9.6 и 6.2.1).

Действие органических оснований – **аминов** сводится в основном к разрыхлению кристаллических участков целлюлозы и повышению ее доступности другим реагентам (см. разделы 5.1.9.5 и 5.3.9.10).

**4. Действие солей.** Водные растворы нейтральных солей по своему действию на древесину при температурах до 100°C практически не отличаются от воды. Соли, растворы которых имеют кислую или щелочную реакцию вследствие гидролиза, воздействуют на древесину аналогично соответствующим реагентам, вызывая деструкцию ее компонентов. При высоких температурах (около 170°C) даже нейтральные соли проявляют сильное деструктирующее действие.

Водные растворы таких солей, как **бензоат натрия, салицилат натрия, ксилолсульфонат натрия** (так называемые **гидротропные** растворы), при повышенных температурах растворяют основное количество **лигнина** лиственной древесины и несколько меньшую часть лигнина хвойной. Наиболее эффективными среди гидротропных растворов, как считают является раствор **цимолсульфоната натрия** (см раздел 6.2.1.6).

Особый интерес представляют две соли: **сульфид натрия** (сульфатный варочный процесс) и **сульфит натрия** (сульфитный варочный процесс). Ряд варочных процессов основан на применении бисульфитов или бисульфитов с избытком сернистой кислоты. Считают, что анионы  $\text{HSO}^-$  и  $\text{HS}^-$  являются эффективными делигнифицирующими агентами, приводящими к фрагментации и растворению лигнина, реакции же с углеводами рассматриваются как побочные (см. разделы 5.3.9.5., 5.3.9.6., 6.2.1.1 и 6.2.1.2).

**5. Действие окислителей.** Кислород воздуха при обычной температуре на древесину не действует. В отсутствии гнили древесина может сохраняться тысячи лет. При повышенных температурах начинаются процессы термоокислительной деструкции компонентов древесины, а при температурах, превышающих температуру воспламенения – горение древесины (см. раздел 6.2.3.1).

Действие таких окислителей как **хлор, оксид хлора (IV), гипохлориты**, заключается главным образом в реакции с лигнином с образованием растворимых продуктов окисления и хлорирования (см. раделы 5.3.9.1 и 5.3.9.4).

Древесина может взаимодействовать с такими сильными окислителями, как **перманганат калия, хромовая кислота, хлорноватая кислота, пероксид водорода, пероксид натрия, азотная кислота**. Взаимодействие не ограничивается окислением лигнина. Углеводы также частично окисляются с образованием карбонильных и карбоксильных групп и частичной деполимеризацией. В более жестких условиях вся древесная ткань разрушается с образованием простых соединений: **щавелевой кислоты**, летучих органических кислот, **угольной кислоты** и других продуктов распада (см. разделы 5.1.9.1 и 5.3.9.1).

При использовании разбавленных растворов сильных окислителей химические реакции протекают более ограниченно. Так, перекись водорода в оптимальных условиях является эффективным отбеливающим агентом (см. раздел 6.2.1.5).

**Иодная кислота** по своему действию на древесину отличается от других окислителей. Она действует главным образом на полисахариды, а лигнин получается в виде нерастворимого остатка (**периодатный лигнин**) (см. раздел 5.3.6).

При окислении **нитробензолом** и **оксидом меди (II)** в щелочных растворах значительная часть лигнина хвойной древесины превращается в ванилин, а лиственной – в **ванилин** и **сиреневый альдегид** и некоторые другие ароматические продукты окисления (см. раздел 5.3.7.2).

**6. Действие восстановителей.** Из всех реакций восстановления наиболее глубоко изучена реакция гидрогенизации древесины газообразным **водородом** под давлением в присутствии катализаторов. В качестве катализаторов могут быть использованы: никель Ренея, соединения меди, железа, хрома, молибдена, цинка и кобальта.

В случае присутствия воды имеет место также гидролиз древесины, такой процесс носит название **гидрогенолиза**.

При температурах ниже 200°C процесс приводит к образованию растворимого в хлороформе гидролигнина и некоторых низкомолекулярных продуктов его деструкции, целлюлоза при этом остается инертной.

В щелочной среде при тех же температурах, но высоком давлении (200 атм.) целлюлоза, по-видимому не претерпевает существенных изменений, а лигнин дает смесь низкомолекулярных производных **фенилэтана** и **пропилциклогексана**.

При еще более жестких условиях, температурах 250-300°C и давлении 250 - 300 атм. в присутствии лучшего из катализаторов – никеля Ренея удается перевести в низкомолекулярные растворимые продукты всю древесину. При этом продукт представляет из себя прозрачный раствор бледно-желтого цвета (см. разделы 5.1.9.2.; 5.3.9.12 и 6.2.3.3).

Древесину можно также полностью превратить в жидкие и газообразные продукты гидрогенизацией в **тетралине** без катализаторов.

Из других восстановителей можно назвать **боргидрид натрия**, который оказывает ограниченное действие на древесину, заключающееся в основном в восстановлении карбонильных групп.

**Дитионид натрия** как восстановитель применяется при отбелке некоторых древесных масс.

**7. Нитрование.** Древесина реагирует с **азотной кислотой** в присутствии дегидратирующих веществ с образованием как нитратов лигнина, так и нитратов углеводов. Нитрованную таким образом древесину можно разделить на фракции, представляющие собой нитраты целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина (см. разделы 5.1.9.9 и 5.3.9.3).

При нитровании древесины смесью **азотной кислоты, фосфорной кислоты и фосфорного ангидрида** образование **нитрата целлюлозы** происходит практически без ее деструкции.

Нитрование древесины можно также осуществить действием безводного **оксида азота (V)** в присутствии уксусной кислоты.

Древесина легко реагирует с азотной кислотой в спиртовом растворе при нагревании с образованием растворимого **нитролигнина** и продуктов деструкции гемицеллюлоз. Целлюлоза же при этом практически не видоизменяется, лишь несколько снижается ее молекулярная масса. Поэтому такое воздействие лежит в основе одного из методов количественного определения целлюлозы в древесине (см. раздел 5.1.7).

**8. Алкилирование.** В результате алкилирования образуются эфиры по гидроксильным группам как углеводов, так и лигнина. Иногда алкилирование (особенно **метилирование**) применяют для характеристики количества и типа гидроксильных групп, присутствующих в древесине до разделения ее компонентов (см. разделы 5.1.9.8 и 5.3.7.2).

Так, метилирование **диметилсульфатом** идет по всем гидроксилам компонентов древесины. Напротив, метилирование **метанолом** или **диазометаном** происходит в меньшей степени и дает возможность определения содержания только гидроксильных групп кислого характера.

Простые эфиры древесины сохраняют первоначальную структуру древесины и практически нерастворимы в органических растворителях.

**9. Этерификация.** Кроме **азотной кислоты**, которая кроме сложных эфиров дает и ароматические нитросоединения при взаимодействии с древесиной, с ней могут реагировать и органические кислоты, такие как **уксусная кислота** и ее ангидрид, а также некоторые дикарбоновые кислоты (см. раздел 5.1.9.9).

Так, при ацетилировании **уксусным ангидридом** в присутствии серной кислоты этерифицируются почти все гидроксильные группы лигнина и углеводов, однако часть гемицеллюлоз при этом деструктируется. Ацетилированная древесина становится растворимой в органических растворителях (см. раздел 6.1.2.6).

При более длительном воздействии ацетилирующей смеси на древесину вся ее углеводная часть в значительной степени деструктируется, а лигнин даже сульфидируется.

**10. Термолиз.** Нагревание древесины до температур ниже требующихся для ее воспламенения или разложения в бескислородной среде вызывает постепенную деструкцию ее компонентов (старение), приводящую к снижению ее прочностных характеристик.

Нагревание древесины без доступа кислорода приводит к ее пиролизу с образованием газообразных, жидких и твердых продуктов.

Древесина устойчива к нагреванию вплоть до температуры 100°C. При дальнейшем увеличении температуры начинается термическое разложение ее компонентов с образованием оксидов углерода, водорода и воды. В интервале температур между 100 и 250°C древесина темнеет и теряет прочность, хотя структура ее сохраняется. При более высокой температуре, вплоть до 500°C происходит сухая перегонка древесины. Реакция разложения становится экзотермической при 275-280°C, причем для целлюлозы эта температура соответствует 270 °C, а для лигнина 300°C, гемицеллюлозы разлагаются при значительно более низких температурах.

**Пиролиз** в основном заканчивается при температуре 500°C с образованием твердого остатка в виде древесного угля. Однако уголь, полученный при этой температуре, при дальнейшем нагревании до 800°C дает еще значительное количество неконденсирующихся газов.

Продукты пиролиза древесины чрезвычайно разнообразны, среди них выделено более 200 индивидуальных соединений, образующихся в результате термодеструкции отдельных компонентов древесины, а также продуктов их взаимной конденсации. Так, **левоглюкозан** образуется при пиролизе **целлюлозы**, производные **фурана** – из **пентозанов**, а разнообразные **ароматические соединения** из **лигнина**, образование значительного количества **уксусной кислоты** объясняется отщеплением **ацетильных групп** и т.д. В процессе пиролиза возможны также вторичные реакции между образующимися соединениями (см. разделы 5.1.9.10.; 5.3.9.13 и 6.2.3.1).

#### **4.4.3. Компонентный состав коры**

Начало исследования компонентного состава коры у нас в стране было положено работами В.И. Шаркова (1938 г.). Важность и актуальность этого вопроса заключалась хотя бы в том, что кора составляет от 6 до 20% наземной части дерева и ее состав резко отличается от состава древесины соответствующей древесной породы (табл. 25).

Стандартные методы анализа древесины не пригодны для исследования коры. Общепринятой схемы анализа коры до настоящего времени не разработано.

## Компонентный состав коры, %

Компоненты	Ель		Сосна		Береза	
	луб	корка	луб	корка	луб	корка
Целлюлоза	21,2	15,3	18,3	16,4	18,5	3,4
Пентозаны	9,7	7,1	12,2	6,8	20,2	1,1
Гексозаны	9,3	7,7	16,4	6,0	–	–
Полиурониды	6,0	4,0	6,0	2,2	–	–
Лигнин	15,6	27,4	17,2	43,6	20,3	1,3
Суберин	-	2,8	-	2,9	1,2	38,7
Вещества, экстрагируемые водой	30,1	27,9	20,8	14,2	–	–
Вещества, экстрагируемые органическими растворителями	1,7	2,6	3,9	3,5	13,7	5,6
Вещества, отгоняемые с паром	1,1	0,7	1,7	1,3	–	–
Зола	2,3	2,3	2,3	1,3	1,8	0,4
Белки	–	–	–	–	5,0	8,8

Количество **целлюлозы** в коре колеблется от 18 до 20%, **пентозанов** от 8,3 до 17,5%, что значительно меньше чем в соответствующей древесине. Причем по содержанию пентозанов кора хвойных и лиственных пород отличается не так разительно, как их древесина. С другой стороны, кора содержит значительно большее количество **лигнина**, до 49% (**береза белая**), **экстрактивных веществ** до 30% (**пихта**) и **золы** от 2 до 5%. Содержание золы в коре в среднем в 10 раз выше, чем в соответствующей древесине, причем кора лиственных пород является более зольной, чем кора хвойных.

Состав коры зависит от условий роста дерева, его возраста, местонахождения участка коры на стволе. Очень значительно отличаются по составу **луб** и **корка**. В лубе найдено большее количество целлюлозы, гемицеллюлоз и экстрактивных веществ, но меньшее количество лигнина. По своему составу лубяные волокна ближе к древесным.

Процесс перехода луба в корку выражается накоплением веществ лигнинового характера и появлением специфического вещества – **суберина**, представляющего собой смесь полиэфиров W-оксикислот алифатического ряда с включением ароматических фрагментов (см. раздел 3.8.1). Содержание суберина в корке колеблется в широких пределах: от 2,8% (**ель**) до 38,7% (**береза**). При образовании пробковых клеток корки, после окончания их роста на поверхности первичной стенки образуется вторичная с наружным субериновым и внутренним целлюлозным слоем.

**Углеводная** часть коры отличается от древесины как по составу, так, по-видимому, и по строению. **Лигнин** существенных отличий не имеет, хотя по составу является более гетерогенным.

**Экстрактивные вещества** коры чрезвычайно разнообразны и представлены: спиртами, фенолами, альдегидами, кетонами, карбоновыми кислотами, амидами, лактонами, лигнанами, флаванолами, хинонами, производными  $\alpha$ - и  $\gamma$ -пирона, восками, терпенами, смоляными кислотами, дубильными веществами, белками и т. д. (см. раздел 5.4).

Кора некоторых древесных пород содержит алкалоиды (**тисс ягодный**), жирные масла (**можжевельник**) и разнообразные гликозиды: **франгулин (крушина ломкая)**, **эскулин (каштан конский)**, **фраскин (ясень)** и **салицин (ива белая, тополь)**.

Кроме этого весьма распространены в коре **оксалат кальция** в виде отдельных кристаллов (**сосна, клён**), и друз (**липа, берёза, ильм, лещина, платан**) во внутриклеточных полостях и в виде мелких кристаллов в клеточных стенках лубяных волокон (тисс ягодный, можжевельник). Клетки наружных слоёв коры **бука** нередко бывают инкрустированы **кремнезёмом**, образующим на поверхности клеточных оболочек подобие панциря.

#### 4.4.4. Компонентный состав древесной зелени

Первые отечественные работы, посвященные изучению состава древесной зелени, проводились Ф.Т. Солодким с сотрудниками в начале 30-х годов.

Компоненты живых элементов древесной зелени по их растворимости подразделяют на:

1. Вещества, растворимые органическими растворителями;
2. Вещества, растворимые в воде;
3. Вещества, не растворимые в этих растворителях (табл. 26).

Такая странная, на первый взгляд, классификация объясняется тем, что древесная зелень являлась в большинстве случаев источником экстрактивных веществ, а компоненты клеточных стенок представляли меньший интерес.

Таблица 26

Компонентный состав древесной зелени, %

Компоненты \ Породы	Ель	Сосна
Целлюлоза	17,57	29,73
Пентозаны	5,87	6,78
Лигнин	24,15	22,96
Вещества, экстрагируемые водой	29,26	18,66
Вещества, экстрагируемые органическими растворителями	9,5	11,87
Зола	4,62	3,08

К последней группе веществ относятся: **углеводы, лигнин** и некоторые **белки**. Вещества, определяющие зольность, могут содержаться во всех трех группах.

Наибольший интерес представляют вещества, содержащиеся в древесной зелени хвойных пород, поэтому их компонентный состав является более изученным.

Содержание целлюлозы в хвое значительно меньше, чем в древесине. Так, для **ели** эти показатели соответствуют 17,57 и 52,4%, для **сосны** 29,73 и 51,9%, аналогичная зависимость прослеживается и для **пентозанов**: ель – 5,87 и 10,0%, сосна – 6,78 и 11,2%.

Содержание **лигнина** по некоторым данным отличается незначительно от его содержания в соответствующей древесине. Это тем более странно потому, что древесная зелень в основном состоит из живых тканей, содержание лигнина в клетках которых незначительно. Эффект такого высокого содержания «лигнина» в живых элементах древесной зелени можно объяснить скорее всего высокой реакционной способностью низкомолекулярных веществ, склонных к конденсационным процессам при жестких обработках материала, с образованием продуктов определяемых как лигнин.

Содержание экстрактивных веществ более чем в 10 раз превышает аналогичный показатель для древесины.

В состав водного экстракта входят: фенольные соединения, углеводы, карбоновые кислоты, азотсодержащие соединения, некоторые витамины и т.д.

Среди веществ, экстрагируемых органическими растворителями, присутствуют: терпеноиды, каротиноиды, фосфолипиды, зеленые пигменты, витамины и т.д. (см. разделы 5.4 и 6.2.4)

Зольность **хвои** значительно выше, чем у древесины и составляет соответственно для **ели** 4,62 – 0,2%, и 3,08 – 0,2% для сосны и увеличивается с возрастом хвои. Отличается содержание веществ, определяющих зольность, и в различных элементах древесной зелени. Так, зольность еловой **хвои** составляет 3,5%, **коры** молодых побегов – 2,8%, **древесины** молодых побегов – 1,6%.

Состав минеральных веществ древесной зелени сильно зависит от условий произрастания древесного растения, состава микроэлементов почвы, состояния воздушного бассейна и других факторов. Среди этих веществ найдены соединения **алюминия, титана, никеля, свинца, бора** и даже **серебра** (см. раздел 3.7.2).

## ГЛАВА 5. ХИМИЯ КОМПОНЕНТОВ БИОМАССЫ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ [195-821]

### 5.1. Химия целлюлозы

Результаты первых исследований, касающихся строения и свойств целлюлозы, были опубликованы в работах французского исследователя Браконно в 1819 году.

Тогда было выяснено, что клеточная стенка древесных растений содержит полисахарид, устойчивый к действию азотной кислоты и щелочи. Этот полисахарид называли **целлюлозой** или **клетчаткой** (от лат. *Cellula* – клетка).

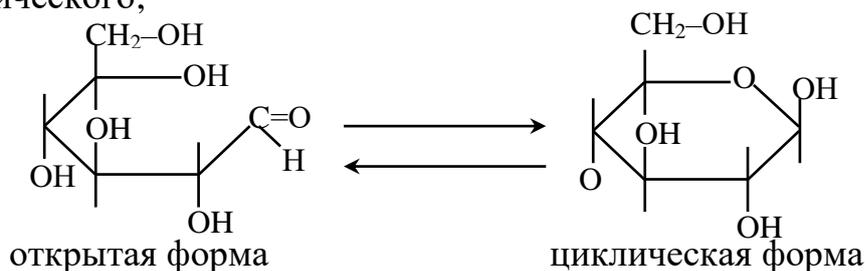
К началу XX века были сделаны попытки обобщения знаний о целлюлозе. Была точно известна элементарная формула этого вещества –  $C_6H_{10}O_5$ . Уже тогда считали, что молекула целлюлозы очень велика. Строение целлюлозы не было известно, но на основании экспериментальных данных было показано, что молекулярная масса ее чрезвычайно высока.

В дальнейшем, работами Хеурса, Марка, Мейера, Штаудингера, Гесса, Отта, и наших соотечественников П.П. Шорыгина, В.А. Каргина, З.А. Роговина, Н.И. Никитина, В.И. Шаркова в теорию строения целлюлозы было внесено много нового. И в настоящее время она представляет собой стройную систему взаимосвязанных данных, отвечающую на многие вопросы.

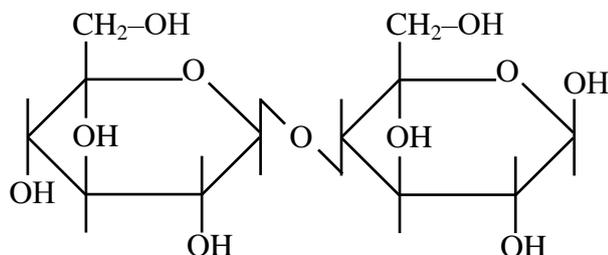
#### 5.1.1. Строение элементарных звеньев целлюлозы и макромолекулы в целом

Многие данные о химическом строении макромолекул целлюлозы и особенно о строении ее элементарных звеньев в настоящее время являются бесспорными.

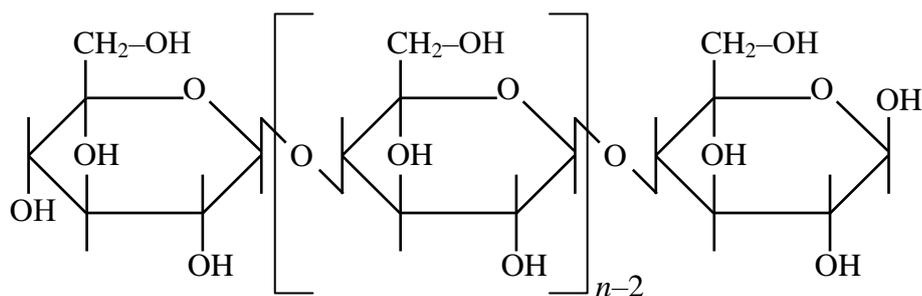
1. Целлюлоза – жесткоцепной полимер стереорегулярного строения с эмпирической формулой  $[C_6H_{10}O_5]_n$  или  $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ ;
2. Элементарным звеном макромолекулы целлюлозы является остаток D-глюкозы (ангидро-D-глюкоза), что доказывается выделением при полном гидролизе целлюлозы D-глюкозы с выходом 96...98 % от теоретического;



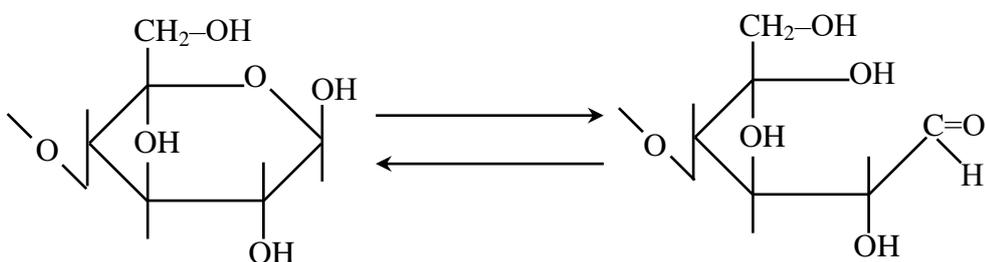
3. Элементарное звено в макромолекуле целлюлозы содержит три свободные гидроксильные группы, одну первичную и две вторичные. Это доказывается тем, что при полной этерификации удается получить только трехзамещенные эфиры целлюлозы и говорит о том, что остатки D-глюкозы входят в макромолекулу целлюлозы в циклической, а не в открытой форме;
4. Гидроксильные группы в элементарном звене целлюлозы находятся у 2, 3 и 6 атомов углерода. Это доказывается идентификацией основного продукта, полученного при гидролизе триметилцеллюлозы, как 2,3,6-три-о-метил-D-глюкозы;
5. Остатки D-глюкозы в молекуле целлюлозы имеют пиранозную, а не фуранозную форму. Сравнительная устойчивость целлюлозы к кислотному гидролизу исключает возможность существования звеньев в фуранозной форме, поскольку фуранозиды чрезвычайно неустойчивы к действию кислот;
6. Элементарные звенья макромолекулы целлюлозы являются  $\beta$ -стереоизомерными полуацетальными формами, соединенными между собой  $\beta$ -глюкозидной связью. Это доказывается тем, что продуктом частичного гидролиза целлюлозы является дисахарид **целлобиоза** (4-о( $\beta$ -D-глюкопиранозин)-D-глюкоза), остатки D-глюкозы в которой соединены  $\beta$ -глюкозидной связью, устойчивой к действию фермента **мальтазы** и гидролизуемой под действием фермента **эмульсина**:



7. Макромолекула целлюлозы практически не имеет ответвлений. В пользу этого утверждения говорит очень незначительное количество побочного продукта гидролиза триметилцеллюлозы – 2,3,4,6-тетра-о-метил-D-глюкозы, выход которого составил всего 0,05–0,2% за счет концевых звеньев макромолекул разной длины;
8. Таким образом, строение макромолекулы целлюлозы можно представить в следующем виде:

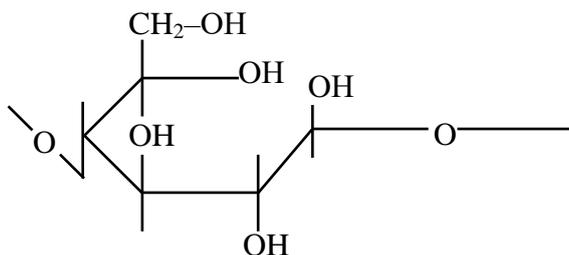


9. Остаток D-глюкозы, находящийся на одном конце макромолекулы целлюлозы («правый»). Является редуцирующим (восстанавливающим), так как может существовать в открытой альдегидной форме



Это доказывается способностью целлюлозы восстанавливать окисные соединения меди до закисных и окисляться йодом в щелочной среде. **Глюкозидный гидроксил**, находящийся в этом звене, отличается по свойствам от других, так как он способен метилироваться метанолом, при этом восстановительная способность целлюлозы исчезает. Углеродный атом, с которым связан глюкозидный гидроксил, получил название **глюкозидного или аномерного центра**. Высокая реакционная способность этого полуацетального гидроксила объясняется стабилизацией образующегося при его отщеплении карбониевого иона за счет свободной пары электронов соседнего кислородного атома.

10. Макромолекулярная структура и линейность строения целлюлозы были доказаны выделением промежуточных продуктов гидролиза с разными степенями полимеризации, а также в результате исследований свойств целлюлозы в растворах.
11. Существуют данные о наличии в макромолекуле целлюлозы «слабых» или «чувствительных» связей за счет присутствия в макромолекуле звеньев с открытой цепью



Предполагают, что каждый 256 глюкозный остаток имеет такое строение и образует ацетальную связь с соседней макромолекулой.

Существуют данные о наличии в макромолекуле целлюлозы лабильных сложноэфирных связей, а также наличии легкогидролизуемых связей в количестве 1 на 500 глюкозидных остатков.

Вопрос о существовании в чистой природной целлюлозе карбоксильных групп окончательно не решен. Их обнаруживают в очень чистых препаратах в количестве 1 на 1500...2000 элементарных звеньев, однако их, по-видимому, следует отнести на счет небольших примесей гемицеллюлоз.

Точность современных методов исследования позволяет утверждать, что другие типы связей в структуре целлюлозы могут встречаться не чаще, чем 1 на 1000 остатков глюкозы.

Вероятно, в природной целлюлозе нет слабых связей, но при соответствующей обработке могут быть введены такие функциональные группы, например, как карбонильные, которые сделают более чувствительными соседние  $\beta$ -глюкозидные связи.

12. В макромолекуле целлюлозы, возможно, могут возникать помимо глюкозных и иные элементарные звенья, однако статистически такое явление следует, по-видимому, рассматривать, не как правило, а как отклонение от нормального процесса биосинтеза. Так, в целлюлозе **ели**, по-видимому, могут присутствовать остатки **маннозы**, а в целлюлозе **березы** – остатки **ксилозы**, однако эти факты также можно отнести на недостаточную степень очистки целлюлозы от микропримесей гемицеллюлоз.

Хотя природные целлюлозы, вследствие различных условий биосинтеза, по-видимому, и могут отличаться в деталях одна от другой, но основные их свойства, определяемые общей формулой строения, остаются для них неизменными.

### **5.1.2. Конформационные превращения элементарных звеньев и макромолекулы целлюлозы**

Структурная формула целлюлозы не отражает истинной пространственной формы макромолекулы этого биополимера. Пиранозные кольца, лежащие в основе элементарных звеньев целлюлозы, не являются плоскими, а для уменьшения внутренних напряжений принимают пространственные **конформации «кресла»**

или «ванны». Для пиранозных колец возможными являются две конформации «кресла» и шесть конформаций «ванны» (рис. 83). В зависимости от конформации пиранозного цикла меняется пространственная ориентация заместителей в цикле. Для β-D-глюкопиранозы и ее производных наиболее энергетически выгодной является конформация «кресла» C1, где все гидроксильные группы находятся в экваториальном положении (в плоскости кольца). Однако различные физические и химические воздействия на целлюлозу могут привести к образованию и других конформационных форм. Прямолинейность строения макромолекулы целлюлозы возможна лишь с участием элементарных звеньев в конформациях C1 и 1C (рис. 84).

При некоторой деформации валентных углов прямолинейное строение возможно для макромолекул, включающих по одному или даже несколько элементарных звеньев в конформациях B2; 2B и B3. Сочетание же присутствия элементарных звеньев в конформациях 1B; B1 и 3B с прямолинейностью макромолекулы маловероятно.

Изменение прямолинейной формы макромолекулы целлюлозы также может быть связано с вращением глюкопиранозных звеньев вокруг гликозидных связей (рис. 85). При этом только поочередное вращение глюкозных остатков на равные углы в противоположных направлениях может сохранить прямолинейное строение макромолекулы.

Макромолекулы целлюлозы и ее производных являются наиболее жесткими из известных полимеров, переход креслообразной конформации элементарных звеньев при определенных условиях в ваннообразную может увеличить гибкость целлюлозной макромолекулы.

### 5.1.3. Молекулярная масса и полидисперсность целлюлозы

Большинство методов определения молекулярной массы для целлюлозы не применимо по разным причинам. Из ограниченного числа методов наиболее широкое применение нашли: «метод концевых групп» и вискозиметрический метод. Сложность применения вискозиметрического метода заключается в трудности подбора растворителя для целлюлозы. Основными типами растворителей, используемых для этой цели, являются комплексные соединения гидроксидов некоторых поливалентных металлов с аммиаком или аминами. Из этих соединений наибольшее применение получил медноаммиачный реактив (**реактив Швейцера – куоксам**)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ , а также некоторые другие комплексные соединения меди, никеля, кадмия и цинка: **куоксен**  $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--NH}_2)_2](\text{OH})_2$ , **ниоксен**  $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--NH}_2)_3](\text{OH})_2$ , **кадоксен**  $[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--NH}_2)_3](\text{OH})_2$ , **цинкоксен**  $[\text{Zn}(\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--NH}_2)_3](\text{OH})_2$ , железовиннонатриевый

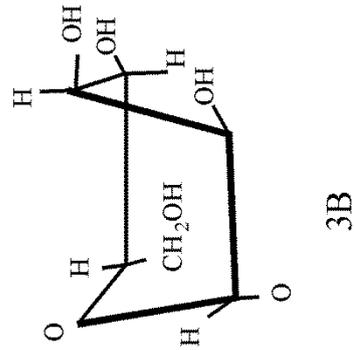
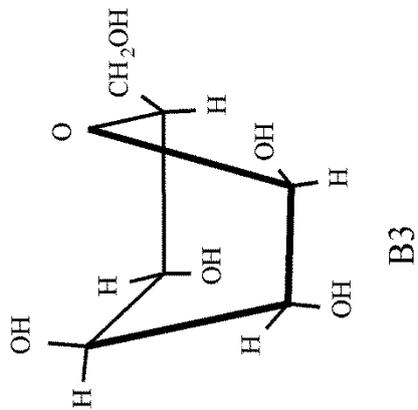
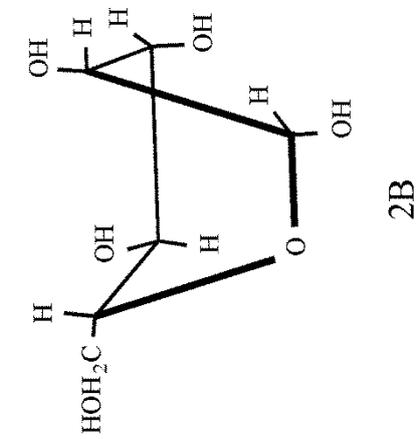
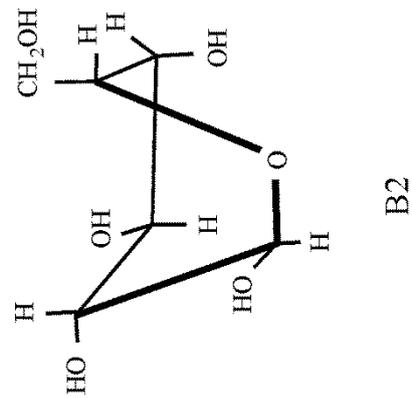
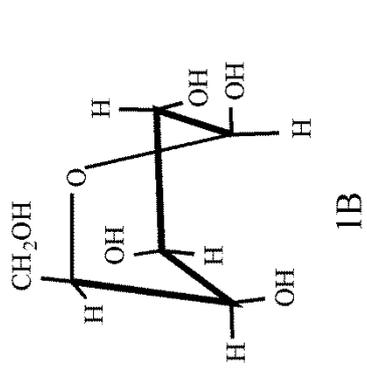
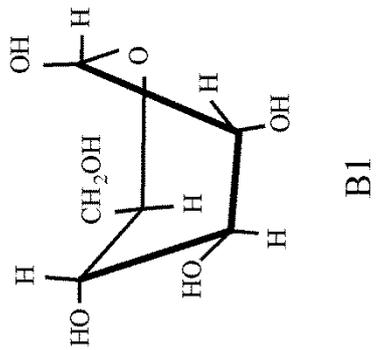
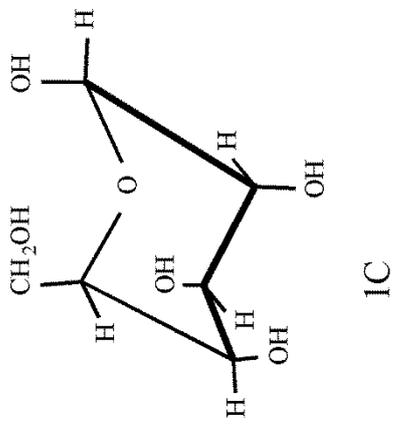
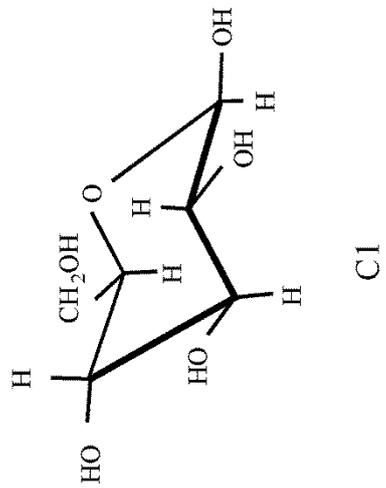


Рисунок 83. Конформация элементарного звена целлюлозы

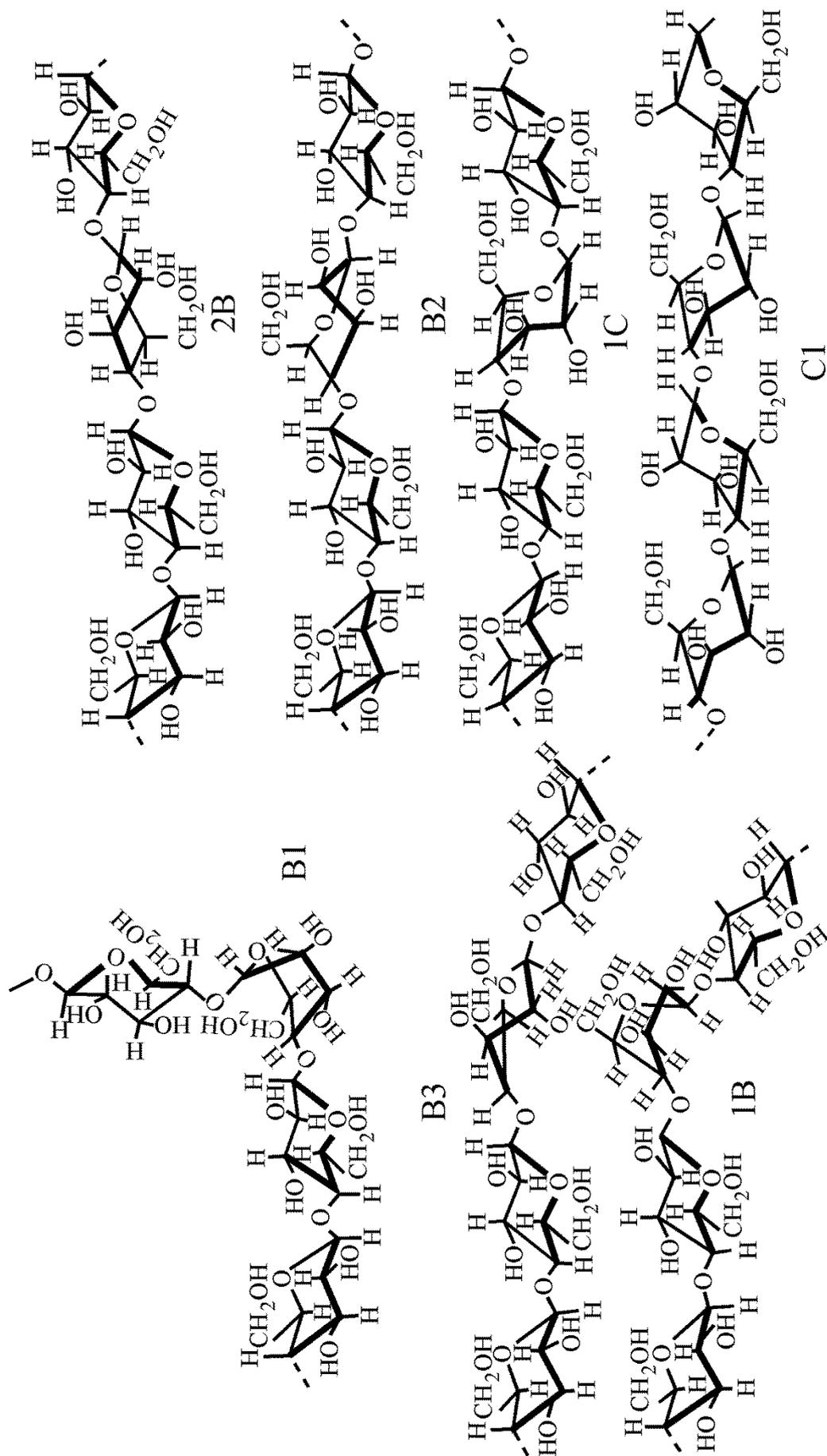


Рисунок 84. Пространственные формы макромолекулы целлюлозы, обусловленные конформационными превращениями элементарных звеньев

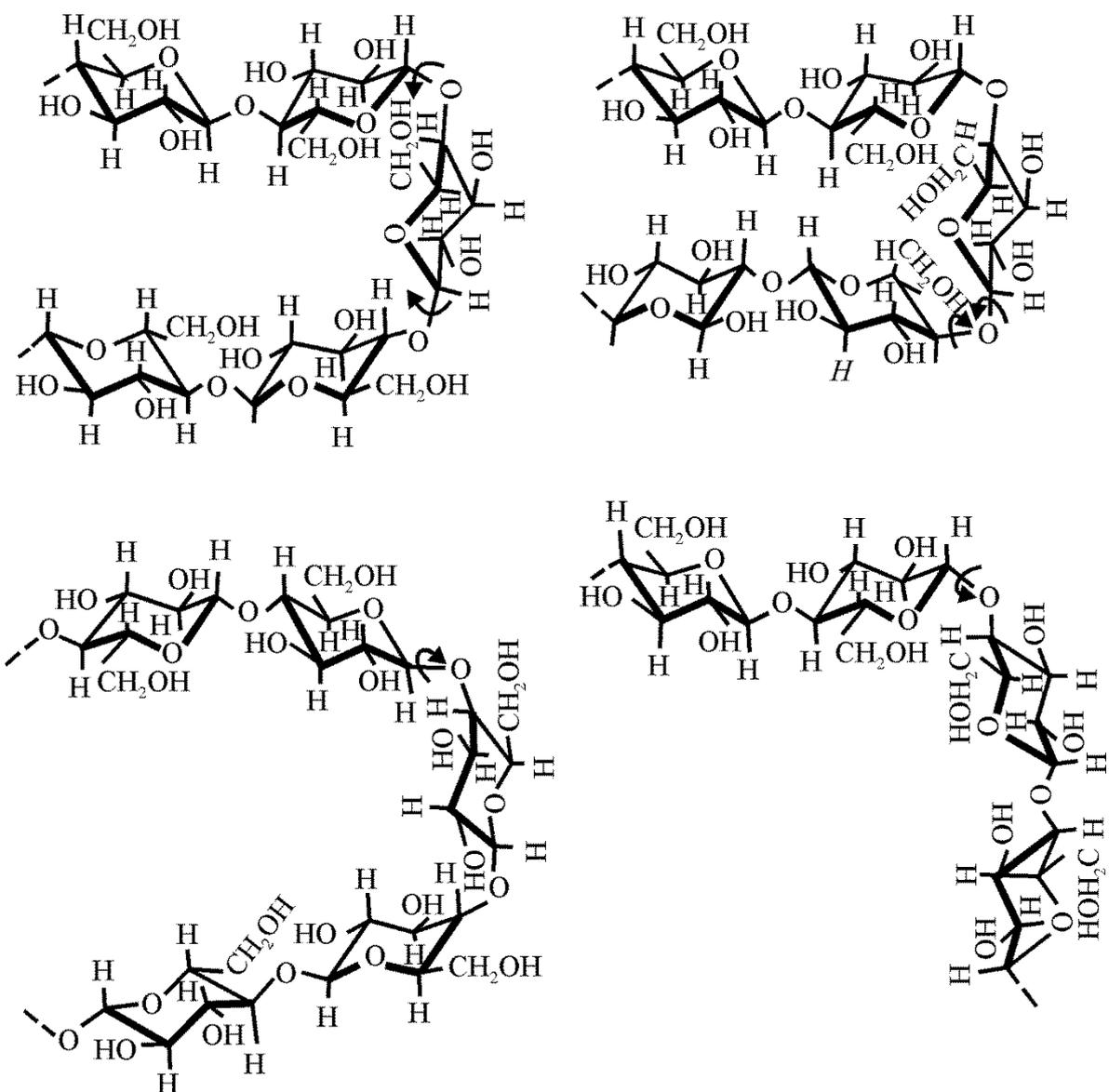


Рисунок 85. Пространственные формы макромолекулы целлюлозы, обусловленные поворотом элементарных звеньев вокруг гликозидных связей

комплекс (ЖВНК)  $\text{Na}_6[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_3]$ , четвертичное аммонийное основание – гидроксид тетрабензиламмония  $[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4]\text{OH}$  и др.

Для получения точных и воспроизводимых результатов при определении вязкости целлюлозы в медноаммиачных растворах необходимо полное удаление кислорода, вызывающего окислительную деструкцию целлюлозы. При определении молекулярной массы целлюлозы в кадоксене и ЖВК наличие небольших количеств кислорода оказывает меньшее влияние на полученные результаты, чем при использовании других растворителей.

Молекулярная масса различных образцов целлюлозы, определенная различными методами, колеблется в очень широких пределах, от 30000 до 5000000, что соответствует степени полимеризации от 175 до 30000. Такой разброс в величинах молекулярной массы связан как с особенностями применяемых методов, так и различной степенью деструкции целлюлозы при выделении ее из природных материалов.

Принято считать, что средняя степень полимеризации природной древесной целлюлозы составляет от 4000 до 5500, для технических целлюлоз, выделенных различными методами, она не превышает 1500, а для регенерированной целлюлозы – 1000.

Для определения **молекулярной неоднородности (полидисперсности)** целлюлозы ее подвергают фракционированию различными методами. Так, при определении полидисперсности целлюлозы методом ступенчатого осаждения чаще всего для фракционирования используют раствор целлюлозы в кадоксене или куоксане (табл. 27), а в случае метода ступенчатого растворения обычно применяют ортофосфорную кислоту различных концентраций.

*Таблица 27*

Результаты фракционирования целлюлозы со средней СП 844 из раствора в куоксане

СП фракции	% содержание фракции
160	8,8
350	9,9
545	16,4
820	18,2
1083	26,0
1161	20,7

Результаты фракционирования обычно выражают в виде кривых распределенных по молекулярной массе – **интегральной и дифференциальной** (рис. 86). Основными характеристиками целлюлозы являются положение пика и ширина дифференциальной кривой. Чем шире кривая, тем шире молекулярно-массовое распределение. Как правило дифференциальная кривая имеет один максимум (**унимодалная**), но встречаются и кривые с большим числом максимумов (**мультимодалные**).

Полагают, что полидисперсность природной древесной целлюлозы сравнительно невелика, но при выделении ее различными методами она возрастает пропорционально жесткости метода.

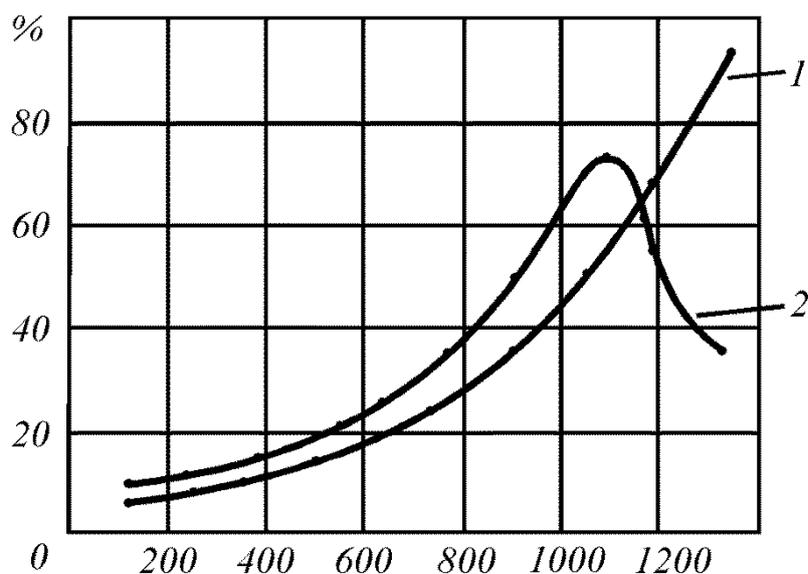


Рисунок 86. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые молекулярно-массового распределения целлюлозы

#### 5.1.4. Межмолекулярные взаимодействия в целлюлозе

Для целлюлозы характерным являются два типа межмолекулярного взаимодействия: **водородные связи** и силы с малой энергией взаимодействия – **силы Ван-дер-Ваальса**.

Наличие водородных связей обусловлено присутствием сильнополярных гидроксильных групп в элементарных звеньях макромолекулы целлюлозы. Небольшая энергия водородных связей компенсируется их огромным количеством, за счет высокой степени полимеризации целлюлозы, и в суммарном виде она может превосходить энергию ковалентных связей в макромолекуле.

Наиболее вероятными в природной целлюлозе являются следующие типы водородных связей:

- **внутримолекулярная** между гидроксилом у  $C_3$  и кислородом пиранозного кольца соседнего глюкозного остатка,
- **межмолекулярные** между гидроксилом у  $C_6$  и кислородным мостиком соседней макромолекулярной цепи (рис. 87).

Возможны и другие типы водородных связей, но их существование не является достаточно доказанным.

Силы Ван-дер-Ваальса действуют на значительно больших расстояниях чем водородные связи, но энергия их значительно меньше. Так, для целлюлозы средняя энергия ковалентной связи составляет 210 КДж/моль, водородной – 62 КДж/моль, а сил Ван-дер-Ваальса – 33 КДж/моль.

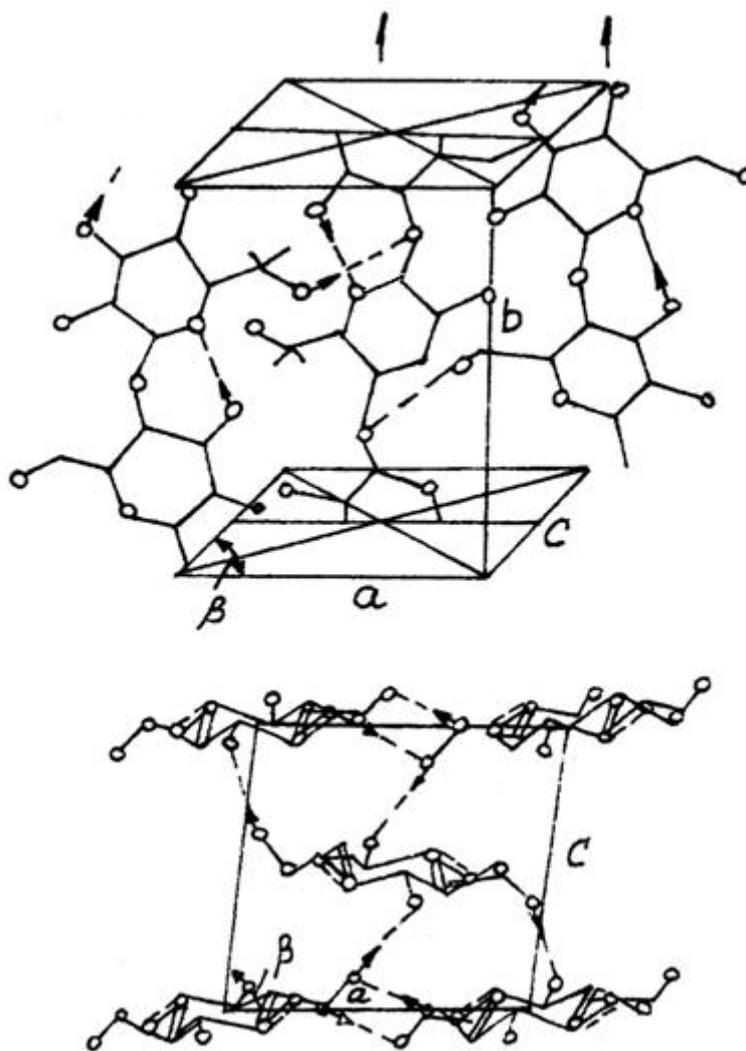


Рисунок 87. Элементарная кристаллическая ячейка целлюлозы  
(пунктирными стрелками показаны водородные связи)

Водородные связи и силы Ван-дер-Ваальса стягивают и ориентируют линейные макромолекулы целлюлозы, создавая тем самым предпосылки к образованию кристаллитов и надмолекулярных структур целлюлозы.

## 5.1.5. Кристаллическое состояние целлюлозы

### 5.1.5.1. Теория кристаллического строения целлюлозы

Эта теория условно подразделяется на две ветви:

- теорию аморфно-кристаллического строения, рассматривающую целлюлозу как двухфазную систему;
- теорию кристаллического строения, рассматривающую целлюлозу как однофазную кристаллическую систему с дефектами кристаллической решетки.

В зависимости от степени кристалличности целлюлозы применима и та, и другая ветвь данной теории, по которой микрофибриллы целлюлозы состоят из чередующихся аморфных и кристаллических участков – **кристаллитов**. Трехмерный дальний порядок в расположении цепей в кристаллитах поддерживается за счет водородных связей и сил Ван-дер-Ваальса. В аморфных участках стройный трехмерный порядок отсутствует и сохраняется лишь общая продольная направленность цепей. Кристаллические и аморфные участки не имеют четких границ. Длина макромолекул целлюлозы значительно больше длины кристаллических участков. Суммарная энергия межмолекулярного взаимодействия в кристаллитах значительно больше энергии ковалентных связей. Все кристаллиты ориентированы в одном направлении – вдоль оси волокна. Длина кристаллитов колеблется от 300 до 800 Å, но для препаратов с высокой степенью кристалличности может достигать 2500 Å, ширина при этом составляет 100-400 Å.

Целлюлозные волокна характеризуются двумя показателями: **степенью кристалличности и степенью ориентации**.

Степень кристалличности (относительное содержание кристаллической части) определяется с помощью рентгенографического анализа, а также по доступности ряда веществ при адсорбционных и химических процессах. Однако последние методы лишь косвенно характеризуют кристалличность исследуемого образца.

Природные целлюлозные волокна содержат примерно 65-70 % кристаллической части, в некоторых случаях эта величина может достигать 90-95 %, в регенерированной целлюлозе ее количество не превышает 35-40 %.

Степень ориентации показывает, насколько близко совпадают направления кристаллитов с направлением оси волокна и определяется с помощью методов дифракции рентгеновских лучей и двойного лучепреломления. Степень ориентации наиболее высока для целлюлозных волокон травянистых растений, для древесных растений она значительно меньше.

Теория кристаллического строения целлюлозы подтверждается тем, что удалось получить монокристаллы целлюлозы, установить наличие фазовых переходов и зафиксировать самопроизвольное упорядочение макромолекул в препаратах аморфной целлюлозы.

#### **5.1.5.2. Кристаллическая решетка целлюлозы**

Как все кристаллические вещества целлюлоза имеет **кристаллическую решетку**, состоящую из **элементарных кристаллических ячеек**. По данным рентгенографического анализа было установлено, что элементарная кристаллическая ячейка целлюлозы

является **моноклинной** (призма с неравными гранями и углом в основании  $\neq 90$ ) и вмещает в свой объем 4 глюкозных остатка пяти макромолекулярных цепей целлюлозы (рис. 87). Центральная цепь сдвинута на  $1/2$  звена и идет в противоположном направлении. При таком расположении половина цепей целлюлозы направлена в одну сторону, вторая половина в другую. Вдоль ребер **b** действуют силы ковалентных связей, в направлении ребер **a** гидроксилы соседних цепей приближаются на расстояние  $2,5 \text{ \AA}$  и здесь образуются водородные связи, вдоль ребер **c** расстояние между гидроксилами составляет  $3,1 \text{ \AA}$  и в этом направлении действуют силы Ван-дер-Ваальса.

Такая элементарная кристаллическая ячейка получила название **ячейки Мейера и Миша**. Некоторые исследователи (Престон) считают, что размеры элементарной кристаллической ячейки целлюлозы необходимо увеличить вдвое, но по мнению большинства исследователей это не является необходимым. Все природные целлюлозы, независимо от места их нахождения, как считают, имеют одну и ту же кристаллическую решетку.

### 5.1.5.3. Кристаллические модификации целлюлозы

Как для всех кристаллических веществ, для целлюлозы характерно явление **полиморфизма** – существование нескольких кристаллических модификаций, отличающихся параметрами кристаллической решетки и, как следствие, свойствами. В настоящее время различают пять основных модификаций целлюлозы.

**Целлюлоза I** – природная целлюлоза, содержащаяся в клеточных стенках растительных организмов (параметры ее кристаллической решетки рассмотрены выше).

**Целлюлоза II** – регенерированная или **гидратцеллюлоза**, образуемая из целлюлозы I при следующих видах обработки:

- а) растворении с последующим осаждением из раствора;
- б) мерсеризации с последующим разложением щелочной целлюлозы;
- в) этерификации с последующим омылением сложных эфиров;
- г) интенсивном размоле.

Целлюлоза II по сравнению с целлюлозой I имеет некоторые отличия в строении элементарной кристаллической ячейки. Макромолекулярные цепи целлюлозы, проходящие через объем элементарной кристаллической ячейки несколько повернуты, а центральная смещена в сторону. В результате этого происходит некоторое перераспределение и ослабление водородных связей между макромолекулами целлюлозы. В силу указанных причин, по видимому, улучшается сорбционная способность,

скорость диффузии жидкостей, реакционная способность, уменьшается плотность и появляется двойное лучепреломление.

**Целлюлоза III** – получается из целлюлоз I или II путем набухания в жидком аммиаке или аминах.

**Целлюлоза IV** – высокотемпературная форма целлюлозы, получается при нагревании целлюлоз I, II и III в глицерине при температуре 280 °С, с последующим его вытеснением кипящей водой.

**Целлюлоза «х»** – получается при обработке целлюлозы I соляной или ортофосфорной кислотой.

Элементарная кристаллическая ячейка этой модификации подобна ячейке целлюлозы I, но параметры ее не установлены.

Параметры же элементарных кристаллических ячеек модификации целлюлозы приведены в таблице 28, а схема их взаимопревращения на рисунке 88.

Кроме перечисленных кристаллических модификаций различают также полиморфные формы в зависимости от исходных форм целлюлозы, обозначаемые как III<sub>I</sub>; III<sub>II</sub>; IV<sub>I</sub> и т. д., а также модификации, содержащие молекулы других веществ, например гидроксида натрия или воды (рис. 89).

Таблица 28

Параметры элементарных кристаллических ячеек модификаций целлюлозы

Модификация \ Параметр	a, Å	b, Å	c, Å	β, °
I	8,2	10,3	7,9	83–84
II	8,2	10,3	9,2	63
III	7,7	10,3	9,9	58
IV	8,1	10,3	8,0	90

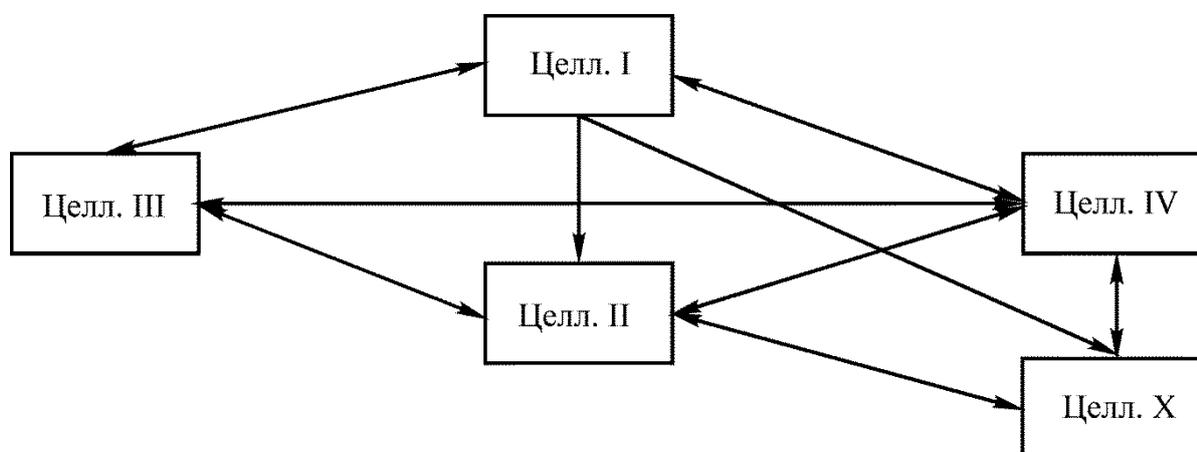


Рисунок 88. Возможные переходы между кристаллическими модификациями целлюлозы

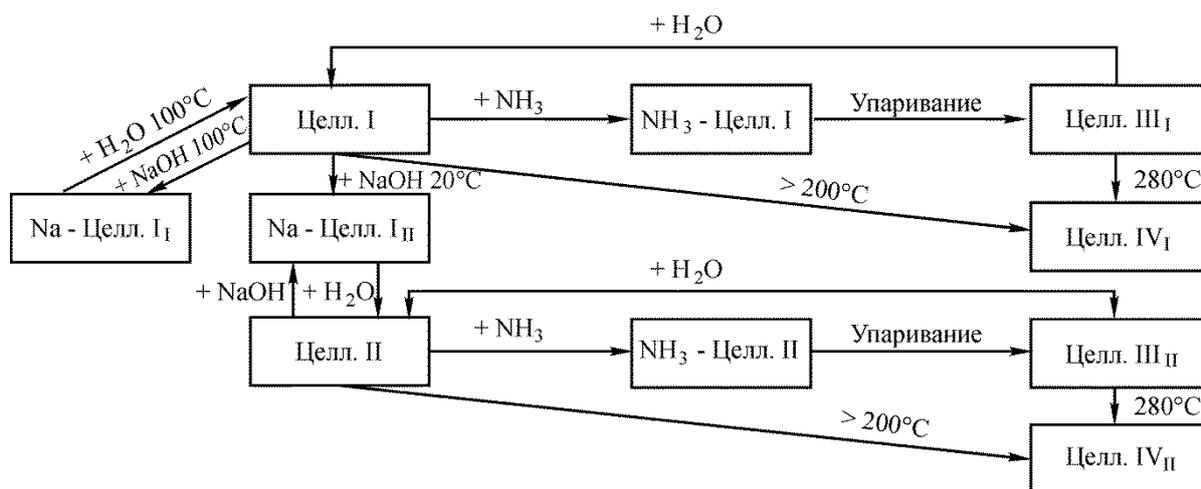


Рисунок 89. Взаимопревращения полиморфных форм целлюлозы

## 5.1.6. Аморфное состояние целлюлозы

### 5.1.6.1. Теория аморфного строения целлюлозы

Данная теория говорит не о наличии кристаллитов, а лишь участков с ориентированными макромолекулярными цепями, не образующими правильной кристаллической решетки, а лишь имеющими продольное направление по оси волокна. По этой теории целлюлоза представляет собой аморфное вещество с высокоупорядоченным расположением макромолекул, причем у целлюлозы, как и у других аморфных полимеров линейного строения, могут существовать различные надмолекулярные структуры фибриллярного типа.

### 5.1.6.2. Надмолекулярные структуры целлюлозы

Общепринятой теории образования надмолекулярных структур целлюлозы не существует. Наибольшее распространение получила гипотеза **Фрей-Виеслинга**, не выдерживающая критики по мнению автора.

По современным представлениям, наименьшим надмолекулярным образованием целлюлозы является элементарная фибрилла (**протофибрилла**) с диаметром 30–40 Å, включающая в себя четыре целлюлозные макромолекулы. Разные авторы предлагают различные модели протофибрилл (рис. 90).

Элементарные фибриллы объединяются в **микрофибриллы**, диаметром в 100 Å, микрофибриллы в грундфибриллы, диаметром 200–300 Å, грундфибриллы в фибриллы диаметром 2000–3000 Å. Фибриллы и являются структурным элементом клеточной стенки древесной клетки. При этом все элементы надмолекулярной структуры имеют круглое

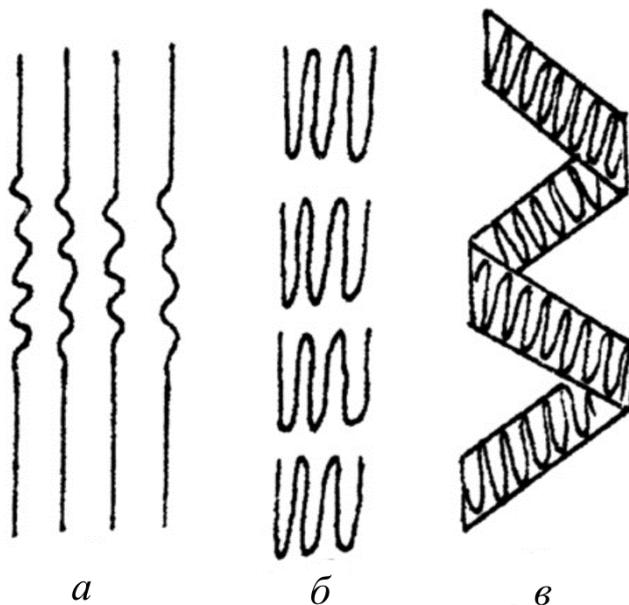


Рисунок 90. Модели строения протофибрилл:  
 а – бахромчатая мицелла; б – складчатые цепи;  
 в – лентообразноскрученные ленточные цепи.

сечение и объединены в единое целое по типу многожильного каната (см. рис. 6).

Свободные пространства между элементами надмолекулярной структуры заполнены одиночными макромолекулами целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнином.

### 5.1.7. Качественное и количественное определение и методы выделения целлюлозы

К качественным методам определения целлюлозы в древесных препаратах относятся некоторые цветные реакции целлюлозы с рядом специальных реагентов:

- раствор **хлор-цинк-йода** ( $ZnCl_2 + KI + I_2 + H_2O$ ) – фиолетовое окрашивание;
- раствор йода в серной кислоте – темно-синее окрашивание;
- растворы субстативных красителей (**конго красный, бензопурпурил** и др.) – красное окрашивание.

Но качественное определение целлюлозы в большинстве случаев бывает малоэффективным вследствие того, что цветные реакции характерны для относительно чистых образцов целлюлозы, а в случае наличия большого количества примесей цветовая гамма исследуемого препарата может сильно отличаться от указанной выше. Поэтому

предпочтительнее является применение количественных методов определения целлюлозы, на основании которых судят как о наличии, так и о количестве целлюлозы в препарате.

Количественные методы определения целлюлозы в большинстве случаев являются прямыми, основанными на выделении целлюлозы из исследуемого материала. К ним относятся следующие методы:

1. Хлорный метод (**метод Кросса и Бивена**), заключающийся в чередующейся обработке влажным хлором и раствором сульфита натрия. Исходную древесину предварительно подвергают экстракции. Полученная целлюлоза несколько загрязнена гемицеллюлозами и лигнином, несколько гидролизована и окислена. Метод считается наиболее точным.
2. **Метод Шмидта** заключается в чередующейся обработке оксидом хлора (IV) и раствором сульфита натрия. Полученная целлюлоза несколько загрязнена гемицеллюлозами, но деструктирована очень незначительно.
3. Азотнокислотный метод (**метод Кюршнера и Хоффера**) заключается в обработке исходной древесины смесью концентрированной азотной кислоты и этанола в соотношении 1:4. При этом предварительное экстрагирование древесины не требуется, полученная целлюлоза практически не содержит примесей, но более деструктирована по сравнению с первыми двумя методами. Метод оперативен и достаточно точен.
4. Азотнощелочной метод – основан на поочередном кипячении древесины с 3%-ными растворами азотной кислоты и гидроксида натрия. Полученная целлюлоза мало загрязнена гемицеллюлозами и лигнином и очень незначительно деструктирована. Выход целлюлозы по этому методу близок к выходу по методу Кюршнера и Хоффера. Метод оперативен и хорош для массовых определений.
5. Сульфитный метод – основан на обработке раствором гидросульфита натрия и 1 н соляной кислотой при температуре 98°C в течение 6–8 суток. Полученная целлюлоза обладает высокой чистотой.
6. Метод обработки бромом и аммиаком дает малодеструктированную целлюлозу, но метод длителен.

Последние два метода из-за длительности не нашли широкого применения.

В большинстве случаев применение разных методов дает разные результаты (табл. 29), поэтому для получения сопоставимых результатов параллельные анализы необходимо проводить одним и тем же предварительно выбранным методом.

Таблица 29

Содержание целлюлозы в древесных препаратах, определенное различными методами, %

Порода \ Метод	Кросса и Бивена	Шмидта	Кюршнера и Хоффера
Сосна	58,2	59,3	50,09
Осина	51,0	50,0	48,2

Кроме прямых методов количественного определения целлюлозы иногда используют косвенный метод **Кизеля и Семигановского**, который основан на количественном определении содержания глюкозы в гидролизате трудногидролизуемых полисахаридов с последующим пересчетом на целлюлозу.

Кроме методов препаративного выделения целлюлозы из древесины, лежащих в основе количественных методов ее определения, существует ряд методов выделения, применяемых для ее промышленного получения для последующей химико-механической или химической переработки. К таким методам относятся **сульфитный** и его модификации (обработка древесины сульфитами и гидросульфитами кальция, натрия, калия или аммония), **натронный** (обработка гидроксидом натрия), **сульфатный** (обработка сульфидом натрия), **хлорно-щелочной** (обработка хлором и гидроксидом натрия), **азотно-щелочной** (обработка азотной кислотой и гидроксидами натрия, калия или аммония). Очень перспективным, хотя и энергоемким, является метод **высокотемпературного взрывного автокатализа**, заключающийся в обработке древесины перегретым водяным паром при высоком давлении, с последующим сбросом давления до атмосферного. При такой обработке происходит глубокая механо-химическая деструкция гемицеллюлоз и лигнина и превращения их в водорастворимые соединения, целлюлоза получается достаточно чистой, хотя и несколько деструктированная.

### 5.1.8. Химический анализ целлюлозы

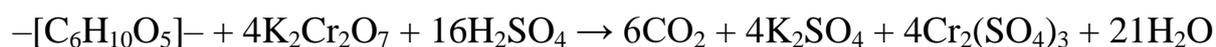
Химический анализ целлюлозы подразумевает определение ее молекулярной массы и полидисперстности (см. раздел 5.1.3), содержание фракций, функциональный анализ некоторых технологических характеристик и т. д.

Остановимся на некоторых из перечисленных методов анализа.

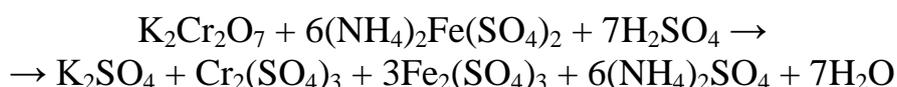
### 5.1.8.1. Определение содержания $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ -фракций

В выделенных образцах целлюлозы содержатся фракции с разной степенью полимеризации, влияющей на их растворимость, с другой стороны – технические целлюлозы могут содержать небольшое количество гемицеллюлоз, обладающих повышенной растворимостью по сравнению с целлюлозой, поэтому условно принято различать  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -фракции. Под  $\alpha$ -целлюлозой понимается фракция, устойчивая к растворяющему действию раствора гидроксида натрия 18%-й концентрации,  $\beta$ -целлюлозой – фракцию, растворимую в 18%-м растворе, но не растворимую в 10%-й, и наконец  $\gamma$ -целлюлозой – фракцию, растворимую в 10%-м растворе. Определение  $\alpha$ -целлюлозы является очень относительным и зависит от ряда факторов (температуры, времени обработки, степени измельчения пробы и т. д.), поэтому для получения сравнимых результатов рекомендуется проводить анализы в строго определенных условиях. В щелочном фильтрате, полученном от фильтрования  $\alpha$ -целлюлозы, определяют  $\beta$ - и  $\gamma$ -целлюлозы. При нейтрализации и подкислении уксусной кислотой определяют  $\beta$ -целлюлозу, выпадающую при этом в осадок. Растворимая в уксуснокислотном растворе  $\gamma$ -целлюлоза может быть определена косвенно или осаждением из раствора сульфатом аммония.

Суммарное содержание  $\beta$ - и  $\gamma$ -целлюлоз в щелочном фильтрате может быть также определено окислением бихроматом калия в кислой среде



Избыток бихромата калия оттитровывают солью Мора



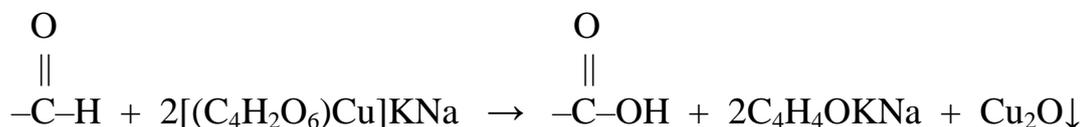
### 5.1.8.2. Функциональный анализ

Основными функциональными группами природной целлюлозы являются гидроксильные, методы суммарного определения которых рассмотрены в 1 разделе данной главы.

Количество **глюкозидных гидроксильных** в редуцирующих концевых звеньях целлюлозы определяется благодаря восстанавливающей способности последних по **медному числу**, определяемому массой меди в граммах, восстанавливаемой из двухвалентного состояния в одновалентное

и осаждаемой в виде оксида меди (I), в пересчете на 100 г абсолютно сухой целлюлозы.

Определение проводят действием на исследуемый образец жидкостью Феллинга (раствор моноартратакупрата (II) калия натрия)



Выделившуюся закись меди определяют перманганатометрией.

Медное число природной целлюлозы не превышает 0,2, для сульфатных целлюлоз достигает 1,0, а для сульфитных – 1,6-1,8 а иногда и более.

Кроме наличия в природной целлюлозе редуцирующих концевых элементарных звеньев в процессе выделения и облагораживания целлюлозы в глюкопиранозных звеньях могут протекать окислительные процессы, приводящие к образованию дополнительных карбонильных и даже карбоксильных групп (рис. 91).

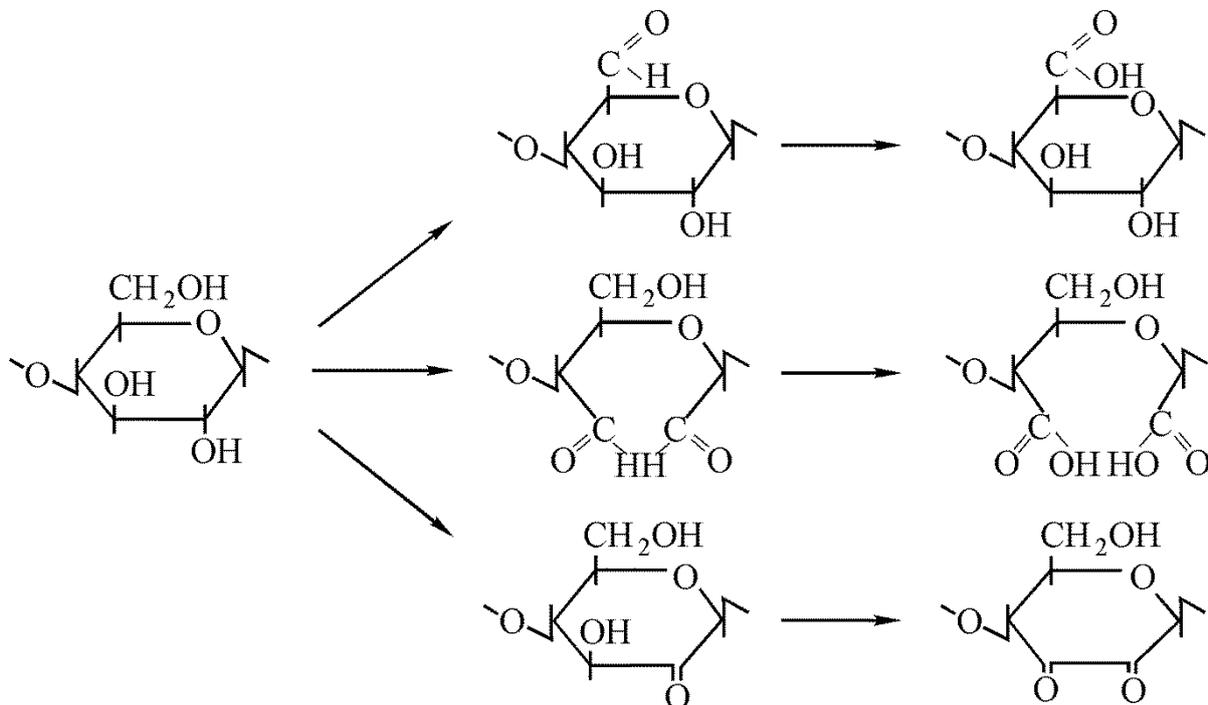
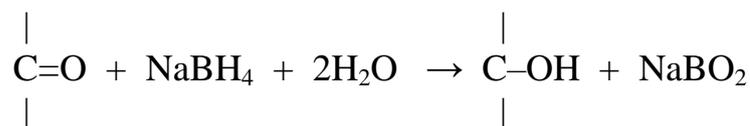


Рисунок 91. Возможные схемы образования карбонильных и карбоксильных групп в целлюлозе

Поэтому для технических целлюлоз разработаны методы количественного определения этих групп.

### 5.1.8.3. Определение общего содержания карбонильных групп

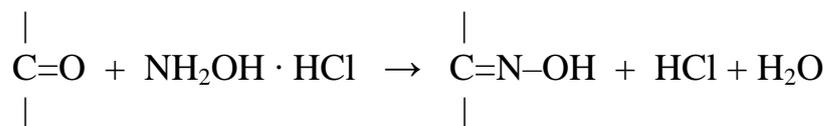
**1. Боргидридный метод.** Щелочной раствор (рН 10-11) боргидрида натрия или калия восстанавливает карбонильные группы до спиртовых



Количество израсходованного боргидрида определяется по разности объемов водорода, выделяющегося при подкислении исследуемого и контрольного растворов



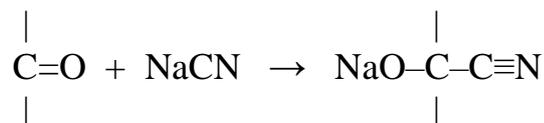
**2. Гидроксиламиновый метод.** При конденсации солянокислого гидроксиламина с карбонильными группами освобождается эквивалентное количество соляной кислоты



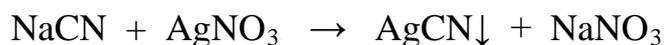
Последнюю оттитровывают с бромфеноловым синим или потенциометрически до рН=3,2. Карбоксильные группы при этом анализе необходимо переводить в солевую форму обработкой анализируемого образца раствором ацетата кальция.

Количество карбонильных групп можно также определить по содержанию азота в образовавшихся оксимах, однако такой метод используется редко.

**3. Цианидный метод.** Цианид натрия при действии на карбонилы приводит к количественному образованию циангидринов в щелочной среде (рН 9-11)

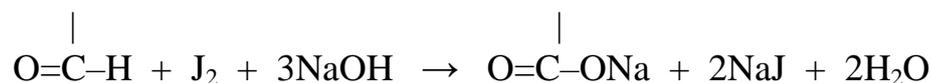


Не прореагировавший цианид натрия оттитровывают раствором нитрата серебра

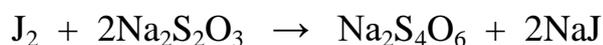


#### 5.1.8.4. Определение содержания альдегидных групп

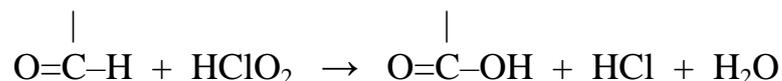
**1. Йодометрический метод.** Йод в щелочной среде (pH 9,3-9,5) окисляет альдегидные группы до карбоксильных:



Избыток йода оттитровывают раствором тиосульфата натрия при подкислении в присутствии крахмала



**2. Метод окисления хлористой кислотой.** В кислой среде (pH 3,2-3,5) хлористая кислота окисляет альдегидные группы до карбоксильных



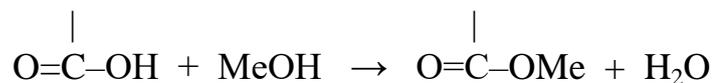
Содержание альдегидных групп определяют по разности содержания карбоксильных групп в анализируемом образце до и после его окисления хлористой кислотой.

#### 5.1.8.5. Определение содержания кетонных групп

Содержание кетонных групп в образцах частично окисленной целлюлозы определяют по разности общего содержания карбонильных групп и содержания альдегидных групп для данного образца.

#### 5.1.8.6. Определение общего содержания карбоксильных групп

**1. Алкалиметрические методы.** Эти методы основаны на прямом или обратном титровании карбоксильных групп щелочами



При этом необходимо, чтобы карбоксильные группы были в кислотной форме. Поэтому перед анализом образец обрабатывают раствором соляной кислоты с последующей промывкой водой.

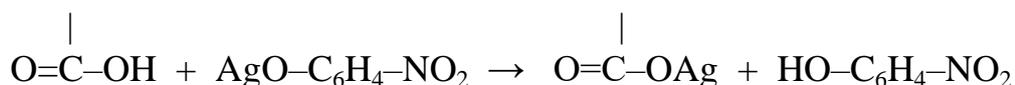
Избыток щелочи в результате анализа оттитровывают раствором соляной кислоты в присутствии метилового красного.

**2. Методы определения с ацетатами кальция или цинка.** Данные методы основаны на вытеснении уксусной кислоты из этих солей при рН 6,2-6,3 более сильнодиссоциирующими карбоксилатами окисленных целлюлоз



Выделившуюся уксусную кислоту оттитровывают щелочью.

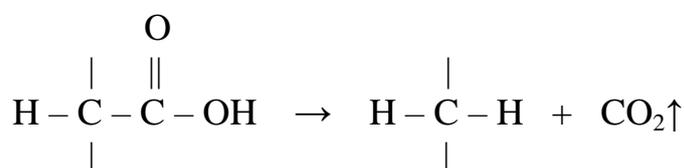
**3. Метод определения с нитрофенолятом серебра.** При взаимодействии окисленных целлюлоз с о-нитрофенолятом серебра карбоксилы связывают эквивалентное количество ионов серебра



Снижение концентрации ионов серебра определяют по Фольгарту (в присутствии железоаммониевых квасцов).

#### 5.1.8.7. Определение содержания уроновых карбоксильных групп

Содержание уроновых карбоксилатов (у  $\text{C}_6$ ) основано на декарбоксилировании при кипячении с 12% соляной кислотой



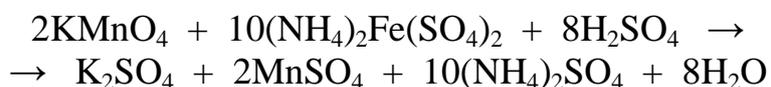
Выделившийся оксид углерода (IV) улавливают в растворе щелочи и по количеству связанной щелочи рассчитывают содержание уроновых карбоксилатов.

### 5.1.8.8. Анализ целлюлозы на чистоту

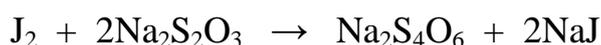
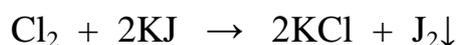
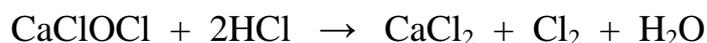
Технические целлюлозы, полученные из древесины, в той или иной степени загрязнены примесями (лигнин, гемицеллюлозы, пектиновые вещества, смолы, жиры, воска, зола), освобождение от них является сложной задачей, и в большинстве случаев необходимость в этом отсутствует. Поэтому для характеристики чистоты технических целлюлоз их подвергают анализу с целью определения количества указанных примесей.

Для определения остаточного **лигнина** в целлюлозе («жесткость») применяют два метода: перманганатный и хлорный.

Сущность перманганатного метода заключается в окислении остаточного лигнина в кислой среде перманганатом калия с последующим титрованием избытка последнего **солью Мора**:



По хлорному методу остаточный лигнин определяют окислением хлорной известью в кислой среде с последующим добавлением йодида калия и титрованием выделившегося йода тиосульфатом натрия:



Что касается содержания **гемицеллюлоз** в технических целлюлозах, то считают, что их количество соответствует содержанию  $\beta$  и  $\gamma$  фракций. Поэтому для определения этой характеристики можно использовать метод окисления бихроматом калия в кислой среде (см. раздел 5.1.8.1).

**Пектиновые вещества** определяют кипячением с раствором молочной кислоты с последующим осаждением их этанолом. Полагают, что таким методом выделяется до 95% пектиновых веществ.

Содержание **жиров, смол и восков** определяется экстракцией эфиром, спиртобензольной смесью или хлороформом.

**Зольность** целлюлозы определяют гравиметрически сжиганием и прокаливанием до постоянной массы.

### 5.1.9. Физические и химические свойства целлюлозы

Физические свойства целлюлозы сильно зависят от большого количества факторов: молекулярной массы, полидисперсности, степени кристалличности, принадлежности к той или иной кристаллической модификации, метода выделения образца и способов его очистки и т. д. Такие физические константы, как температуры плавления и кипения для целлюлозы, как и большинства полимеров отсутствуют, растворимость в обычных растворителях равна нулю, **плотность** сильно зависит от содержания кристаллической фазы и для монокристаллов целлюлозы находится в интервале 1520-1540 кг/м<sup>3</sup>, целлюлоза является плохим проводником тепла и диэлектриком, прочностные показатели целлюлозы, кроме факторов перечисленных выше, сильно зависят от длины волокон. Очень важной характеристикой целлюлозных волокон, влияющей на скорость диффузии реагентов внутрь волокна а, следовательно, и на реакционную способность целлюлозы, является величина **площади внутренней поверхности**, определяемая размерами капилляров и их распределением в волокне. Она определяется методом сорбции инертных газов или паров. Результаты при этом сильно зависят от полярности, а также величины молекул сорбируемых веществ. При этом целесообразным является определение сорбции паров тех реагентов, которые будут использованы для последующей обработки целлюлозы. Сравнительные данные о величине внутренней поверхности целлюлозных волокон при сорбции некоторых реагентов приведены в таблице 30.

Таблица 30

Величина внутренней поверхности природных и гидратцеллюлозных волокон, м<sup>2</sup>/г

Волокно	Температура сушки, °С	Внутренняя поверхность волокна, рассчитанная по сорбции паров				
		азот	вода	метанол	этанол	уксусная кислота
Природное	20	1,7	137	20,1	7,3	18,3
	110	–	103	7,2	2,3	7,0
Мерсеризованное	20	0,5	275	–	–	11,9
	110	–	168	–	0,6	–
Вискозное	20	–	–	–	–	–
	110	–	–	3,6	1,2	–

Гидратцеллюлозные волокна значительно отличаются от природных по количеству сорбируемых паров. При этом сорбционная способность для паров воды у гидратцеллюлозных волокон выше, чем у природных, а для сорбции азота, паров спиртов и уксусной кислоты наблюдается обратная

зависимость. Механизм процессов, определяющих такое изменение внутренней поверхности целлюлозы по отношению к сорбции органических реагентов, недостаточно изучен.

Суммарная внутренняя поверхность, определяемая одним и тем же методом, значительно изменяется в зависимости от температуры сушки: чем выше температура сушки, тем меньше суммарная поверхность капилляров.

Уменьшение суммарной внутренней поверхности происходит также при выдерживании активированного целлюлозного материала на воздухе. При этом она может снизиться в 10-15 раз в течение нескольких часов.

Необходимо отметить, что соотношение между величиной внутренней поверхности гидратцеллюлозы и природной целлюлозы, найденное по сорбции паров органических растворителей, может изменяться при различных обработках. Так, если природную и мерсеризованную целлюлозу обработать концентрированной уксусной кислотой, то внутренняя поверхность мерсеризованной целлюлозы в несколько раз превысит величину внутренней поверхности природной целлюлозы.

Внутренняя поверхность целлюлозного материала значительно повышается при получении низкозамещенных эфиров целлюлозы, однако при дальнейшем повышении степени замещения она снова уменьшается. Этот факт можно объяснить уменьшением интенсивности межмолекулярного взаимодействия при низких степенях замещения и образованием новых надмолекулярных структур – при высоких.

Значительное увеличение внутренней поверхности (в 10-20 раз) происходит и в результате **инклюдирования** целлюлозы.

Для целлюлозы, как и для всех полимеров химические свойства в большинстве случаев определяются двумя типами реакций – реакциями элементарных звеньев (полимераналогичные превращения) и макромолекулярными реакциями (реакции деструкции, реакции сшивания цепей). Особое место занимают процессы получения блок- и привитых сополимеров целлюлозы. Реакционная способность целлюлозы определяется активностью ее функциональных групп, принимающих участие в тех или иных реакциях. К ним относятся три алифатические гидроксильные (одна первичная и две вторичные) в каждом элементарном звене (кроме концевых) и простая эфирная, образующая глюкозидную связь между звеньями. Гидроксильные группы целлюлозы обладают примерно такими же свойствами, как гидроксилы первичных и вторичных алифатических спиртов.

Ход реакции в большой степени зависит от доступности функциональных групп целлюлозы действию реагента. Если реагент не может проникнуть вглубь волокна, реакция проходит на его поверхности с доступными функциональными группами и носит топохимический

характер. В случае проникновения реагента внутрь волокна в межфибриллярные пространства реакции носят зональный или пермутоидный характер. Причем, если доступность функциональных групп будет наблюдаться только в аморфных участках фибрилл, продукт будет иметь гетерогенный характер, если с помощью методов активации или растворения станут доступными функциональные группы и внутри кристаллитов, продукт будет гомогенным.

Гидроксилы целлюлозы согласно их **доступности** для большинства реагентов можно разделить на четыре группы (табл. 31).

Что же касается реакционной способности гидроксильных групп одного элементарного звена целлюлозы, то, как правило, первичные гидроксилы более реакционноспособны, чем вторичные. Однако эта закономерность наблюдается в основном для гомогенных систем. В гетерогенных системах нередко обратная зависимость вследствие блокирования первичных гидроксильных групп большим количеством межмолекулярных водородных связей.

*Таблица 31*

#### Доступность гидроксильных групп целлюлозы

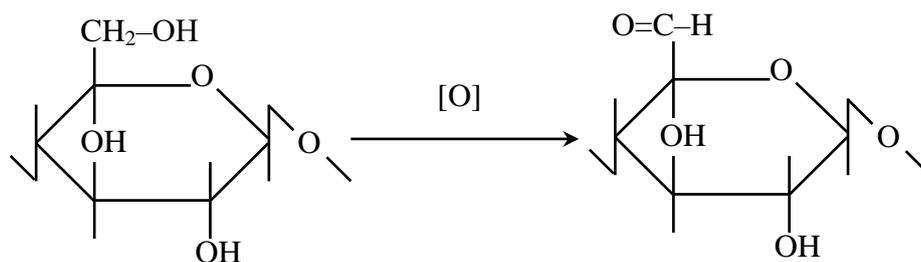
Вид растворителя	Степень доступности, %	Характер реакции
Неполярные растворители	13	Поверхностные реакции
Вода, водные растворы, другие полярные растворители	25	Реакции в аморфных зонах
Водяной пар	53	Реакции между зонами кристаллитов
Вещества, вызывающие набухание или растворение целлюлозы	100	Реакции внутри кристаллитов

Для характеристики степени замещения гидроксильных групп в производных целлюлозы используют показатель  $\gamma$ , при 100%-ной степени замещения  $\gamma = 300$ .

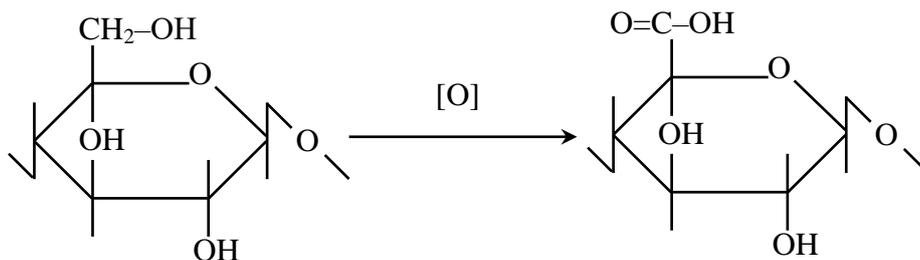
#### 5.1.9.1. Окисление целлюлозы

При действии различных окислителей на целлюлозу принципиально возможно протекание реакций окисления гидроксильных групп элементарного звена, описываемых следующими схемами.

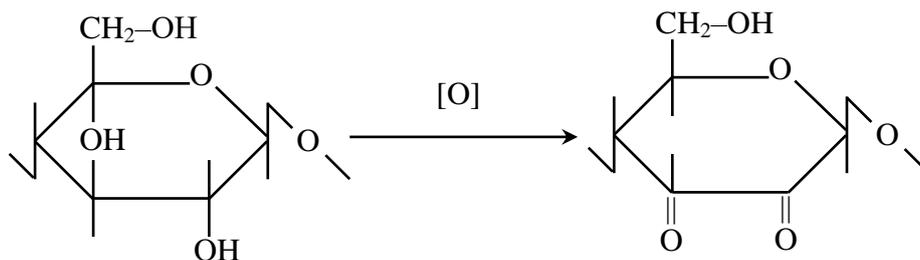
1. Окисление первичных гидроксил до альдегидных карбонил:



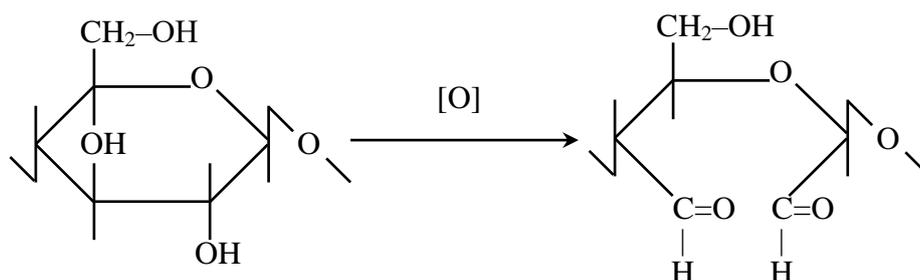
2. Окисление первичных гидроксил до карбоксил:



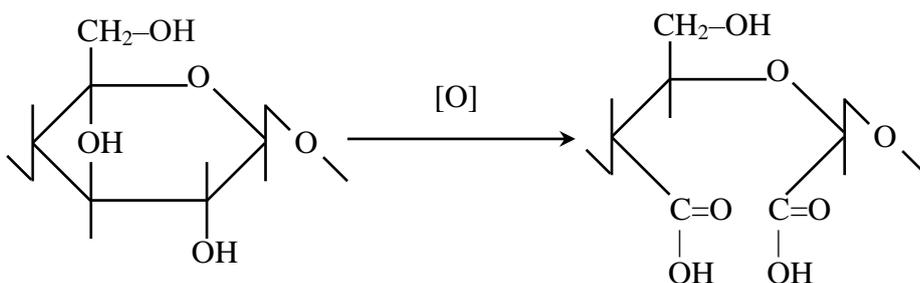
3. Окисление вторичных гидроксил у  $\text{C}_2$  или у  $\text{C}_3$  или же одновременно до кетонных карбонил:



4. Одновременное окисление вторичных гидроксил до альдегидных карбонил с разрывом пиранозного цикла:



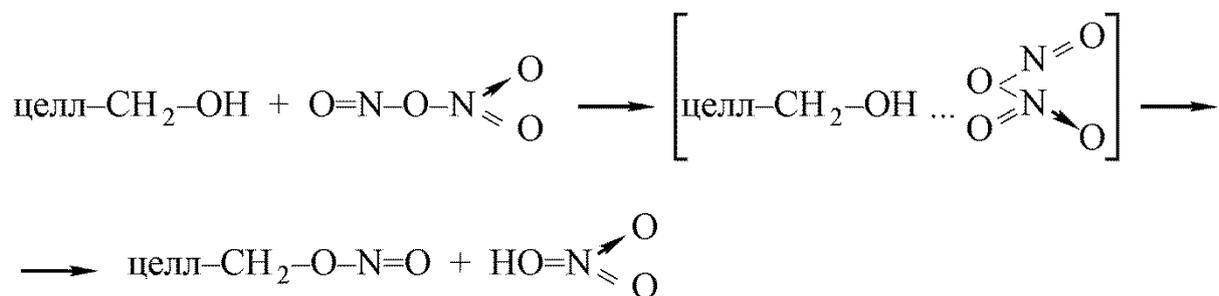
5. Одновременное окисление вторичных гидроксил до карбоксил с разрывом пиранозного цикла:



В большинстве случаев при действии различных окислителей на целлюлозу происходит одновременное окисление как первичных, так и вторичных гидроксильных групп (**неизбирательное окисление**), но имеется ряд окислителей, применение которых дает возможность осуществить окисление гидроксильных групп, расположенных у определенных углеродных атомов элементарного звена (**избирательное окисление**). К таким окислителям относятся: оксид азота (IV), окисляющий первичные гидроксилы до карбоксильных, йодная кислота и ее соли, а также растворы тетраэтилсвинца в неводных средах, производящие одновременное окисление вторичных гидроксильных групп до карбонильных с разрывом пиранозного цикла, последние можно окислить в карбоксильные действием брома или хлорита натрия. Существует также метод получения 2-кетоцеллюлозы окислением некоторых производных целлюлозы диметилсульфоксидом.

При действии на целлюлозу  $\text{NO}_2$  и в особенности  $\text{N}_2\text{O}_4$  происходит преимущественное (но не исключительное) окисление **первичных гидроксильных групп** до карбоксильных. При этом наблюдается побочный процесс нитрования целлюлозы, но с увеличением продолжительности окисления количество этерифицированных гидроксильных групп уменьшается, а количество карбоксильных групп непрерывно возрастает. Предполагаемый механизм данного процесса выглядит следующим образом.

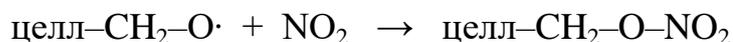
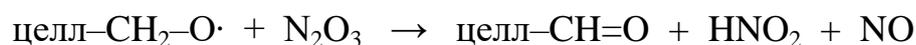
1. Адсорбция оксида азота (IV) целлюлозой, с последующим распадом адсорбционного комплекса и образованием нитрита целлюлозы



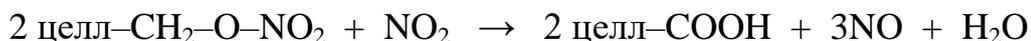
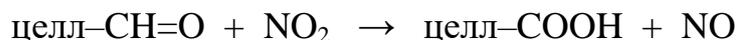
2. Распад неустойчивого нитрита целлюлозы с образованием радикала



3. Инактивация радикала при взаимодействии с  $\text{N}_2\text{O}$  или с  $\text{NO}_2$



#### 4. Окисление карбонилдов до карбоксилдов и окислительное отщепление нитрогрупп

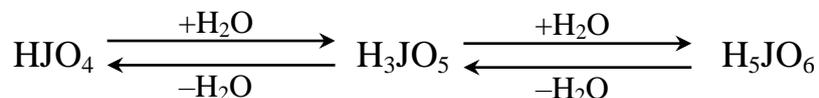


Максимальное содержание карбоксильных групп в монокарбоксилцеллюлозе составляет 25 вес. %, что соответствует  $\gamma = 100$ . На скорость окисления оказывает влияние влажность исходной целлюлозы, при ее повышении скорость возрастает и полярность растворителя, при ее увеличении степень окисления снижается, по этой причине обычно используют неполярные растворители, например, четыреххлористый углерод.

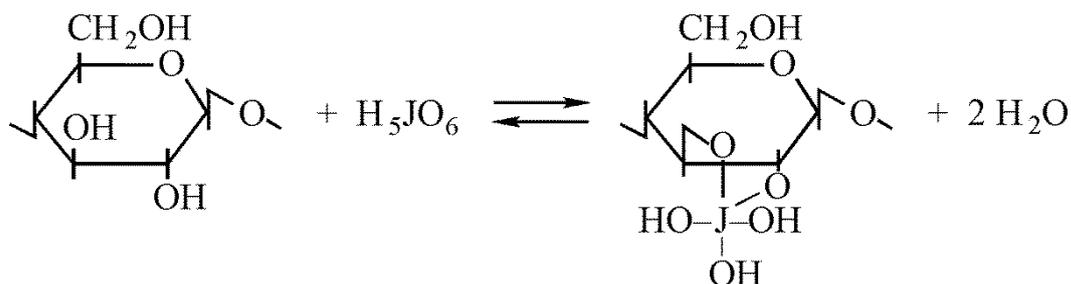
С увеличением содержания карбоксильных групп препараты монокарбоксилцеллюлозы теряют способность окрашиваться хлор-цинк-йодом, снижается степень их набухания в фосфорной кислоте и способность к фибрированию в процессе размола, но возрастает интенсивность окрашивания основными красителями. Монокарбоксилцеллюлоза является сравнительно сильной кислотой (сильнее уксусной) и уже при  $\gamma = 50$  полностью растворяется в разбавленных растворах щелочей с образованием соответствующих солей растворимых в воде.

Окисление **вторичных гидроксидов** в целлюлозе может быть осуществлено действием на нее водных растворов йодной кислоты или периодатов, или растворов тетраэтилсвинца в органических растворителях (уксусная кислота, хлороформ). Так как проведение реакции в водной среде обеспечивает большее набухание волокон целлюлозы и более равномерное протекание реакции, предпочтение отдают периодатному методу.

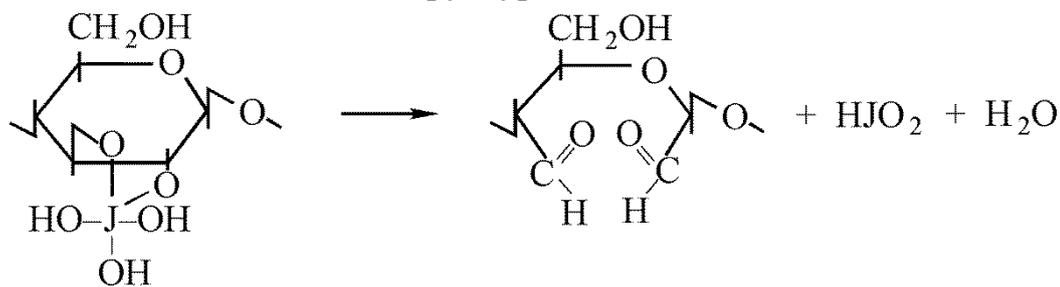
Механизм последнего заключается в гидратации йодной кислоты:



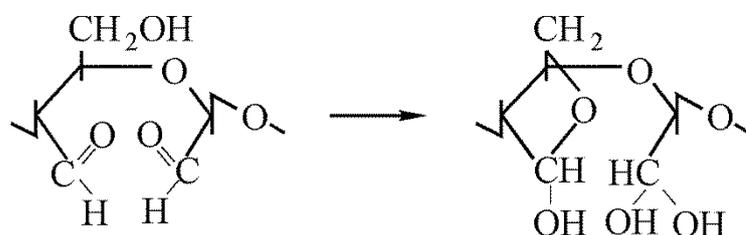
быстром образовании циклического сложного эфира:



и медленной внутримолекулярной перегруппировке последнего с образованием диальдегидной структуры:



В дальнейшем возможно образование циклических полуацетальных связей, в результате взаимодействия одной из альдегидных групп у C<sub>3</sub> с первичным гидроксилом у C<sub>6</sub> с одновременной гидратацией второй альдегидной группы:



Считают, что в диальдегидцеллюлозе альдегидные группы кроме внутримолекулярных образуют и межмолекулярные ацетальные и полуацетальные связи (рис. 92), а также могут находиться как в гидратированной, так и в свободной форме.

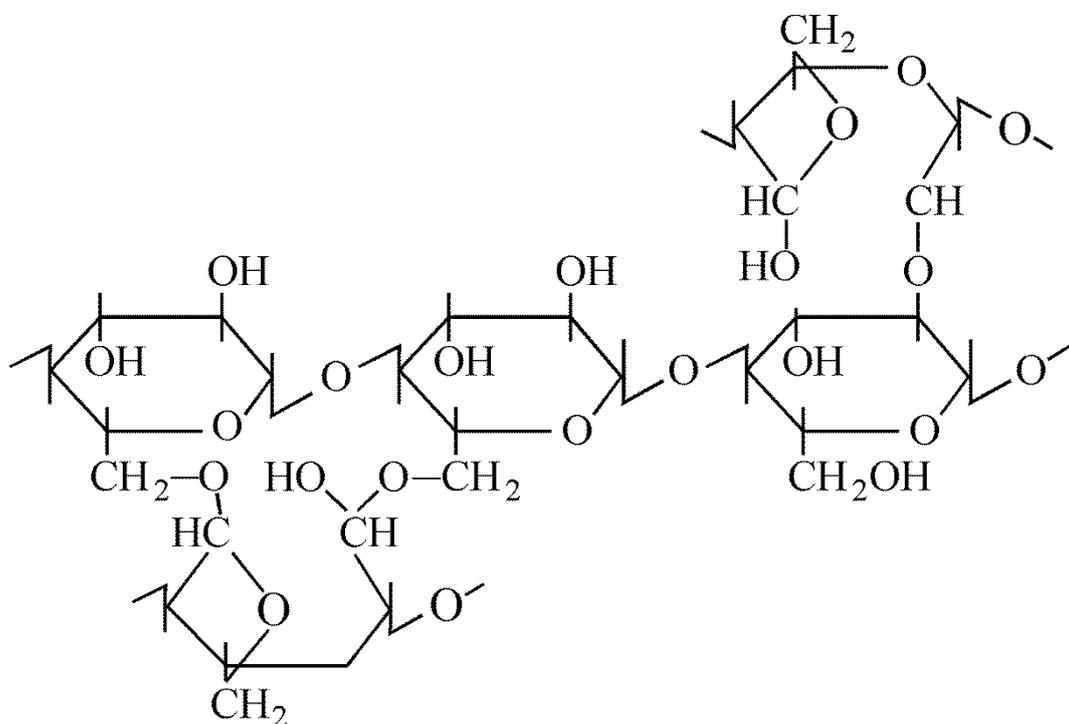


Рисунок 92. Возможные типы внутри- и межмолекулярных связей в диальдегидцеллюлозе

Полагают, что 75% от общего количества альдегидных групп находятся в виде ацеталей, и только 25% в свободном виде или в виде полуацеталей.

Свойства диальдегидцеллюлозы сильно отличаются от свойств исходной целлюлозы. Так уже при окислении каждого 10-го элементарного звена, растворимость сложных эфиров, полученных из этого продукта окисления целлюлозы значительно понижается, что объясняется, по-видимому, наличием сетчатой структуры в нем, вследствие образования межмолекулярных полуацетальных и ацетальных связей. При этом, по-видимому, процесс образования этих связей интенсифицируется в условиях проведения этерификации, так как молекулярная масса продуктов реакции на 20-40% выше, чем у исходной диальдегидцеллюлозы.

В случае **неизбирательного окисления** целлюлозы характер продуктов зависит от природы окислителя и условий проведения процесса. В зависимости от соотношения количества карбонильных и карбоксильных групп в окисленных целлюлозах их условно подразделяют на две группы:

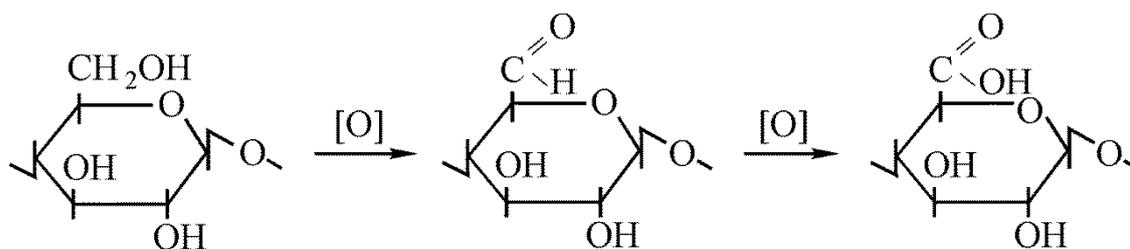
- продукты восстановительного типа (с большим содержанием альдегидных групп);
- продукты кислотного типа (с большим содержанием карбоксильных групп).

Препараты окисленной целлюлозы восстановительного типа образуются, как правило, при действии окислителей в кислой или нейтральной среде. При окислении целлюлозы в щелочной среде происходит постепенное превращение альдегидных групп в карбоксильные с получением продуктов кислотного типа.

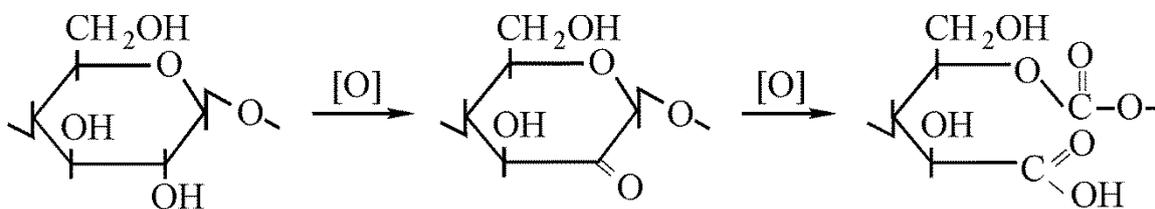
Предполагаемые механизмы этих процессов следующие:

**1. В кислой среде.** Окисление целлюлозы протекает по двум направлениям:

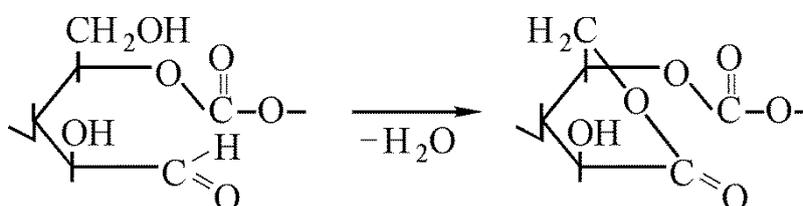
а) Окисление первичной гидроксильной группы до карбонильной, а затем до карбоксильной:



б) образование  $\alpha$ -оксикетона и дальнейшее его окисление с разрывом пиранозного кольца и превращением ацетальной связи в сложноэфирную:

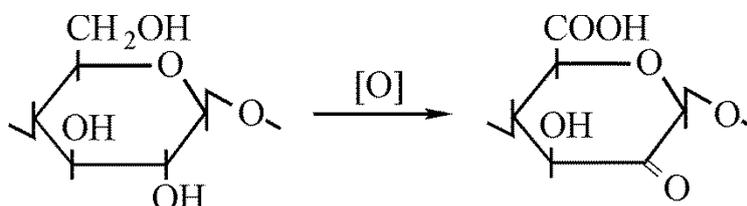


часть карбоксильных групп при этом образует лактоновые группировки:

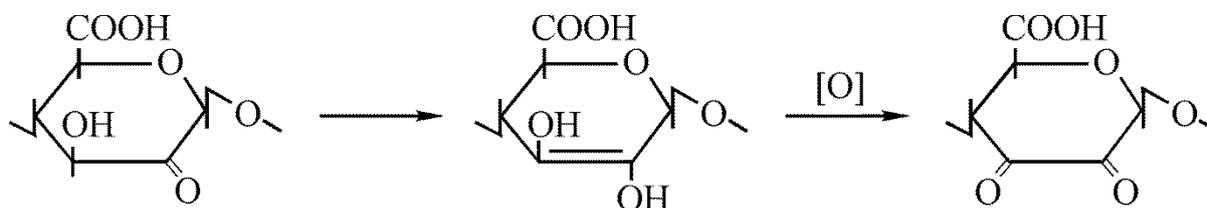


## 2. В щелочной среде:

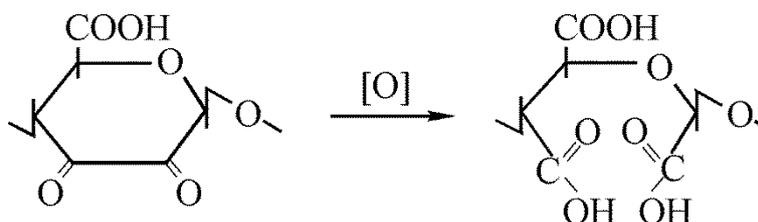
Первичный гидроксил быстро окисляется до карбоксила, а один из вторичных до карбонила:



Образующийся оксикетон изомеризуется, затем окисляется в дикетон:

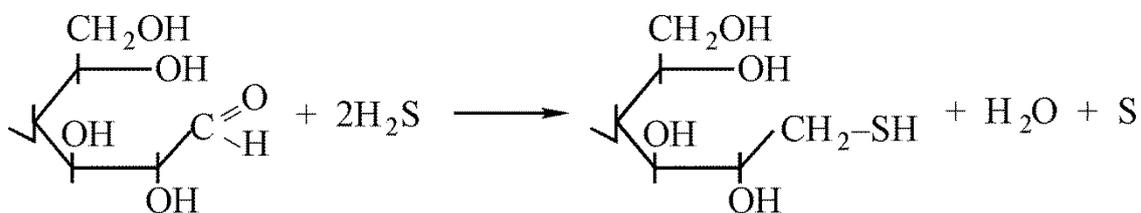


Последний окисляется с расщеплением пиранозного цикла и образованием двух карбоксилатов:





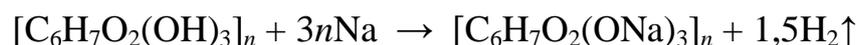
Кроме боргидрида натрия в качестве восстановителей для целлюлозы могут быть использованы и другие, например сероводород. При восстановлении им в щелочной среде концевых элементарных звеньев целлюлозы альдегидные карбонилы в них превращались в тиольные:



Восстановление боргидридом натрия применяют при выделении полисахаридов (восстановленные полисахариды выделяются значительно легче), используют при щелочных видах варки, стабилизируя редуцирующие концевые элементарные звенья целлюлозы от щелочной эрозии, а также при отбелке и определении вязкости щелочных растворов окисленных целлюлоз, восстанавливая карбоксилы окисленных элементарных звеньев и препятствуя тем самым щелочной деградации целлюлозы.

### 5.1.9.3. Взаимодействие целлюлозы со щелочными металлами

Взаимодействие целлюлозы со щелочными металлами протекает при низких температурах ( $-35\dots-50^\circ\text{C}$ ) в среде жидкого аммиака. При взаимодействии целлюлозы с металлическим натрием реакция протекает очень медленно и заканчивается только через 15-24 часа с образованием алкоголята целлюлозы с  $\gamma = 300$ :



Катализатором этой реакции является хлорид натрия. При добавлении небольших количеств этой соли в аммиачный раствор металлического натрия реакция образования резко ускоряется и заканчивается уже через несколько минут.

При разложении натрий-алкоголята целлюлозы водой получается продукт, обладающей структурой гидратцеллюлозы. Однако по физико-химическим свойствам этот продукт отличается от обычных препаратов гидратцеллюлозы и приближается к природной целлюлозе. Следовательно, образование алкоголята целлюлозы является примером реакции, при которой не происходит переход из одной структурной модификации целлюлозы в другую без одновременного заметного изменения ее физико-химических свойств.

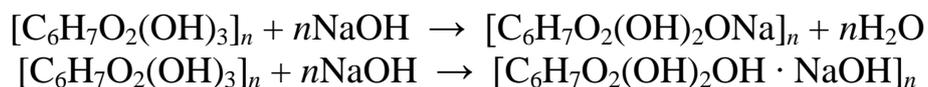
Алкоголяты целлюлозы могут быть получены и при действии на нее других активных металлов, например щелочноземельных, в частности кальция.

#### 5.1.9.4. Взаимодействие целлюлозы с гидроксидами щелочных металлов

При действии концентрированных растворов гидроксида натрия на целлюлозное волокно происходит его значительное набухание, его внутренняя полость значительно уменьшается, и оно приобретает характерный шелковый блеск, благодаря усилению отражения света его поверхностью. Эти изменения целлюлозного волокна впервые наблюдал в 1844 году английский исследователь Мерсер, поэтому процесс обработки целлюлозы концентрированными растворами щелочей получил название **мерсеризация**.

При действии концентрированных растворов щелочи происходят химические, физико-химические и структурные изменения целлюлозы. Химические реакции приводят к образованию нового соединения – **щелочной целлюлозы**, физико-химические процессы – к интенсивному набуханию, структурные превращения – к изменению степени кристалличности целлюлозы и, возможно конформацией глюкопиранозных звеньев.

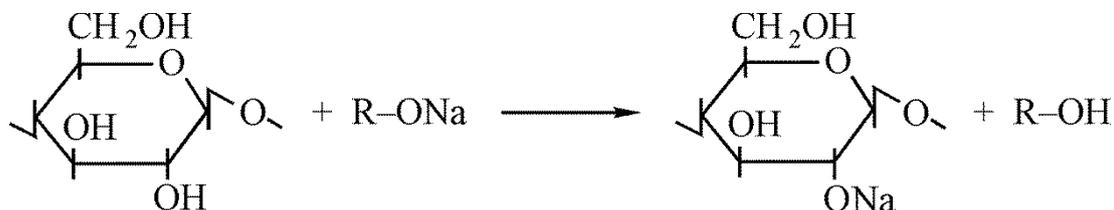
Теоретически взаимодействие щелочей с целлюлозой может протекать по двум схемам:



т. е. целлюлоза может образовывать соединение типа **алкоголята** или соединения молекулярного типа.

Так как в присутствии даже небольших количеств воды алкоголяты гидролизуются, на первый взгляд, маловероятным является факт образования алкоголята целлюлозы при действии на нее 17–18%-го водного раствора гидроксида натрия. Однако гидроксильные группы  $\alpha$ -гликолей характеризуется повышенной кислотностью по сравнению с одноатомными спиртами. Поэтому вторичные гидроксилы элементарного звена целлюлозы будут обладать более повышенной кислотностью, чем первичный у  $\text{C}_6$ , а среди них гидроксил у  $\text{C}_2$ , находящийся в  $\alpha$ -положении с гликозидной связью, за счет ее влияния, будет иметь еще более высокую константу диссоциации. Поэтому маловероятная реакция образования алкоголята при взаимодействии низкомолекулярного спирта с раствором щелочи для целлюлозы является вполне реальной и осуществимой.

Одним из основных доказательств образования в определенных условиях алкоголята целлюлозы является возможность протекания реакции обмена целлюлозы с алкоголятами низкомолекулярных спиртов (от метанола до пентанола):



Максимальная степень замещения наблюдается в случае использования изоамилата натрия ( $\gamma \approx 100$ ).

Щелочная целлюлоза образуется при действии на целлюлозу не только растворов гидроксида натрия но и растворов других щелочей определенных концентраций (табл. 32).

Таблица 32

Минимальные концентрации щелочей, вызывающие образование щелочной целлюлозы

Щелочь	Концентрация	
	%	моль/л
LiOH	9,5–10,5	4,0–4,5
NaOH	15,0–16,0	3,8–4,0
KOH	24,0–26,0	4,2–4,6
RbOH	38,0	3,8
CsOH	43,0	3,0

При взаимодействии целлюлозы с водными растворами гидроксидов щелочноземельных металлов она связывает некоторое количество гидроксидов с образованием соединений, по-видимому, типа сахаратов низкомолекулярных сахаридов.

При повышении температуры мерсеризации, скорость процесса гидролиза щелочной целлюлозы увеличивается в большей степени, чем скорость ее образования, поэтому процесс необходимо проводить при оптимально низких температурах. Так, если минимальная концентрация NaOH, необходимая для образования щелочной целлюлозы при 20°C, составляет 15-16%, то при 2°C образование щелочной целлюлозы происходит уже при действии 12%-го раствора, а при -10°C – 6,5%-го раствора NaOH. Данные о влиянии температуры мерсеризации на состав щелочной целлюлозы приведены в таблице 33.

## Влияние температуры мерсеризации на состав щелочной целлюлозы

Концентрация NaOH, г/л	Значение $\gamma$ при температуре	
	20°C	-4°C
45	20	24
110	60	100
210	95	155
330	120	160

Как видно из приведенной таблицы, применение низких температур позволяет получить образцы щелочной целлюлозы со значением  $\gamma$ , значительно превышающим 100.

На скорость гидролиза образовавшейся щелочной целлюлозы влияет не только температура, но и характер растворителя. При мерсеризации в спиртовой среде щелочная целлюлоза со сравнительно высоким значением  $\gamma$  образуется при значительно более низкой концентрации NaOH, чем при мерсеризации в водной среде. Причем, чем более высокомолекулярен спирт, тем концентрация щелочи для достижения заданного значения  $\gamma$  меньше. Так для получения продукта с  $\gamma = 100$ , в случае этилового спирта необходима концентрация NaOH 3,5%, изобутилового спирта – 3,1%, а изоамилового – 2,8%.

Характерной особенностью взаимодействия целлюлозы с растворами гидрооксидов щелочных металлов является образование нескольких структурных модификаций щелочной целлюлозы, различающихся между собой по рентгенограммам. Эти модификации при изменении условий (температура, концентрация щелочи, среда) способны к взаимным переходам (рис. 93).

Появление различных структурных модификаций щелочной целлюлозы объясняется, по-видимому, изменениями характера кристаллической структуры целлюлозы, связанными с различной степенью ее разрушения в результате изменения степени сольватации макромолекул при проведении мерсеризации в разных условиях, а также возможными изменениями конформаций элементарных звеньев.

В растворах гидрооксидов щелочных металлов целлюлоза очень сильно набухает. На степень набухания оказывает влияние температура, природа щелочи, ее концентрация, а также присутствие некоторых добавок.

С понижением температуры степень набухания целлюлозы в щелочи увеличивается: так, увеличение диаметра целлюлозного волокна в 12%-ном растворе NaOH при 18°C составляет 10%, при 0°C – 48%, а при -10°C – 66%.

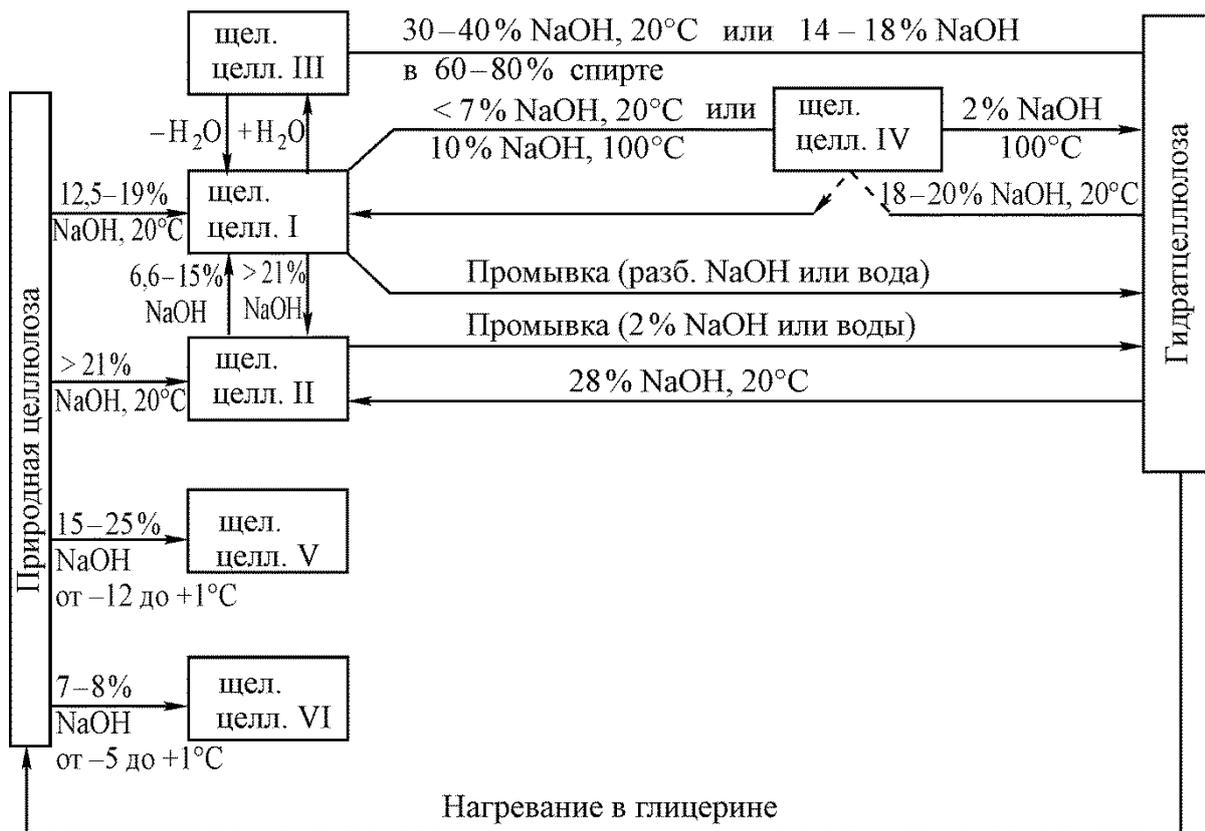


Рисунок 93. Условия образования и переходов различных структурных модификаций щелочной целлюлозы

Концентрация щелочи также сильно влияет на степень набухания целлюлозы (табл. 34).

Таблица 34

Влияние концентрации NaOH на степень набухания целлюлозы

Концентрация NaOH, %	Толщина целлюлозного листа, мм
0	0,9
7,5	2,0
9,0	6,0
10,7	11,0
12,0	8,0
15,0	6,5
20,0	4,2
24,9	3,6
34,8	2,3

Максимальное набухание целлюлозы происходит при тех концентрациях щелочи, при которых появляется рентгенограмма щелочной целлюлозы.

Сильное влияние на процесс набухания целлюлозы оказывает природа щелочи (табл. 35).

Различная степень набухания в растворах гидроксидов разных щелочных металлов объясняется различной гидратацией их катионов.

Таблица 35

Влияние природы гидроксида на степень набухания целлюлозы

Щелочь	Концентрация щелочи, вызывающая максимальное набухание		Увеличение диаметра волокна %
	%	моль/л	
LiOH	9,5	4,0	97
NaOH	18	4,5	78
KOH	32	5,8	64
RbOH	38	3,8	53
CsOH	40	2,7	47

Степень набухания целлюлозы в щелочи значительно изменяется при введении в раствор различных добавок. Так, при добавлении к раствору гидроксида натрия различных солей, понижающих гидратацию катиона натрия или спиртов, набухание целлюлозы снижается, и напротив введение небольших количеств карбамида или тиокарбамида в щелочной раствор приводит к увеличению степени набухания целлюлозы.

Действие растворов щелочи на целлюлозу может вызывать не только ограниченное, но и неограниченное набухание, переходящее в растворение. Растворимость в щелочи зависит от степени полимеризации целлюлозы и температуры обработки.

В таблице 36 приведены данные о зависимости максимального значения степени полимеризации целлюлозы, при которых происходит растворение целлюлозы от концентрации щелочи и температуры обработки.

Таблица 36

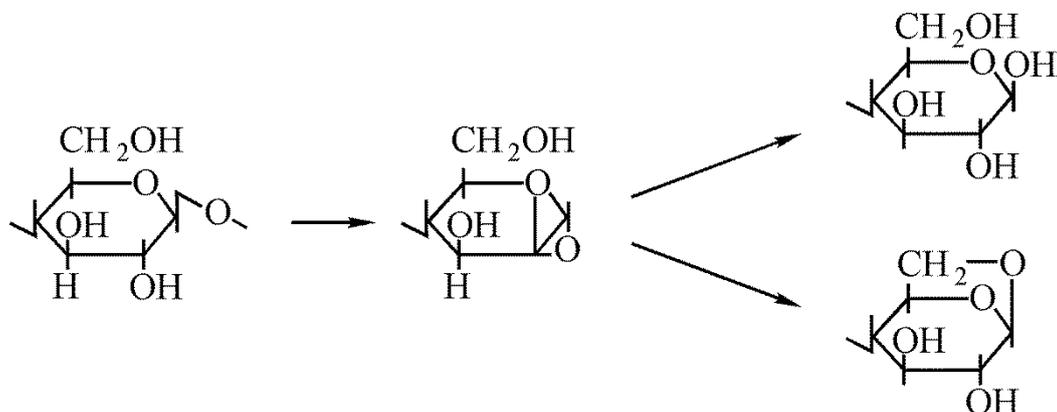
Растворимость целлюлозы в растворах гидроксида натрия

Концентрация NaOH, %	Температура, °С	Максимальная степень полимеризации целлюлозы, растворяющейся в щелочи
18	20	150 – 200
18	0	200 – 250
10	20	200 – 250
10	0	250 – 300
10	-10	300 – 350

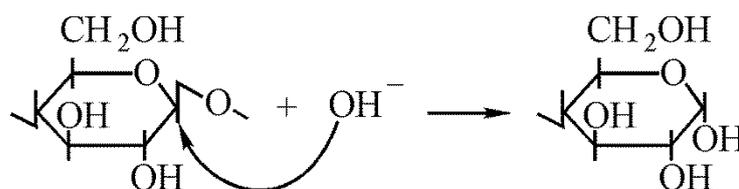
Растворение целлюлозы в растворах щелочей может являться следствием **щелочной деградации** целлюлозы ее **щелочной эрозии** («шеллинга»).

Щелочная деградация целлюлозы может протекать при температурах выше 150°C по одному из двух механизмов:

1. За счет внутримолекулярной перегруппировки:



2. За счет присоединения гидроксил-иона:



Любой из этих механизмов может дать новую редуцирующую группу в точке разрыва, а за этим может следовать щелочная эрозия укороченных макромолекул целлюлозы.

Процесс щелочной эрозии протекает при значительно более низких температурах и заключается в удалении концевой (редуцирующего) глюкозного остатка из макромолекулярной цепи целлюлозы путем его превращения в растворимые соединения, с образованием нового редуцирующего глюкозного остатка (рис. 94).

Редуцирующий глюкозный остаток на первой стадии эрозии изомеризуется и отщепляется в виде **фруктозы** или **дезоксидиулозы**, которая в щелочной среде изомеризуется главным образом в **изосахариновую кислоту**, фруктоза же при более высоких температурах распадается с образованием триоз, которые в конечном итоге превращаются в **молочную кислоту**. Кроме этого имеют место другие реакции распада, в результате которых образуются незначительные количества **гликолевой**, **3,4-дигидроксимасляной**, **2-диоксивалериановой**, **3-диоксипентоновой**, **уксусной** и **муравьиной кислот**.

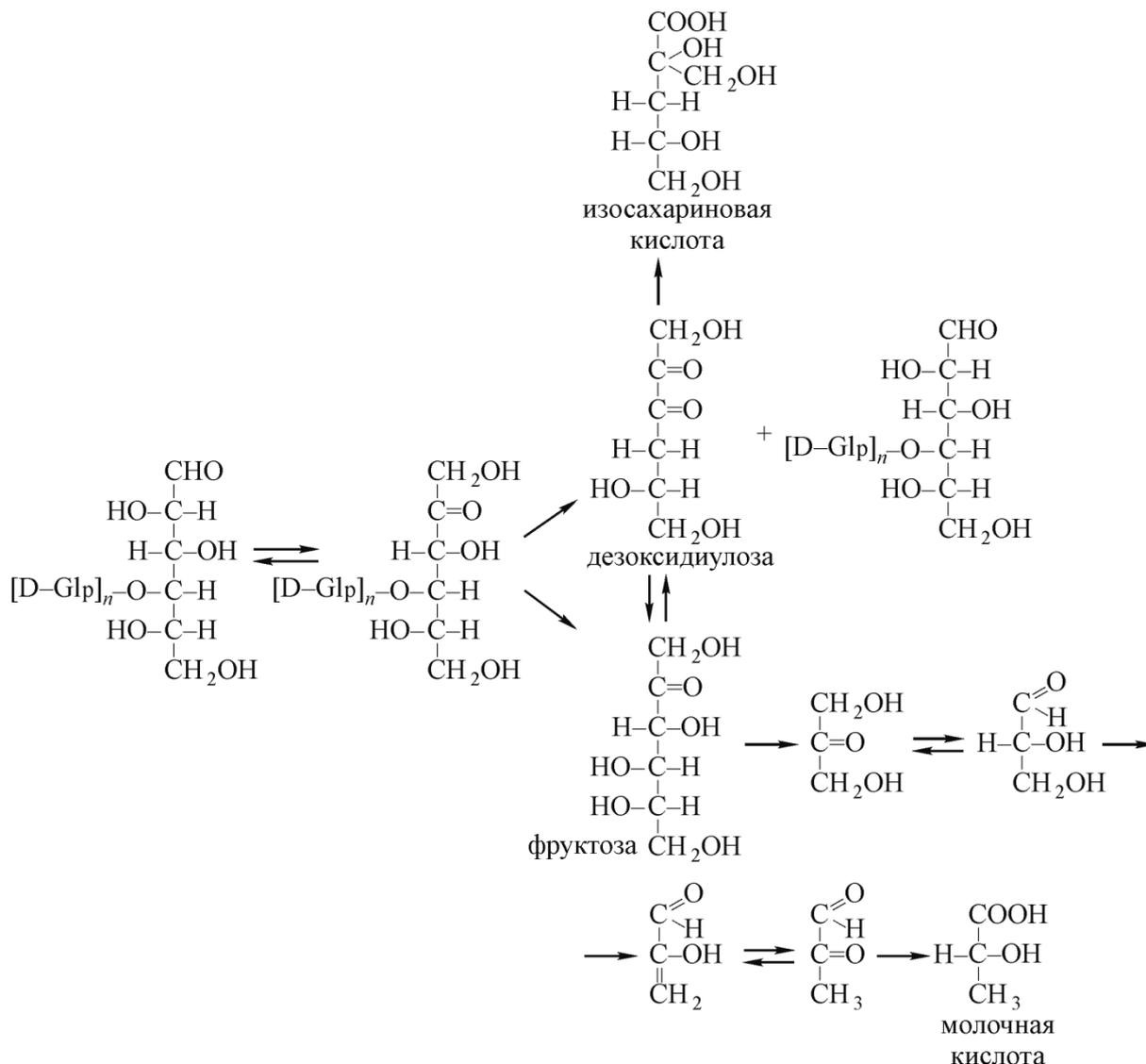


Рисунок 94. Схема процесса щелочной эрозии целлюлозы

Обычно этот процесс продолжается в макромолекуле целлюлозы до тех пор, пока не наступит реакция **стабилизации**, приводящая к образованию на конце макромолекулы целлюлозы не редуцирующего глюкозного остатка, а остатка **D-глюкометасахариновой кислоты**, делающей целлюлозную макромолекулу устойчивой к дальнейшей щелочной эрозии (рис. 95).

Однако процесс щелочной эрозии обычно идет со значительно большей скоростью, чем реакции стабилизации и до момента ее наступления из макромолекулы целлюлозы может быть удалено несколько сотен глюкозных звеньев.

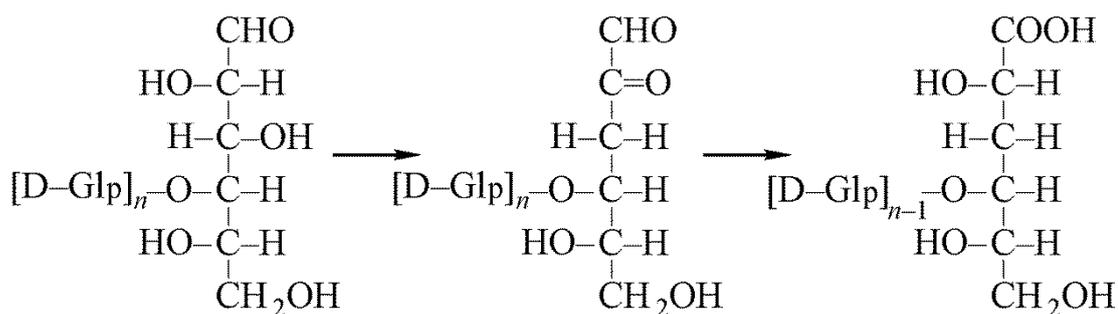
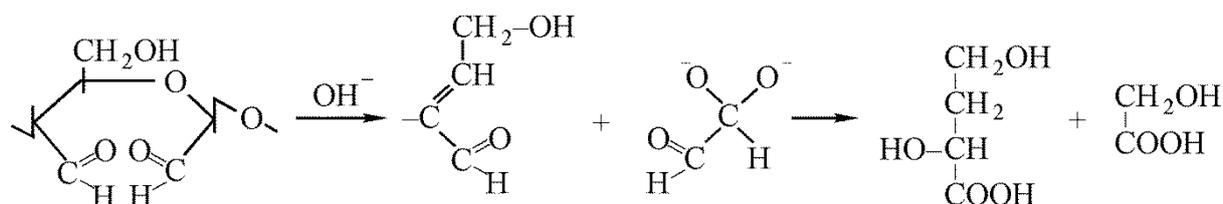


Рисунок 95. Схема процесса стабилизации целлюлозы

Наиболее быстро и глубоко процесс щелочной деградации протекает в частично окисленных карбонилсодержащих целлюлозах. При этом в любом положении элементарного звена с  $\beta$ -алкоксикарбонильной группой будет происходить ее отщепление, сопровождающееся разрывом макромолекулярной цепи и выделением низкомолекулярных продуктов:



Технологическое значение процесса мерсеризации целлюлозы заключается в активизации, разрыхлении структуры, уменьшении степени кристалличности волокон, а как следствие повышение доступности функциональных групп и увеличение реакционной способности целлюлозы. Эти процессы в первую очередь важны для отраслей промышленности, основанных на химической переработке целлюлозы с целью получения ее функциональных производных.

Технологическое же значение щелочной деградации наиболее очевидно в производстве древесной целлюлозы щелочными методами (натронным и сульфатным), а также при щелочной обработке частично окисленных (например при отбелке) карбонилсодержащих целлюлоз. Нежелательных явлений (снижение выхода целлюлозы, уменьшение прочностных характеристик) можно избежать либо химической модификацией редуцирующих концевых групп (например восстановлением), либо подбором условий процессов, благоприятствующих преимущественному течению реакции стабилизации.

### 5.1.9.5. Взаимодействие целлюлозы с аммиаком и аминами

Механизм взаимодействия целлюлозы с аммиаком существенно отличается от механизма ее взаимодействия с гидроксидами щелочных металлов, целлюлоза образует с аммиаком не химическое, а молекулярное соединение. Газообразный аммиак и его концентрированные водные растворы не вызывают химических или физико-химических изменений целлюлозы. Заметные изменения происходят только при действии жидкого аммиака при низких температурах. При этом изменяется рентгенограмма целлюлозы и образуется так называемая аммонийная целлюлоза. Установлено существование двух структурных модификаций аммонийной целлюлозы: модификация I образуется при температурах от  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а модификация II при более низких температурах. Эти соединения малоустойчивы и при температурах выше  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  легко разлагаются. На рисунке 96 приведена схема взаимного перехода структурных модификаций соединений целлюлозы с аммиаком.

Как видно из этой схемы, при разложении аммонийной целлюлозы образуется преимущественно целлюлоза III.

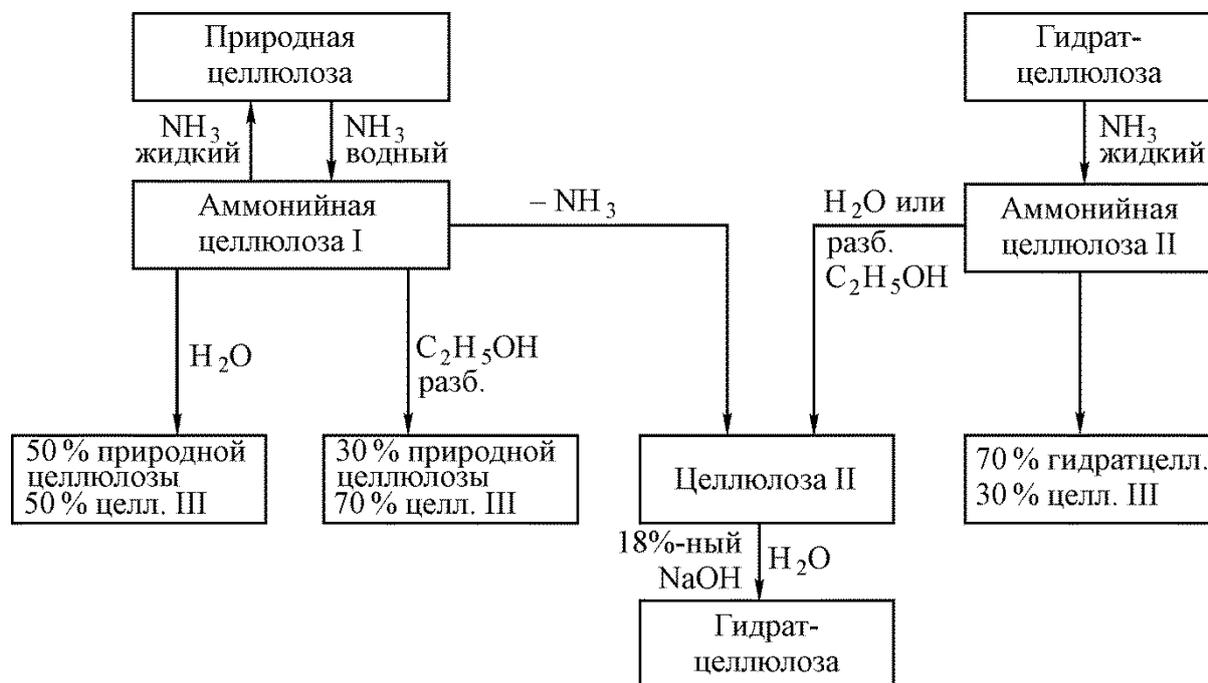


Рисунок 96. Образование и взаимные переходы структурных модификаций аммонийной целлюлозы

Целлюлоза образует также молекулярные соединения с безводными **первичными аминами**. Получен ряд соединений целлюлозы с алифатическими аминами вплоть до гептиламина. Рентгенограммы этих молекулярных соединений отличаются от рентгенограммы исходной целлюлозы, изменяясь при увеличении размера углеводородного радикала. Высшие амины не вызывают набухания целлюлозы и по-видимому не взаимодействуют с ней из-за влияния стерических факторов. Понижение температуры приводит к повышению степени набухания целлюлозы в аминах.

Аналогичные молекулярные соединения образуются и при действии на целлюлозу **вторичных и третичных аминов**, например диэтил и триэтиламина. Их молекулярные соединения с целлюлозой имеют индивидуальные рентгенограммы.

Молекулярные соединения образуются и при взаимодействии целлюлозы с **диаминными**. При действии этилендиамина на целлюлозу на два элементарных звена макромолекулы обычно присоединяется одна молекула этилендиамина. Этот комплекс устойчив к действию повышенных температур, а также неполярных растворителей, но легко распадается при обработке низшими кетонами, спиртами и особенно водой. Получены комплексы целлюлозы с различными диаминными, вплоть до октаметиленадиамина. При взаимодействии целлюлозы с диаминными образуются комплексы более постоянного состава, чем в случае моноаминов, а также набухание протекает гораздо быстрее и не зависит от температуры.

Показана также возможность образования комплексов целлюлозы с полиаминами, в частности с диэтилентриамином.

Обработка целлюлозы аминами, обуславливая разрыв значительного числа водородных связей, приводит к значительному понижению степени кристалличности целлюлозы. Предполагается, что взаимодействие между аминами и целлюлозой в первую очередь происходит через водородные мостики  $\text{—OH} \cdots \text{N—}$ , прочность связи которых при комнатной температуре выше, чем у мостиков  $\text{—OH} \cdots \text{O}$ .

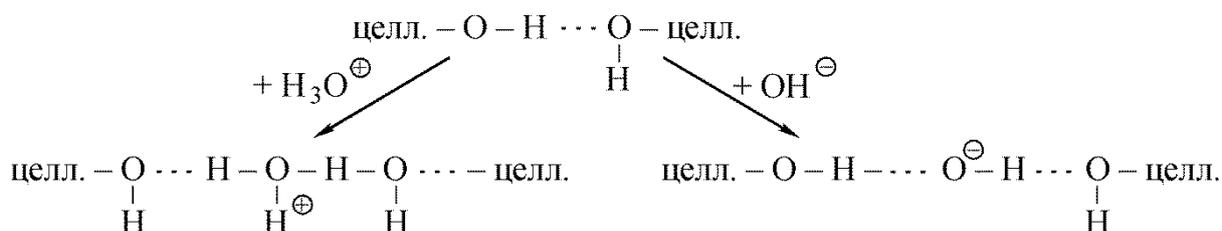
Образование молекулярных соединений с целлюлозой имеет место и при действии на нее растворов **четвертичных аммонийных оснований**, таких как **гидроксида тетраметиламмония, фенилтриметиламмония, бензилфенилдиметиламмония**. При обработке целлюлозы органическими основаниями происходит значительное набухание, а в определенных условиях и растворение целлюлозы. Растворимость и степень набухания целлюлозы в этих реагентах зависят от их природы и концентрации в растворе. В растворах с концентрацией 2,5-3,0 моль/л растворяются препараты целлюлозы даже с высокой степенью полимеризации, но в растворах с более высокой концентрацией целлюлоза уже не растворяется, а только ограниченно набухает. При уменьшении

молекулярной массы основания его растворяющая способность значительно снижается.

Технологическое применение действию жидкого аммиака на целлюлозу было найдено при автоклавной обработке в нем массивной древесины с целью получения из нее путем трехосного прессования древесного пластика «лигнамон». Хотя растворением целлюлозы в четверичных аммонийных основаниях и удалось получить устойчивые концентрированные растворы, метод получения гидратцеллюлозного волокна из них пока не разработан.

### 5.1.9.6. Аддитивные соединения целлюлозы с кислотами, солями и комплексными соединениями

Аддитивные (молекулярные) соединения целлюлозы образуются при действии на нее реагентов кислотного или основного характера. Механизм их образования, по-видимому, объясняется тем, что ионы гидроксония кислоты и гидроксильные ионы основания способны разрывать водородные связи между гидроксильными группами целлюлозы и образовывать с ними собственные водородные связи:



Противоположно заряженные анионы кислотных остатков, в первом случае и катионы металлов, а в особенности комплексные катионы во втором, благодаря электростатическому притяжению проникают в кристаллическую решетку целлюлозы, вызывая внутрикристаллическое набухание. Если противоионы очень объемны, целлюлозные цепи раздвигаются настолько, что набухание переходит в растворение целлюлозы.

Образование аддитивных соединений при действии на целлюлозу щелочей и аммиака было рассмотрено в разделах 5.1.9.4 и 5.1.9.5.

**Аддитивные соединения целлюлозы с кислотами.** Сильные неорганические кислоты такие как соляная, серная, ортофосфорная и азотная при больших концентрациях способны растворять целлюлозу. В случае применения первых двух кислот происходит гидролиз, в случае азотной кислоты процессы нитрования, в ортофосфорной кислоте целлюлоза ведет себя достаточно стабильно. Если же использовать перечисленные кислоты в определенных концентрациях, то их действие

на целлюлозу приведет к образованию аддитивных соединений определенного состава (табл. 37).

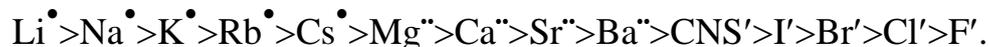
Таблица 37

Аддитивные соединения целлюлозы с неорганическими кислотами

Кислота	Концентрация, %	Состав соединения
Соляная	33,7	$C_6H_{10}O_5 \cdot HCl \cdot 4H_2O$
Серная	57,6	$C_6H_{10}O_5 \cdot H_2SO_4 \cdot 4H_2O$
Ортофосфорная	73,1	$C_6H_{10}O_5 \cdot H_3PO_4 \cdot 2H_2O$
Азотная	61,0	$C_6H_{10}O_5 \cdot HNO_3 \cdot H_2O$ (соединение Кнехта)

#### Аддитивные соединения целлюлозы с солями.

Концентрированные растворы солей также обладают способностью, особенно при повышенной температуре, растворять целлюлозу. Доказано, что интенсивность растворения зависит от степени гидратации катионов и анионов. Растворяющая способность солей улучшается при повышении степени гидратации катионов и при уменьшении степени гидратации анионов. По растворяющей способности солей ионы их образующие располагаются в следующей последовательности:



При действии на целлюлозу концентрированных растворов большинства указанных солей молекулярные соединения, по-видимому, не образуются, так как рентгенограмма целлюлозы при этих обработках не меняется. И только при действии концентрированных растворов роданида лития изменяются рентгенограммы как природной, так и гидратцеллюлозы.

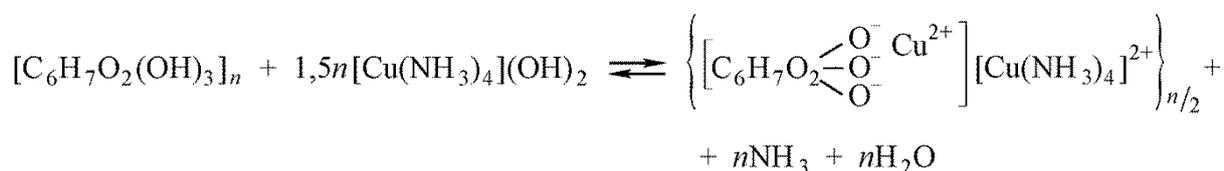
К числу солей, в растворах которых целлюлоза набухает и растворяется, относятся соли соляной кислоты и слабых оснований: хлориды цинка, алюминия, олова (IV) и титана (IV). В водных растворах этих солей сильно проявляется деструктирующее действие соляной кислоты, образующейся при их гидролизе. При повышенной температуре происходит настолько значительная деструкция целлюлозы, приводящая к образованию водорастворимых продуктов, что последующее осаждение целлюлозы из растворов происходит лишь в очень незначительной степени.

**Аддитивные соединения целлюлозы с комплексными соединениями поливалентных металлов.** К таким соединениям относятся комплексы гидрооксидов меди, никеля, цинка, кобальта, кадмия с аммиаком или этилендиамином:

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  – **куоксам** (реактив Швейцера);  
 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2](\text{OH})_2$  – **куоксен**;  
 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$  – **ниоксам**;  
 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_3](\text{OH})_2$  – **ниоксен**;  
 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_3](\text{OH})_2$  – **цинкоксен**;  
 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_3](\text{OH})_2$  – **кооксен**;  
 $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_3](\text{OH})_2$  – **кадоксен**;  
 а также **тритарtrato(III)феррат натрия** –  $\text{Na}_6[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_3]$  –  
 ЖВНК (железовиннонатриевый комплекс).

Наиболее изученным является процесс взаимодействия целлюлозы с куоксамом. При действии этого соединения происходит быстрое и полное растворение целлюлозы любой степени полимеризации. В пользу образования аддитивного соединения говорит тот факт, что образующиеся растворы обладают оптической активностью, а продукт взаимодействия имеет рентгенограмму отличную от рентгенограммы целлюлозы.

По вопросу о строении продукта взаимодействия куоксана с целлюлозой имеются разные мнения. Наиболее распространенным является представление об этом продукте как об алкоголяте меди, образовавшемся частично с полным разрушением комплекса и выделением аммиака, а частично – в результате образования алкоголята с комплексным ионом  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ :

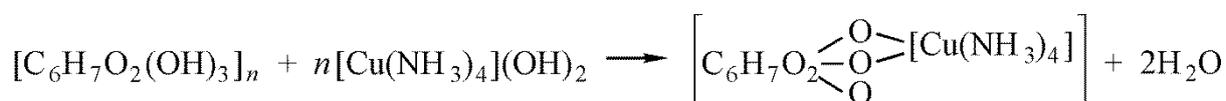


Однако этот механизм является недостаточно обоснованным.

Возможно образование медноаммиачного комплекса целлюлозы в результате частичного вытеснения молекул аммиака из координационной сферы меди:



И, наконец, вероятно образование алкоголята комплексного иона, по вторичным гидроксилам элементарного звена целлюлозы вследствие их повышенной кислотности:



Как и при взаимодействии целлюлозы с гидроксидами щелочных металлов, состав образующегося в данном случае соединения зависит от соотношения скоростей двух процессов – образования медноаммиачного комплекса целлюлозы и его гидролиза. Чем ниже концентрация активных компонентов, тем меньше степень замещения образующегося соединения.

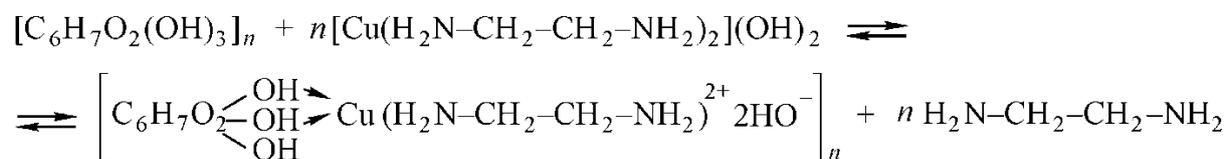
Максимальное количество меди, приходящееся на 1 кг целлюлозы, обычно не превышает 0,4 кг, что соответствует значению  $\gamma \approx 200$ . Поэтому целесообразно предположить, что в реакции участвуют только вторичные гидроксилы у C<sub>2</sub> и C<sub>3</sub>. Этот вывод подтверждается исследованиями образования медноаммиачных комплексов на модельных соединениях, результатами которых является факт образования комплексов только у моделей с  $\alpha$ -гликолевой группировкой, проекционный угол между гидроксильными группами которой не превышает 60° (конформация C1 глюкопиранозного звена удовлетворяет этому требованию).

Медноаммиачные растворы целлюлозы очень чувствительны к действию кислорода, и даже в присутствии очень незначительных его количеств происходит интенсивная окислительная деструкция целлюлозы.

Характерной особенностью этих растворов является высокая вязкость и незначительное структурирование концентрированных растворов. Добавления солей повышают степень структурирования, а даже небольшие количества щелочей или аммиака ее снижают.

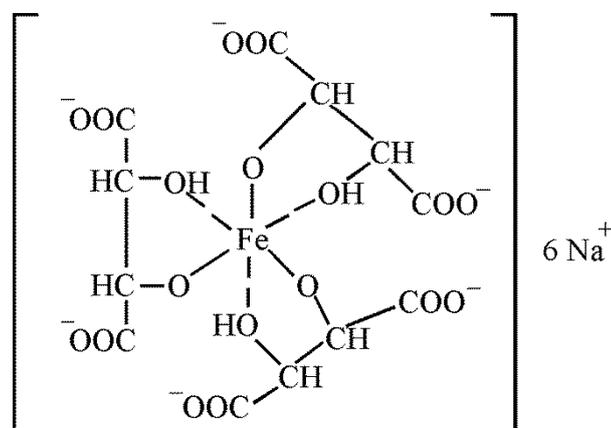
При действии некоторых реагентов медноаммиачные комплексы целлюлозы разлагаются с регенерацией гидратцеллюлозы. Это наиболее интенсивно происходит при действии разбавленных растворов неорганических кислот (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), растворов некоторых солей ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), а также частично при действии воды.

При растворении целлюлозы в другом комплексном гидроксида меди – куоксене реакция протекает с выделением свободного этилендиамина:



Существенным преимуществом комплексных соединений других металлов по сравнению с медноаммиачным комплексом является резкое уменьшение или полное устранение процесса окислительной деструкции растворенной целлюлозы. Недостатком комплексов меди, никеля и кобальта является окрашенность их растворов соответственно в темно-синий, фиолетовый, красно-коричневый цвета, растворы комплексов цинка и кадмия бесцветны.

Интересным растворителем целлюлозы является водно-щелочной раствор тритартрато(III)феррата натрия (ЖВНК). Это комплексное соединение имеет следующее строение:



При исследовании взаимодействия ЖВНК с модельными соединениями было показано, что он образует комплекс с  $\alpha$ -гликолевой группировкой пиранозного цикла. В ЖВНК могут быть растворены достаточно высокомолекулярные препараты целлюлозы с СП > 2000, причем полученные растворы, имеющие зеленоватый цвет, устойчивы к воздействию кислорода и не изменяют свою вязкость при продолжительном хранении. Их существенным недостатком является недостаточно высокая светостойкость.

Интересно отметить, что в отличие от ЖВНК аналогичное комплексное соединение меди (II)  $K_2Na_2[Cu(C_4H_3O_6)_2]$  (**реактив Фелинга**) не растворяет целлюлозу ни при каких соотношениях компонентов в растворе.

Растворимость целлюлозы во всех перечисленных комплексных соединениях с повышением температуры значительно снижается, поэтому для ее полного растворения необходимо проводить процесс при низких температурах, не выше  $6^\circ C$ .

Наибольшее применение получили медноаммиачные растворы целлюлозы для получения из них **медноаммиачного волокна**. Растворы целлюлозы в кадоксене и ЖВНК используют для вискозиметрического определения молекулярной массы целлюлозы, а растворимость в ортофосфорной кислоте для определения ее полидисперсности. Обработка целлюлозы серной кислотой применяется для получения **пергаментной бумаги**, а ее растворение в смеси соляной кислоты с раствором хлорида цинка используется при количественном определении лигнина в древесине (**метод Попова**).

### 5.1.9.7. Инклюдирование целлюлозы

Образованию аддитивных соединений целлюлозы сопутствует ее набухание и активация за счет возникновения большого количества водородных связей между гидроксилами целлюлозы и полярными группами соответствующих реагентов.

Однако оказывается возможным получение соединений целлюлозы с высокой реакционной способностью даже с такими реагентами, в которых целлюлоза набухает очень незначительно или не набухает совсем. Это так называемые **соединения включения** или инклюдированные целлюлозы. Для этого сначала проводят предварительное набухание целлюлозы в очень активном реагенте (раствор гидроксида натрия), который затем заменяют путем последовательного вытеснения каким-либо органическим соединением. Это органическое соединение удерживает решетку целлюлозы в раздвинутом состоянии, тем самым облегчает доступность для модифицирующих агентов.

Так, например, целлюлозу обрабатывают концентрированным раствором гидроксида натрия, затем вытесняют его водой, воду – метанолом, а метанол такими соединениями, как пиридин, уксусная кислота, бензол или циклогексан. Изменение активности целлюлозы после подобного рода обработок представлено в таблице 38.

Эти соединения могут служить высокореакционноспособным материалом для получения производных целлюлозы. Этим путем, например, удалось получить графтеополимеры целлюлозы путем инклюдирования мономеров в целлюлозу.

Таблица 38

Степень ацетилирования инклюдированных целлюлоз

Целлюлоза	Содержание ацетильных групп, %	
	через 1 час	через 24 часа
Мерсеризованная	–	0,9
Инклюдированная пиридином	–	14,0
Инклюдированная уксусной кислотой	22,0	44,9
Инклюдированная бензолом	25,7	45,0

### 5.1.9.8. Простые эфиры целлюлозы

Для синтеза простых эфиров целлюлозы методом О-алкилирования используются алкилсульфаты, алкилгалогениды и их производные, эфиры ароматических сульфокислот, соединения с напряженными гетероциклами, непредельные и ониевые соединения. Наиболее широкое

применение нашли алкилсульфаты и алкилгалогениды, другие же методы синтеза простых эфиров целлюлозы имеют значение как методы, позволяющие получать такие производные, синтез которых обычными методами затруднителен или невозможен. Особенностью почти всех методов О-алкилирования целлюлозы является протекание побочных реакций, приводящих к заметному увеличению расхода реагентов, как правило, в 3-4 раза по сравнению с теоретическим.

В реакциях О-алкилирования принимают участие как первичные, так и вторичные ОН-группы элементарного звена целлюлозы. Соотношение реакционной способности первичных и вторичных гидроксильных групп может существенно изменяться в зависимости от характера среды. Если реакция протекает в щелочной среде, то в большинстве случаев, наибольшей реакционной способностью обладают вторичные гидроксильные группы у С<sub>2</sub>. При проведении реакции в нейтральной среде разница в реакционной способности первичных и вторичных гидроксильных групп значительно уменьшается. В некоторых реакциях более реакционноспособными могут являться и первичные гидроксильные группы (табл. 39).

Степень замещения разных гидроксильных групп элементарного звена кроме их реакционной способности зависит и от их доступности, определяемой степенью набухания целлюлозного волокна, а также проведением реакции в гетерогенной или гомогенной среде.

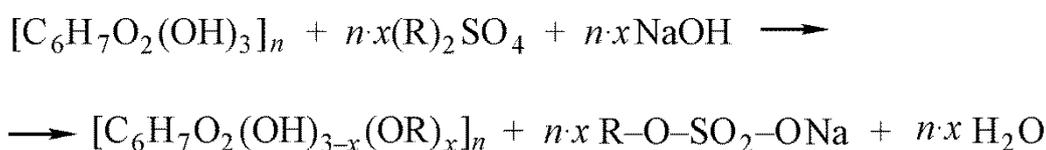
Таблица 39

Соотношение реакционной способности ОН-групп элементарного звена целлюлозы в реакциях О-алкилирования

О-алкилирующий агент	Реакционная способность ОН-групп		
	С <sub>2</sub>	С <sub>3</sub>	С <sub>6</sub>
Диметилсульфат	3,5	1,0	2,0
Метилхлорид	5,0	1,0	2,0
Этилхлорид	4,5	1,0	2,0
Акриламид	9,4	1,0	20,0
Метилвинилсульфон	6,7	1,0	33,3

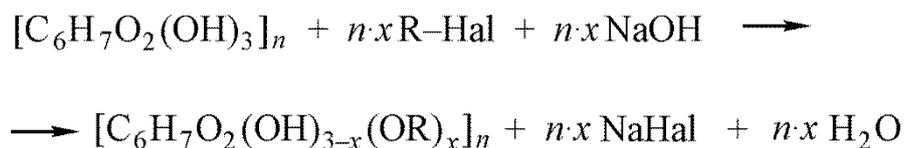
### О-алкилирование алкилсульфатами и алкилгалогенидами

При действии алкилсульфатов на целлюлозу в щелочной среде реакция протекает по схеме:



Реакцией с диалкилсульфатами могут быть получены только **метилцеллюлоза** и **этилцеллюлоза**, причем диэтилсульфат менее реакционноспособен, чем диметилсульфат. Высшие алкилсульфаты для получения простых эфиров целлюлозы не применяются.

Способ же получения простых эфиров взаимодействием целлюлозы с алкилгалогенидами может быть применен для получения большинства простых эфиров, и реакция при этом протекает по следующей схеме:



О-алкилирование целлюлозы **алкилгалогенидами** проводится при температуре 80–100°C и повышенном давлении. В случае применения алкилсульфатов температуру снижают до 60-80°C и применения повышенного давления вследствие высоких температур кипения реагентов не требуется, однако этот метод применяется реже вследствие токсичности последних.

На скорость алкилирования оказывает действие природа применяемого галогеналкила. Наибольшей реакционной способностью обладают алкилиодиды, наименьшей алкилхлориды. Разница в реакционной способности алкилхлоридов и алкилбромидов в большинстве случаев значительно больше, чем алкилбромидов и алкилиодидов. С увеличением размеров алкильного радикала реакционная способность алкилгалогенида понижается, алкилгалогениды нормального строения дают в одних и тех же условиях продукты с более высокой степенью замещения, чем соответствующие изоалкилгалогениды.

Простые эфиры целлюлозы обычно получают действием алкилирующих агентов на щелочную целлюлозу или целлюлозу в присутствии концентрированных растворов щелочи (30-50% NaOH), а в некоторых случаях в присутствии органических оснований (четвертичные аммонийные основания или пиридин). Концентрация щелочи, применяемой в реакции, оказывает значительное влияние на степень замещения эфира и расход алкилирующего агента, так как в щелочной среде наряду с реакцией о-алкилирования протекают побочные реакции омыления. При этом, с повышением температуры резко увеличивается интенсивность процесса омыления о-алкилирующего агента и возрастает расход щелочи на связывание выделяющегося галогенводорода. Для уменьшения расхода о-алкилирующего агента понижают скорость побочных процессов омыления путем повышения содержания щелочи в щелочной целлюлозе, используя растворы щелочи более высоких концентраций, однако при этом уменьшается степень набухания целлюлозы, что приводит к

понижению скорости о-алкилирования в гетерогенной среде. При о-алкилировании целлюлозы в гомогенной среде процесс протекает значительно быстрее и равномернее, растворимость полученных эфиров выше, чем продуктов с той же степенью замещения, полученных в гетерогенной среде, а расход о-алкилирующего агента ниже.

Реакция образования простых эфиров целлюлозы является необратимой и основными факторами, определяющими степень замещения в продуктах реакции, являются:

1. Мольное соотношение о-алкилирующего агента и целлюлозы.
2. Расход о-алкилирующего агента на основную и побочную реакции.
3. Доступность отдельных макромолекул целлюлозы и их звеньев определяется степенью набухания или растворения целлюлозы.

В определенных условиях о-алкилирования удастся получить простые эфиры с очень высокими степенями замещения, вплоть до  $\gamma = 290-295$ , однако такие продукты не нашли практического применения и применяют простые эфиры с  $\gamma = 150-250$ . При получении же сравнительно низкозамещенных продуктов  $\gamma = 100$  в гетерогенной среде не происходит избирательного алкилирования одной гидроксильной группы в каждом элементарном звене, так как в этих условиях скорость химической реакции всегда превышает скорость диффузии реагентов внутрь волокна, и отдельные молекулы могут содержать звенья, в которые введены и две и даже три о-алкильные группы.

### **О-алкилирование эфирами ароматических сульфокислот**

Реакция о-алкилирования протекает по схеме:

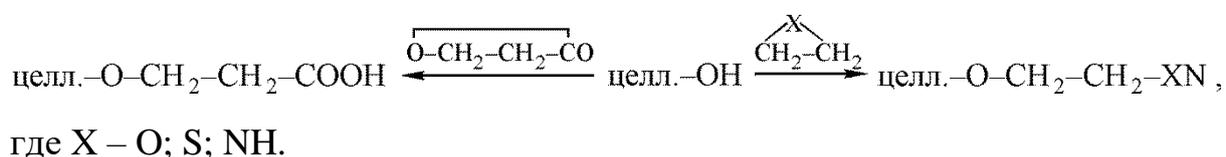


В качестве о-алкилирующих агентов используют эфиры бензол-, *n*-толуол- и нафталинсульфокислот. Реакция может быть осуществлена как в гетерогенной, так и в гомогенной среде. Наиболее быстро реакция протекает в растворах целлюлозы в органических основаниях. Существенное влияние на скорость реакции оказывает состав применяемого эфира ароматической сульфокислоты. Так, эфиры бензолсульфокислоты реагируют тем быстрее, чем меньше величина алкильного радикала в них. Действием на целлюлозу соответствующих эфиров бензолсульфокислоты были синтезированы **гексиловый, гептиловый, октиловый, нониловый и декиловый эфиры целлюлозы** с  $\gamma = 150-200$ , а также простые эфиры целлюлозы и спиртов с разветвленной углеродной цепью, в частности **изопропиловый и изобутиловый,**

которые другими методами получить не удавалось. Интенсивность деструкции целлюлозы при использовании этого метода синтеза простых эфиров значительно меньше, чем при действии алкилсульфатов или алкилгалогенидов.

### **О-алкилирование трех- или четырехчленными гетероциклическими соединениями**

Как известно, трех- и четырехчленные гетероциклические соединения легко вступают в реакции присоединения с веществами, содержащими подвижный атом водорода, к которым относится и целлюлоза. Для синтеза ее простых эфиров используются окись этилена, этиленимин, этиленсульфид, их производные, а также β-пропиолактон. Реакция протекает по схеме:



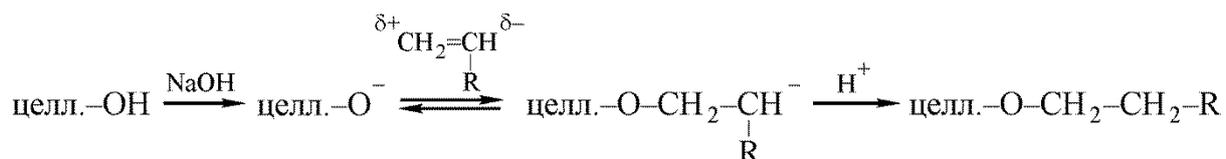
Соединения, содержащие одну или несколько реакционноспособных циклических группировок, могут быть разделены на следующие группы:

1. Монофункциональные соединения, содержащие один напряженный трехчленный цикл (окись этилена или ее производные эпоксисоединения, этиленимин, этиленсульфид);
2. Полифункциональные соединения, содержащие два или несколько напряженных трехчленных циклов (в основном диэпоксисоединения);
3. Монофункциональные соединения, содержащие напряженный четырехчленный цикл (β-пропиолактон).

О-алкилирование целлюлозы циклическими соединениями осуществляется только в присутствии катализаторов – щелочных (преимущественно NaOH) или кислотных (фторборат цинка). При О-алкилировании указанными соединениями наряду с простыми эфирами целлюлозы могут образовываться и привитые сополимеры целлюлозы с небольшой длиной боковой цепи. Возможность образования привитых сополимеров объясняется тем, что алкильный радикал полученного эфира целлюлозы содержит реакционноспособные группы (-OH; -NH<sub>2</sub>; -SH), которые могут реагировать с циклическими мономерами так же как -ОН-группы макромолекул целлюлозы. Кроме этого в качестве побочных реакций могут иметь место реакции сшивания цепей целлюлозы в случае использования в качестве О-алкилирующего агента бифункциональных соединений.

## О-алкилирование непредельными соединениями

Этот метод синтеза простых эфиров целлюлозы основан на возможности присоединения веществ, двойная связь в которых поляризована вследствие наличия заместителей, главным образом электронноакцепторного характера, к соединениям, содержащим способный к протонизации атом водорода. При этом реакция с целлюлозой протекает по схеме

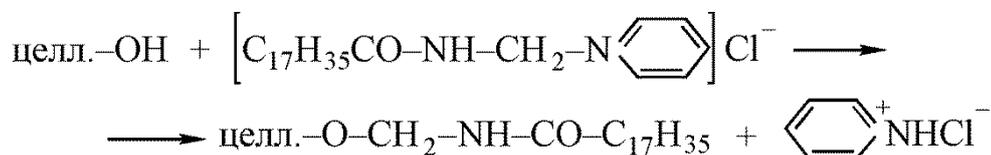


Реакция взаимодействия целлюлозы с непредельными соединениями является обратимой, вследствие чего распределение заместителей в продуктах начальной стадии реакции может отличаться от их равновесного распределения.

Было исследовано взаимодействие целлюлозы с большим числом винильных соединений: акрилонитрилом, акриламидом, винилсульфоновой кислотой, нитроэтиленом. Однако все полученные при этом простые эфиры целлюлозы (кроме **цианэтилового эфира** – продукта взаимодействия с акрилонитрилом с  $\gamma = 270\text{--}290$ ) имеют низкую степень замещения и, как следствие, незначительное применение.

## О-алкилирование ониевыми солями

При протекании этой реакции гидроксильная группа элементарного звена макромолекулы целлюлозы атакует углеродный атом радикала ониевого соединения (например N-стеариламидометилпиридинийхлорида) с расщеплением ониевой соли и образованием простого эфира



Этот метод получил некоторое практическое применение для придания несминаемости и гидрофобности целлюлозным материалам. Недостатком этого метода синтеза является невозможность его осуществления в водной среде.

Свойства простых эфиров целлюлозы определяются тремя основными факторами.

1. Характером радикала, вводимого в процессе О-алкилирования;

2. Степенью замещения и распределения О-алкильных групп в макромолекуле;
3. Степенью полимеризации и полидисперсностью полученного эфира.

Изменение размера алкильного радикала значительно влияет на свойства простых эфиров целлюлозы. С его увеличением уменьшается интенсивность межмолекулярного взаимодействия, соответственно понижается температура размягчения эфира, уменьшается количество поглощаемой им воды, также снижаются прочностные характеристики.

Эфиры целлюлозы с одно- и многоатомными спиртами в зависимости от степени замещения растворимы в различных растворителях. Зависимость растворимости от степени замещения иллюстрируется данными таблице 40.

Таблица 40

Растворимость простых эфиров целлюлозы

Простые эфиры целлюлозы	$\gamma$ - необходимая для растворимости		
	4% р-р NaOH	Холодная вода	Органические растворители
Метилцеллюлоза	40–60	130–260	250–300
Этилцеллюлоза	50–70	80–130	230–260
Оксиэтилцеллюлоза	50	50–100	–
Бензилцеллюлоза	–	–	180–200
Na-карбоксиметилцеллюлоза	50	50–120	–
Цианоэтилцеллюлоза	–	–	200

Препараты метил- и этилцеллюлозы, полученные О-алкилированием в гомогенной среде, растворяются в воде при значительно более низкой степени замещения и в более широком интервале значений  $\gamma$  чем препараты, полученные в гетерогенной среде, что объясняется более равномерным распределением О-алкильных и гидроксильных групп в этих препаратах.

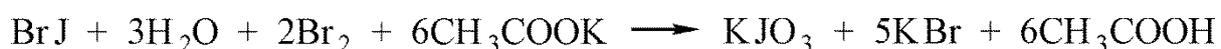
Чем ниже степень полимеризации простого эфира целлюлозы, тем шире интервал степеней замещения, в пределах которого препараты обладают растворимостью.

Простые эфиры целлюлозы в большинстве случаев не плавятся, а размягчаются. Температура размягчения также зависит от степени замещения. С повышением степени замещения до известного предела (для метил- и этилцеллюлозы  $\gamma = 200-240$ ) температура размягчения понижается, а при дальнейшем повышении она несколько возрастает.

Степень замещения в простых эфирах целлюлозы определяют количественным отщеплением алкильных групп при нагревании с йодистоводородной кислотой (метод Цейделя)



Образующийся алкилйодид поглощают раствором брома и ацетата калия в ледяной уксусной кислоте, затем определяют титриметрически количество йодата калия:



Для количественного определения йодистого алкила можно применять также пиридин, который образует соли четвертичного пиридиниевого основания. Образующуюся соль оттитровывают водным раствором нитрата серебра в присутствии хромат-иона.

Для эфиров целлюлозы и высших спиртов степень замещения определяют по результатам элементного анализа.

В настоящее время получен большой спектр простых эфиров целлюлозы и их производных: насыщенные и ненасыщенные алифатические, эфиры ароматических спиртов и фенолов, простые эфиры, содержащие гидроксильные, карбоксильные, аминные, амидные группы, а также эфиры содержащие галогены, серу, фосфор и кремний.

К простым эфирам целлюлозы, получившим наиболее широкое применение, можно отнести метил-, этил- и бензилцеллюлозу. Благодаря устойчивости к действию химических реагентов, малой горючести, светостойкости, сравнительно высокой термостабильности, морозостойкости, растворимости в доступных растворителях они пригодны для изготовления лаков, электроизоляционных материалов и пленок. Эфиры целлюлозы, растворимые в воде и в разбавленных растворах щелочей (в основном карбоксиметилцеллюлоза, получаемая О-алкилированием монохлоруксусной кислотой), применяются в текстильной и бумажной промышленности, в качестве загусток для печатных красок и присадок при бурении нефтяных скважин. Получение некоторых замещенных простых эфиров целлюлозы обеспечило возможность придания несминаемых и гидрофобных свойств целлюлозным материалам, а в некоторых случаях открыло пути синтеза более сложных производных целлюлозы.

### 5.1.9.9. Сложные эфиры целлюлозы

Сложные эфиры целлюлозы, как и низкомолекулярных спиртов, могут быть получены при действии на целлюлозу различных минеральных и органических кислот, их ангидридов или хлорангидридов. Однако в некоторых случаях для этерификации спиртовых групп целлюлозы требуются более энергично действующие этерифицирующие агенты, чем при этерификации низкомолекулярных спиртов. Реакция этерификации может осуществляться как в гомогенной, так и в гетерогенной среде, а также на поверхности раздела двух жидких фаз, представляющих собой растворы целлюлозы и этерифицирующего агента.

**Ацилирование кислотами.** Этот метод используется преимущественно при получении эфиров неорганических кислот (**нитратов, ксантогенатов, фосфатов**, и т.д.), а также эфиров муравьиной кислоты (**формиатов**).

При получении **нитратов** целлюлозы используется азотная кислота и очень редко ее ангидрид. В первом случае реакция протекает с выделением воды, вызывающей частичное омыление образующегося нитрата целлюлозы, т.е. реакция является обратимой:



В случае нитрования целлюлозы азотным ангидридом реакция необратима:



Механизм реакции нитрования недостаточно изучен, и по-видимому заключается в электрофильной атаке ионом нитрония  $\text{NO}_2^+$  кислорода ОН-группы с отщеплением протона.

В зависимости от концентрации азотной кислоты, применяемой для нитрования, значительно изменяются состав и свойства получаемых продуктов. При действии азотной кислоты с концентрацией ниже 63 % в отсутствие водоотнимающего реагента целлюлоза не этерифицируется, а происходит только ее гидролиз и окисление. При концентрации азотной кислоты 63–75 % последняя образует с целлюлозой малоустойчивое молекулярное соединение. Нитрование целлюлозы происходит только при концентрации азотной кислоты выше 75 %, причем степень замещения в нитратах возрастает с увеличением концентрации кислоты (таблица 41).

Основным недостатком метода нитрования целлюлозы одной азотной кислотой является ее значительный расход, обусловленный ее летучестью и повышенной адсорбцией полученным нитратом целлюлозы.

При добавлении к азотной кислоте ее солей, понижающих степень ее диссоциации, степень этерификации получаемого нитрата возрастает.

Влияние концентрации азотной кислоты на степень замещения  
нитратов целлюлозы

Концентрация азотной кислоты	Содержание азота в нитрате целлюлозы, %	$\gamma$
78,6	7,2	146
80,8	8,0	162
83,5	8,8	179
87,1	10,3	208
89,6	11,5	233
92,1	12,2	246
96,0	13,0	264
100 (пары)	14,8	300

Для уменьшения количества кислоты применяют нитрование целлюлозы в присутствии индифферентных органических веществ, которые легко удаляются после окончания процесса нитрования. К таким веществам относятся пентан, метиленхлорид, хлороформ, четыреххлористый углерод. В их присутствии удается получить высокозамещенные продукты, а вот присутствие диэтилового эфира и различных кетонов резко снижают степень замещения нитратов целлюлозы.

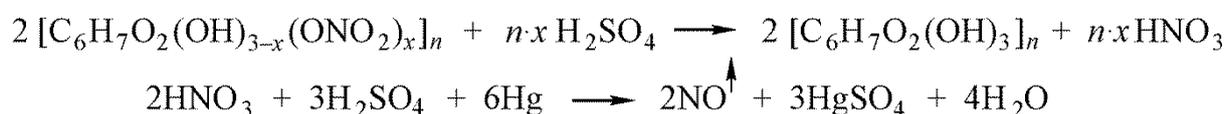
Если в качестве индифферентного вещества применять реагент, растворяющий образующийся нитрат целлюлозы, то процесс нитрации заканчивается в гомогенной среде и протекает при этом более равномерно и глубоко.

В качестве реагентов, связывающих воду в реакции этерификации целлюлозы азотной кислотой, могут быть применены ангидриды кислот или минеральные кислоты, образующие устойчивые гидраты. К ним относятся уксусный и фосфорный ангидриды, а также ортофосфорная и серная кислота. Наиболее широко для этих целей используется серная кислота. Но этот метод имеет ряд недостатков, в том числе и образования хотя и малоустойчивых, но достаточно многочисленных сернокислых эфиров целлюлозы, которые для повышения стабильности нитратов целлюлозы омыляют с удалением свободной серной кислоты в процессе **стабилизации**. Чем выше содержание серной кислоты в нитрующей смеси, тем медленнее протекает процесс нитрования, тем больше количество образующихся сернокислых эфиров и тем выше степень деструкции нитратов целлюлозы. Поэтому весовое соотношение  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$  в нитрующей смеси обычно не превышает 1:3. В случае применения в качестве водоотнимающих средств ортофосфорной кислоты

и ее ангидрида при низких температурах деструктивные процессы могут быть сведены практически к нулю.

Температура нитрования значительно влияет на степень этерификации, но при доведении реакции до состояния равновесия не оказывает влияния на степень замещения нитрата целлюлозы. При повышении температуры растворимость нитратов целлюлозы повышается, а вязкость их растворов снижается, вследствие деструктивных и окислительных побочных процессов. Обычно нитрование целлюлозы проводят при 25-30 °С, для получения низковязких растворов температуру повышают до 35-40 °С, а для получения нитратов минимальной степенью деструкции макромолекул снижают до 0°С.

Степень замещения в нитратах целлюлозы определяют путем измерения количества оксида азота (II), выделяющегося при взаимодействии нитрата целлюлозы с концентрированной серной кислотой в присутствии ртути:



Для определения первичных нитратных групп нитрат целлюлозы обрабатывают йодидом натрия и, определяя количество йода в продукте йодирования, делают вывод о количестве этерифицированных первичных гидроксильных групп.



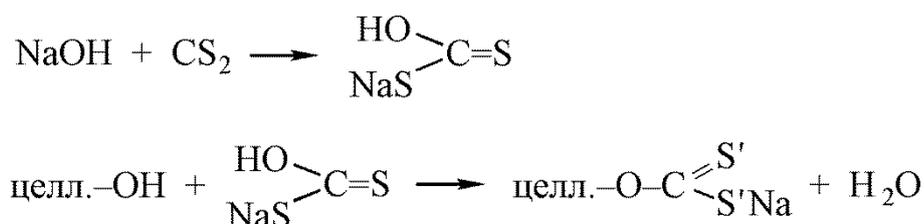
Нитраты целлюлозы малоустойчивы к действию щелочей и особенно к нагреванию и к действию света. Они достаточно гигроскопичны, но с повышением степени этерификации гигроскопичность препаратов снижается. Плотность тринитрата целлюлозы составляет 1,65 г/см<sup>3</sup> (целлюлозы 1,53 г/см<sup>3</sup>).

Степень полимеризации промышленных образцов нитратов целлюлозы колеблется в широких пределах – от 150 до 2000. При определении их полидисперсности удается выделить более 60 фракций. Для фракционирования применяют бинарные смеси: ацетон – вода, ацетон – метанол, этилацетат – этанол.

Нитраты разной степени этерификации обладают резко отличающейся растворимостью. Низкозамещенные препараты с  $\gamma < 150$  не растворяются в органических растворителях, препараты с  $\gamma = 160-180$  растворимы только в этиловом спирте, причем растворимость повышается с понижением температуры. Наибольшей растворимостью обладают нитраты целлюлозы с  $\gamma = 200-250$ , эти продукты растворяются в кетонах, нитробензоле. Наиболее универсальным растворителем для нитратов

целлюлозы с  $\gamma = 180-300$  является ацетон. Из высококипящих растворителей, применяемых в качестве пластификаторов нитратов целлюлозы можно назвать камфору, триацетин, трикрезилфосфат и эфиры фталевой кислоты. Своеобразным растворителем нитратов целлюлозы является смесь этанола и диэтилового эфира. Каждый из этих компонентов бинарной смеси не растворяет нитраты целлюлозы, а при соотношении спирт:эфир 1:1-2:3 образует растворы любой концентрации с минимальной вязкостью.

Еще одними широко применяемыми сложными эфирами целлюлозы, получаемыми методом ацилирования кислотами, являются ее **ксантогенаты** соли кислых эфиров дитиоугольной кислоты. Они получают путем взаимодействия целлюлозы с сероуглеродом (ангидридом дитиоугольной кислоты) в присутствии щелочи. По схеме предложенной в последнее время реакция протекает в две стадии и на второй из них целлюлоза взаимодействует с кислой солью дитиоугольной кислоты:



Параллельно протекают побочные реакции образования тиокарбонатов натрия, основным из которых является тритиокарбонат:

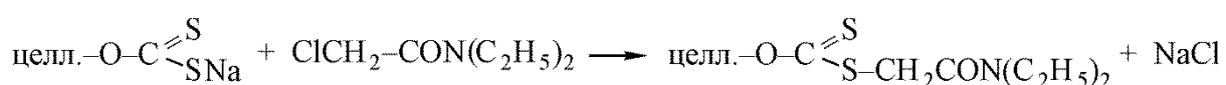


Наличием тиокарбонатов натрия обуславливается оранжевая окраска ксантогената целлюлозы, так как сам ксантогенат целлюлозы имеет бледно-желтую окраску. Кроме тиокарбонатов натрия побочными продуктами реакции являются сульфиды, сульфиты, полисульфиды и тиосульфаты натрия.

В производственных условиях обычно получают ксантогенаты целлюлозы сравнительно низкой степени этерификации ( $\gamma=50$ ). Получение более высокозамещенных продуктов для практических целей нецелесообразно, поскольку ксантогенаты целлюлозы малоустойчивы и используются только в качестве промежуточных продуктов при изготовлении гидратцеллюлозных нитей и пленок. При ксантогенировании щелочной целлюлозы большим избытком сероуглерода (180-200 % от массы целлюлозы) можно получить продукты с  $\gamma = 130-180$ , а этерификацией целлюлозы, растворенной в четвертичных аммониевых основаниях, даже с  $\gamma = 300$ .

Для очистки ксантогенатов целлюлозы от адсорбированных или побочных продуктов реакции, их обрабатывают абсолютным этиловым спиртом, растворяющим примеси и не омыляющим сам ксантогенат.

Для приближенного определения степени этерификации ограничиваются определением содержания натрия, действуя на щелочной раствор ксантогената целлюлозы йодом. По расходу йода можно приближенно установить степень этерификации. Более точные данные о степени этерификации ксантогената можно получить при выделении его из раствора в виде стабильных производных, например в виде N,N-диэтиламида целлюлозоксантоген уксусной кислоты, получаемой действием на ксантогенат целлюлозы N,N-диэтил-хлорацетамида:



Этот продукт нерастворим в растворе щелочи и быстро выпадает в осадок. Определяя содержание азота в нем, устанавливают степень замещения ксантогената целлюлозы. Примеси не влияют на ход определения, поэтому очистка ксантогената от них не требуется.

Наиболее вероятно, что при взаимодействии щелочной целлюлозы с сероуглеродом в первую очередь этерифицируются не первичные OH-группы, как при этерификации в кислой среде, а вторичные, в основном в положении у C<sub>2</sub>. В условиях процесса, принятого в технологической практике, около 80 % от общего количества введенных в ксантогенат тиокарбонатных групп являются вторичными и только 20 % первичными. Чем ниже температура процесса, тем более избирательно он протекает. Так, при температуре 8°C почти все дитиокарбонатные группы – вторичные. Но, с другой стороны, вторичные эфирные группы в ксантогенате целлюлозы омыляются быстрее, чем первичные.

Растворимость ксантогената целлюлозы в растворе щелочи и других растворителях зависит от его молекулярной массы, степени этерификации и равномерности распределения дитиокарбонатных групп в макромолекуле (табл. 42).

Кроме нитратов и ксантогенатов целлюлозы, получаемых методом ацилирования кислотами, практическое применение находят сложные эфиры целлюлозы и кислоты пентавалентного фосфора и их производные (см. раздел «Области применения целлюлозы и ее функциональных производных»).

**Ацилирование ангидридами кислот** применяется при получении сложных эфиров с низшими карбоновыми кислотами до C<sub>5</sub>, а также эфиров некоторых неорганических кислот. Из перечисленных сложных эфиров наиболее важное значение имеют **ацетаты** целлюлозы, они

Таблица 42

Влияние степени этерификации ксантогената целлюлозы на его растворимость в различных растворителях (+ растворим; – нерастворим; + – набухает)

$\gamma$	Вода	4% р-р NaOH	Хлороформ	Ацетон	Этанол
12	–	+ –	–	–	–
25	+ –	+	–	–	–
50	+	+	–	–	–
100	+	+	–	–	+ –
150	+	+	–	+	+
200	+	+	–	+	+
250	+	+	+ –	+	+
300	+	+	+ –	+	+

получаются в основном действием на целлюлозу уксусного ангидрида в присутствии кислых катализаторов (серная, хлорная кислота и др.). Реакция протекает по схеме:



Механизм действия серной кислоты в качестве катализатора окончательно не выяснен, однако предполагают, что при взаимодействии уксусного ангидрида с серной кислотой образуется смешанный ангидрид – ацетилсерная кислота:



которая выступает в роли сульфатирующего агента:



Сульфатные группы в получившемся при этой реакции нестойком сульфате целлюлозы отщепляются в результате ацетолиза с образованием ацетата целлюлозы и регенерацией ацетилсерной кислоты:



При использовании в качестве катализатора хлорной кислоты на первой стадии происходит, по-видимому, протонирование либо молекулы уксусного ангидрида, либо (что более вероятно) гидроксильной группы целлюлозы, после чего карбониевый ион атакует кислородный атом гидроксильной группы или молекулы уксусного ангидрида:



Как видно из приведенных данных, амины и, в особенности, диамины вызывают значительно больше разрыхление структуры целлюлозы, чем уксусная кислота или даже вода. Очень эффективным агентом для предварительной активации целлюлозы, обеспечивающим разрыв максимального числа водородных связей, является карбамид.

При ацелировании целлюлозы в присутствии серной кислоты скорость ацелирования первичных ОН-групп ненамного больше, чем вторичных, при ацелировании же в отсутствие катализатора разница в скоростях этерификации первичных и вторичных ОН-групп значительно увеличивается. В этих условиях первичные ОН-группы этерифицируются в 10 раз быстрее, чем вторичные.

Вследствие экзотермичности процессов, протекающих при ацелировании целлюлозы, и возможности ацетолиза последней, регулирование температуры имеет большое значение. Максимально допустимая температура зависит от количества и характера применяемого катализатора, а также степени полимеризации исходной целлюлозы. Так, при ацелировании в присутствии серной или хлорной кислот температура не должна превышать 35-40°C, при значительном уменьшении количества катализатора до 1,5-2,0 % она может быть повышена до 55-60 °С, а при снижении этого количества до 0,3% – до 70-80 °С.

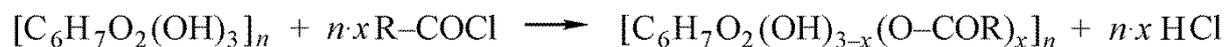
Процесс этерификации целлюлозы уксусным ангидридом необратим, и в результате исчерпывающего ацелирования получается триацетат целлюлозы («первичный» ацетат), обладающий лишь ограниченной растворимостью в большинстве доступных растворителей. Поэтому для получения продуктов с  $\gamma = 220-260$  («вторичные» ацетаты), обладающих сравнительно высокой однородностью и полной растворимостью, требуется последующее частичное омыление образующегося триацетата. В некоторых же случаях последующей переработке подвергается непосредственно полученный триацетат.

Для фракционирования триацетата целлюлозы используют метод дробного осаждения н-гептаном из 0,2%-ного раствора триацетата в ледяной уксусной кислоте. При этом выделяется более 10 фракций, отличающихся по молекулярным массам для крайних фракций более чем в 10 раз.

При переосаждении триацетата целлюлозы он может быть получен в виде нескольких структурных модификаций. В настоящее время изучены две из них: триацетат I имеет рентгенограмму природной целлюлозы, триацетат II рентгенограмму гидратцеллюлозы, их взаимный переход может осуществляться при обработке некоторыми химическими реагентами, например, муравьиной кислотой.

Триацетат целлюлозы плавится в интервале температур 310-315 °С с одновременным частичным отщеплением ацетильных групп.

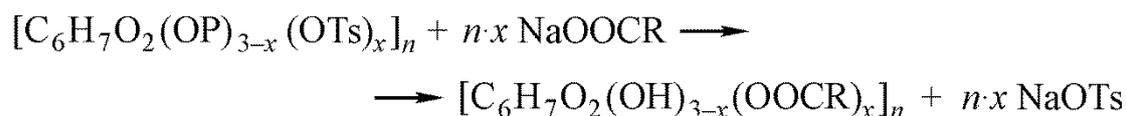
**Ацилирование хлорангидридами кислот** применяется для синтеза эфиров целлюлозы и высших жирных, ароматических, а в некоторых случаях и неорганических кислот. По этому методу получены сложные эфиры пеларгоновой, лауриновой, пальмитиновой и бензойной кислот. Реакция протекает по схеме:



Реакцию осуществляют в присутствии щелочи (для связывания выделяющегося хлорида водорода), а также органических оснований – пиридина или хинолина.

**Синтез сложных эфиров целлюлозы по реакции нуклеофильного замещения** основан на взаимодействии с нуклеофильными реагентами (солями щелочных металлов) сложных эфиров целлюлозы, содержащих остатки кислот, легко замещающихся при этом. К таким эфирам относятся **тозилаты** – эфиры *n*-толуол сульфокислоты, **мезилаты** – эфиры метан сульфокислоты, а в ряде случаев и **нитраты**.

Реакция протекает по схеме:

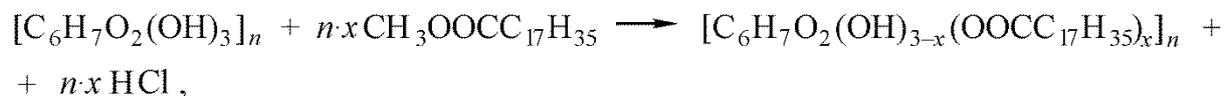


где Ts – SO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>.

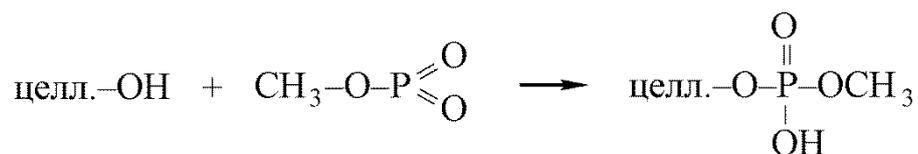
Реакцию проводят обычно в растворе соли соответствующей карбоновой кислоты в феноле или диметилформамиде при температуре 100-105°C. По этой схеме получены **ацетаты**, **стеораты** и **олеаты** целлюлозы с  $\gamma = 125-150$ .

Этот метод целесообразно использовать и в тех случаях, когда обычные методы ацилирования не могут быть применены, как, например, при синтезе эфиров целлюлозы с  $\alpha$ -аминокислотами, или когда для ацилирования требуются жесткие условия, вызывающие разложение ацилирующих агентов и деструкцию целлюлозы.

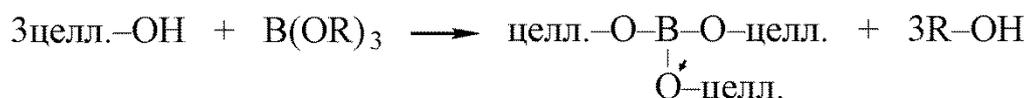
**Синтез сложных эфиров целлюлозы по реакции переэтерификации.** Этот метод основан на алкоголизе эфиров низкомолекулярных спиртов целлюлозой и применяется для синтеза сложных эфиров целлюлозы и высших карбоновых кислот, например, **стеарата**:



## фосфорнокислых эфиров:



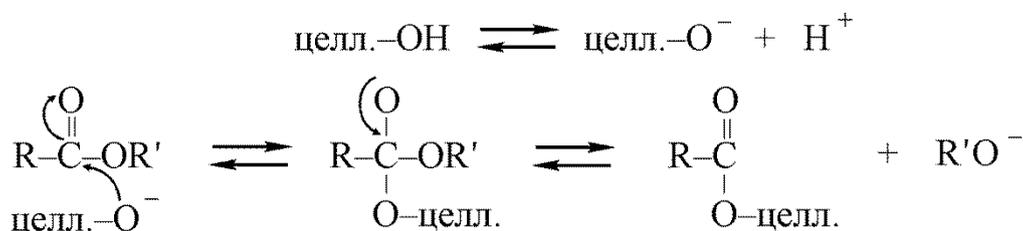
## и борнокислых эфиров:



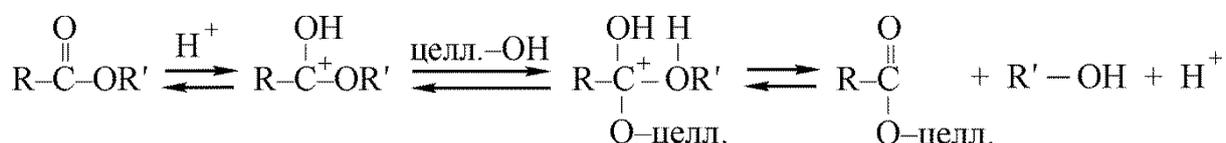
Взаимодействие целлюлозы с триалкилборатами может происходить внутри одного элементарного звена целлюлозы или, что наиболее вероятно, между элементарными звеньями соседних макромолекул с образованием сетчатых структур.

Реакция переэтерификации целлюлозой протекает по механизму нуклеофильного присоединения с последующим отщеплением. В зависимости от характера катализатора она может протекать по двум схемам.

### 1. Основной катализатор:



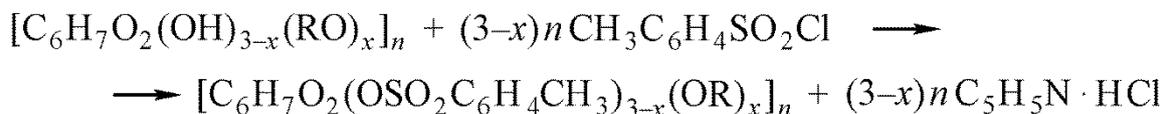
### 2. Кислотный катализатор:



При **анализе** частично замещенных эфиров целлюлозы с целью определения степени замещения и положения заместителей иногда пользуются методами качественного определения свободных гидроксильных групп в элементарных звеньях целлюлозы.

Общее число незамещенных гидроксильных групп можно определить обработкой исследуемого эфира раствором н-толуол сульфохлорида в пиридине, связывающем выделяющийся хлорид

водорода с последующим определением степени замещения тозилксигруппами по содержанию серы.



Количество свободных первичных гидроксильных групп определяют обычно **третилированием** (взаимодействием с трифенилхлорметаном). Вследствие больших размеров о-алкилирующего агента в реакцию вступают, в основном, первичные OH-группы элементарного звена. В последствии степень замещения третильными группами определяют по данным элементарного анализа, или по количеству трифенилкарбинола, выделяющегося при кислотном гидролизе продукта третилирования:



В некоторых случаях для определения количества свободных первичных гидроксидов применяют предварительное **тозилирование** или нитрование частично замещенного сложного эфира с последующей обработкой иодидом натрия или роданидом калия, при которой происходит только замещение тозил- или нитрогрупп в положении С<sub>1</sub> и по количеству йода (или серы и азота) в продукте замещения определяют количество свободных первичных OH-групп.



где X – NO<sub>2</sub>; –OSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–CH<sub>3</sub>



где Y – I; – CNS.

Зная общее число свободных гидроксильных групп и число свободных первичных, по разности легко установить число свободных вторичных гидроксидов. Раздельное же определение количества свободных вторичных гидроксидов в положениях С<sub>2</sub> и С<sub>3</sub> представляет значительные затруднения.

Положение свободных гидроксильных групп и заместителей в частично замещенных производных целлюлозы является одним из основных факторов, определяющих их растворимость, вязкость растворов, ряд других физико-химических свойств, а иногда и прочностные характеристики материалов на их основе.

### 5.1.9.10. Деструкция целлюлозы

В макромолекуле целлюлозы имеются два основных типа связей: углерод-углеродные (внутри элементарного звена) и углерод-кислородные (внутри молекулярного звена) и гликозидные (между элементарными звеньями). Эти типы связей отличаются по устойчивости к различным воздействиям. Так, при действии некоторых реагентов (воды, спиртов, кислот) происходит разрыв в основном гликозидных связей как менее устойчивых из присутствующих в целлюлозе, приводящий к снижению ее степени поляризации (СП) (химическая деструкция). Однако существуют процессы, при которых возможен разрыв как гликозидных связей, так и связей внутри элементарного звена, включая и углерод-углеродные связи (физическая и биологическая деструкция).

Основными типами деструкции целлюлозы, представляющими наибольший интерес, являются:

#### 1. Химическая деструкция:

- гидролиз (в присутствии разбавленных и концентрированных кислот, также щелочей);
- алкоголиз (в присутствии кислых катализаторов);
- ацетолиз (ангидридами кислот в присутствии кислых катализаторов);
- действие безводных галогенводородов.

#### 2. Физическая деструкция:

- термолиз;
- механическая деструкция (при размоле и ультразвуковом воздействии, криолизе);
- фотолиз (в видимой и УФ областях);
- радиолиз (под действием  $\gamma$  и нейтронного излучения).

#### 3. Биологическая деструкция:

- разрушение под действием ферментативных систем, вырабатываемых микроорганизмами (бактерии, микроскопические грибы и т.д.).

**Гидролиз** целлюлозы в присутствии кислых катализаторов приводит к разрыву гликозидных связей и протекает в три стадии (рис. 97). На первой стадии протон кислоты – катализатора быстро взаимодействует с гликозидным кислородом (I) с образованием сопряженной кислоты (II). Затем происходит медленное расщепление связи С-О с образованием промежуточного циклического карбкатиона (III). Протонирование может также происходить по кислороду пиранозного цикла (IV), что приводит к раскрытию последнего и образованию нециклического карбкатиона (V). На последней стадии карбкатион инициирует быстрое присоединение молекулы воды с образованием стабильных конечных продуктов (VI) и

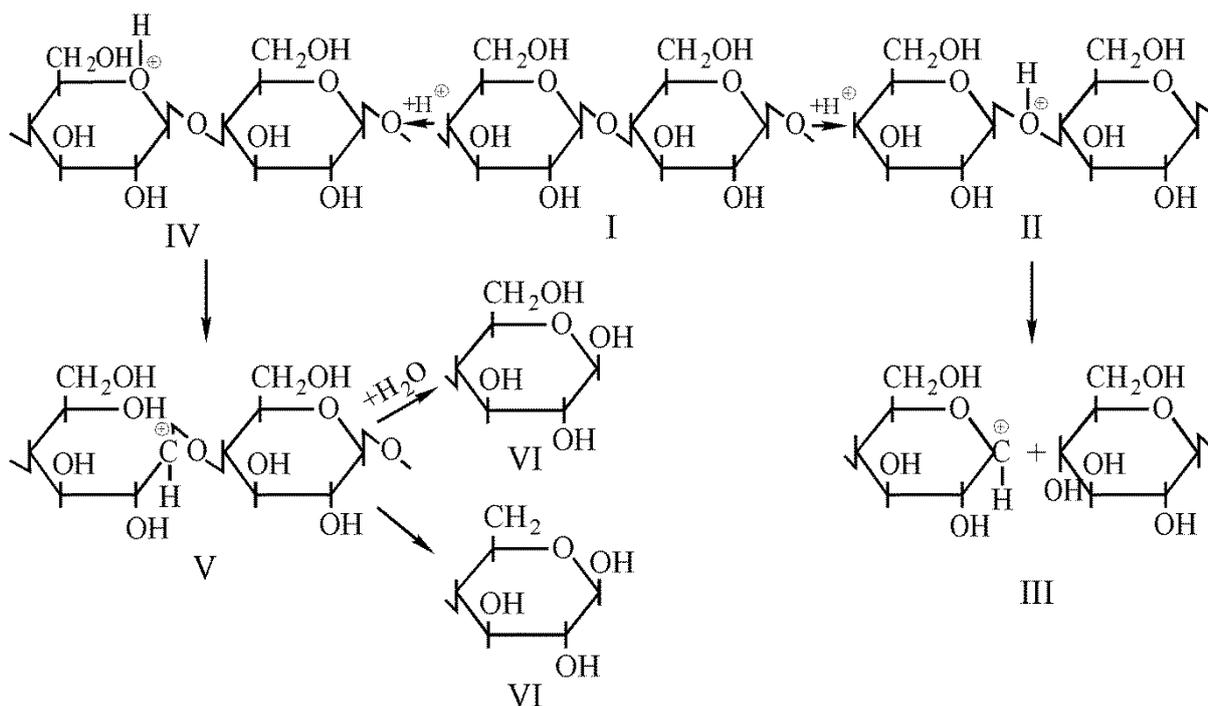


Рисунок 97. Механизм кислотного гидролиза целлюлозы

отщеплением протона. Наиболее вероятный тип промежуточного карбкатиона не установлен. По-видимому протонирование происходит в обоих направлениях с большей вероятностью образования циклического карбкатиона.

Методы определения скорости гидролиза могут быть разделены на три группы.

1. По увеличению числа концевых групп в гидролизованной целлюлозе;
2. По количеству образовавшейся глюкозы и других водорастворимых сахаров;
3. По понижению степени полимеризации целлюлозы после гидролиза.

Обычно увеличение числа концевых групп в процессе гидролиза устанавливают путем определения содержания альдегидных карбониллов, количество глюкозы определяют поляриметрически, а изменение степени полимеризации вискозиметрическим методом.

Скорость гидролиза целлюлозы в гетерогенной среде в процессе реакции значительно изменяется. В начальной стадии процесс гидролиза протекает с большой скоростью. Через определенное время скорость процесса значительно снижается и в большинстве случаев остается постоянной. В момент снижения скорости гидролиза средняя степень полимеризации возрастает, достигая предельного значения («предельная СП»). Это происходит вследствие гидролиза на первых стадиях реакции аморфной части целлюлозы, являющейся наиболее доступной для

реагентов, кристаллическая часть целлюлозы гидролизуется с большим трудом и меньшей скоростью процесса.

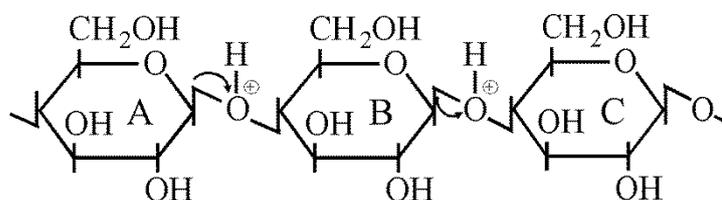
Скорость процесса гидролиза в гомогенной среде всегда значительно выше, чем в гетерогенной, но она сильно зависит от концентрации целлюлозы и при ее увеличении может уменьшаться в десятки раз. Гидратцеллюлоза гидролизуется в 2-3 раза быстрее, чем природная.

Различная скорость гидролиза целлюлозы на отдельных стадиях процесса может наблюдаться и в гомогенной среде, это может объясняться тем, что даже в растворах сохраняются водородные связи и для более высокомолекулярных фракций преодоление их суммарной энергии приводит к снижению скорости процесса.

Энергия активации процесса гидролиза целлюлозы в гетерогенной среде составляет ~ 35 ккал/моль, в гомогенной же не превышает 26-28 ккал/моль.

Снижение межмолекулярного взаимодействия в целлюлозе, а следовательно увеличение скорости гидролиза в гомогенной среде, может быть достигнуто увеличением среднего расстояния между макромолекулами путем введения небольшого числа О-алкильных групп (низкозамещенные простые эфиры целлюлозы с  $\gamma = 10-20$  гидролизуются значительно быстрее).

Большое влияние на устойчивость гликозидных связей к действию гидролизующих агентов может оказывать также наличие в элементарных звеньях небольшого количества карбонильных или карбоксильных групп, появляющихся в результате окисления в процессе выделения целлюлозы из природных материалов. Результаты изучения такого влияния противоречивы, но по некоторым данным окисление  $\alpha$ -гликолевой группировки у  $C_2$  и  $C_3$  до диальдегидной значительно повышает устойчивость целлюлозы к гидролизу, а наличие карбоксильных групп у  $C_6$  приводит к повышению скорости кислотного гидролиза. Последнее объясняется «индуктивным влиянием» электрофильных заместителей (карбоксильных групп) расположенных в цепи без определенного порядка.



При наличии в глюкопиранозном остатке В карбоксильной группы, связь А-В «активизируется» и становится более чувствительной к гидролизу, а связь В-С «стабилизируется».

На глубину процесса гидролиза также оказывает влияние характер применяемой кислоты (табл. 44).

Наиболее глубокие изменения наблюдаются при действии на целлюлозу растворов сильных неорганических кислот (серной, соляной, азотной), слабые кислоты, а также кислоты средней силы действуют более

Влияние различных кислот на изменение степени полимеризации при гидролизе целлюлозы их 0,1 Н водными растворами при 53°С

Кислота	Средняя СП целлюлозы		
	Исходный образец	После 6 часов гидролиза	После 50 суток гидролиза
Серная	1700	700	100
Соляная	1700	445	150
Азотная	1700	480	155
Ортофосфорная	1700	1420	255
Муравьиная	1700	1540	395
Уксусная	1700	1680	670
Борная	1700	1680	1390
Вода	1700	1640	1640

мягко, вода же при невысоких температурах и отсутствии кислого катализатора не оказывает существенного влияния на степень полимеризации целлюлозы.

В процессе гидролиза происходят изменения и других физико-химических характеристик целлюлозы. В начальной стадии гидролиза такой показатель как гигроскопичность целлюлозы значительно понижается (на 20–30 %), а затем постепенно возрастает. Это является следствием повышения степени кристалличности целлюлозы в результате удаления аморфной фракции (**рекристаллизация**), но далее происходит значительное увеличение ее удельной внутренней поверхности и растворимости в водных растворах щелочей.

В результате гидролиза целлюлозы образуется смесь различных продуктов, начиная от сравнительно высокомолекулярных продуктов гидролиза со степенью полимеризации от 7 до 50-60, называемых **целлодекстринами** или гидроцеллюлозой, кончая олигосахаридами, глюкозой и продуктами ее разложения. При полном гидролизе целлюлозы выход глюкозы составляет 92-96 % от теоретического.

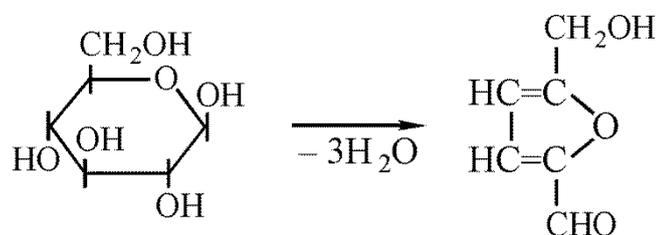
Гидролиз целлюлозы может быть осуществлен при действии концентрированных неорганических кислот «на холоду» или разбавленных кислот при высокой температуре и давлении.

Гидролиз концентрированными кислотами осуществляется обычно в гомогенной среде, так как целлюлоза и продукты ее гидролитической деструкции растворимы в этих кислотах. Так, при гидролизе 65-70 % серной кислотой при 5-10 °С образуются продукты, осаждаемые водой при охлаждении, их иногда называют **амилоидом**. Ортофосфорная кислота очень мягко воздействует на целлюлозу, гидролизуя ее примерно в 200 раз более медленно, чем серная.

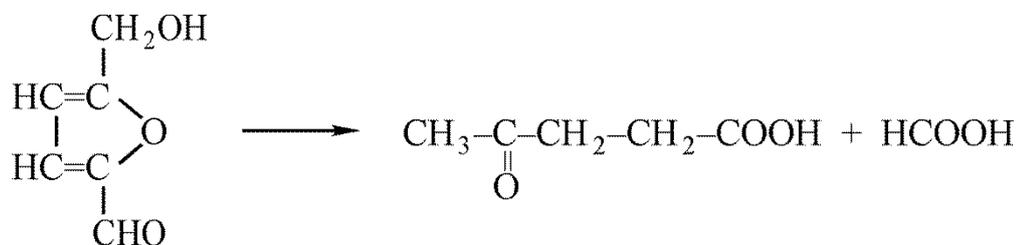
Процесс гидролитической деструкции целлюлозы действием сверхконцентрированной 41-42 % соляной кислоты представляет большой интерес. При этом целлюлоза растворяется очень быстро даже при пониженных температурах. При этом высаживаемый из раствора препарат почти не обладает восстановительной способностью, но хорошо растворим в щелочах. Это может быть объяснено процессом **реверсии** – поликонденсации образующейся глюкозы и олигосахаридов с образованием высокомолекулярных продуктов. При моделировании этого процесса были получены продукты со СП до 70, причем молекулы этих полиглюкозанов не имели линейной формы. Линейные полимеры в процессе реверсии не образуются скорее всего вследствие того, что в молекуле глюкозы имеются четыре свободные гидроксильные группы и взаимодействие с ними концевых альдегидных групп молекул олигосахаридов примерно равновероятно, что и приводит к образованию сильно разветвленных структур, практически не имеющих альдегидных карбонилв и обладающих хорошей растворимостью.

Гидролиз целлюлозы разбавленными кислотами (0,2-1,0 %  $H_2SO_4$ ) проводят при высокой температуре (160-190°C) и соответствующем повышенном давлении. Время при этом стараются свести к минимуму, чтобы предотвратить разложение образующейся глюкозы, которое приводит к образованию левулиновой и муравьиной кислот.

При этом сначала, по-видимому, в результате дегидратации глюкозы образуется  $\omega$ -оксиметилфурфурол



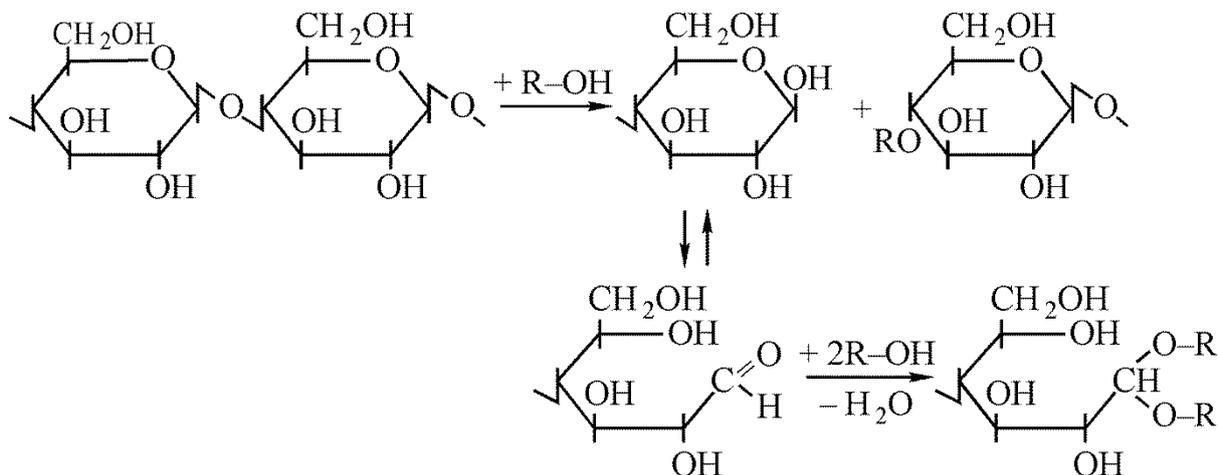
который в кислой среде разлагается с образованием левулиновой и муравьиной кислот:



В результате последующей конденсации  $\omega$ -оксиметилфурфуrolа с продуктами его разложения образуются высокомолекулярные **гуминовые вещества** (см. раздел 6.2.2.1).

В присутствии щелочных катализаторов гидролиз целлюлозы протекает значительно медленнее, чем в присутствии кислотных, однако окислительное действие кислорода и повышенные температуры активизируют этот процесс (см. раздел 5.1.9.4).

**Алкоголиз** целлюлозы осуществляется действием растворов кислот в спиртах. При этом, расщепление гликозидной связи сопровождается ацеталированием образующейся редуцирующей группы:



Процесс алкоголиза протекает гораздо более интенсивно по сравнению с гидролизом, так, скорость метанолиза целлюлозы в 5 раз, а скорость этанолиза в 4 раза выше скорости гидролиза в аналогичных условиях (1 %-й раствор  $H_2SO_4$ ;  $160^\circ C$ ). Интересно заметить, что при этанолизе целлюлозы в присутствии бензола количество растворившихся продуктов алкоголиза возрастает с увеличением содержания бензола. Этот факт, по-видимому, объясняется тем, что с увеличением содержания бензола в смеси уменьшается количество ацеталированных производных, обладающих пониженной растворимостью.

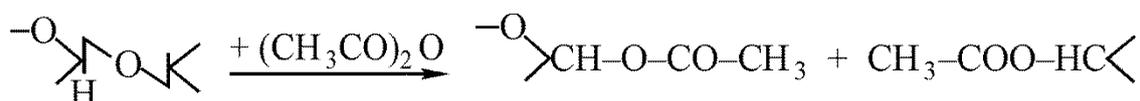
От характера деструктирующего агента при алкоголизе зависит и степень полимеризации получаемых продуктов деструкции целлюлозы (табл. 45).

Таблица 45

Влияние деструктирующего агента на СП продуктов деструкции целлюлозы (10 % р-р  $H_2SO_4$ ;  $100^\circ C$ ; 180 мин.)

Деструктирующий агент	СП продуктов алкоголиза
Метанол	39
Этанол	80
Пропанол	170
Бутанол	185

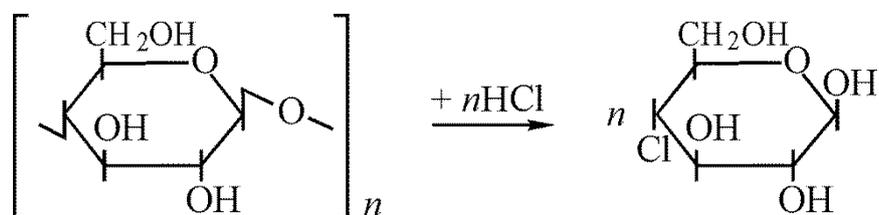
Другим видом химической деструкции целлюлозы является **ацетолиз**, осуществляемый в жестких условиях уксусным ангидридом в присутствии кислотного катализатора ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{HClO}_4$ ). При ацетолизе также происходит понижение степени полимеризации целлюлозы в результате разрыва гликозидных связей, однако при этом происходит ацетилирование всех гидроксильных групп, в том числе и вновь образовавшихся:



В результате ацетолиза получается сложная смесь веществ, из которых выкристаллизовывается октаацетат целлобиозы, в дальнейшем превращающийся в пентаацетат D-глюкозы, а также ацетаты целлодекстринов и олигосахаридов.

Ацетолиз целлюлозы может быть осуществлен не только действием уксусного ангидрида, но и хлористого и бромистого ацетила в присутствии соответствующих галогенводородных кислот.

При действии **безводных галогенводородов** также происходит деструкция макромолекул целлюлозы, вплоть до образования водорастворимых низкомолекулярных продуктов. Так при взаимодействии целлюлозы с сухим хлористым водородом при повышенном давлении образуется **глюкозилхлорид** (см. раздел 6.2.2.2).

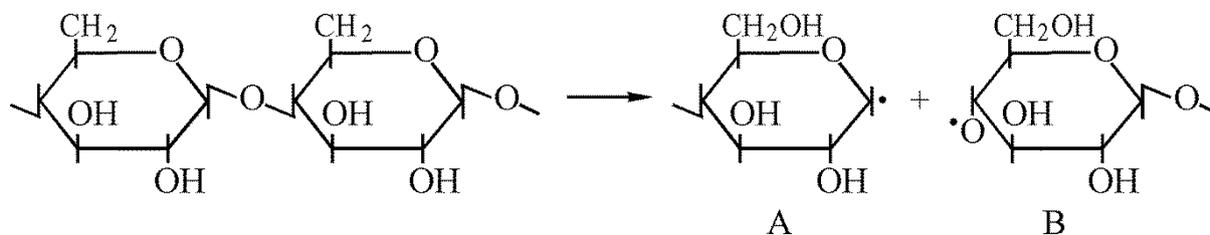


Аналогично действует на целлюлозу безводный фтористый водород с той разницей, что в этом случае реакция протекает при нормальном давлении и гораздо быстрее (за несколько секунд). В присутствии даже незначительного количества воды получают более высокомолекулярные продукты.

При **термолизе** целлюлозы в условиях, в которых исключены иные воздействия (окисление, гидролиз) происходят как собственно процесс деструкции, приводящий к снижению СП целлюлозы, так и более сложные пиролитические процессы, протекающие по радикальному механизму.

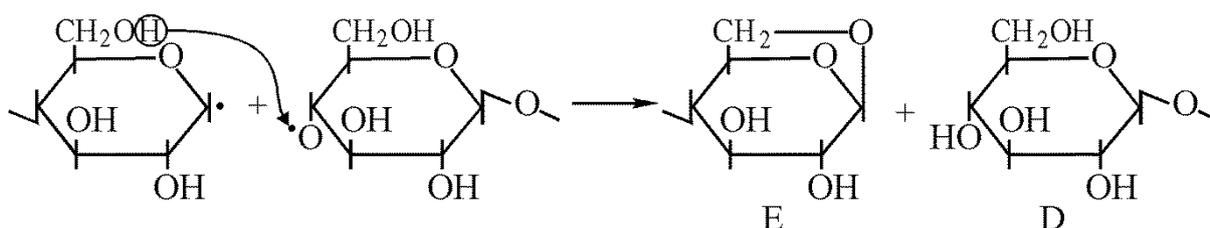
На начальной стадии процесса термолиза при температурах выше  $300^\circ\text{C}$  происходит значительное снижение СП как природной, так и гидратцеллюлозы (с 2800 до 200). При дальнейшем увеличении времени обработки СП природной целлюлозы не меняется, а для гидратцеллюлозы

закономерно снижается. При этом, чем меньше плотность целлюлозного материала, тем интенсивнее протекают побочные процессы дегидратации. Основным же продуктом пиролиза целлюлозы является **левоглюкозан**. Процесс его образования протекает по свободнорадикальному механизму и заключается в разрыве цепи на первой стадии с образованием двух макрорадикалов А и В

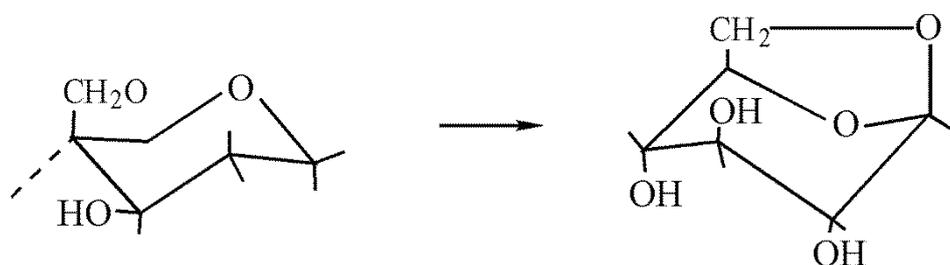


Энергия активации этой стадии процесса около 55 ккал/моль.

На второй стадии свободный макрорадикал В быстро присоединяет протон, отрывая его от оксиметильной группы концевого звена макрорадикала А, при этом образуется стабильный фрагмент макромолекулы D и цепь E, конечное звено которой в результате рекомбинации макрорадикалов превращается в остаток левоглюкозана:



На третьей стадии происходит отщепление концевого бициклического звена левоглюкозана с предшествующей этому изменению конформации этого элементарного звена из  $^4C_1$  в  $^1C_4$ :



При последующем повышении температуры левоглюкозан может распадаться с образованием низкомолекулярных летучих продуктов, в том числе и ароматического характера. Хроматографически определено около 40 продуктов разложения, основными из которых являются альдегиды (фурфурол, глиоксаль, масляный альдегид, ацетальдегид, формальдегид), кетоны (метилэтилкетон, ацетон), кислоты (молочная, уксусная, муравьиная),  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и вода. Перечисленные продукты образуются и при термолитическом разложении целлюлозы в кислородсодержащей среде, поэтому вероятно

предположить, что окислительные реакции при этом имеют второстепенное значение (см. раздел 6.2.3.1).

**Механохимическая деструкция** целлюлозы может происходить при ее размоле в условиях, исключающих возможность побочных процессов химической деструкции, и при этом образуются два типа свободных радикалов:

- стабильные радикалы, которые не взаимодействуют с кислородом и не изменяются при нагревании, вплоть до температуры 150 °С. Количество таких радикалов составляет около 10 % от общего количества образовавшихся;
- реакционноспособные радикалы, которые реагируют с кислородом и мономерами даже при низких температурах до –100 °С. Образование таких радикалов интересно с точки зрения инициирования целлюлозы в процессе синтеза блок и привитых сополимеров целлюлозы.

Уже при сравнительно непродолжительном размоле (1 ч при 20 °С) природная целлюлоза снижает свою степень кристалличности и изменяется ее рентгенограмма. Размол целлюлозы приводит к значительному снижению вязкости ее растворов, что свидетельствует о деструкции целлюлозы при этом процессе. Молекулярная масса целлюлозы при размоле снижается только до определенной величины. Дальнейшее увеличение продолжительности размола не приводит к дополнительному снижению степени ее полимеризации. Минимальное значение СП целлюлозы после размола находится в пределах 30-40 для разных образцов. Причина стабилизации СП целлюлозы на этом уровне, возможно, заключается в том, что на определенной стадии процесса устанавливается равновесие между процессами механохимической деструкции и рекомбинации образующихся макрорадикалов.

Кроме размола механохимическая деструкция целлюлозы возможна при ультразвуковом воздействии и циклическом замораживании – оттаивании влажной целлюлозы (**криолиз**).

Деструкция целлюлозы под действием ультразвука происходит значительно менее интенсивно, чем при размоле. Так, при действии ультразвука с частотой 440 кГц только после 4 ч обработки наблюдается постепенное снижение СП целлюлозы, причем достаточно низкомолекулярные фракции при этом практически не деструктируются.

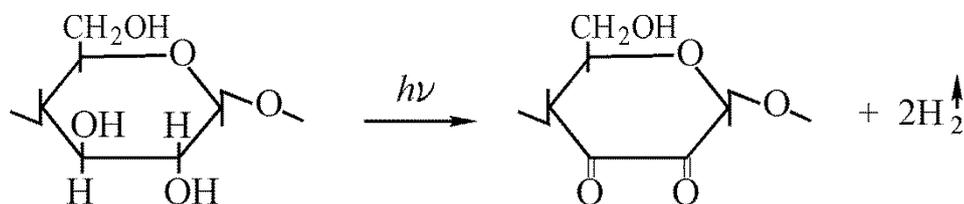
Криолиз также приводит к некоторому снижению СП целлюлозы.

Разрыв химических связей (как гликозидных, так и С–С связей) в макромолекуле целлюлозы интенсивно протекает в процессе **фотолиза** при действии коротковолнового УФ излучения с длиной волны от 2000 до 3000 Å, в области же длин волн более 3000 Å энергия облучения

недостаточна для разрыва химических связей и интенсивность процесса резко снижается.

Элементарное звено макромолекулы целлюлозы не содержит функциональных групп поглощающих световую энергию в УФ области, однако интенсивное поглощение в УФ области характерно для карбонильных и карбоксильных групп. Поэтому процесс фотолиза в УФ области протекает наиболее интенсивно в частично окисленных образцах целлюлозы.

При облучении целлюлозы светом с длиной волны 2537 Å выделяются газообразные продукты: CO; CO<sub>2</sub>; H<sub>2</sub>, причем водород составляет до 90 % в смеси газов. Из этого можно сделать вывод, что при воздействии фотона света на вторичные гидроксилы у C<sub>2</sub> и C<sub>3</sub> происходит по-видимому первичная реакция:



Под действием образовавшихся карбонилмов кольцо элементарного звена становится не стабильным и раскрывается, а под действием даже слабого окислителя в этом месте и происходит разрыв макромолекулярной цепи. Изучением продуктов фотолиза было показано наличие у C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub> элементарного звена оксикетонных, ендиольных и α-дикетонных группировок.

В качестве низкомолекулярных продуктов фотолиза целлюлозы были выделены: **глюкоза, ксилоза, арабиноза, целлобиоза, глюкозиларабиноза, целлотриоза и целлотетроза.**

Процесс фотолиза протекает по свободнорадикальному механизму. Образующиеся радикалы сравнительно устойчивы, в вакууме они сохраняются до 150 суток, в атмосфере азота – 2 недели.

При хранении облученной целлюлозы в отсутствие кислорода при повышенной температуре в результате рекомбинации радикалов образуются поперечные связи между макромолекулами.

При УФ облучении целлюлозы в присутствии кислорода образуются перекисные группировки между элементарными звеньями, распад которых приводит к образованию фрагментов цепи с концевой карбоксильной группой в лактановой форме.

Роль реакций фотолиза при облучении целлюлозы солнечным светом сравнительно невелика но она возрастает при облучении в высокогорных местностях и в космическом пространстве.

Даже при действии солнечного света в нормальных условиях в течение 15 суток приводит к снижению СП целлюлозы в 2,5 раза.

Целлюлоза как большинство гетероцепных полимеров не достаточно устойчива радиолизу. При действии ионизирующих излучений на целлюлозу происходит разрыв различных связей как внутри элементарного звена, так и между звеньями, что приводит к развитию цепного процесса протекающего по радикальному механизму.

Скорость радиационной деструкции в аморфных и кристаллических областях примерно одинакова, степень кристалличности при этом снижается незначительно, а степень полимеризации резко падает, причем тем сильнее чем выше доза облучения (табл. 46).

Таблица 46

Влияние поглощенной дозы излучения на степень кристалличности и степень полимеризации целлюлозы

Доза излучения, Р	Степень кристалличности целлюлозы, %	Степень полимеризации целлюлозы
0	100	1700
$10^6$	99,1	600
$5 \cdot 10^6$	–	480
$10^7$	–	200
$5 \cdot 10^7$	98,7	50

Под действием  $\gamma$ -излучения образуются свободные радикалы, количество которых зависит от поглощенной дозы излучения, предполагают, что они локализуются в основном в кристаллических областях. Образование радикалов происходит при разрыве связей О–Н, С–О и С–С, поэтому появляются различные типы радикалов существенно отличающихся по стабильности. Наряду с радикалами, срок жизни которых не превышает нескольких минут, образуются стабильные радикалы, срок жизни которых составляет несколько недель и даже месяцев. Образовавшиеся радикалы инактивируются тем быстрее, чем выше температура. Так при 70°C сохраняются в течение нескольких часов более 50 % от общего количества образовавшихся радикалов, а выше 120°C все радикалы инактивируются. Уничтожение радикалов достигается также водной обработкой целлюлозы, причем в кислородсодержащей среде процесс происходит быстрее, чем в бескислородной. Количество свободных радикалов образующихся под действием  $\gamma$ -излучения составляет  $10\text{-}30 \cdot 10^{18}$  радикалов на 1 г целлюлозы, причем один стабильный радикал приходится в среднем на  $10^4\text{-}10^5$  элементарных звеньев.

Наличие долгоживущих свободных радикалов приводит к дополнительному постепенному снижению молекулярной массы целлюлозы при длительном выдерживании ее после облучения.

Деструкция целлюлозы при облучении нейтронами происходит значительно интенсивнее, чем под действием  $\gamma$ -излучения, причем природная целлюлоза деструктируется в тех же условиях быстрее чем гидратцеллюлоза. При интенсивном облучении нейтронами ( $2,3 \cdot 10^{17}$  нейтронов на  $1 \text{ см}^2$ ) целлюлоза полностью теряет прочность и рассыпается в порошок.

Интенсивность радиолиза целлюлозы под действием одной и той же дозы излучения в присутствии кислорода несколько больше, чем в безкислородной среде, при этом происходит частичное окисление целлюлозы с образованием карбонильных, карбоксильных и перекисных групп.

Процессы **ферментативного** разрушения целлюлозы при гниении, образование плесени и т.д., мало изучены с химической точки зрения. При действии фермента целлюлазы происходит избирательное разрушение только  $\beta$ -гликозидных связей, причем природная целлюлоза оказывается более устойчивой к действию фермента, чем гидратцеллюлоза. Этот факт объясняется, по-видимому, тем, что большая молекула фермента с трудом диффундирует в кристаллические области целлюлозных волокон (табл. 47) (см. раздел 6.3.2.2).

Таблица 47

Ферментативная устойчивость целлюлозы

Образец целлюлозы	Исходная СП	СП после ферментативной обработки	Потеря массы образца, %
Целлюлоза, обработанная кипящей водой	4970	4200	25
Мерсеризованная целлюлоза	5040	3040	35
Гидратцеллюлоза	3920	1630	65

Повышения ферментативной устойчивости целлюлозы можно достигнуть путем синтеза привитых сополимеров целлюлозы, а также низкозамещенных простых и сложных эфиров. Так наличие в метил, этил целлюлозах 2–3 % алкоксильных групп практически полностью прекращает рост бактерий, разрушающих целлюлозу.

### 5.1.9.11. Реакции сшивания макромолекулярных цепей

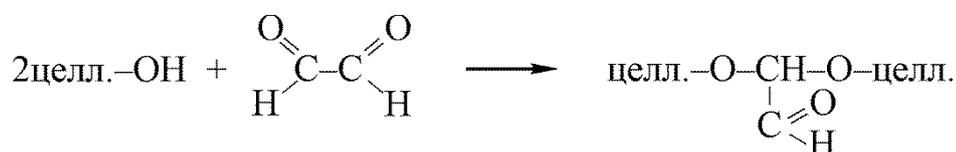
Одним из типов макромолекулярных реакций целлюлозы являются реакции «сшивания» цепей при ее взаимодействии с би- и полифункциональными соединениями. К таким соединениям относятся: диальдегиды, диэпоксиды, дикарбоновые кислоты, некоторые сложные эфиры, N-метилольные производные амидов кислот и другие азотсодержащие органические соединения, а также формальдегид.

Взаимодействие целлюлозы с **формальдегидом** (рис. 98) может осуществляться по различным схемам: с образованием полуацеталей при взаимодействии с одной OH группой целлюлозы (I), ацеталей при взаимодействии с двумя OH группами соседних элементарных звеньев одной макромолекулы (II) или OH группами разных макромолекул (III), а также привитых сополимеров целлюлозы с полиацеталами (IV), или полимеров сетчатого строения, мостичные связи в которых представляют собой полиацетальные цепи (V) и образованы за счет взаимодействия целлюлозы с пара-формальдегидным (а) или привитого сополимера с целлюлозой (б).

При взаимодействии целлюлозы с формальдегидом его концентрация в растворе влияет как на число, так и на характер образующихся поперечных связей. Использование концентрированных растворов формальдегида приводит к образованию более длинных поперечных связей. Реакции протекают только в кислой среде и продукты конденсации устойчивые к обработке в кипящей воде образуются при использовании в качестве катализаторов кислот с константой диссоциации не ниже  $10^{-4}$ . Скорость реакций при температуре до  $100^{\circ}\text{C}$  в присутствии воды резко возрастает с уменьшением значения pH ниже критического, равного 3, при более высоких значениях pH реакция протекает очень медленно.

При ацеталировании целлюлозы в кислой среде формальдегид реагирует в первую очередь со вторичными OH-группами, причем как скорость ацеталирования, так и скорость отщепления формальдегида от вторичных OH-групп больше, чем от первичных. Энергия активации реакции взаимодействия формальдегида с целлюлозой составляет 13-18 ккал/моль.

При взаимодействии целлюлозы с **глиоксалем** на начальной стадии процесса в образцах обработанной целлюлозы возрастает количество альдегидных карбониллов, что указывает на участие в реакции в основном одной карбонильной группы глиоксаля:



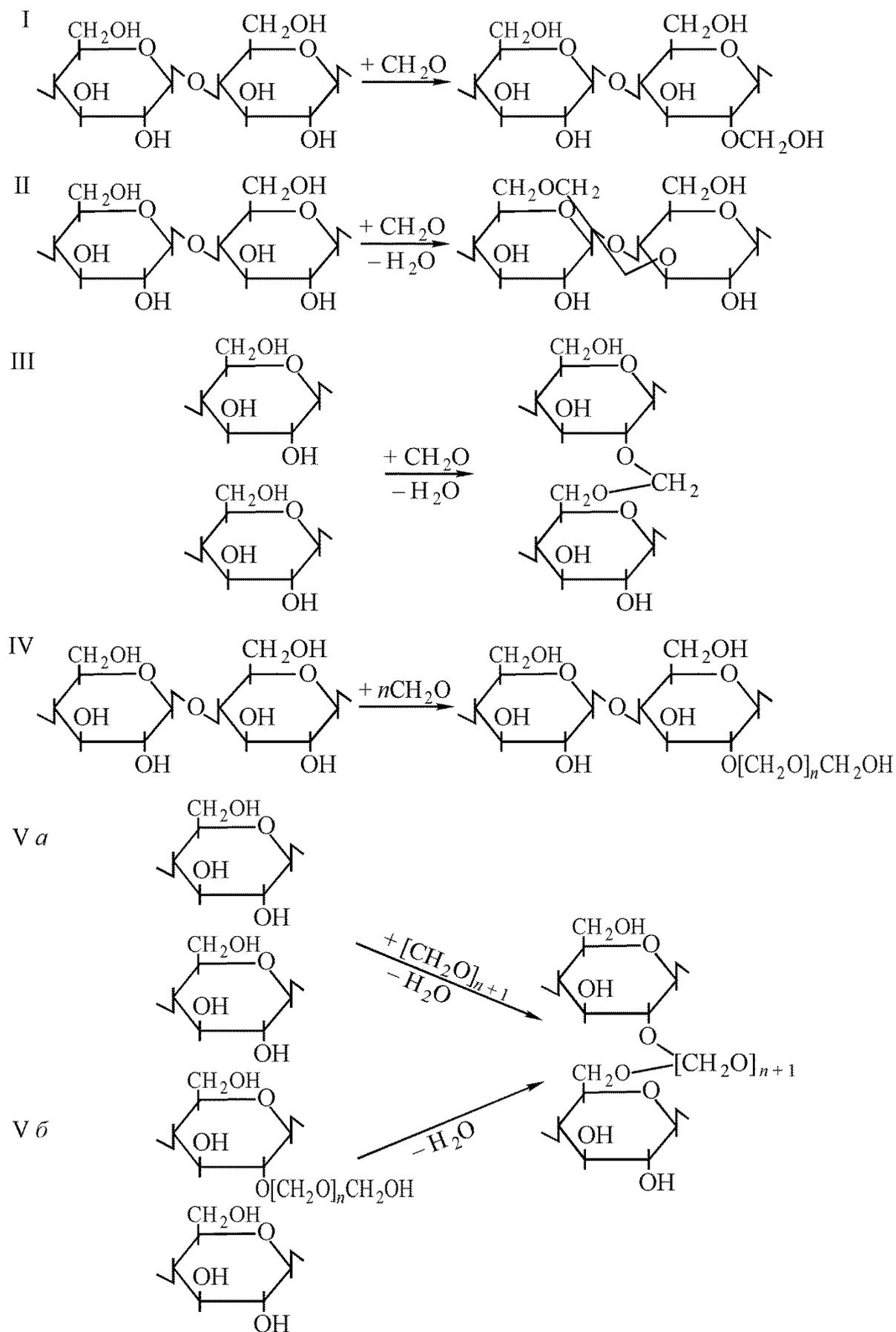
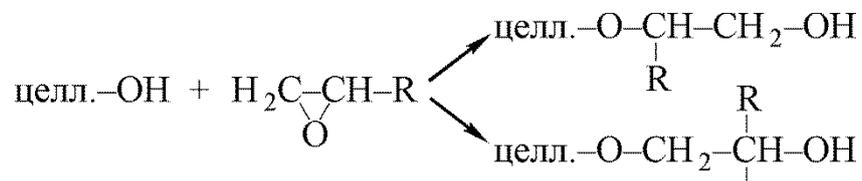


Рисунок 98. Схема возможных реакций взаимодействия целлюлозы с формальдегидом

На последующих стадиях количество альдегидных групп снижается, по-видимому, в результате образования трехмерной сетки сшитого полимера.

**Эпоксисоединения** могут присоединяться к OH-группам целлюлозы с образованием как первичных, так и вторичных OH-групп:



Предполагают, что около 80 % вновь образующихся OH-групп являются вторичными.

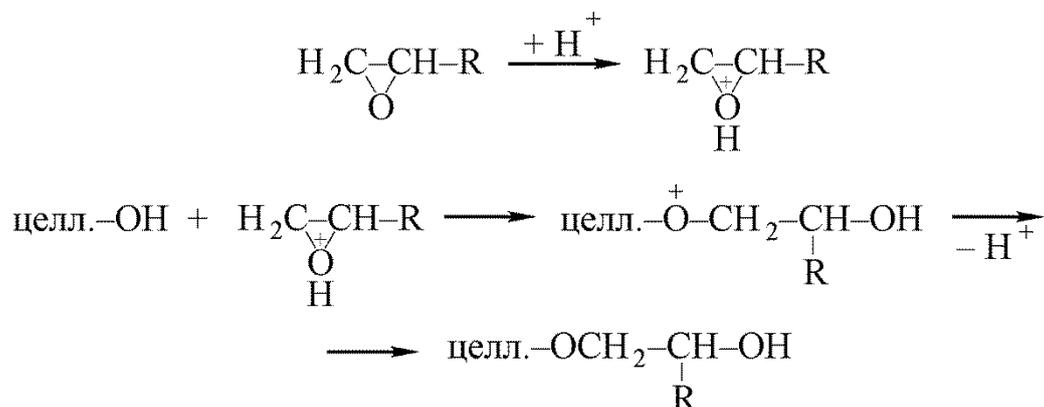
Возможно также протекание реакции по пути образования полиоксиэтиленовых цепей за счет реакции эпоксисоединений с вновь образовавшимися гидроксилами:



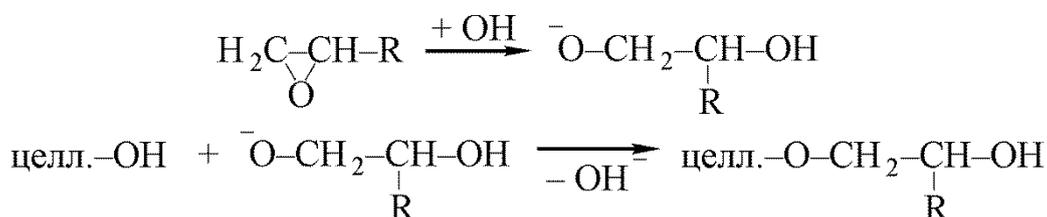
Степень полимеризации боковых цепей, в случае использования в качестве оксиалкилирующего агента окиси этилена составляет от 2 до 5. Предполагают, что оксиалкилирование целлюлозы происходит в основном по первичным OH-группам элементарного звена. Установлено, что константы скорости реакции по гидроксилам у C<sub>2</sub>; C<sub>3</sub>; и C<sub>6</sub>, а также по вновь введенному гидроксилу находятся в соотношении 3:1:10:20. Введение в макромолекулу целлюлозы оксиалкильных групп уменьшает интенсивность межмолекулярного взаимодействия и повышает ее реакционную способность.

Реакция оксиалкилирования может протекать как в присутствии кислотных (Zn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; Mg(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; Al(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub>), так и щелочных катализаторов (CSOH; KOH; NaOH). Механизм реакции в присутствии кислотных и щелочных катализаторов различен.

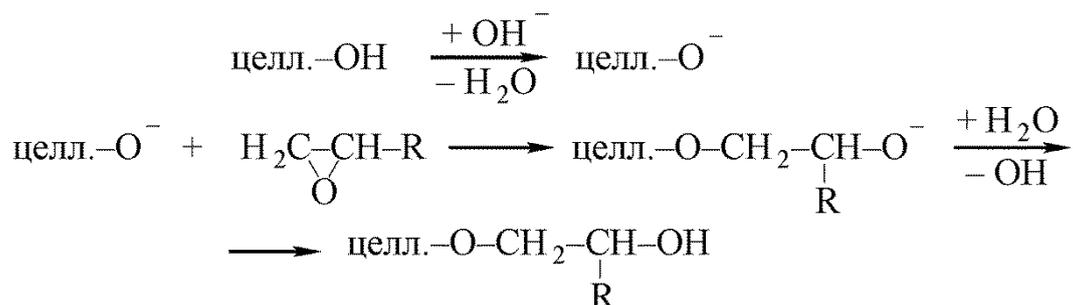
В присутствии кислотных катализаторов реакция протекает, по-видимому, с промежуточным образованием оксониевого соединения:



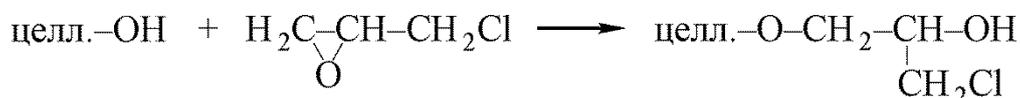
В присутствии щелочного катализатора происходит ионизация OH-групп элементарного звена макромолекулы целлюлозы и образующийся макроанион атакует углеродный атом окисного цикла:



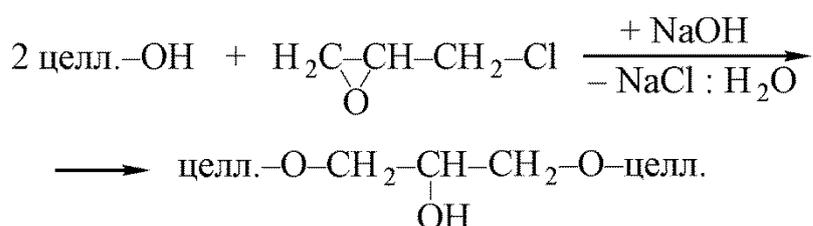
Однако предполагают, что ионизации подвергаются эпоксисоединения:



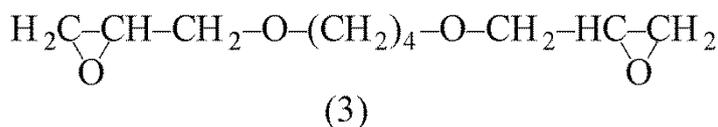
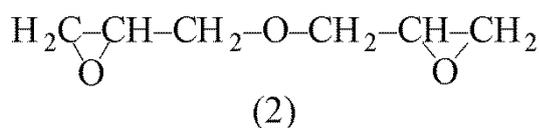
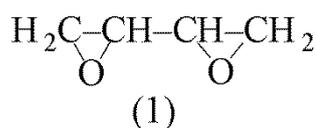
При взаимодействии **эпихлоргидрина** с целлюлозой в кислой среде образуется 2-окси-3-хлор пропиловый эфир целлюлозы с  $\gamma = 85$  способный к дальнейшим превращениям с образованием поперечных связей:



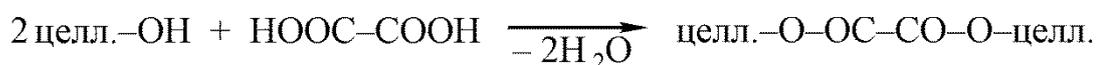
В щелочной среде эпихлоргидрин ведет себя как бифункциональное соединение и в реакции с целлюлозой образует поперечные связи:



В качестве сшивающих агентов для целлюлозы использовались также диэпоксиды: диэпоксибутан (1), диглицидиловый эфир (2), 1,4-бутилендиглицидиловый эфир (3).

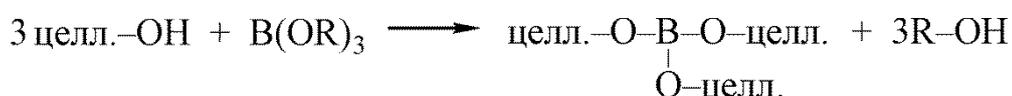


При взаимодействии целлюлозы и ее производных с **дикарбоновыми кислотами** (щавелевой, янтарной) возможно образование сетчатых сложных эфиров (оксалатов, сукцинатов):



Однако получающиеся при этом неплавкие и нерастворимые продукты пока не нашли практического применения.

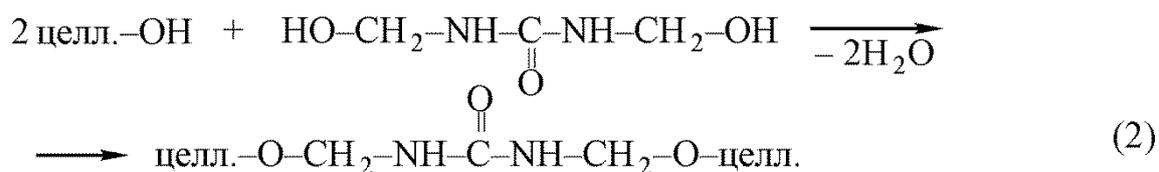
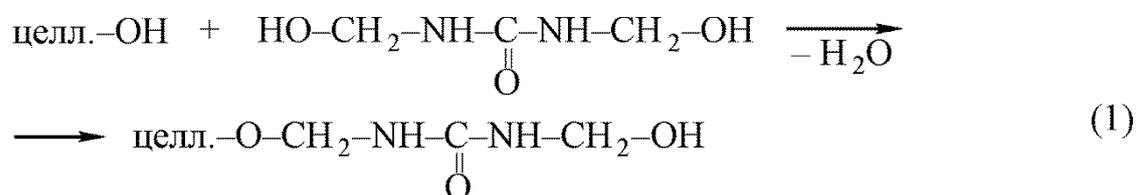
Интересные продукты сетчатого строения образуются при взаимодействии целлюлозы со сложными эфирами борной кислоты – **алкилборатами**. При этом происходит почти количественно реакция переэтерификации алкилборатов целлюлозой:



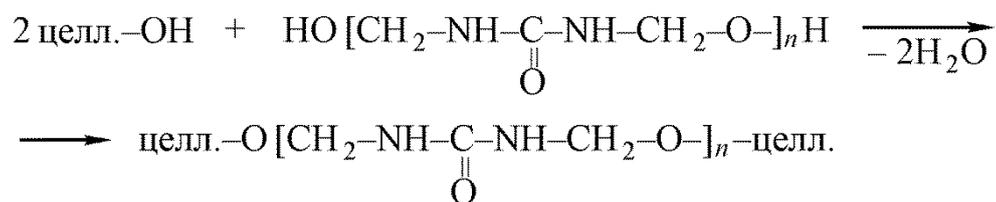
Реакция протекает почти количественно и приводит к образованию продуктов с очень низкой гидролитической устойчивостью.

Процесс взаимодействия целлюлозы с **N-метилольными производными амидов кислот** протекает в две стадии. Взаимодействие первой реакционноспособной группы протекает в мягких условиях, при невысокой температуре, а для вступления в реакцию второй группы требуется более высокая температура 140-160 °С. В качестве катализаторов реакции сшивания используются кислоты, хлориды и нитраты цинка, магния и аммония. Возможно применение также щелочных катализаторов, однако широкого применения они не получили.

**Диметилolkарбамид** может взаимодействовать с целлюлозой как монофункциональное (1), так и бифункциональное (2) соединение, с образованием сшивок между макромолекулами целлюлозы.

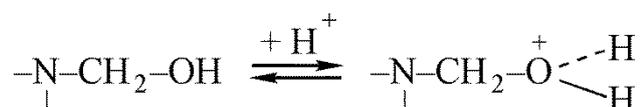


Возможно также образование более длинных мостичных цепочек за счет конденсации диметилкарбамида:

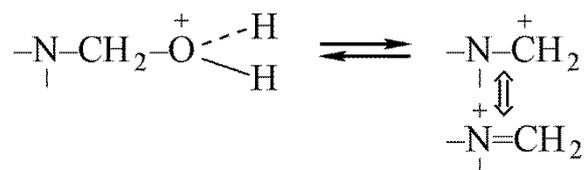


Согласно существующим представлениям, реакция N-метилольных производных с целлюлозой является обратимой и протекает по следующему механизму.

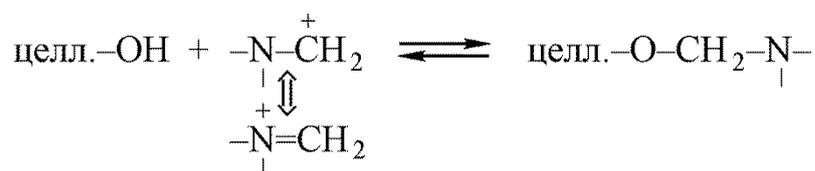
1. Протонизация гидроксила:



2. Отщепление воды и образование карбоний-иммониевого иона:

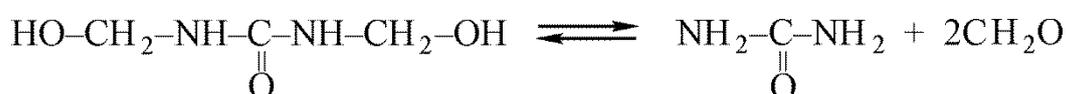


3. Присоединение к целлюлозе:



При высокой температуре реакция сшивания, которая происходит очень быстро, конкурирует с обратной реакцией разрушения образовавшихся мостичных связей. Эта реакция ускоряется теми же катализаторами, что и реакция сшивания. Реакция также может протекать в присутствии воды и при низкой температуре, поэтому для стабилизации сшивки после ее завершения катализатор следует удалять.

Одной из важнейших побочных реакций, протекающих при взаимодействии N-метилольных производных с целлюлозой, является реакция выделения формальдегида. В водных растворах метилольные производные диссоциируют:



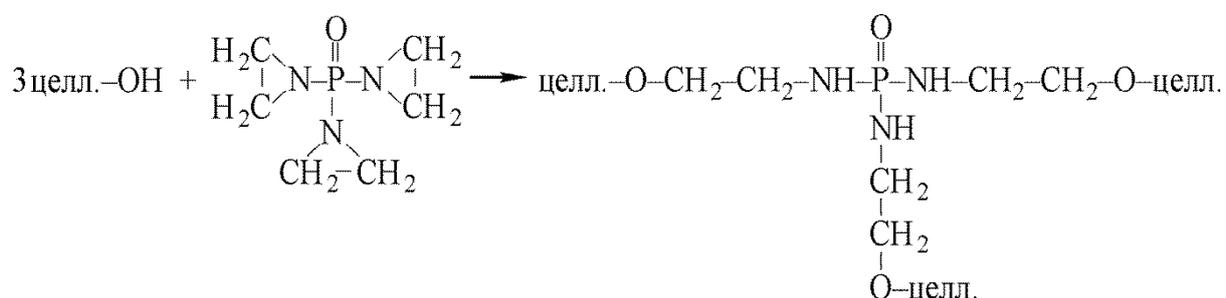


Химические связи, образующиеся при взаимодействии целлюлозы с N-метилольными производными, недостаточно устойчивы к действию окислителей.

Обработка целлюлозы и, особенно, ее производных **диизоцианатами** также используется для образования мостичных связей между макромолекулами целлюлозы



Интересным полифункциональным соединением, используемым для этих целей, является **триэтиленамидофосфат**:



Все сшивающие агенты, применяемые для обработки целлюлозы, используются для придания свойства несминаемости тканям, содержащим как природные, так и искусственные целлюлозные волокна, а также для повышения показателя влагопрочности различных сортов бумаги. Обработка производных целлюлозы сшивающими агентами преследует цель снижения набухаемости, растворимости и плавкости исходных продуктов, а также придания им специфических свойств. Так, при обработке ацетата целлюлозы диизоцианатами повышается их термоустойчивость, а при обработке целлюлозы триэтиленамидофосфатом она становится негорючей.

Очень большое значение имеют процессы взаимодействия целлюлозы с N-метилольными производными и формальдегидом при получении композиционных материалов на основе древесины или бумаги с применением аминопластов. Процессы, происходящие при пьезотермической обработке композиций, при получении бумажных и древесных слоистых и композиционных пластиков, древесноволокнистых и древесностружечных плит, фанеры, при склеивании и модифицировании массивной древесины, приводят к образованию полимерно-углеводной матрицы, несущей ответственность за прочностные и многие другие эксплуатационные характеристики готовых материалов, благодаря адгезионно-когезионным процессам, происходящим в них (см. раздел 6.1.2.2).

### 5.1.9.12. Блок- и привитые сополимеры целлюлозы

Среди методов химической модификации целлюлозы наибольший интерес представляет синтез блок- и, особенно, привитых сополимеров. Для синтеза блок-сополимеров могут применяться следующие методы:

1. Взаимодействие макромолекул целлюлозы с макромолекулами полимеров, содержащими реакционноспособные функциональные группы;
2. Инициирование полимеризации мономера макрорадикалами, образующимися при механохимической деструкции целлюлозы;
3. Взаимодействие макрорадикалов целлюлозы с макрорадикалами синтетических полимеров, образующихся при совместной механохимической деструкции.

Использование же этих методов для синтеза блок-сополимеров целлюлозы затруднено тем, что карбонильная группа одного концевое звена целлюлозы практически не вступает в реакцию с концевыми функциональными группами синтетических полимеров, а другое концевое звено имеет гидроксильную группу, не отличающуюся от гидроксильных промежуточных элементарных звеньев, взаимодействие с которыми равновероятно может привести к получению уже не блок- а привитых сополимеров целлюлозы. С другой стороны, механохимический метод инициирования процесса приводит к значительной деструкции целлюлозы и потере ее физической формы, что также является препятствием модификации целлюлозы путем получения ее блок-сополимеров с синтетическими высокомолекулярными соединениями.

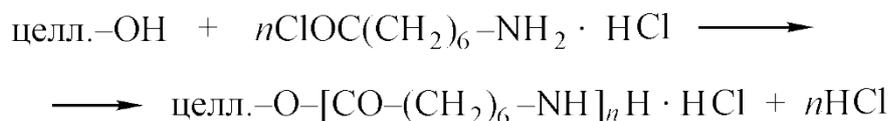
Этих недостатков лишен другой метод модификации целлюлозы – получение ее привитых сополимеров путем:

1. Поликонденсации бифункциональных мономеров в присутствии целлюлозы;
2. Конденсации целлюлозы с полимерами или олигомерами;
3. Привитой полимеризации гетероциклов и ступенчатой полимеризации;
4. Ионной привитой полимеризации;
5. Радикальной привитой полимеризации;
6. Привитой сополимеризации из смеси мономеров.

Для прививки могут быть использованы как препараты природной или гидратцеллюлозы, так и ее функциональные производные.

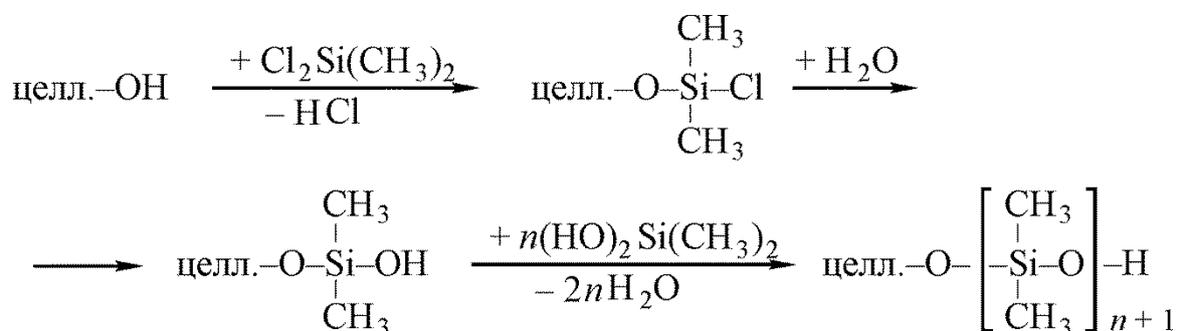
**Привитая поликонденсация бифункциональных мономеров** применялась при получении привитого полиамида при взаимодействии

целлюлозы с гидрохлоридом хлорангида  $\omega$ -аминоэнантовой кислоты в присутствии органических оснований:



Степень полимеризации боковой цепи при этом составляла 10-15, и параллельно происходило образование значительного количества гомополимера.

Этим же способом была осуществлена прививка к целлюлозе кремнеорганического соединения – диметилдихлорсилана в присутствии пиридина:



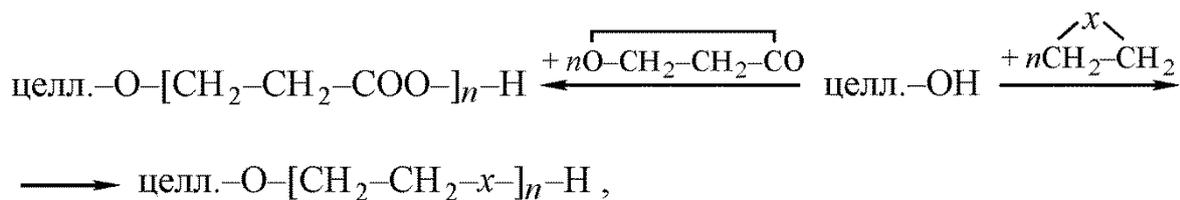
Расход мономера на образование привитых цепей при этом не превышает 40 % от его общего расхода.

При привитой конденсации с синтетическими олигомерами и некоторыми природными полимерами использовались реакционноспособные производные целлюлозы. Так при взаимодействии щелочной целлюлозы с хлорированными олигомерами акриловой кислоты были получены привитые продукты со степенью полимеризации боковых цепей до 15:



А при прививке некоторых ферментов к производным целлюлозы удалось получить привитые продукты с пониженной растворимостью, но полностью сохранившие свои ферментативные свойства.

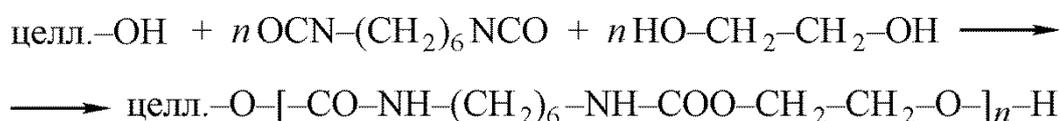
**Привитая полимеризация гетероциклов** является побочной реакцией при алкилировании целлюлозы напряженными трех- и четырехчленными гетероциклами (окись этилена; этиленимин; этиленсульфид;  $\beta$ -пропиолактон):



где  $x$ : O; S; NH.

По аналогичной схеме были получены привитые сополимеры производных целлюлозы с **капролактаном**.

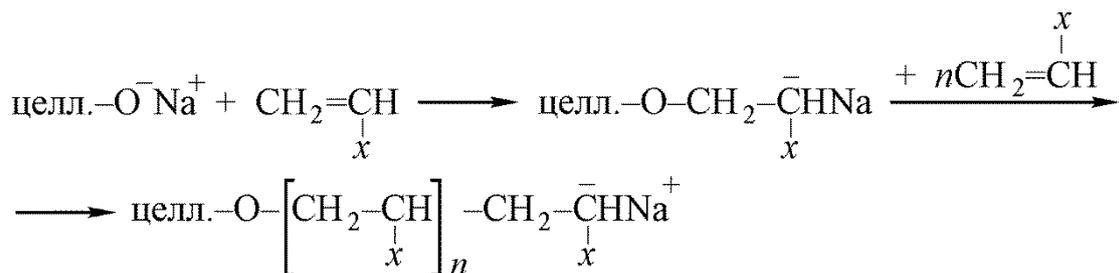
Методом **ступенчатой полимеризации** целлюлозы с диизоцианатами (**гексаметилендиизоцианат**) и диолами (**этиленгликоль**) были получены привитые полиуретаны:



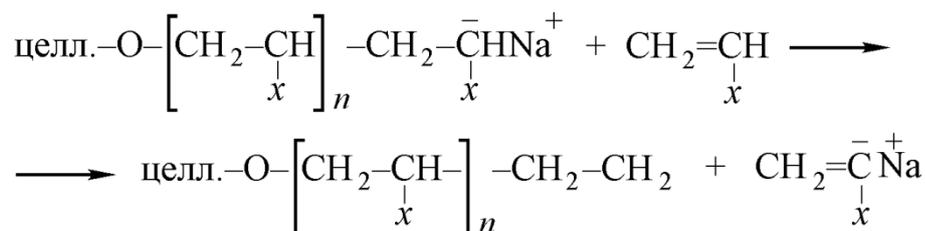
Из методов **ионной привитой полимеризации** наибольший интерес представляет анионная полимеризация виниловых мономеров с образованием макроаниона целлюлозы при действии на нее концентрированным раствором NaOH или раствором натрия в жидком аммиаке:



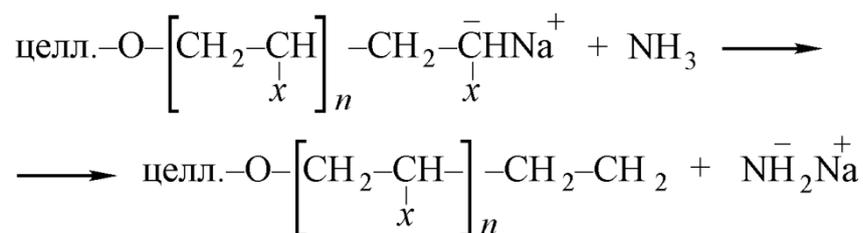
При взаимодействии макроаниона целлюлозы с молекулами мономера происходит рост цепи:



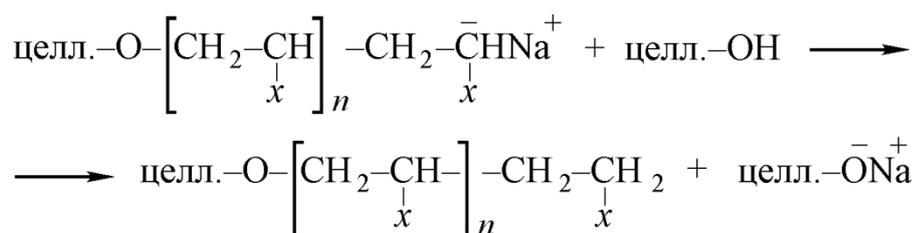
Обрыв цепи может осуществляться путем передачи цепи на мономер:



на растворитель (например, на  $\text{NH}_3$ ):



на гидроксильную группу целлюлозы:



В первых двух случаях (передача цепи на мономер или растворитель) инициируется образование гомополимера, что в большинстве случаев является нежелательным. По приведенному механизму могут быть получены сополимеры целлюлозы с **акрилонитрилом, метакрилонитрилом, винилацетатом.**

**Радикальная привитая полимеризация** является наиболее перспективным методом получения привитых сополимеров целлюлозы как с виниловыми, так и с диеновыми мономерами.

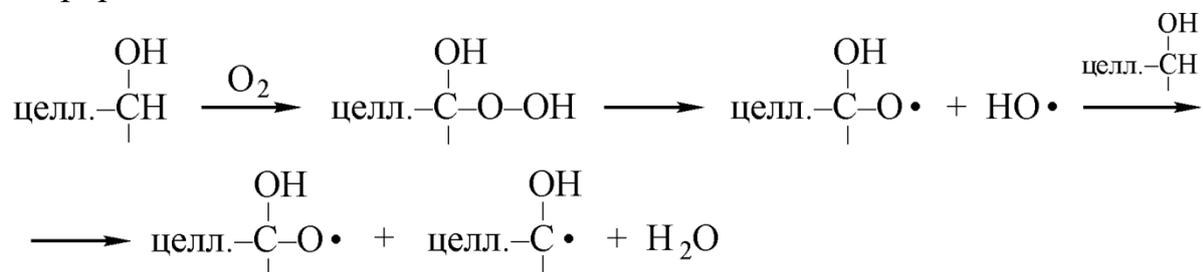
Способы инициирования по этому методу могут быть разделены на следующие группы:

1. Радиационно-химическое инициирование;
2. Фотохимическое инициирование;
3. Химические методы образования макрорадикалов целлюлозы:
  - передача цепи от макрорадикала гомополимера или от радикала инициатора;
  - распад предварительно введенных в целлюлозу функциональных групп;
  - окисление целлюлозы или ее производных, протекающее по радикальному механизму.

При **радиационно-химическом инициировании** воздействие лучами высоких энергий может быть осуществлено как предварительная обработка целлюлозы или как совместное облучение целлюлозы и мономера:

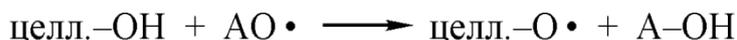


Если облучение проводится в присутствии кислорода, то кроме макрорадикалов, возникающих при отрыве атомов водорода от гидроксильных групп целлюлозы, образуются также перекисные группы, при распаде которых появляется дополнительное количество макрорадикалов:



При облучении целлюлозы образуются долгоживущие макрорадикалы, активность которых сохраняется в течение нескольких недель, но большая их часть (60-65 %) легко дезактивируется водой. Предварительное облучение целлюлозы более целесообразно вследствие меньшего образования гомополимера.

Сущность **фотохимического инициирования привитой полимеризации** заключается в деструкции целлюлозы под действием УФ-лучей с образованием макрорадикалов. Наиболее интенсивно этот процесс протекает при длине волны светового излучения от 3000 до 4000 Å, преимущественно за счет разрыва С-С или С-О связей. Энергия активации процесса составляет 30-35 ккал/моль и не зависит от температуры в интервале от -140°C до +25°C. Добавка красителей, легко образующих радикалы при облучении УФ-лучами (сенсбилизаторов), значительно снижает мощность облучения. Наиболее часто в качестве сенсбилизаторов используют кубовые или антрахиноновые красители, молекулы которых при действии световых лучей переходят в возбужденное состояние и образуют свободные радикалы (АО·). При взаимодействии этих радикалов с молекулой целлюлозы происходит, по-видимому, отрыв атомов водорода от гидроксильных групп с образованием макрорадикалов:

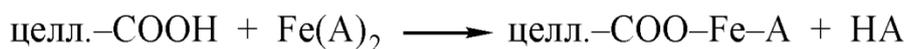


**Инициирование привитой полимеризации путем передачи цепи** с использованием таких инициаторов как перекись бензоила, азо-бис-изобутиронитрил, персульфат аммония и окислительно-восстановительных систем применялось при прививке к целлюлозе разнообразных виниловых и диеновых мономеров (**стирол, акрилонитрил, винилхлорид, винилиденхлорид, акрилаты, винилпирдин, бутадиен, изопрен** и т. д.).

Существенным недостатком этого метода является очень невысокая эффективность прививки, не более 15 % от расхода мономера на гомополимеризацию. Наиболее перспективным в этом смысле является метод использования окислительно-восстановительных систем, причем один из компонентов системы должен быть связан с функциональными группами целлюлозы (или ее производных). В этом случае радикальная полимеризация может происходить только там, где находятся оба компонента окислительно-восстановительной системы, т. е. на макромолекуле целлюлозы, и гомополимер практически не образуется.

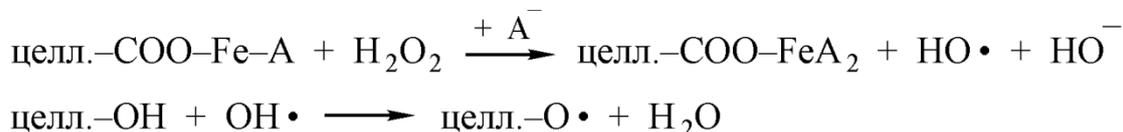
Так, при использовании одной из наиболее доступных окислительно-восстановительных систем  $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$  для прививки виниловых мономеров к молекулам частично окисленной целлюлозы, содержащей карбоксильные группы, эффективность прививки может достигать 90-95 %. Механизм этого процесса может быть представлен следующим образом:

1. Связывание  $\text{Fe}^{2+}$  с карбоксильными группами окисленной целлюлозы

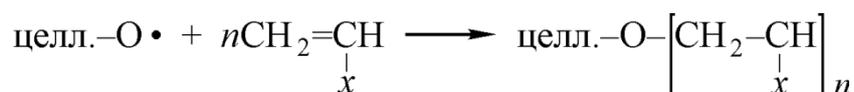


где А – анион одноосновной кислоты.

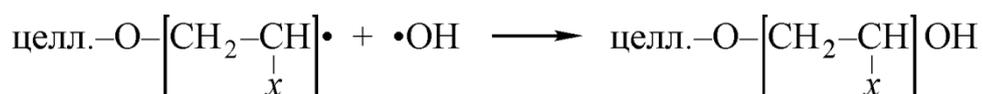
2. Инициирование



3. Рост цепи



4. Обрыв цепи



**Инициирование путем распада предварительно введенных в целлюлозу функциональных групп** практически полностью исключает образование гомополимера и делает этот метод весьма эффективным. Макрорадикалы целлюлозы наиболее просто получить путем введения в макромолекулу перекисных или диазогрупп.

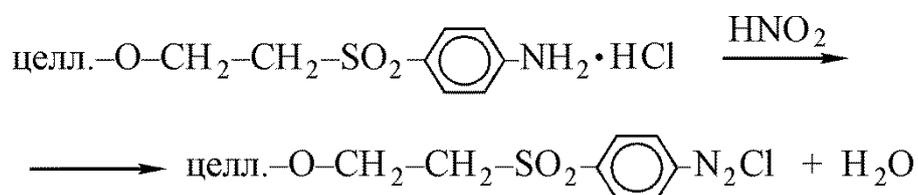
Из методов введения перекисных групп наибольший интерес представляет озонирование и окисление кислородом воздуха или другими окислителями в щелочной среде (предсозревание щелочной целлюлозы). При прогреве полученных препаратов окисленной целлюлозы в присутствии мономеров происходит распад перекисных группировок с образованием макрорадикалов целлюлозы:



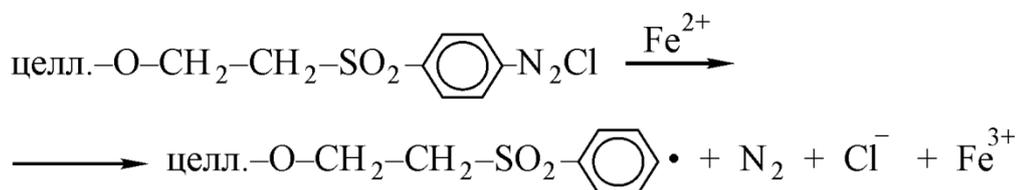
Если при этом в растворе находятся ионы металлов переменной валентности, то гидроксил-радикал восстанавливается до гидроксил-аниона, и возможность образования гомополимера значительно уменьшается.

Введение перекисных групп в макромолекулу целлюлозы может быть осуществлено исходя из сложных и в особенности простых эфиров целлюлозы, для которых образование перекисных группировок происходит уже при взаимодействии с кислородом воздуха.

Другим типом функциональных групп, при распаде которых образуются макрорадикалы целлюлозы, являются диазогруппы, образующиеся при диазотировании аминогрупп в ароматических аминопроизводных целлюлозы:

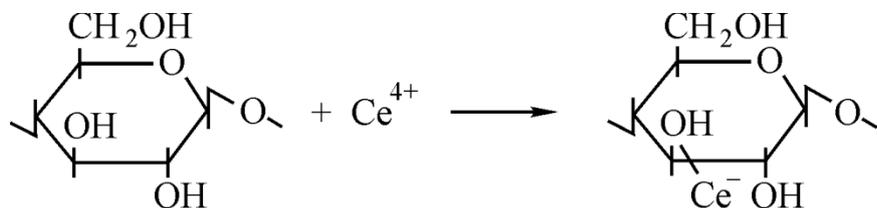


Группировки хлористого диазония при повышенной температуре распадаются с выделением азота и образованием хлор-радикала и макрорадикала целлюлозы. В присутствии солей металлов переменной валентности, в частности  $\text{Fe}^{2+}$ , хлор-радикал восстанавливается в хлор-ион, в результате чего устраняется возможность образования гомополимера:

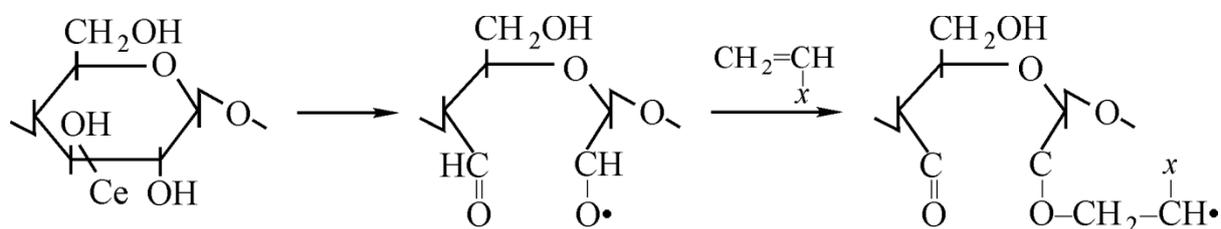


**Инициирование привитой полимеризации при окислении целлюлозы или ее производных** протекает через стадию образования макрорадикалов, срок жизни которых не велик и составляет в зависимости от концентрации окислителя от 10 до 300 секунд. В качестве окислителя могут быть использованы соли четырехвалентного

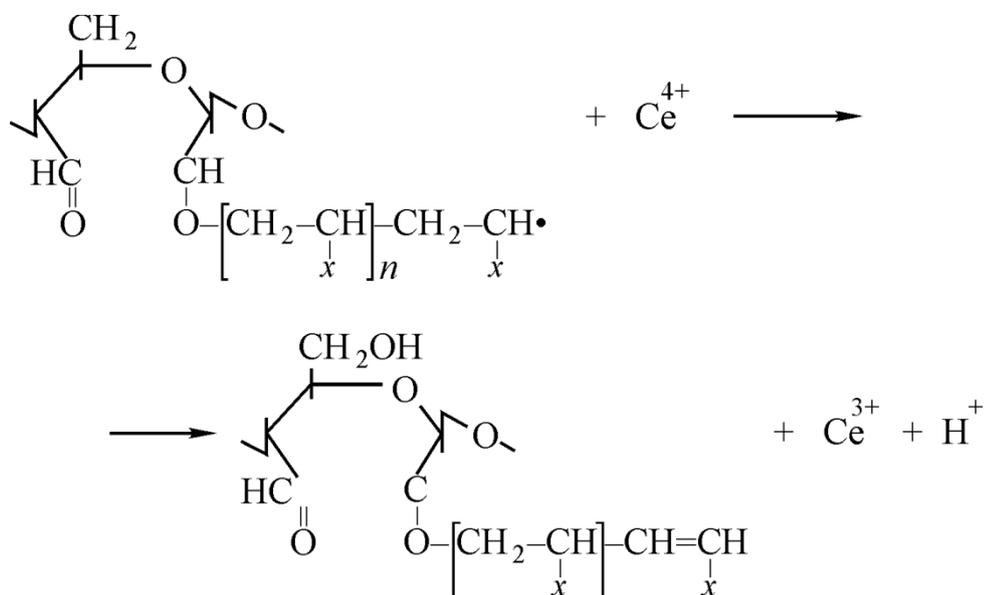
церия. Синтез привитых сополимеров целлюлозы с использованием солей церия осуществляется, по-видимому, по следующему механизму. Сначала образуется комплекс церия (IV) с гликолевой группировкой элементарного звена целлюлозы:



Затем происходит окисление с разрывом пиранозного цикла и образованием макрорадикала, инициирующего привитую полимеризацию мономера:



Обрыв цепи осуществляется взаимодействием макрорадикала растущей цепи с ионом церия  $\text{Ce}^{4+}$ :



Существенное значение при этом методе имеет характер прививаемого мономера. Так, в одних и тех же условиях к целлюлозе прививается 10 % **стирола**, 50 % **акрилонитрила**, 120 % **метилметакрилата** и 600 % **этилакрилата**.

Другими окислителями подобного типа могут являться соли марганца (III) (например, пирофосфат  $Mn_4(P_2O_7)_3$ ), периодат натрия  $NaIO_4$  и соединения пятивалентного ванадия (соли ванадиевой кислоты  $HVO_3$ ). Последний из перечисленных окислителей, имея более низкий окислительно-восстановительный потенциал, может быть применен только в случае использования производных целлюлозы, содержащих функциональные группы с большей восстановительной способностью, чем гидроксильные, например, альдегидные или аминные соединения с ароматическим кольцом.

Важное значение имеет метод **привитой сополимеризации из смеси мономеров**, оно заключается в том, что в ряде случаев при использовании смесей определенного состава в процессе прививки наблюдается ярко выраженный **синергетический эффект**. Так, при прививке из смеси стирола и акрилонитрила степень прививки возрастает в 2-3 раза по сравнению с количеством привитых в аналогичных условиях гомополимерных цепей.

Добавление значительных количеств стирола к бутадиену не увеличивает количество привитого бутадиена. Однако добавление около 10 % бутадиена к стиролу увеличивает количество привитого полимера в 10-20 раз.

Синергетический эффект наблюдается и при добавлении бутадиена и к акрилонитрилу. Так, количество прививаемого сополимера при содержании в смеси 30 % бутадиена увеличивается по сравнению с прививкой в тех же условиях чистого акрилонитрила в 150 раз, а при содержании около 45 % бутадиена в 600 раз. Хотя состав привитой сополимерной цепи заметно не отличается от состава продуктов сополимеризации тех же мономеров, синергетический эффект в отсутствие целлюлозы не наблюдается.

Прививкой из бинарной смеси мономеров можно обеспечить прививку таких мономеров, которые в чистом виде вообще не могут быть привиты по реакции радикальной полимеризации, например **метилстирола**.

Кроме компонентного состава смесей мономеров синергетический эффект существенно зависит от структуры целлюлозного волокна. Так, количество прививаемого сополимера на регенерированной целлюлозе может почти в 30 раз превосходить его количество на природной.

При определении **состава и строения** привитых сополимеров целлюлозы в первую очередь освобождаются от того или иного количества гомополимера, неизбежно образующегося в результате прививки. Это достигается обычно путем избирательного растворения гомополимера селективными растворителями. В случаях модифицирования производных целлюлозы иногда определяют количество не прореагировавшего производного тем же методом (для целлюлозы это применяется редко).

Определение состава привитого сополимера после отделения от него обоих гомополимеров не представляет существенных затруднений и осуществляется обычными методами, при этом определяется:

1. Степень полимеризации и полидисперсность привитой цепи;
2. Степень полимеризации целлюлозы после прививки;
3. Структура целлюлозы (степень ориентации, плотность);
4. Топохимия процесса прививки (прививка на молекулярном или надмолекулярном уровне).

**Степень полимеризации привитых цепей** карбоцепных полимеров определяют после предварительного полного гидролиза макромолекулярной цепи целлюлозы как правило 72 %-й  $H_2SO_4$  на холоду или 5н. ее раствором при  $100^\circ C$ . В тех случаях, когда в этих условиях происходит разрушение функциональных групп привитой цепи (сложноэфирные, нитрильные), применяют ацетолит. Молекулярная масса привитой цепи в большинстве случаев очень высока и в несколько раз превышает молекулярную массу гомополимера, полученного в этих же условиях. Как правило, при радикальной полимеризации в гетерогенной среде она колеблется от 200000 до 3000000 в зависимости от условий проведения реакции. Если же прививка осуществляется в растворе, то СП привитых цепей значительно ниже и не превышает значения СП гомополимера.

**Полидисперсность** привитых полимерных цепей в большинстве случаев достаточно высока. Так, для полистирола, привитого радиационным методом, выделяют более 20 фракций с молекулярной массой от 12000 до 4000000, причем, доля фракций с  $M < 100000$  составляет 25 %, а с  $M > 1000000$  – около 45 %.

**Степень полимеризации целлюлозы**, входящей в состав привитого полимера, определить непосредственно не представляется возможным, и эту характеристику определяют косвенно, определяя изменение степени полимеризации целлюлозы при моделировании условий прививки.

**Структура целлюлозы** после прививки претерпевает значительные изменения, происходит ее разрыхление и изменение плотности. Разрыхление структуры целлюлозы происходит за счет разрыва водородных связей между макромолекулами при прививке значительных количеств полимера (свыше 30-50 % от массы целлюлозы). При прививке же небольших количеств полимера может, наоборот, происходить повышение плотности, если в начальной стадии прививка идет в аморфных участках целлюлозы.

Степень ориентации прививаемых цепей находится в прямой зависимости от степени ориентации макромолекул или элементов надмолекулярной структуры исходной целлюлозы. Этот эффект наиболее ярко проявляется при прививке из газовой фазы, когда отсутствует

дезориентирующее влияние жидкости, вызывающей набухание целлюлозы или привитого сополимера.

**Топохимия процесса прививки** заключается в возможности протекания процесса как на поверхности, так и во всем объеме целлюлозного материала. Прививка на поверхности может быть осуществлена наиболее просто из газовой фазы.

При прививке во всем объеме реакция может протекать как на поверхности элементов надмолекулярной структуры, так и на молекулярном уровне. Одним из косвенных методов оценки топохимии процесса прививки является характер зависимости температуры стеклования привитого сополимера от степени прививки. Если прививка осуществляется на молекулярном уровне, то температура стеклования непрерывно снижается с увеличением количества привитого полимера. Если же прививка происходит на надмолекулярном уровне, то температура стеклования снижается до определенного уровня, а затем практически не зависит от степени прививки.

#### **5.1.10. Области применения целлюлозы и ее производных**

Природная целлюлоза используется человечеством с незапамятных времен, в основном в виде материалов, ее содержащих. В первую очередь это конечно же древесина, используемая в качестве топлива и строительного материала. С течением времени высокие конструкционные характеристики древесины, такие как прочность (в основном обусловленная наличием целлюлозы в ней), простота обработки, доступность позволили с успехом использовать ее для изготовления мебели и предметов широкого спектра назначения. Высокие прочностные характеристики целлюлозы используются опосредованно и в продуктах механо-химической модификации древесины (модифицированная массивная древесина, древесные композиционные пластики и плиты, картон) (см. раздел 6.1.2). А ее химическая специфика позволяет получить из нее путем химической переработки древесины (гидролитической, микробиологической и пиролитической) целый комплекс индивидуальных веществ (глюкоза, этанол, белковые вещества, карбоновые кислоты, альдегиды и кетоны, уголь) (см. разделы 6.2; 6.2.3; 6.3.3).

В выделенном (из древесины) или регенерированном состоянии целлюлоза нашла наиболее широкое применение для получения различных сортов бумаги, волокон, ниток и тканей, а также материалов и продуктов на их основе (см. раздел 6.2.1).

Однако наряду с комплексом положительных свойств целлюлоза обладает рядом существенных недостатков: неплавкость, нерастворимость в обычных растворителях, низкая свето- и термостойкость, горючесть, высокая гидрофильность и низкая биостойкость. Рядом этих недостатков

лишены те или иные производные целлюлозы, получаемые различными методами и используемые в различном качестве.

Области применения большинства функциональных производных целлюлозы и продуктов, получаемых на ее основе, рассмотрены в соответствующих разделах, посвященных их получению. Здесь же внимание будет уделено наиболее широко применяемым в настоящее время производным целлюлозы, а также производным, чье применение может являться наиболее перспективным в будущем.

Наиболее многотоннажными продуктами химической переработки целлюлозы являются ее сложные эфиры, а среди них одними из важнейших нитраты и ацетаты.

**Нитраты** целлюлозы, впервые полученные еще в 1832 году, уже в 1869 году были применены для производства пластических масс, а с 1886 года – для получения бездымного пороха. Первый метод получения искусственного волокна на их основе был разработан в 1884-1890 гг.

Систематические работы в области получения нитратов целлюлозы были проведены Д.И. Менделеевым с группой сотрудников в 1895-1896 гг. Ими были впервые разработаны условия получения нитратов целлюлозы сравнительно высокой степени этерификации (12,5-12,7 % азота), почти полностью растворимых в смеси этилового спирта и диэтилового эфира. Этот класс нитратов целлюлозы, названный **пирокolloдием**, в дальнейшем получил широкое применение для производства бездымного пороха.

Области применения нитратов целлюлозы определяются их специфическими свойствами. К ним относятся: легкость воспламенения, возможность превращения путем желатинизации в медленногорящий материал, активный кислородный баланс молекулы, выделение большого количества газов при термическом разложении, доступность исходных материалов. Эти свойства объясняют почти монополярное применение нитратов целлюлозы для производства бездымного пороха.

Высокая механическая прочность, возможность перевода в пластическое состояние при сравнительно небольшом повышении температуры, хорошая совместимость с доступными пластификаторами определяют целесообразность применения этого эфира для производства одного из видов пластических масс – **целлулоида**.

Растворимость нитратов целлюлозы в доступных растворителях и высокие механические свойства получаемых пленок позволяют использовать этот эфир для получения лаковых покрытий.

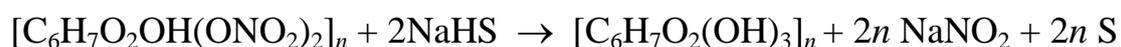
Нитраты целлюлозы, применяемые для различных целей, различаются по степени этерификации и ряду других свойств (табл. 48).

## Свойства нитратов целлюлозы и области их применения

Степень этерификации, ( $\gamma$ )	Содержание азота, %	Степень полимеризации	Растворители	Пластификаторы	Области применения
220–270	11,5–13,5	1000–2000	Смесь спирта и эфира, ацетон, нитроглицерин	–	Бездымный порох
210–240	11,2–12,3	400–800	Смесь спирта и эфира, ацетон, этил- и бутилацетат	Камфора	Пленки и волокна
200–230	11,0–12,0	180–300	Ацетон, этил- и бутилацетат, метилэтилкетон	Дибутилфтолат, трикрезилфосфат, и др. сложные эфиры	Лаки, эмали, краски
180–200	10,5–11,0	300–600	Этанол	Камфора	Пластические массы

В настоящее время применение нитратов целлюлозы значительно сократилось. Причиной этого является повышенная горючесть этих материалов и появление новых эфиров целлюлозы и особенно синтетических полимеров, пригодных для изготовления аналогичных, но негорючих изделий. Так, например, искусственное волокно из нитратов целлюлозы в настоящее время не выпускается, а нитроцеллюлозная кино- и фотопленка повсеместно заменена негорючей ацетатцеллюлозной.

Однако нитраты целлюлозы полностью сохраняют свое значение для производства бездымного пороха и некоторых типов взрывчатых веществ, а также широко применяются в качестве пленкообразователя при производстве лакокрасочных композиций. Возможно применение нитратов и для производства гидратцеллюлозного волокна («нитрошелка») при их денитрации гидросульфидами натрия или аммония:



В отличие от нитратов целлюлозы, ее **ацетаты** являются негорючими и обладают повышенной светостойкостью, благодаря этому они постепенно заменили нитраты в большинстве отраслей.

В настоящее время для производства кино- и фотопленки, а также некоторых волокон применяется и. Использование его для этих целей, а не продуктов частичного омыления, имеет ряд существенных преимуществ, заключающихся в упрощении технологического процесса, повышении выхода готового продукта и уменьшении расхода уксусного ангидрида.

Триацетат целлюлозы обладает более низкой гигроскопичностью и, благодаря регулярной структуре, после непродолжительного прогрева при 210-215°C легко кристаллизуется, что приводит к дополнительному улучшению комплекса свойств изделий на его основе.

Наряду с триацетатами целлюлозы широкое применение в ряде отраслей (производство пластических масс и искусственных волокон) нашел продукт частичного омыления триацетата – **вторичный ацетат целлюлозы**. Основной причиной целесообразности его использования является возможность более широкого ассортимента пластификаторов по сравнению с триацетатом целлюлозы.

В зависимости от областей применения требуются ацетаты целлюлозы разной степени замещения и разной степени полимеризации. Так, для производства пластических масс наиболее целесообразно применять продукт с  $\gamma = 250-280$ , для ацетатного волокна – с  $\gamma = 240-300$ , для кино- и фотопленки – с  $\gamma = 260-300$ .

Следующим сложным эфиром целлюлозы, нашедшем широкое применение, но уже не непосредственно, а в качестве полупродукта для получения регенерированной целлюлозы, является ее **ксантогенат**. Впервые ксантогенат целлюлозы был получен в 1893 году, и тогда же он был рекомендован для получения гидратцеллюлозного волокна. Наиболее важным свойством этого соединения, которое определило возможность и целесообразность его широкого промышленного применения, является растворимость в воде и в разбавленных растворах щелочей. В них растворяются как высоко-, так и сравнительно низкозамещенные продукты с образованием вязких концентрированных растворов вискозы, прядением из которых с последующим осаждением в растворах кислот получают гидратцеллюлозное волокно и пленку:



Из приведенных данных видно, что непосредственное использование ксантогената целлюлозы без регенерации из нее гидратцеллюлозы не представляется возможным ввиду легкости омыления этого соединения. Однако положение существенно меняется, если вместо ксантогената целлюлозы использовать его стабильные производные. Это направление представляет значительный практический интерес, так как при получении волокон или пленок из неомыленного производного ксантогената целлюлозы выход их увеличивается на 20-40 %, а также не выделяется сероуглерод, т. е. вредность производства значительно уменьшается. Из стабильных производных целлюлозксантогенатовой кислоты наибольший интерес представляют соли поливалентных металлов, средние эфиры, бис-ксантогенаты и некоторые другие.

Интересными с точки зрения применения являются еще две группы сложных эфиров целлюлозы – **бензоаты** и **эфиры фосфоросодержащих кислот**. Первые имеют повышенную свето- и радиационную стойкость, вторые обладают негорючестью.

Частичное бензоилирование целлюлозы повышает ее устойчивость к действию светопогоды. Так, при облучении солнечным светом в течение шести месяцев неэтерифицированный образец целлюлозы терял около 70 % прочности, бензоилированный с  $\gamma = 60$  около 25 %, а с  $\gamma = 150$  – немногим более 10 %. Небольшая степень замещения в бензоатах целлюлозы приводит и к резкому увеличению их радиационной стойкости (табл. 49).

Таблица 49

Влияние степени бензоилирования целлюлозы на устойчивость к облучению  $^{60}\text{Co}$ , 25 Мрад

Значение $\gamma$	До облучения		После облучения	
	прозрачность, %	удлинение, %	прочность, %	удлинение, %
0	100	15,9	26	9,6
8	93	15,0	76	13,0
13	122	12,4	98	11,4

Обработка целлюлозы фосфорными кислотами в присутствии карбамида или некоторых аминов получила в настоящее время применение для производства негорючих тканей. При этом огнестойкость модифицированных целлюлозных материалов зависит не столько от количества фосфора, введенного в молекулы эфира, сколько от строения фосфоросодержащей группировки (табл. 50).

Минимальное содержание фосфора, обеспечивающее эффект полной негорючести эфира целлюлозы, зависит от типа связей атомов фосфора с алкилом, а также от строения самого радикала. Как видно из данных таблицы 50, замена связи С–Р на С–О–Р в остатке кислоты приводит к резкому снижению огнестойкости модифицированной целлюлозы. Огнестойкость снижается также при увеличении алкильного радикала. Замена алкильного радикала на арильный вызывает дополнительное снижение огнестойкости эфира целлюлозы и повышение минимального значения  $\gamma$ , необходимой для получения негорючего материала.

Одним из наиболее перспективных и реальных методов создания целлюлозных материалов, обладающих новыми технически ценными свойствами, является получение привитых сополимеров целлюлозы. В настоящее время синтезированы привитые сополимеры целлюлозы с большинством виниловых и диеновых полимеров, а также сополимеры, содержащие различные реакционноспособные функциональные группы.

Влияние строения фосфоросодержащей группировки сложного эфира  
целлюлозы на его огнестойкость

Название кислоты	Строение кислоты	Состав эфира целлюлозы, обеспечивающий огнестойкость		Огнестойкость (максимальная величина угла воспламенения)
		содержание фосфора, %	минимальное значение $\gamma$	
Метил-фосфоновая	$\begin{array}{c} \text{H-O} \diagup \\ \text{H-O} \diagdown \end{array} \text{P} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,08	22	180°
Этил-фосфоновая	$\begin{array}{c} \text{H-O} \diagup \\ \text{H-O} \diagdown \end{array} \text{P} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	4,09	47	180°
Метил-фосфорная	$\begin{array}{c} \text{H-O} \diagup \\ \text{H-O} \diagdown \end{array} \text{P} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{O-CH}_3 \end{array}$	6,25	76,5	150°
Фенил-фосфоновая	$\begin{array}{c} \text{H-O} \diagup \\ \text{H-O} \diagdown \end{array} \text{P} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	7,1	103	160°
Фенил-фосфорная	$\begin{array}{c} \text{H-O} \diagup \\ \text{H-O} \diagdown \end{array} \text{P} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{O-C}_6\text{H}_5 \end{array}$	9,1	160	90°

Из новых практически ценных свойств, расширяющих области применения модифицированных целлюлозных материалов, наибольшее значение имеют следующие:

**Биостойкость.** Достигается прививкой 6-10 % **полиакрилонитрила**, 17 % **полиакрилоамида** или 30 % **полиметилметакрилата**, при этом прочность целлюлозного материала после выдерживания его в течение нескольких месяцев в биоагрессивных средах снижается всего на 5 %.

**Гидрофильность и гидрофобность.** Повышение гидрофильности представляет интерес только в отдельных случаях и может быть достигнуто прививкой карбоксилсодержащих полимеров, например **полиакриловой** или **полиметакриловой кислот**. Понижение же гидрофильности является более актуальным и достигается прививкой карбоцепных полимеров (**полистирола**, **полиизопрена**, **полимеров фторированных углеводородов**) и **кремнеорганических полимеров**. Так, например, получение целлюлозных тканей, обладающих водоотталкивающими свойствами, может быть достигнуто прививкой 15-20 % **полиизопрена**, 2-5 % **кремнеорганического полимера** или 1-2 % **фторсодержащего полимера**.

**Негорючесть** целлюлозных материалов может быть достигнута при введении в состав сополимера 30-32 % хлора (прививка 55-60 % **поливинилхлорида**) или 2-3 % фосфора (прививка **диэтилового эфира винилфосфиновой кислоты**).

**Светостойкость** улучшается при прививке небольших количеств (около 15 %) полиакрилонитрила.

**Маслоотгаливающие свойства** целлюлозный материал приобретает при прививке фторорганических соединений: **фторолефинов и фторалкиловых эфиров акриловой и метакриловой кислот.**

**Устойчивость к действию кислот** повышается одновременно с понижением гидрофильности целлюлозных материалов. Так, целлюлозная ткань, к которой привито 25-30 % **полистирола**, не разрушается при действии 72 %-й серной кислоты в течение 12-24 часов, в то время как исходная ткань полностью гидролизуется в кислоте этой концентрации за 5-10 минут.

**Устойчивость к истиранию** очень резко повышается (в 10-50 раз) при прививке к целлюлозе 20-30 % карбоксилсодержащих мономеров, например **акриловой или метакриловой кислот.**

**Накрашиваемость** целлюлозы улучшается при прививке мономеров, содержащих функциональные группы основного или кислотного характера.

**Анионообменные свойства** целлюлоза приобретает при прививке к ней **2-метил-5-винилпиридина** и смеси **4-винилпиридина** и **акрилонитрила**, **катионообменные** – при прививке **акриловой, метакриловой и  $\alpha$ -фенилвинилфосфиновой кислот.**

**Пластичность** привитые сополимеры целлюлозы приобретают при прививке гибкоцепных полимеров (например, **полибутилакрилата**) за счет эффекта внутренней пластификации. Путем прививки значительных количеств (60-70 %) гибкоцепного полимера целлюлозу можно перевести при повышенных температурах в пластическое состояние, что дает возможность перерабатывать такие продукты методом литья под давлением.

**Совместимость** целлюлозы с синтетическими полимерами достигается прививкой к ней небольших количеств (10-20 %) соответствующих полимеров, что делает возможным их совместную переработку.

Повышение **прочности** целлюлозного материала на 10-20 % может быть достигнуто ориентированной вдоль оси волокна прививкой полярного полимера, например **поливинилхлорида.**

Изменение одних свойств целлюлозы в результате прививки синтетических полимеров неизбежно влечет за собой изменение других (табл. 51), и этот факт необходимо учитывать при направленном модифицировании целлюлозных материалов.

## Свойства привитых сополимеров целлюлозы

Свойства \ Мономер	Акрило- нитрил	Винилхлорид	Винилидон- хлорид	Метакриловая кислота	Метилвинил- пиридин	Стирол	Тетра-фтор- этилен	Хлоропрен
Биостойкость	++	+	+	+	+	+	+	+
Светостойкость	++	--	--		-			-
Гидрофобность	+	+	+	--		+	++	++
Маслостойкость							++	
Негорючесть		+	+					+
Кислотостойкость	+	+	+	-		+	++	+
Устойчивость к истиранию	+	+	+	++				+
Прочность	+		+				+	+
Ионообменные свойства	-	-	-	++	++	-	-	-

## 5.2. Химия гемицеллюлоз

Впервые термин **гемицеллюлозы** (*hemi* – полу) был использован в работах Шульце в 1891 году для обозначения компонентов клеточной стенки древесной клетки, способных извлекаться водными растворами щелочей и гидролизываться разбавленными кислотами при кипячении, в отличие от целлюлозы, только набухающей в щелочных растворах и устойчивой к кислотному гидролизу в указанных условиях.

Другим исследователем Уайзом к этому определению гемицеллюлоз было добавлено, что они в том виде, в котором содержатся в клеточной стенке, не растворяются в холодной воде и нейтральных органических растворителях, в отличие от водорастворимых полисахаридов **пектиновых веществ** и **камедей** (см. раздел 5.4.1.2 и 5.4.3.6).

Ранее считалось, что гемицеллюлозы представляют собой промежуточные продукты биосинтеза целлюлозы, этим и объясняется происхождение их названия.

Сравнительно недавно существовало представление о гемицеллюлозах древесины как о гомополимерах – **пентозанах, метилпентозанах, гексозанах, полиуроновых кислотах**. Однако многочисленными работами ученых многих стран было выяснено, что гомополимерные полисахариды не свойственны для древесины, и в ее состав входят смешанные полисахариды разветвленного строения, макромолекулы которых включают остатки пентоз, метилпентоз, гексоз, уроновых кислот. Макромолекулы гемицеллюлоз различаются природой

остатков моносахаридов, характером связи между ними, степенью разветвленности, молекулярной массой, полидисперстностью, и поэтому чрезвычайно разнообразны.

### 5.2.1. Терминология и номенклатура гемицеллюлоз

В разное время и разными исследователями для обозначения гемицеллюлоз предлагались следующие термины: **полиозы** (Штаудингер, Роговин), сопутствующие углеводы (Гессе), **целлюлозаны** (Норман), нецеллюлозные полисахариды (Богомолов), однако термин «гемицеллюлозы», предложенный Шульце, и в настоящее время является наиболее распространенным и признанным.

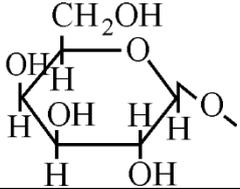
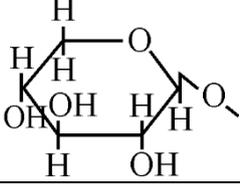
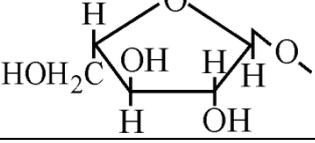
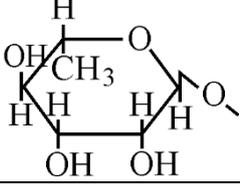
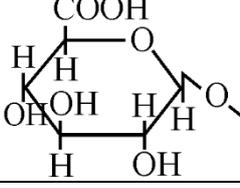
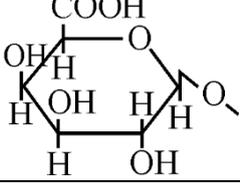
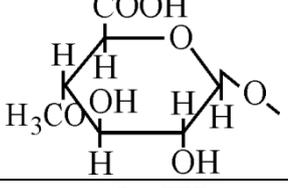
Название смешанных полисахаридов гемицеллюлоз строятся из названий остатков соответствующих моносахаридов, причем название главного из них (присутствующего в большем количестве или образующего главную цепь) указывается последним. Например: галактоглюкоманнан – полисахарид, построенный из остатков галактозы, глюкозы, с преобладанием маннозы.

При графическом изображении структурных формул макромолекул полисахаридов гемицеллюлоз применяются международные символы, обозначающие остатки моносахаридов, образующие элементарные звенья, характерные функциональные группы (табл. 52) и типы связей между элементарными звеньями.

Таблица 52

Международные символы для обозначения остатков моносахаридов и функциональных групп

Остатки моносахаридов, функциональные группы	Структурные формулы	Международные символы
D-глюкопираноза		D-Glp
D-маннопираноза		D-manp

D-галактопираноза		D-Galp
D-ксилопираноза		D-Xylp
L-арабафураноза		L-Araf
L-рамнопираноза		L-Rhap
D- глюконовая кислота		D-Glap
D-галактуроновая кислота		D-GalAp
4-О-метил D-глюкуроновая кислота		4-O-Me-D-GlAp
Метоксильная группа	-O-CH <sub>3</sub>	-O-Me
Ацетильная группа	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-O-C-CH}_3 \end{array}$	-O-Ac

Перед символом углеводного остатка ставятся буквы  $\alpha$  или  $\beta$ , показывающие принадлежность полисахарида к  $\alpha$  или  $\beta$  форме. Символы соединяются стрелками и цифрами, указывающими номера углеродных атомов пиранозных и фуранозных циклов, между которыми осуществляется гликозидная связь в макромолекуле полисахарида. Если

порядок соединения элементарных звеньев не установлен, стрелки заменяются пунктирными линиями. Применение указанных правил при написании структурных формул полисахаридов гемицеллюлоз значительно упрощает их графическое изображение (рис. 99).

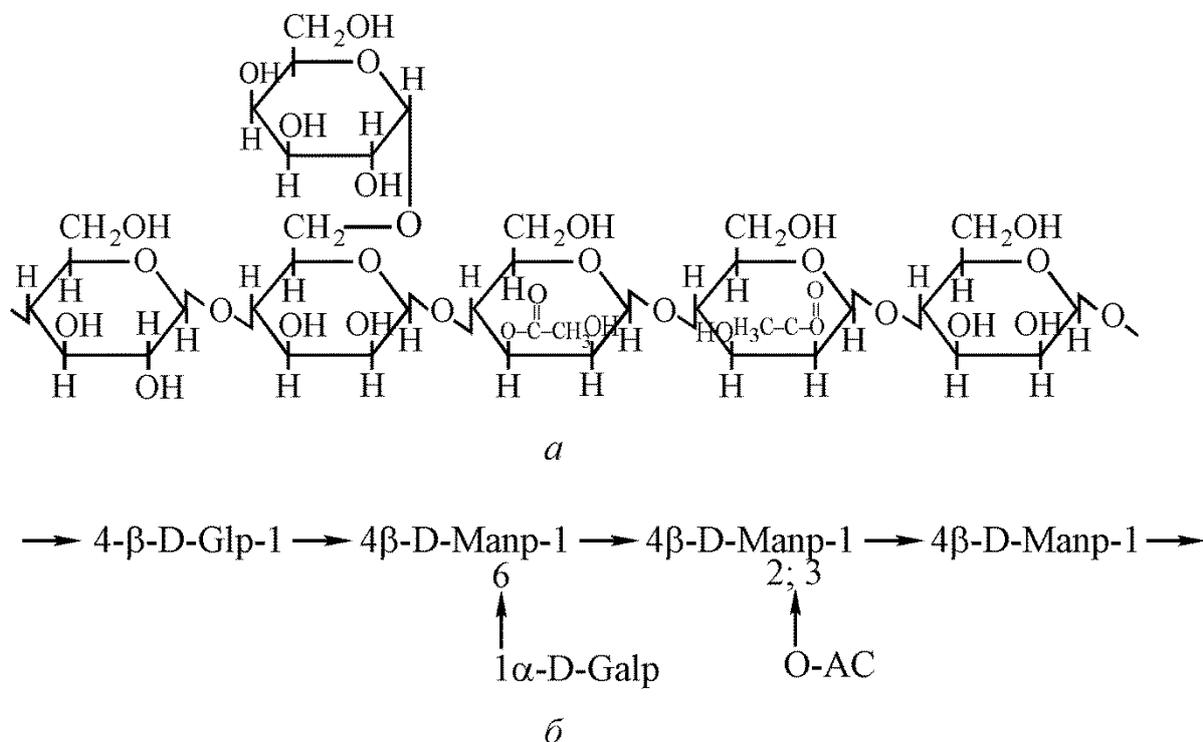


Рисунок 99. Изображение усредненного фрагмента макромолекулы галактоглокоманнана:

*a* – с помощью структурных формул;  
*b* – с помощью международных символов.

### 5.2.2. Строение макромолекул гемицеллюлоз

Чрезвычайное многообразие гемицеллюлоз объясняется следующими особенностями строения их макромолекул.

1. Различный химический состав элементарных звеньев (остатки пентоз, метилпентоз, гексоз, уроновых кислот).
2. Различное химическое строение элементарных звеньев при одном и том же химическом составе (оптическая изомерия моноз, а также пиранозные или фуранозные формы молекул).
3. Различные формы связи между элементарными звеньями ( $\alpha$  или  $\beta$ ).
4. Многообразие типов связей между элементарными звеньями (связи  $1\rightarrow 2$ ;  $1\rightarrow 3$ ;  $1\rightarrow 4$ ;  $1\rightarrow 6$ ).

Макромолекулы гемицеллюлоз древесины содержат в качестве элементарных звеньев остатки сравнительно небольшого количества

моносахаридов (табл. 52), однако, благодаря многообразию типов связей между элементарными звеньями, макромолекулы гемицеллюлоз могут иметь сильно разветвленное строение за счет соединения звена основной цепи с тремя - четырьмя звеньями боковых ответвлений.

Тип связи является характерным отличием групп полисахаридов гемицеллюлоз. Связь между остатками моносахаридов может осуществляться через кислород первого углеродного атома с атомом углерода другого остатка в положениях 2; 3; 4 или 6 (рис. 100). Наиболее широко распространена в гемицеллюлозах связь 1→4, которой в большинстве случаев соединены остатки моносахаридов, образующих главную цепь. Остатки моносахаридов боковых ответвлений чаще всего соединены связью 1→2 или 1→3.

Гликозидная связь между остатками моноз характеризуется также их  $\alpha$  или  $\beta$  формой. Соответственно  $\alpha$ -формы образуют  $\alpha$ -связи,  $\beta$ -формы –  $\beta$ -связи. В макромолекулах гемицеллюлоз преобладают  $\beta$ -связи, но не редки случаи присутствия в макромолекуле одного полисахарида как  $\beta$ , так и  $\alpha$ -связей.

В состав многих полисахаридов гемицеллюлоз входят **ацетильные** и **метоксильные группы**. Первые входят в состав 4-О-метилглюкуронсила-нов, глюкоманнанов и галактоглюкоманнанов. Они связаны с концевыми остатками D-ксилопиранозы, а также с 3-м атомом углерода остатков главной цепи. Ацетильные группы устойчивы в кислой среде, но сравнительно легко отщепляются горячей водой в нейтральной и особенно в щелочной среде. Их содержание в различных гемицеллюлозах колеблется от 12 до 19 % от содержания полисахарида.

Метоксильные группы входят в состав макромолекул значительной части полисахаридов гемицеллюлоз, и их содержание колеблется от 1,5 до 3 %. Они могут быть присоединены либо с помощью простой эфирной связи за счет гидроксильных групп остатков моноз, либо сложноэфирной, за счет карбоксильных групп остатков уроновых кислот. Последние более легко подвергаются отщеплению с образованием метанола. Содержание таких **легкоотщепляемых метоксилов** достигает 0,7 %, что в большинстве случаев соответствует полной этерификации всех карбоксильных групп остатков уроновых кислот.

### 5.2.3. Классификация гемицеллюлоз

В связи с большим многообразием полисахаридов гемицеллюлоз достаточно актуальным является вопрос их классификации, однако до настоящего времени всеобъемлющей общепринятой классификации этой группы полисахаридов не разработано. Поэтому гемицеллюлозы принято классифицировать, деля на соответствующие группы по определенным признакам:

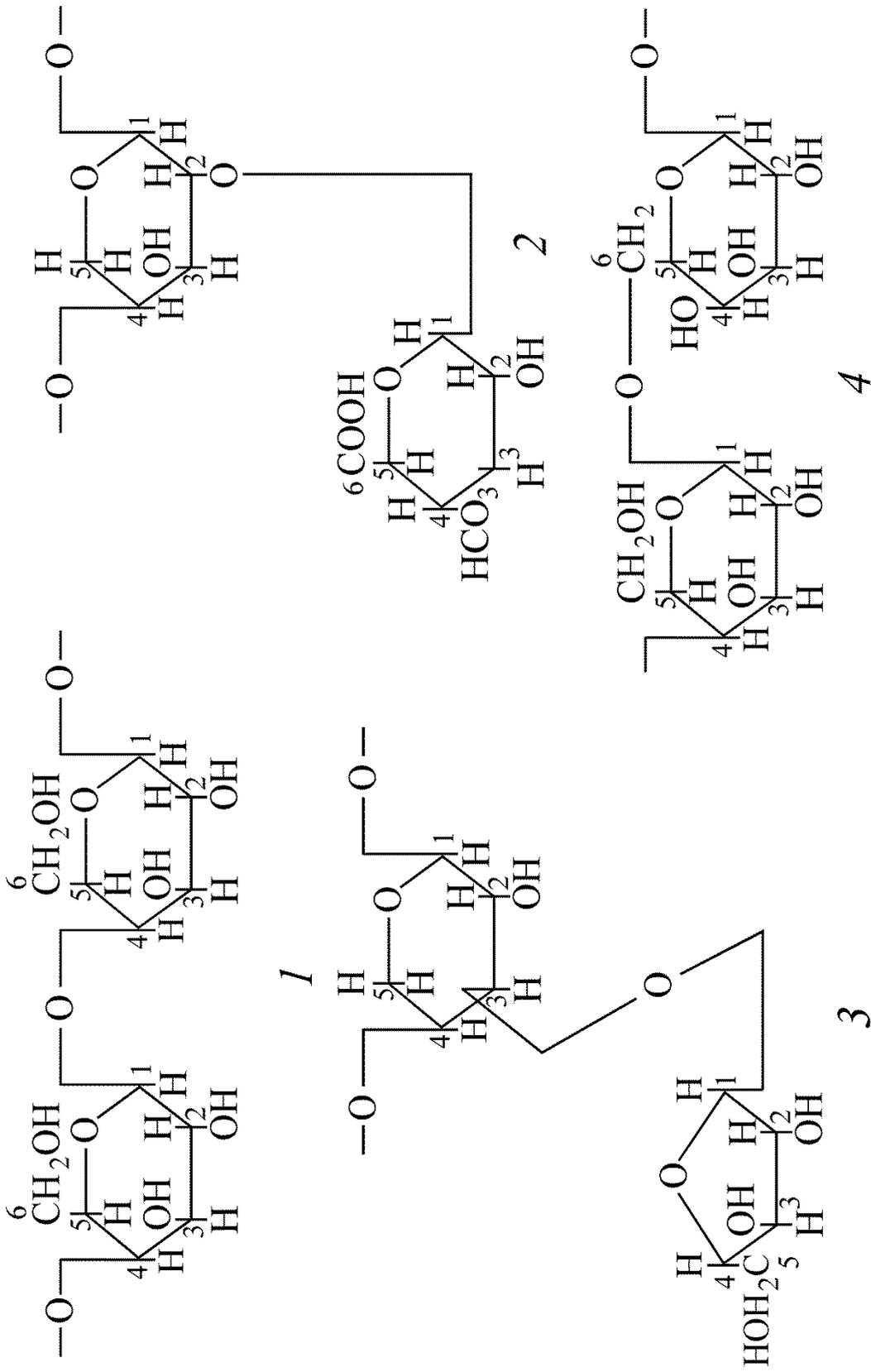


Рисунок 100. Типы связей в макромолекулах гемицеллолоз:  
 1 – связь 1→4; 2 – связь 1→2; 3 – связь 1→3; 4 – связь 1→6

- I. По местонахождению:
  1. Гемицеллюлозы древесины хвойных пород.
  2. Гемицеллюлозы древесины лиственных пород.
  3. Гемицеллюлозы коры.
  4. Гемицеллюлозы древесной зелени.
- II. По биохимической роли:
  1. **Конструкционные**, входящие в состав клеточных стенок древесных клеток как армирующий или склеивающий материал.
  2. **Резервные**, представляющие собой запасные питательные вещества клетки.
- III. По химическому составу:
  1. **Однородные** – построенные из элементарных звеньев, имеющих одинаковый состав и строение (для древесины не характерны).
  2. **Смешанные** – построенные из остатков двух и более моносахаридов, отличающихся друг от друга составом или строением.
- IV. По химическому характеру:
  1. **Нейтральные**, макромолекулы которых построены только из остатков моносахаридов.
  2. **Кислые**, содержащие в составе макромолекул также остатки уроновых кислот.
- V. По природе главных остатков моносахаридов:
  1. **Пентозаны**:
    - а) ксиланы;
    - б) арабаны (арабинаны).
  2. **Гексозаны**:
    - а) маннаны;
    - б) галактаны.
  3. **Метилпентозаны**.
  4. **Полиурониды**.
- VI. По гидролитической устойчивости:
  1. **Легкогидролизуемые** под действием разбавленных кислот.
  2. **Трудногидролизуемые**, только вместе с целлюлозой (**целлюлозаны**) вследствие другой надмолекулярной структуры.

Возможны группы классификации и по другим признакам, например по растворимости в различных растворителях, по относительному содержанию одинаковых элементарных звеньев и т. д.

#### 5.2.4. Основные представители гемицеллюлоз

По химическому составу и строению гемицеллюлозы древесины хвойных пород значительно отличаются от гемицеллюлоз древесины

лиственных (табл. 53). В зависимости от местонахождения (ствол, ветви, корни, ядро, заболонь, ранняя, поздняя древесина) также существуют значительные отличия (табл. 54, 55).

Таблица 53

Химический состав гемицеллюлоз древесины хвойных  
и лиственных пород, %

Компоненты	Ель	Сосна	Береза	Осина
Гексозаны	10,65	12,93	4,92	3,61
Пентозаны	8,95	7,56	24,57	16,33
Полиурониды	4,15	3,78	5,71	7,96
Легкогидролизуемые полисахариды:	17,30	18,23	25,54	20,29
– глюкоза	2,02	3,00	1,94	1,67
– манноза	9,64	10,40	1,22	0,78
– галактоза	1,02	2,06	1,31	1,04
– ксилоза	4,15	3,99	20,68	11,68
– арабиноза	0,79	1,62	0,88	0,73
Трудногидролизуемые полисахариды:	48,02	40,41	39,40	44,04
– глюкоза	51,22	41,03	39,31	46,41
– манноза	1,28	1,91	1,00	0,73
– ксилоза	0,86	1,06	3,47	1,15
Общие метоксильные группы	–	4,66	5,60	5,70
Легкоотщепляемые метоксильные группы	–	0,24	0,68	–
Ацетильные группы	1,32	1,45	5,79	5,56

Таблица 54

Химический состав гемицеллюлоз древесных тканей, %

Порода	Моносахариды	Древесная ткань		
		ядро	заболонь	прикамбиальная зона
Сосна	Галактоза	5,5	18,0	6,7
	Глюкоза	8,0	24,0	10,3
	Манноза	16,0	7,6	18,0
	Арабиноза	6,0	13,0	5,7
	Ксилоза	44,0	25,0	38,0
	Рамноза	следы	0,2	следы
	Уроновые кислоты	20,5	12,0	21,0
Береза	Галактоза	2,8	12,2	4,5
	Глюкоза	9,6	11,5	11,3
	Манноза	1,0	следы	1,0
	Арабиноза	1,8	3,9	1,6
	Ксилоза	65,0	53,0	63,0
	Рамноза	следы	0,5	0,2
	Уроновые кислоты	19,0	19,5	19,0

Таблица 55

Химический состав гемицеллюлоз ранней  
и поздней древесины сосны

Годичные кольца	Моносахариды легкогидролизуемых гемицеллюлоз от общего количества моносахаридов, %							
	галактоза		арабиноза		ксилоза		манноза	
	ранняя	поздняя	ранняя	поздняя	ранняя	поздняя	ранняя	поздняя
15 – 17	12,7	12,5	10,6	10,1	32,9	32,9	28,3	28,5
38 – 40	12,7	12,6	10,4	10,1	30,8	31,5	29,6	29,4
58 – 60	12,3	12,8	10,3	10,6	29,4	29,0	30,2	30,4
86 – 88	12,5	12,2	10,5	10,5	26,7	26,7	31,6	31,4
105–107	11,1	10,8	10,5	10,4	25,8	25,6	32,4	33,0

Они наблюдаются и для различных типов тканей (сердцевина, сердцевинные лучи, прикамбиальная зона) и клеток (трахеиды, волокна либриформа, сосуды разных годичных слоев и внутри одного слоя) (табл. 54, 55, 56). Состав и строение гемицеллюлоз коры разительно отличаются от состава и строения гемицеллюлоз соответствующей древесины (табл. 52, 57). Существуют также различия между гемицеллюлозами, входящими в состав луба и корки. Очень специфичны по своим характеристикам гемицеллюлозы древесной зелени (табл. 58).

Таблица 56

Химический состав гемицеллюлоз отдельных видов клеток  
древесины березы

Вид клеток	Полисахариды	Углеводный состав гидролизатов от общего количества моносахаридов, %					
		глюкоза	галактоза	манноза	арабиноза	ксилоза	уроновые кислоты
Сердцевинные лучи	Легкогидролизуемые	10,3	–	12,5	5,1	72,1	следы
	Трудногидролизуемые	78,8	–	18,5	–	2,7	–
Волокна либриформа	Легкогидролизуемые	6,4	1,3	1,0	6,0	82,7	2,6
	Трудногидролизуемые	89,6	–	7,6	–	2,6	–
Сосуды	Легкогидролизуемые	34,9	–	7,5	5,5	52,1	следы
	Трудногидролизуемые	84,4	–	15,6	–	следы	–

Таблица 57

## Химический состав гемицеллюлоз коры, %

Компоненты	Ель		Сосна		Береза		Осина
	луб	корка	луб	корка	береста	кора	кора
Пентозаны	9,65	7,10	12,24	6,76	4,80	12,50	11,8
Полиурониды	5,98	3,95	6,04	2,17	2,20	7,35	3,56
Легкогидролизуемые полисахариды	–	17,1	16,10	9,0	–	18,14	13,95
– глюкоза	–	7,7	6,7	2,1	–	2,3	1,4
– манноза	–	1,9	1,1	2,1	–	0,55	следы
– галактоза	–	1,7	2,0	1,0	–	1,2	1,5
– ксилоза	–	3,3	0,79	2,1	–	12,2	8,9
– арабиноза	–	4,3	7,3	2,7	–	4,0	3,7
Трудногидролизуемые полисахариды	–	17,28	12,42	12,73	–	17,11	16,38
– глюкоза	–	17,6	8,3	10,4	–	15,5	16,7
– манноза	–	0,6	4,5	2,9	–	1,0	следы
– ксилоза	–	1,0	–	–	–	1,2	1,5
– арабиноза	–	–	1,0	0,85	–	–	–
Общие метоксильные группы	1,96	2,92	1,94	3,75	2,59	3,3	5,15
Ацетильные группы	1,11	0,69	1,73	1,25	1,1	0,77	1,6

Таблица 58

## Химический состав гемицеллюлоз древесной зелени

Порода	Тип углеводов	Содержание в %				
		глюкоза	галактоза	манноза	ксилоза	арабиноза
Ель	Легкогидролизуемые	15,41	1,62	3,63	1,24	1,57
	Трудногидролизуемые	11,90	–	0,56	0,14	–
Сосна	Легкогидролизуемые	4,12	2,26	3,95	1,11	2,30
	Трудногидролизуемые	20,18	–	0,80	–	–
Береза	Легкогидролизуемые	2,48	0,47	1,19	4,10	3,04
	Трудногидролизуемые	8,26	–	0,22	0,29	–
Осина	Легкогидролизуемые	2,28	2,09	0,50	4,40	3,70
	Трудногидролизуемые	12,02	–	–	–	–





группы легко отщепляются под действием щелочи. Среднечисловая степень полимеризации достигает 150–200, среднемассовая несколько выше, что указывает на его довольно низкую полидисперсность.

**Глюкоманнан** построен из остатков  $\beta$ -D-маннопиранозы, соединенных 1→4 гликозидными связями (рис. 102). Соотношение звеньев глюкозы и маннозы варьируется в пределах от 1:2 до 1:1 в зависимости от породы древесины. Промежуточные маннозидные связи в этом полисахариде значительно чувствительнее к кислотным обработкам по сравнению с аналогичными гликозидными. Среднечисловая степень полимеризации достигает 100.

**Другие полисахариды.** В древесине лиственных пород содержится небольшое количество крахмала и смеси **амилозы** и **амилопектина**, а также полисахариды, содержащие незамещенную  $\alpha$ -D-глюкуроновую кислоту.

Гемицеллюлозы древесины очень разнообразны, и рассмотренные представители являются лишь основными типами полисахаридов хвойной и лиственной древесины. Индивидуальные же представители гемицеллюлоз могут в той или иной степени отличаться друг от друга в зависимости от принадлежности к конкретной древесной породе (табл. 59).

#### 5.2.4.3. Гемицеллюлозы коры

Гемицеллюлозы коры как хвойных так и лиственных древесных пород значительно отличаются от гемицеллюлоз соответствующей древесины как по составу, так и по строению.

В коре хвойных пород найдены следующие гемицеллюлозы:

**Галактоглюкоманнан**, аналогичный по строению древесному и отличающийся главным образом числом боковых ответвлений из остатков D-галактозы.

**Глюкоманнан**, построенный из остатков D-маннозы и D-глюкозы, соединенных 1→4 гликозидными связями в соотношении 9:2.

**4-о-метилглюкуронарабоксиан**, состоит из остатков D-ксилозы, L-арабинозы и 4-о-метил-D-глюкуроновой кислоты в соотношении 65:10:7 и имеет разветвленное строение (рис. 103).

**Пектиновая кислота**, содержащая до 90 % галактурановой кислоты и остатки галактозы и арабинозы.

**Араборалактан**, содержащий остатки D-галактозы и L-арабинозы в соотношении 10:1 и имеющие сильно разветвленное строение.

**Арабан**, построенный в основном из остатков L-арабинозы.

**Ксилогалактоглюкан**, содержащий остатки D-глюкозы, D-галактозы и D-ксилозы в соотношении 4:3:1.

Таблица 59

Характеристика гемицеллюлоз древесины хвойных  
и лиственных пород

Порода	Полисахариды	Содержание, %	Состав	Соотношение компонентов	Степень полимеризации	Содержание	
						Метоксильные группы	Ацетильные группы
Ель	Глюкоманнан	11,0	манноза, глюкоза	3,7:1	30		
	4-о-метилглюкуронарабосилан	5,5	ксилоза, арабиноза, 4-о-метилглюкуроновая кислота	10:1:4,2		3,06	
Сосна	Галактоглюкоманнан	12	манноза, глюкоза, галактоза	18,9:5,7:1	75		
	4-о-метилглюкуронарабосилан	4,6	ксилоза, арабиноза, 4-о-метилглюкуроновая кислота	11,5:1:3,8	108	2,46	
Береза	4-о-метилглюкуроноксилан	20,5	ксилоза, 4-о-метилглюкуроновая кислота	4,6:1	108	3,6	19,7
	Глюкоманнан	1,0	манноза, глюкоза	1,1:1	70		
Осина	4-о-метилглюкуроноксилан	17,1	ксилоза, 4-о-метилглюкуроновая кислота	5,4:1	170	1,67	
	Глюкоманнан	1,1	манноза, глюкоза	1,7:1	79		
	Галактуронорамногалактан	1,4	галактоза, рамноза, галактуроновая кислота	2,3:1:1			
	Арабан	0,8	арабиноза				



#### 5.2.4.4. Гемицеллюлозы древесной зелени

Гемицеллюлозы хвои значительно отличаются от гемицеллюлоз листьев как по составу и строению, так и по содержанию в древесной зелени (см. табл. 58).

К числу компонентов гемицеллюлоз, которые образуются в живых клетках на ранних стадиях их развития, относится **полиуроновая кислота**, состоящая из остатков  $\beta$ -D-галактуроновой кислоты, соединенных 1→4 гликозидными связями.

Интересными представителями гемицеллюлоз являются **маннаны**, содержащиеся в шишках хвойных пород. Содержание D-маннозы в них достигает 50 %, а в скорлупе орехов некоторых видов тропических пальм даже 95 %. Последние практически можно считать однородными полисахаридами, как известно, нетипичными для гемицеллюлоз древесины.

Однородный **ксилан** выделен из спелых плодов груши. Содержание D-ксилозы в нем достигает 97 %, с очень небольшой примесью D-глюкуроновой кислоты. Степень полимеризации этого полисахарида составляет 115.

Гемицеллюлозы древесной зелени, хотя и имеют большое значение при ее переработке и использовании, но изучены в настоящее время недостаточно.

#### 5.2.5. Молекулярная масса, полидисперсность и надмолекулярные структуры гемицеллюлоз

Величина степени полимеризации полисахаридов гемицеллюлоз древесины колеблется в широких пределах, от 30 до 300. Среднечисловая молекулярная масса при этом не превышает 30000 у.е., а степень полидисперсности не велика.

Большинство представителей гемицеллюлоз являются аморфными полисахаридами, но некоторые из них в изолированном состоянии при хранении теряют растворимость в присутствии небольших количеств воды за счет образования межмолекулярных водородных связей. А ксиланы лиственной и глюкоманнаны хвойной древесины даже способны кристаллизоваться после частичного гидролиза, по-видимому, за счет отщепления боковых ответвлений.

С надмолекулярной структурой гемицеллюлоз тесно связан вопрос о легко- и трудногидролизуемых полисахаридах. Гемицеллюлозы, имеющие аморфную структуру, легко подвергаются гидролизу, но некоторая их часть, в основном **ксиланы** и **маннаны**, находящиеся в кристаллических участках целлюлозного волокна и испытывающее ориентирующее действие высокоупорядоченных макромолекул целлюлозы, гидролизуются

только вместе с ней, несмотря на то, что химический состав их идентичен составу **легкогидролизуемых** полисахаридов. Такие полисахариды наряду с целлюлозой называются **трудногидролизуемыми** (целлюлозанами), их содержание не превышает 25 % от общего содержания гемицеллюлоз в древесине.

#### **5.2.6. Качественное и количественное определение и методы выделения гемицеллюлоз**

В связи с большим многообразием состава, строения и химических свойств полисахаридов гемицеллюлоз древесины универсального **качественного метода** их определения не разработано.

**Количественные методы** определения гемицеллюлоз в древесных препаратах можно разделить на две группы: **прямые** и **косвенные**.

К **косвенным методам** относится «**холоцеллюлозный**» метод (**холоцеллюлозой** называется весь углеводный комплекс древесины – целлюлоза и гемицеллюлозы). По этому методу содержание гемицеллюлоз находят как разность между содержанием холоцеллюлозы и целлюлозы в данном препарате. Содержание целлюлозы определяют одним из стандартных методов. Методы же количественного определения холоцеллюлозы основаны на окислении и деструкции лигнина с последующей экстракцией образовавшихся низкомолекулярных продуктов. Впервые такую обработку древесины осуществил американский исследователь Риттер. Он воздействовал на древесину влажным хлором в присутствии этанола и пиридина. В настоящее время для этих целей используют диоксид хлора и хлорит натрия в присутствии уксусной кислоты (**хлоритный метод Уайза**), а также гидроперекись ацетона или надуксусную кислоту, с последующей экстракцией продуктов хлорирования и окисления раствором пиридина или моноэтаноламина в этаноле или диоксане. При этом выход холоцеллюлозы при применении различных окислителей несколько отличается и находится в пределах 70–73 % для хвойных и 72–79 % для лиственных пород древесины.

**Прямые методы** количественного определения гемицеллюлоз в древесине можно разделить на две группы.

1. Методы, заключающиеся в гидролизе углеводной части древесины с последующим установлением содержания моносахаридов в гидролизатах и пересчетом на полисахариды. Эти методы обладают недостатками, основным из которых является отсутствие критерия гидролиза для определения момента окончания гидролиза гемицеллюлоз и начала гидролиза целлюлозы;
2. Методы, основанные на экстракции гемицеллюлоз из проэкстрагированной древесины или холоцеллюлозы разбавленными растворами щелочей или диметилсульфоксидом с последующим

осаждением спиртами или ацетоном из предварительно нейтрализованных растворов. К недостаткам методов относятся: неполное извлечение, загрязнение лигнином и продуктами его фрагментации, возможность структурных изменений гемицеллюлоз и их потери. Преимуществом этой группы методов является оперативность.

Извлечение гемицеллюлоз из холоцеллюлозы протекает более полно в мягких условиях, чем из древесины и полученные препараты не загрязнены лигнином. Но в процессе выделения холоцеллюлозы могут теряться некоторые углеводы, обладающие повышенной растворимостью, а фракции гемицеллюлоз загрязняются продуктами деструкции углеводов, что также нежелательно.

Проведение щелочной экстракции в среде инертного газа сводит к минимуму окислительное расщепление гемицеллюлоз.

Для экстракции древесины хвойных пород чаще всего используют растворы NaOH концентрацией от 5 до 18 %, а для экстракции древесины лиственных – растворы KOH 5–10 %-ной концентрации. При этом увеличение концентрации щелочи выше 10 % дает лишь незначительное увеличение выхода гемицеллюлоз. Более высокие концентрации щелочей применяются при экстракции «на холоду».

Из щелочных растворов гемицеллюлозы извлекают чаще всего подкислением уксусной кислотой. Высаженную таким образом фракцию называют **гемицеллюлозами А**. Гемицеллюлозы, оставшиеся в растворе, представляют собой полисахариды с сильно разветвленными макромолекулами и называются **гемицеллюлозами Б**, они осаждаются из раствора подкисленным спиртом или ацетоном. Кроме подкисления иногда используют осаждение солями тяжелых металлов (Ва; Рb), диализ и некоторые другие методы.

В процессе щелочной экстракции может происходить частичное разрушение гемицеллюлоз за счет разрыва гликозидных связей и как следствие понижение степени полимеризации полисахаридов, а также отщепления ацетильных групп.

последовательную экстракцию диметилсульфоксидом и водой, а также ступенчатое фракционирование щелочами разных концентраций.

Как правило, гемицеллюлозы, выделенные из древесных препаратов, представляют собой смесь отдельных полисахаридов. **Выделение же индивидуальных представителей полисахаридов гемицеллюлоз** представляет собой чрезвычайно сложную задачу. Для разделения гемицеллюлоз и их очистки применяются следующие методы.

1. Многократное переосаждение из щелочного раствора или раствора в диметилсульфоксиде спиртом и ацетоном.

2. Обработка раствором Фелинга с образованием малорастворимого комплекса с последующим разрушением его уксусной кислотой и осаждением полисахаридов спиртом и ацетоном.
3. Осаждение растворами солей  $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ;  $\text{CuCl}_2$ ;  $\text{CuSO}_4$ ;  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ), комплексным соединением меди с метилендиамином.
4. Осаждение путем нейтрализации раствора до определенного значения pH.
5. Разделение на ионообменниках, ультрацентрифугирование, применение молекулярных сит и электрофореза.

Схемы анализа очень сложны и специфичны и разрабатываются практически для каждой древесной породы индивидуально (рис. 104, 105, 106).

Для разделения гемицеллюлоз древесины на **кислые** и **нейтральные** применяются четвертичные аммонийные соли, образующие с карбоксилсодержащими полисахаридами соли, малорастворимые в воде, но растворимые в некоторых органических растворителях и растворах солей. Для этих же целей применяют фракционирование на анионитных колонках с диэтиламиноэтилцеллюлозой, адсорбирующей полиурониды.

Для сохранения ацетильных групп, а также предотвращения деструктивных явлений в макромолекулах гемицеллюлоз применяют

Фракционирование гидроксидом бария применяется для осаждения и очистки полисахаридов с  $\beta 1 \rightarrow 4$  гликозидной связью между остатками маннозы и ксилозы.

Выделение и очистка гемицеллюлоз коры и древесной зелени представляет из себя еще более сложную задачу, чем анализ гемицеллюлоз древесины (рис. 107).

### 5.2.7. Химический анализ гемицеллюлоз

Химический анализ гемицеллюлоз включает установление числа, соотношения и последовательности распределения элементарных звеньев в полимерной цепи полисахарида, природы, числа и местоположения остатков моносахаридов, составляющих боковые ответвления цепи, состава и положения неуглеводных заместителей, степени разветвленности макромолекул, положения и конфигурации гликозидных связей, оптической активности, молекулярной массы, полидисперсности и т. д.

Среди перечисленных методов анализа можно выделить следующие:

1. Определение **легко-** и **трудногидролизуемых полисахаридов** в составе гемицеллюлоз основано на их гидролизе разбавленной (2 %-ной) соляной и концентрированной (80 %-ной) серной кислотами с последующим определением содержания редуцирующих веществ в

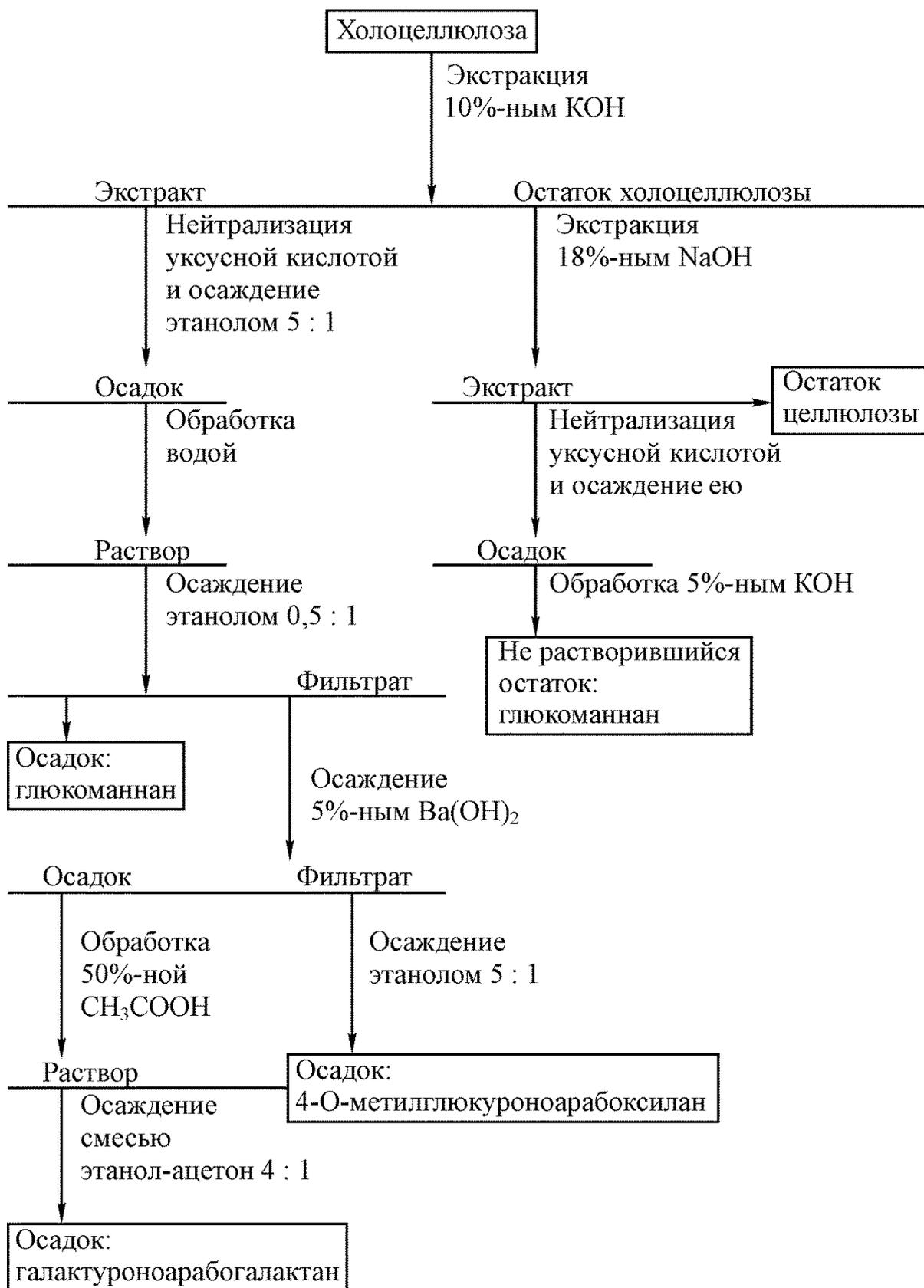


Рисунок 104. Схема выделения гемицеллюлоз древесины кедра при щелочной экстракции



Рисунок 105. Схема выделения гемицеллюлоз древесины кедра при экстракции диметилсульфоксидом и водой

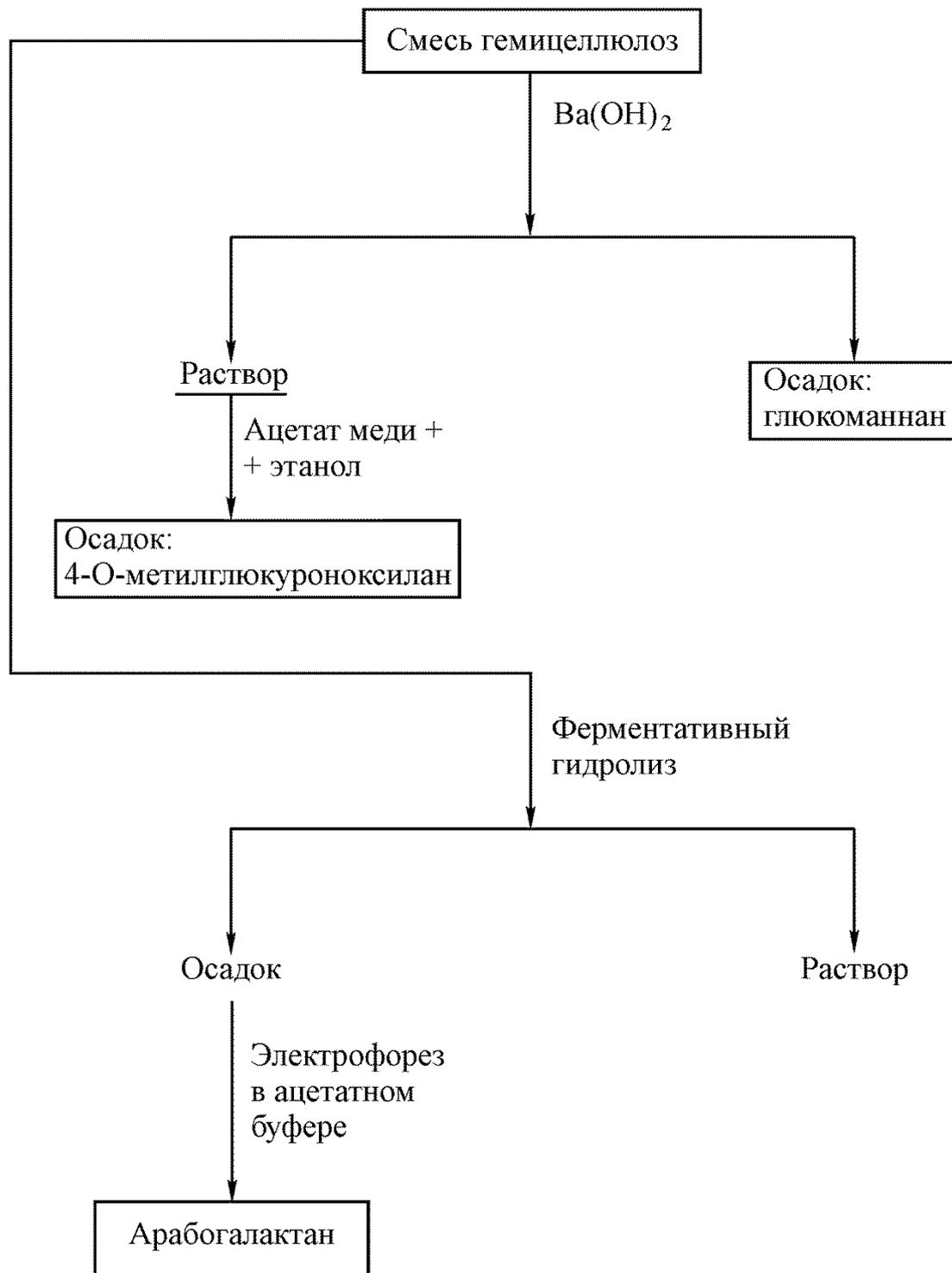


Рисунок 106. Схема выделения гемицеллюлоз древесины бука

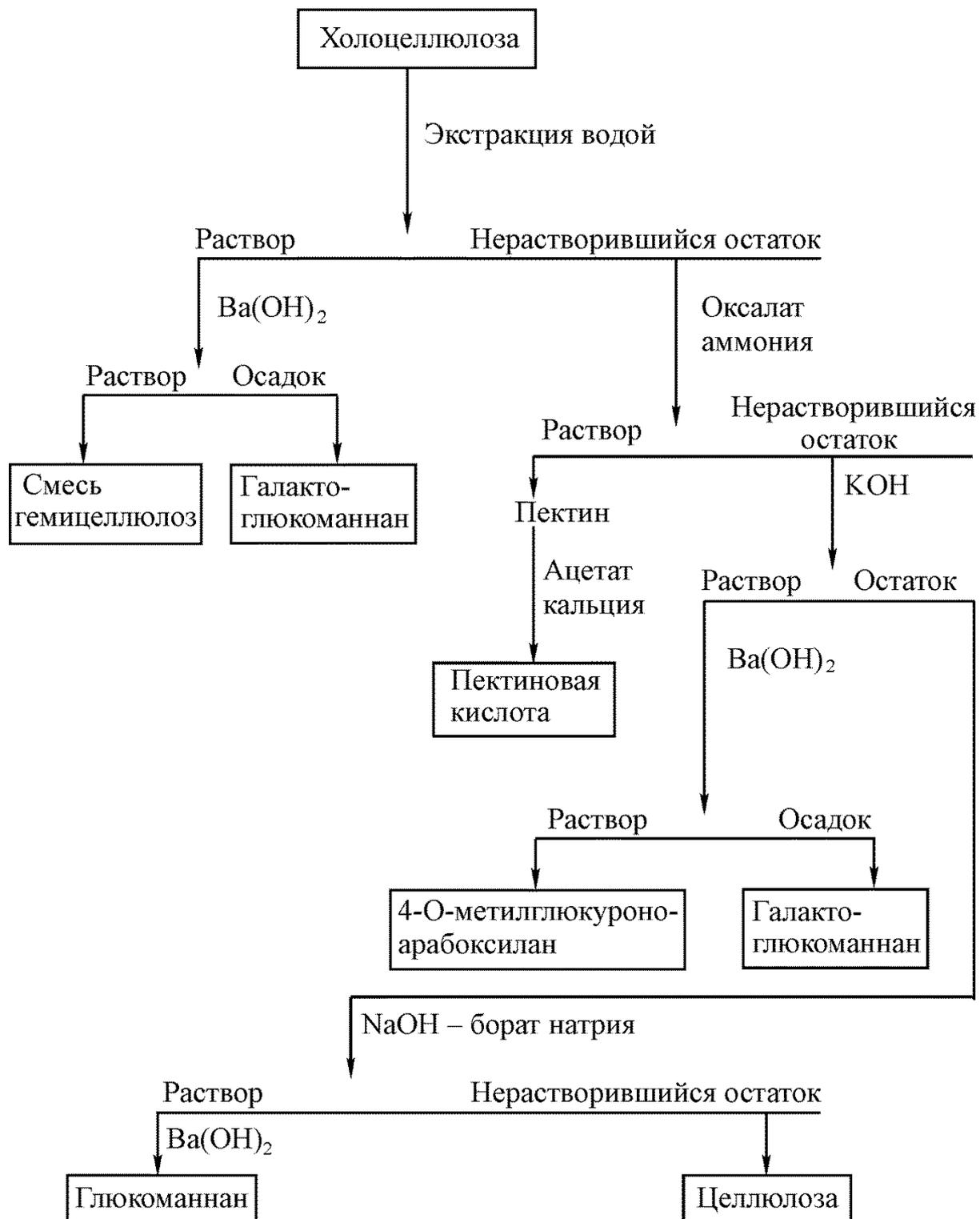
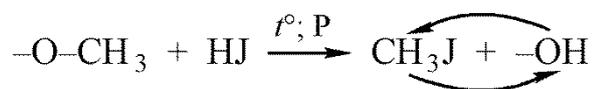


Рисунок 107. Схема выделения гемицеллюлоз коры пихты

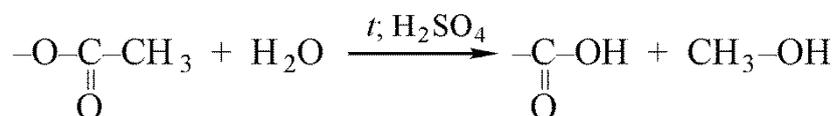


7. Содержание **общих метоксильных групп** определяется по методу **Фибека и Шваппаха**, нагреванием с йодистоводородной кислотой в присутствии красного фосфора:



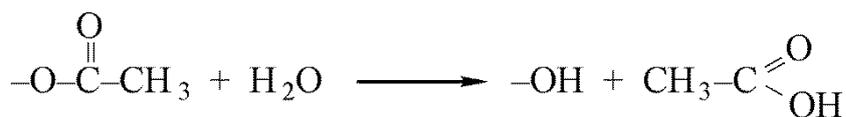
Образующийся при этом йодистый метил определяют объемным методом.

8. Содержание **легкоотщепляемых метоксильных групп** определяется по количеству метанола, образующегося при кипячении с 10 %-ной серной кислотой:



Выделяющийся при омылении сложноэфирных групп метанол определяют объемным методом.

9. Содержание ацетильных групп определяется по методам **Шоргера** или **Кларка** омылением при нагревании:



Выделяющуюся уксусную кислоту определяют объемным методом.

### 5.2.8. Физические и химические свойства гемицеллюлоз

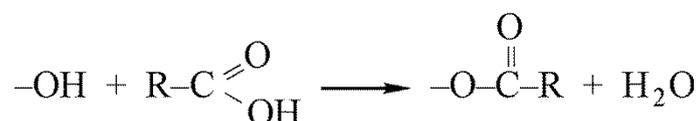
В связи с разнообразием состава и строения полисахаридов гемицеллюлоз они чрезвычайно отличаются по **физическим свойствам** и среди их общих свойств можно назвать лишь некоторые.

В большинстве своем эти полисахариды представляют собой аморфные порошкообразные вещества с разной растворимостью в тех или иных растворителях. Так, **ксиланы** представляют собой порошки белого цвета растворимые в растворах щелочей и сильно набухающие в воде. **Арабаны** – белые порошки растворимые и в щелочных растворах и в воде, но не растворимые в спирте. **Маннаны**, выделенные из различных древесных препаратов, очень сильно отличаются по составу и строению и общим свойствам, как правило, не имеют.

**Химические свойства** полисахаридов гемицеллюлоз обусловлены особенностями строения как макромолекул, так и элементарных звеньев, наличием тех или иных функциональных групп и их взаимным расположением, поэтому чрезвычайно специфичны и многообразны. К

основным химическим свойствам, присущим большинству полисахаридов, можно отнести следующие.

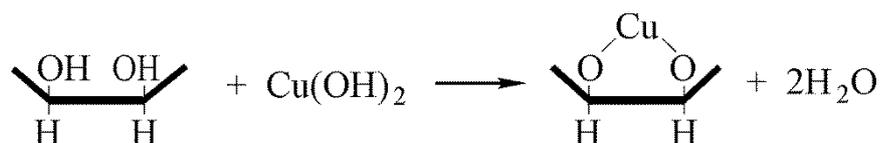
1. Взаимодействие со спиртами и кислотами по гидроксильным группам:



2. Метилирование свободных гидроксильных групп диметилсульфатом в щелочной среде или иодистым метилом в присутствии оксида серебра:



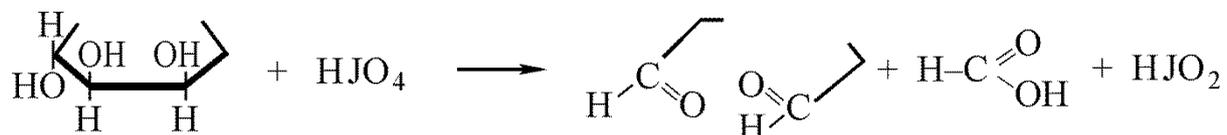
3. Образование комплексов со щелочными растворами солей меди за счет гидроксильных групп в цис-положении у C<sub>2</sub> и C<sub>3</sub> в глюкоманнах:



4. Окисление йодной кислотой гидроксильных групп в α-гликолевых группировках до карбонилных с расщеплением C–C связи:



5. Окисление α,β,γ триольных группировок с двойным расщеплением C–C связей и выделением муравьиной кислоты:



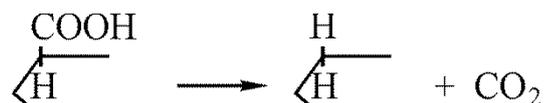
6. Взаимодействие с йодистоводородной кислотой по метоксильным группам с их отщеплением:



7. Отщепление сложноэфирных метоксильных групп (легкоотщепляемых метоксидов) в присутствии серной кислоты:



8. Декарбоксилирование карбоксильных групп в присутствии соляной кислоты:



9. Взаимодействие со щелочами и спиртами по карбоксильным группам остатков уроновых кислот:



10. Восстановление карбоксильных групп до гидроксильных боргидридом натрия:



11. Щелочное отщепление ацетильных групп:



12. Щелочной, кислотный и ферментативный гидролиз, метанолиз, ацетолиз, пиролиз с образованием низкомолекулярных продуктов деструкции (при кислотном гидролизе фуранозиды гидролизуются легче пиранозидов).

### 5.2.9. Области применения гемицеллюлоз

Гемицеллюлозы в отличие от целлюлозы не нашли широкого непосредственного применения в связи со сложностью их выделения в чистом виде. Одним из немногих исключений является арабогалактан (строго говоря, не являющийся полисахаридом гемицеллюлоз), который выделяется экстракцией из древесины лиственницы с получением **лиственничной камеди**, используемой в парфюмерии, косметике и кондитерском производстве.

Основная масса полисахаридов гемицеллюлоз используется опосредованно, либо в составе древесины при ее химической,

микробиологической или механохимической переработке, либо в составе технических целлюлоз или других волокнистых полуфабрикатов при получении материалов из них.

Основными направлениями использования гемицеллюлоз в настоящее время являются:

1. Химическая переработка с получением моносахаридов, фурфурола, оксиметилфурфурола, ксилотриоксиглутаровой и щавелевой кислот, ксилита, глицерина, этиленгликоля, пентаэритрита, метанола.
2. Микробиологическая переработка образующихся моносахаридов с получением кормовых дрожжей, этанола, ацетона, лимонной и других кислот.
3. Механохимическая переработка с использованием гемицеллюлоз и продуктов их частичного гидролиза в качестве связующих материалов при получении древесных пластиков и плит.
4. Гумификация отходов лесопиления и деревообработки культурами грибов и термофильных бактерий в целях создания гумусоподобных материалов для повышения плодородия почв.
5. Повышение питательности грубых растительных кормов при щелочных обработках, приводящих к отщеплению ацетильных групп и улучшению усвояемости сельскохозяйственными животными, а также для получения кормовой патоки для тех же целей.
6. Совместное выделение с техническими целлюлозами (целлюлоза высокого выхода, полуцеллюлоза) с выходом волокнистого полуфабриката до 80-85 % от массы древесины.

Сульфатные целлюлозы содержат больше гемицеллюлоз (до 8 %), чем сульфитные (до 6,7 %), но меньше чем бисульфитные и бисульфитнонатронные. Для сульфатных целлюлоз характерно наибольшее содержание ксиланов, для сульфитных и бисульфитных – маннанов.

При производстве бумаги небольшие количества гемицеллюлоз улучшают ее свойства (плотность, прочность, непрозрачность) и увеличивают скорость набухания и фибрирования волокна, большие – снижают некоторые из них.

Присутствие гемицеллюлоз в технических целлюлозах, предназначенных для химической переработки, является нежелательным. Разработано несколько перспективных технологий для производства различных химических продуктов из полисахаридов гемицеллюлоз (рис. 108), но в настоящее время они не являются конкурентноспособными по сравнению с продуктами нефтепереработки, однако перспективность этих методов в будущем бесспорна.

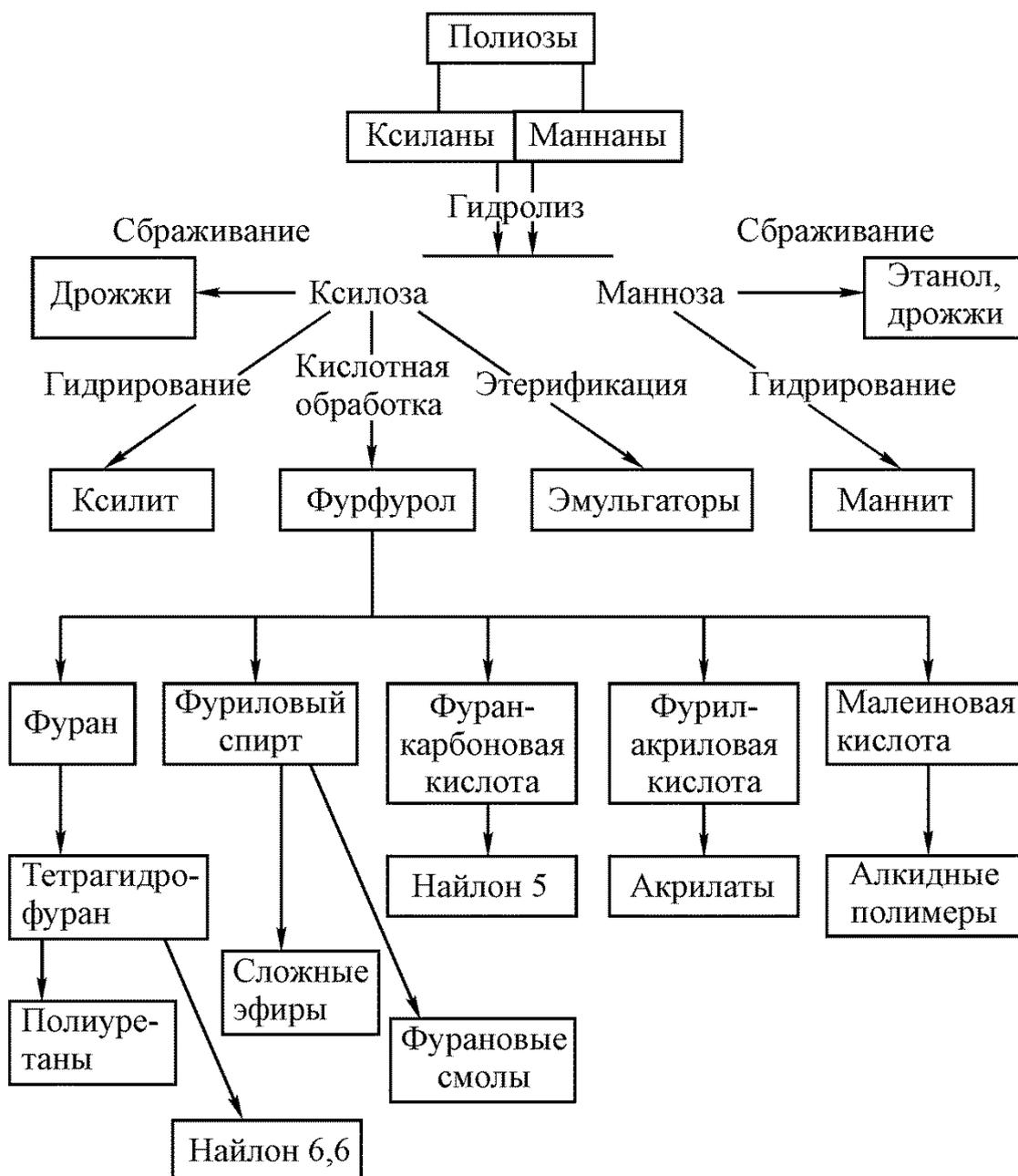


Рисунок 108. Схема перспективных методов использования гемицеллюлоз

### 5.3. Химия лигнинов

В 1838 году французский исследователь Пайен в процессе выделения целлюлозы из древесины наблюдал растворение другого древесного компонента, названного им «инкрустирующим материалом». При попытке его выделения в чистом виде была получена серия препаратов, загрязненных тем или иным содержанием целлюлозы. Эти препараты

получили названия: «лигноза», «лигنون», «лигнерезоза», «лигнин». Позднее термин «лигнин» был использован для обозначения всего «инкрустирующего материала» (от лат. *lignum* – дерево).

По мере развития химии древесины понятие **лигнин** приобретало более узкий и определенный смысл и в настоящее время под этим термином подразумевается группа родственных компонентов древесины высокомолекулярного характера, общим признаком которых является нерастворимость в концентрированных кислотах (72 % серной и 41 % соляной). Многообразие этих компонентов, за счет отличий в строении в зависимости от нахождения в древесине той или иной древесной породы, делает целесообразным использование этого термина во множественном числе – **лигнины**.

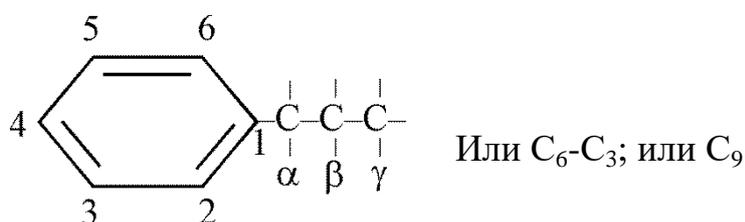
По своему распространению лигнины занимают второе место среди органических соединений на поверхности нашей планеты после целлюлозы. Считают, что содержание лигнина является признаком высокой степени организации растения. Так, безусловно, он содержится в высших растениях (начиная с папоротникообразных).

Полагают, что лигнин придает клеткам растения гидрофобность, позволяющую им сохранять форму при соприкосновении с водой и водными растворами, а также прочность и жесткость, играя роль связующего в древесине как в природном армированном пластике. Образование лигнина в растительных клетках является следствием их жизнедеятельности с одной стороны, накопление же лигнина в растительной клетке является причиной прекращения ее жизнедеятельности – с другой. Так окончание процесса лигнификации обычно совпадает с прекращением жизнедеятельности клетки, и лигнин является необратимым конечным продуктом метаболизма в растении.

### 5.3.1. Терминология и номенклатура лигнинов

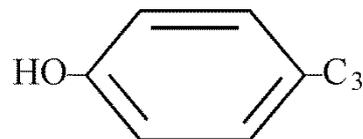
Разные исследователи предлагали различные названия для веществ, подразумеваемых под термином лигнины: «лигнинные вещества» (Шорыгин), «полилигнолы» (Фрейденберг), «полифенолы» и т. д., однако наиболее часто употребляемым являлся все же термин «лигнины».

В настоящее время под этим термином подразумеваются аморфные, высокомолекулярные, полифункциональные соединения ароматической природы, построенные из структурных единиц, имеющих фенилпропановый углеродный скелет:

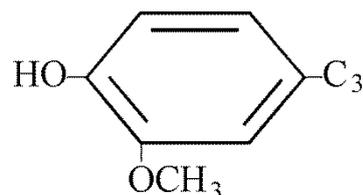


К этим структурным единицам относятся:

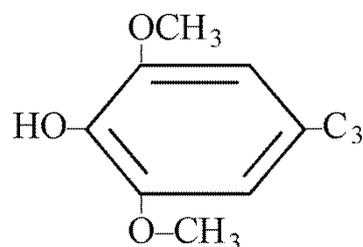
– пара-оксифенилпропановая



– 4-окси-3-метоксифенилпропановая  
(гваяцилпропановая)



– 4-окси-3,5-диметоксифенилпропановая  
(сирингилпропановая)



Номенклатура лигнинов является в настоящее время еще не достаточно разработанной, но для упрощения написания формул фрагментов макромолекул лигнинов финским исследователем Сарканеном были предложены символы для обозначения структурных единиц лигнинов:

- О – пара-оксифенилпропановая;
- G – гваяцилпропановая;
- S – сирингилпропановая.

Буквой R обозначается боковая углеродная цепь. Связи между структурными единицами обозначаются с помощью цифр (1, 2, 3, 4, 5, 6 – атомы углерода ароматического ядра) и букв ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  – атомы углерода боковой цепи), соединенных между собой черточками, причем, если связь является простой эфирной, черточки разделяются символом –O– (рис. 109). Однако в связи с недостаточной разработанностью и невысокой степенью наглядности такие формы записи строения лигнинов пока не нашли широкого применения.



8. Разложение лигнинов металлическим натрием в жидком аммиаке с получением производных фенилпропана.
9. Этаноллиз лигнинов с получением производных фенилпропана.
10. Сочетание с диазосоединениями в щелочной среде.

### 5.3.2.2. Основные мономерные звенья лигнинов

Основными мономерными звеньями макромолекул хвойных лигнинов являются производные п-оксифенилпропановых и гваяцилпропановых единиц.

Лигнины древесины лиственных пород имеют более сложное строение и значительно больше отличаются друг от друга, чем лигнины древесины хвойных. По этой причине хвойные лигнины являются более изученными.

Считается, что основные типы структур лиственных лигнинов близки аналогичным структурам хвойных, за исключением дополнительных синрингильных структурных единиц. Поэтому в лигнине лиственных древесных пород возможно наличие всех основных типов связей, димерных структур и функциональных групп присущих лигнинам хвойных. Существенным отличием между этими двумя группами лигнинов является различное содержание конденсированных структур. В лиственных лигнинах их больше.

### 5.2.3. Типы связей в макромолекулах лигнинов

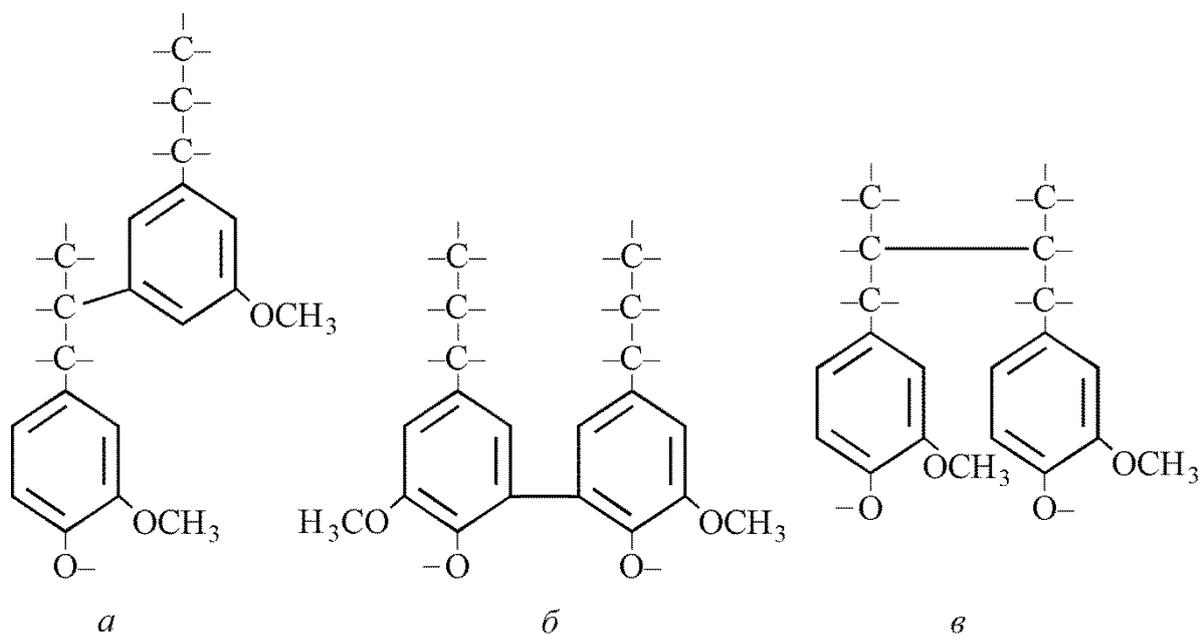
Основными типами связей в макромолекулах лигнинов являются: углерод-углеродные и простые эфирные. Первые служат главным фактором, препятствующим разрушению макромолекул лигнинов на фрагменты под воздействием тех или иных химических или физико-химических факторов. Вторые несут ответственность за исключительную лабильность природных лигнинов и их склонность к конденсационным превращениям.

#### I. Углерод-углеродные связи (рис. 110).

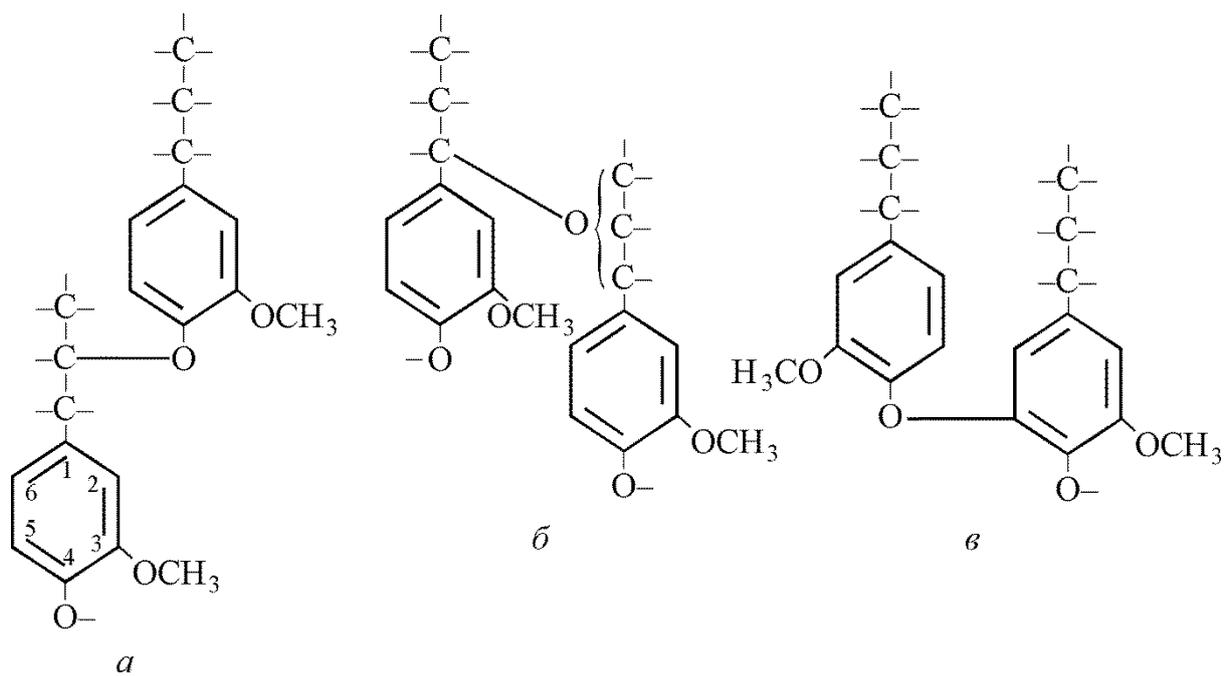
1. **Алкиларильные:**  $\beta$ -5' в фенилкумарановых структурах, возможны также связи  $\alpha$ -6' и  $\beta$ -1'.
2. **Диарильные:** 5-5' присутствуют в значительных количествах в дифенильных структурах.
3. **Диалкильные:**  $\beta$ - $\beta'$  – в пинорезинольных структурах, предполагается также существование  $\alpha$ - $\alpha'$  связей.

#### II. Простые эфирные связи (см. рис. 110).

1. **Алкиларильные:** 70 % фенольных гидроксильных групп связаны  $\beta$ -O-4' связями, существует также небольшое количество



Углерод-углеродные связи:  
*a* –  $\beta$ -5'-алкиларильная; *б* – 5-5'-диарильная; *в* –  $\beta$ - $\beta'$ -диалкильная



Простые эфирные связи:  
*a* –  $\beta$ -O-4'-алкиларильная; *б* –  $\alpha$ -O-диалкильные; *в* – 4-O-5'-диарильная

Рисунок 110. Основные типы связей в макромолекулах лигнинов

$\alpha$ -алкиларильных связей нециклических и циклических в фенилкумарановых структурах.

2. **Диалкильные:**  $\alpha$ -O- $\gamma'$  связи присутствуют в структурах пинорезинола, возможно также существование  $\alpha$ -O- $\alpha'$  и  $\alpha$ -O- $\beta'$  связей, количественное содержание которых не определено.
3. **Диарильные:** 4-O-5' связь найдена в структурах листовенных лигнинов, в хвойных лигнинах она по-видимому отсутствует.

**Фенилпропановые структурные единицы (ФПЕ)**, связанные между собой углерод-углеродными связями с участием атомов углерода ароматического кольца, образуют так называемые **конденсированные структуры**. Так, не менее 40 % всех ФПЕ связаны между собой C–C связями с участием 5-го атома углерода ароматического ядра и являются конденсированными. В одной группе конденсированных структур 5-я позиция связана с атомами углерода пропановой цепочки, в другой – с атомами углерода ароматического ядра и наконец, в третьей с атомами углерода гидрофуранового цикла.

Кроме химических связей внутри макромолекул лигнинов важную роль играют химические связи, образованные между структурами лигнинов и углеводными компонентами клеточной стенки – **лигно-углеводные связи**.

1. Простые эфирные в положении  $\alpha$ -пропановой цепочки за счет гидроксильных остатков моноз.
2. Сложноэфирные за счет карбоксильных остатков уроновых кислот, они легко расщепляются кислотами.
3. Ацетальные и полуацетальные за счет карбонильных групп лигнина в  $\beta$ -положении гидроксильных остатков полисахаридов. Они легко расщепляются кислотами, но устойчивы к щелочам. Их наличие подтверждается возможностью выделения почти всего лигнина органическими растворителями в присутствии небольшого количества кислот, а также появлением  $\beta$ -карбонильных в препаратах выделенных лигнинов.
4. Фенилгликозидные в  $\beta$ -положении. В пользу их существования свидетельствует факт увеличения содержания фенольных гидроксильных, как при щелочной обработке **лигноуглеводных комплексов (ЛУК)** так и при ферментативном расщеплении древесины.

#### 5.3.2.4. Димерные структуры лигнинов

Следующей ступенью организации в макромолекулах лигнинов после мономерных структурных единиц являются димерные, образованные из

первых за счет рассмотренных типов внутримолекулярных связей. Основными димерными структурами лигнинов являются:

1. Арил-глицерин – β- арилэфирная структура – 30 %.
2. Фенилкумарановая структура – 18–20 %.
3. Пинорезиновая структура ~ 20 %.
4. Дифенильная структура ~ 25 %.
5. Структуры с отщепленной пропановой цепью.
6. Структура циклолигнанолида.
7. Структура циклолигнана.
8. Алкилэфирные структуры: а – 2 %; б – 5– %.
9. Фенилкумарановая структура ~ 20 %.
10. Пинорезиновая структура ~ 10 %.
11. Диарилпропановая структура (рис. 111).

### 5.3.2.5. Функциональные группы лигнинов

В природном лигнине присутствуют следующие функциональные группы: метоксильные, фенольные гидроксильные, первичные и вторичные алифатические гидроксильные, карбонильные, альдегидные и кетонные. Их качественное распределение в фенилпропановых структурных единицах показано на рисунке 112, а количественное в таблице 61.

Для пересчета из процентного содержания в содержание группы, выраженное в миллиграммэквивалентах на грамм лигнина, необходимо первое значение умножить на 10 и разделить на эквивалентную массу соответствующей группы.

Таблица 61

Функциональные группы природных лигнинов

Группы	Число на 1 ФПЕ	%	М <sub>экв</sub> /Г
Метоксильные	0,92–1,58	16,60–26,74	5,03–8,64
Фенольные гидроксильные	0,32	2,97	1,75
Алифатические гидроксильные:	1,00	9,29	5,46
- первичные;	0,75	6,97	4,10
- вторичные	0,25	2,32	1,35
Карбонильные:	0,20	3,06	1,09
- альдегидные;	0,03	2,46	0,16
- кетонные	0,17	2,60	0,93

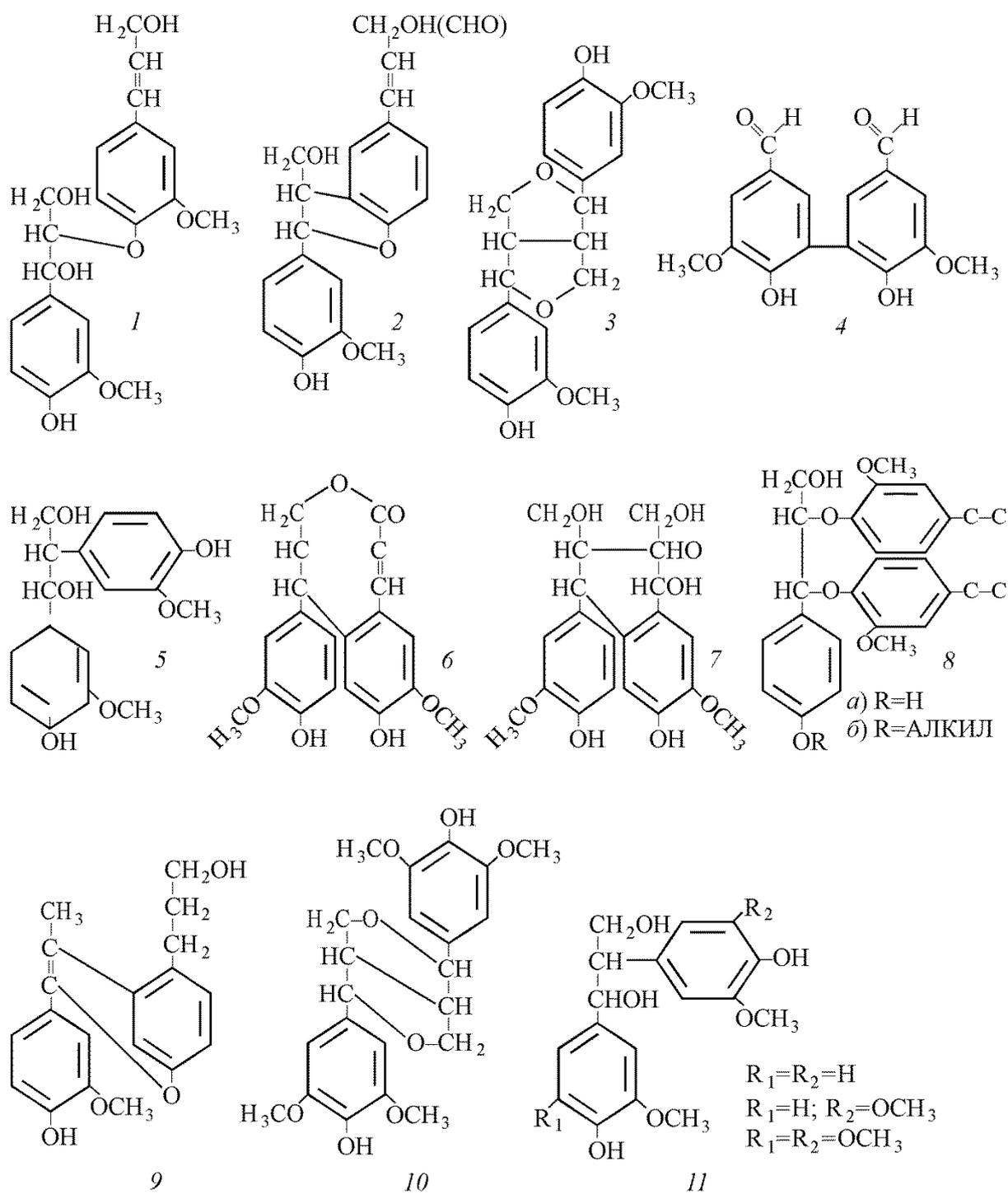


Рисунок 111. Димерные структурные единицы лигнинов:

- 1 – гваяцилглицерин-β-кониферилловый эфир; 2 – дегидродикониферилловый спирт;  
 3 – пинорезинол; 4 – дегидродиванилин; 5 – 1,2-диарилпропандиол;  
 6 – циклолигнанолид; 7 – циклолигнан; 8 – алкилэфирные структуры; 9 – кумарон;  
 10 – сирингарезинол; 11 – 1,2-диарилпропандиолы

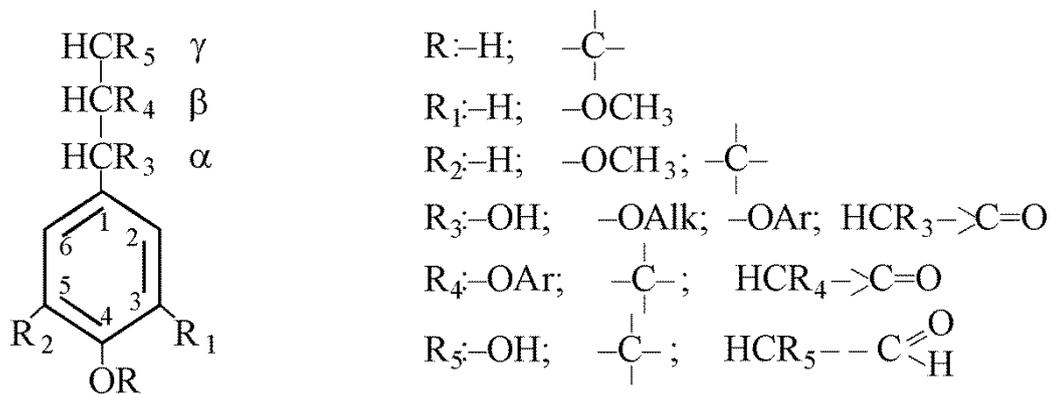


Рисунок 112. Заместители в фенилпропановых единицах лигнинов

### 5.3.2.6. Полуэмпирические формулы лигнинов

**Полуэмпирические формулы** усредненных элементарных звеньев, полученные на основе элементного и функционального анализа лигнинов древесины ели и березы, имеют соответственно вид:  $C_9H_{7,92}O_{2,40}(OCH_3)_{0,92}$  и  $C_9H_{9,03}O_{2,77}(OCH_3)_{1,58}$ .

Присутствие большего количества атомов водорода в полуэмпирической формуле лигнина березы может быть объяснено менее конденсированной структурой его боковых цепей. Особое выделение метоксильных групп в рассматриваемых формулах не случайно, оно связано с их максимальной инертностью при различного рода воздействиях на лигнин и как следствие использования их количественного содержания как аналитического критерия чистоты препарата лигнина. С указанием содержания других функциональных групп полуэмпирическая формула элементарного звена лигнина ели может быть выражена следующим образом  $C_9H_{7,68}(OCH_3)_{0,92}(OH_{\text{фенольный}})_{0,29}(OH_{\text{спиртовой}})_{0,86}(O_{\text{карбонильный}})_{0,18}(O_{\text{акрилкалилэфирный}})_{0,71}(O_{\text{диалкилэфирный}})_{0,33}$ .

В природных лигнинах карбоксильных групп, по-видимому, очень немного (0,25-0,28 мг·экв/г), но не исключена возможность, что и это количество появляется в процессе выделения и очистки лигнинов.

Наличие в лигнинах двойных связей является сомнительным, однако они могут появляться в них вследствие кето-энольных превращений.

### 5.3.2.7. Схемы фрагментов макромолекул лигнинов древесины

Строение макромолекул лигнинов нельзя описать простой комбинацией мономерных единиц с одним или несколькими типами связей, поэтому структура лигнина остается до последнего времени предметом моделирования.

Первая модель была предложена Адлером в 1957 году для хвойного лигнина. Она включала 9 гваяцилпропановых единиц (рис. 113).

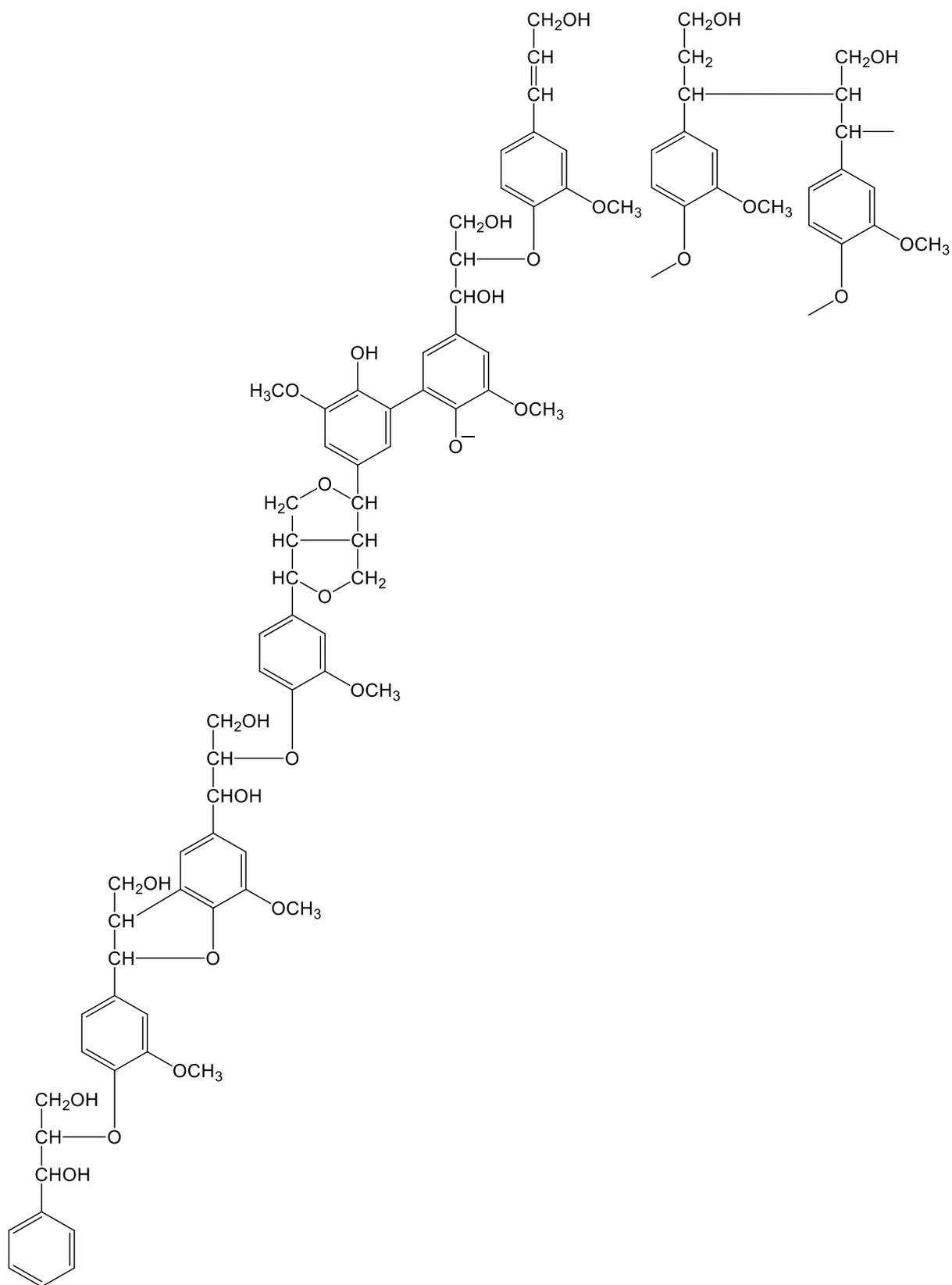


Рисунок 113. Схема строения хвойного лигнина по Адлеру

В результате работ проведённых в 1964-1968 годах Фрейденбергом, им была предложена схема фрагмента молекулы хвойного лигнина состоящего из 18 фенилпропановых единиц, макромолекулы хвойного лигнина, содержащей, как предполагалось, более 100 фенилпропановых единиц. 14,5 ФПЕ из 18 представленных в этой модели являлись гваяцилпропановыми, 2,5 – п-оксифенилпропановыми и 1 – сиригелпропановой структурной единицей (рис. 114).

Модель количественно отображала почти все известные типы связей и функциональные группы природного хвойного лигнина и давала наглядное представление о строении этого сложнейшего природного высокомолекулярного соединения. Порядок расположения отдельных структур в этой модели был выбран в известной мере произвольно, так как макромолекулы лигнинов не строятся с помощью матриц, обеспечивающих их точное воспроизводство, и при их биосинтезе имеет место элемент случайности.

Состав элементарного звена по схеме Фрейденберга отвечал формуле  $C_9H_{8,05}O_{2,43}(OCH_3)_{0,92}$  с молекулярной массой 182,5. Схема базировалась на следующих достижениях в химии лигнина.

1. Извлечение образца нативного лигнина из специально размолотой древесины (Бьеркман).
2. Его химический анализ и определение содержания различных типов связей и функциональных групп (Адлер).
3. Получение и исследование **биосинтетического лигнина** – **дегидрополимера** из предшественников лигнина при моделировании условий его биосинтеза (Фрейденберг).

Практически все элементарные звенья схемы отличаются друг от друга, что является характерным свойством лигнина, но для объяснения всех возможных, в том числе и редких, элементов структуры схему необходимо было бы значительно расширить.

Позднее Фрейденбергом была опубликована аналогичная схема строения фрагмента лиственного лигнина. Она состояла из 15 структурных единиц, 7 из которых были представлены производными гваяцилпропана и 8 – сиригилпропана (рис. 115).

В 1971 году Нимцем была предложена схема фрагмента макромолекулы лиственного лигнина уже включающая 25 структурных единиц (рис. 116), а в 1991 году Сакакибарой – схема фрагмента макромолекулы хвойного лигнина, содержащая 28 структурных единиц (рис. 117).

Кроме моделей, представляющих собой фрагменты макромолекул лигнинов, построенные случайным сочетанием мономерных звеньев, типов связей и функциональных групп, предложены большие структурные модели хвойного лигнина, построенные с помощью ЭВМ. Первая такая

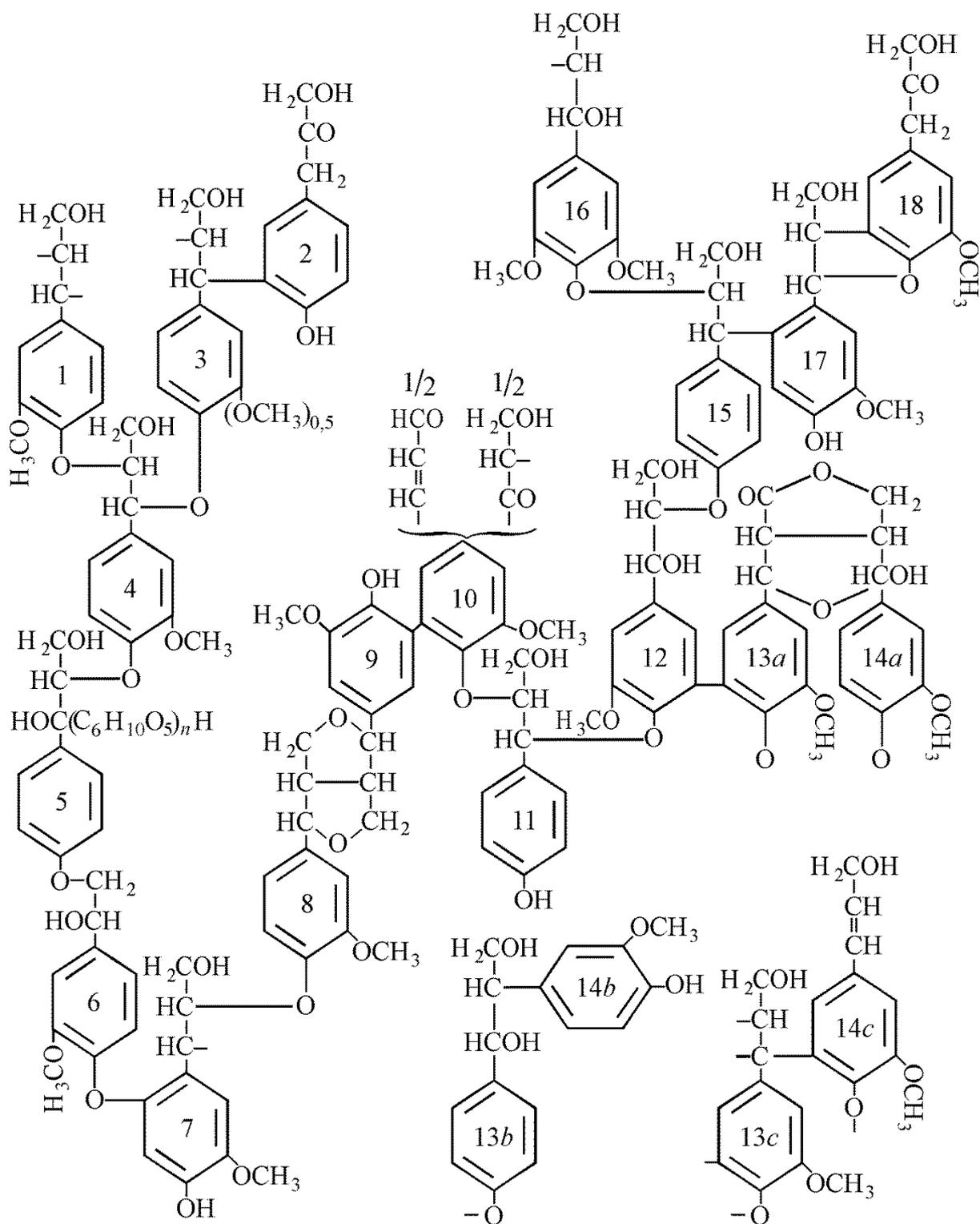


Рисунок 114. Схема фрагмента макромолекулы хвойного лигнина по Фрейденбергу

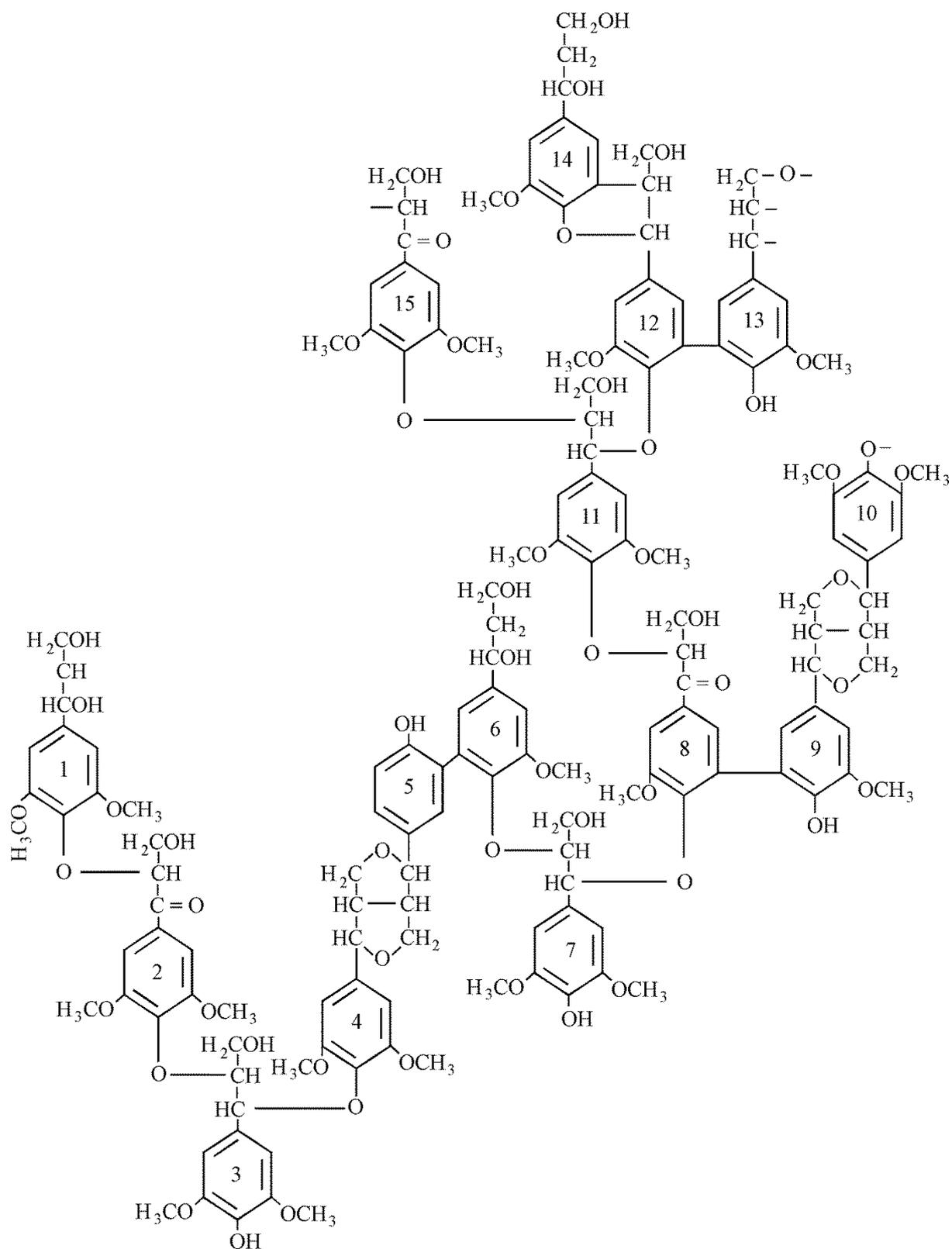


Рисунок 115. Схема фрагмента макромолекулы лиственного лигнина по Фрейденбергу

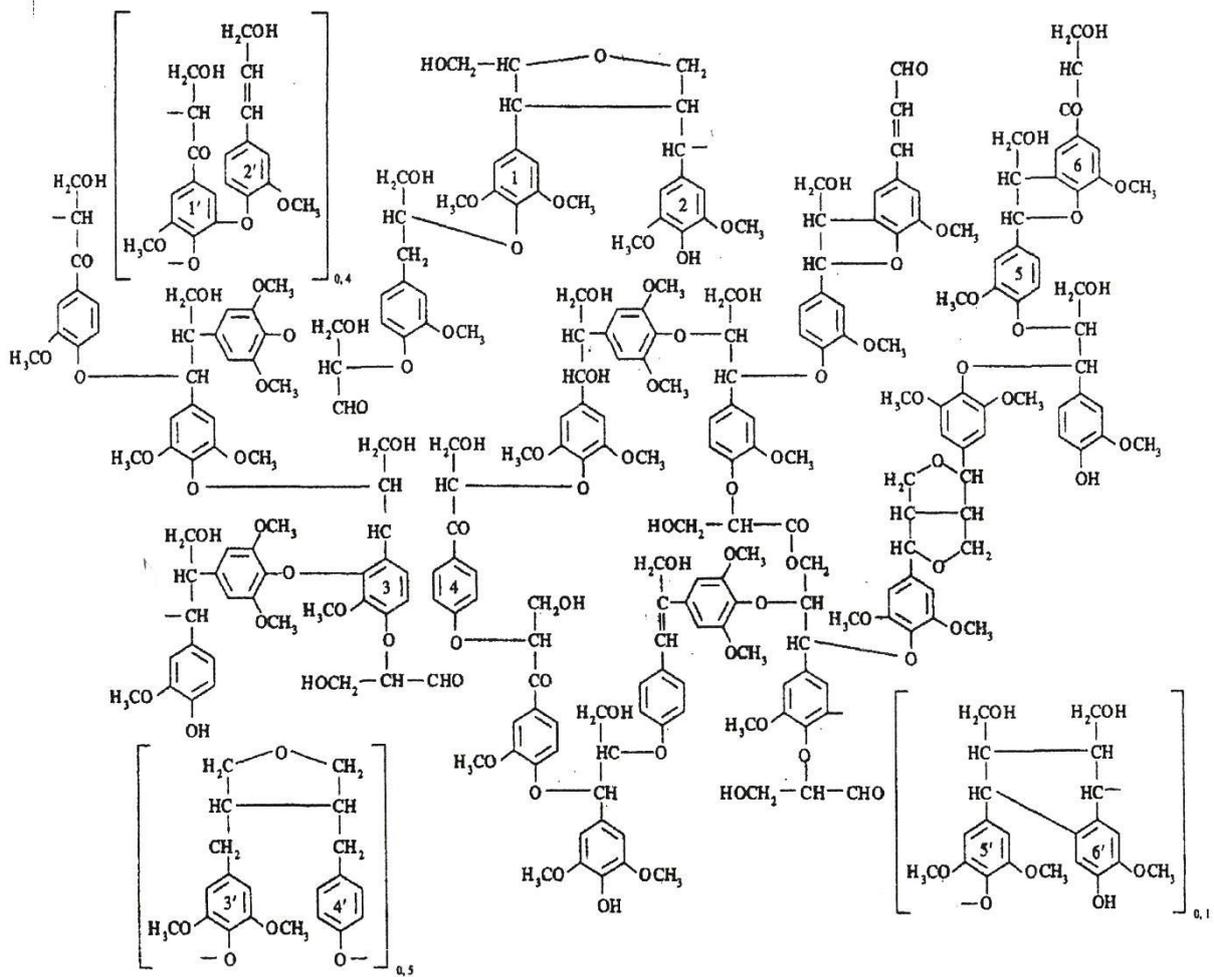


Рисунок 116. Модель структуры лигнина бука по Нимцу

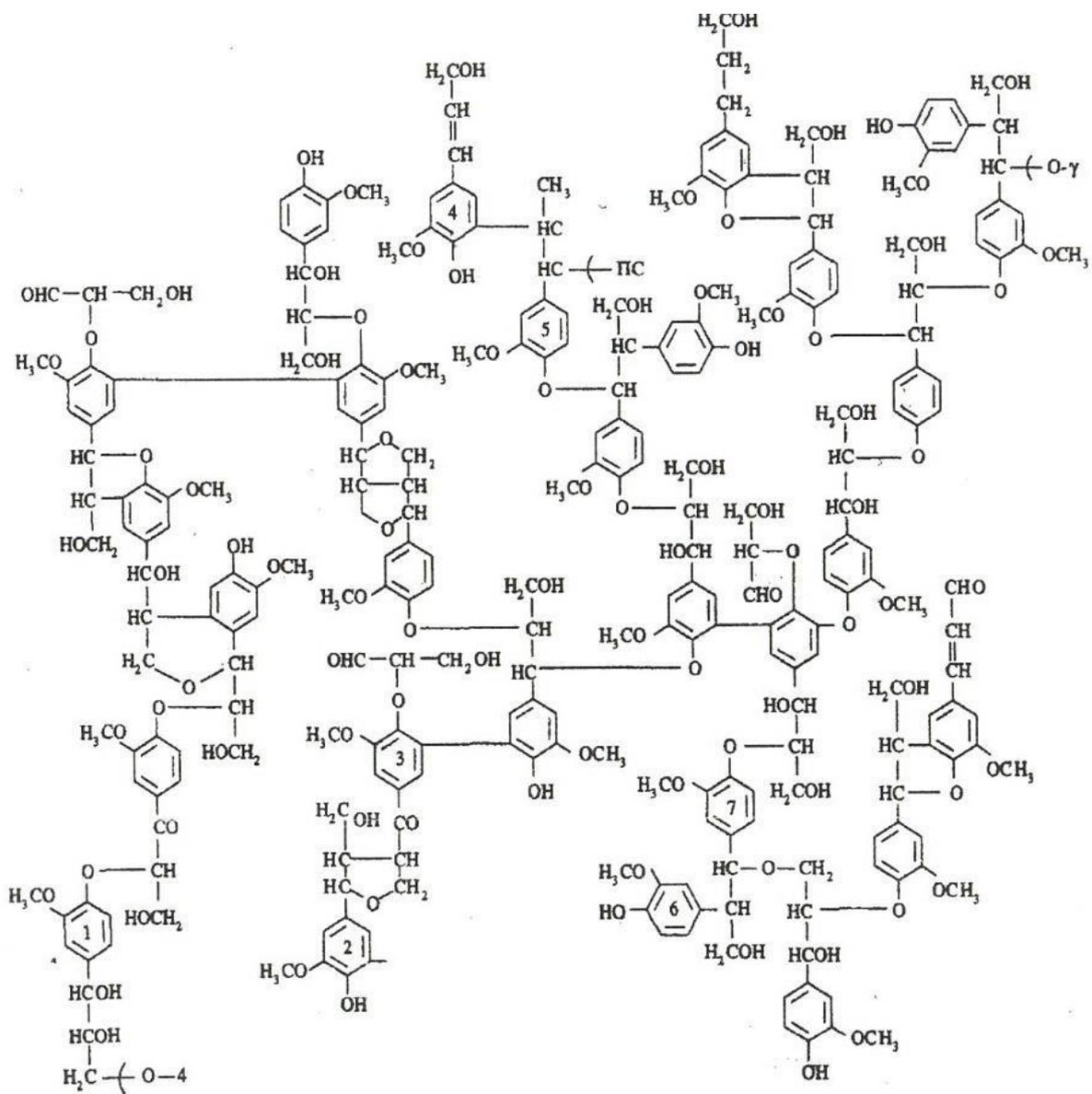


Рисунок 117. Модель структуры лигнина ели по Сакакибаре

модель была опубликована Глессером в 1974 году и состояла из 80 фенилпропановых единиц. Эту модель затем расширили и уточнили в деталях (1981 год), и она стала состоять из 94 структурных единиц с общей молекулярной массой более 17000 (рис. 118). Построение этой модели основано на обширной аналитической информации с использованием как химических, так и современных физико-химических методов анализа: ПМР-спектроскопии, гель-проникающей хроматографии, газовой хроматографии и масс-спектроскопии.

#### 5.3.2.8. Лигнины коры

Исследование лигнинов коры хвойных и лиственных пород методами нитробензольного окисления показало, что в продуктах деградации присутствуют такие же соединения, какие получаются из древесины, но их количественное соотношение иное: в частности, в лигнине коры деревьев лиственных пород несколько ниже отношение синрингильных единиц к гваяцильным, чем у лигнина соответствующей древесины, а у лигнинов коры хвойных пород много выше доля п-оксифенилпропановых единиц.

Лигнины коры имеют более низкое содержание метоксильных групп и более высокое содержание фенольных гидроксиллов. Так, отношение содержания ванилина к сиреневому альдегиду в продуктах нитробензольного окисления лиственного лигнина коры составляет 1:1, в то время как в лигнине древесины оно превышает 1:3.

Косвенные данные указывают на более высокую степень конденсации лигнинов коры по сравнению с древесными.

Таким образом, все исследования указывают не только на сходство строения лигнинов древесины и коры, но и на некоторые отличия в соотношении структурных единиц.

#### 5.3.2.9. Модельные соединения лигнинов

В связи со сложностью строения, наличием большого количества структурных элементов различного состава, поливариантностью связей между ними, изучение строения лигнина и механизмов его поведения при различного рода воздействиях является задачей чрезвычайно сложной. Поэтому для изучения этих процессов применяют специально синтезированные низкомолекулярные **модельные соединения**. В настоящее время известно более 600 таких соединений, методы синтеза большинства которых были опубликованы Г.Ф. Закисом в 1980 году.

Модельные соединения лигнина можно подразделить на следующие.

1. Мономеры с полной пропановой или укороченной цепочкой углеродных остатков ( $\text{Ar-C}$ ;  $\text{Ar-C}_2$ ;  $\text{Ar-C}_3$ );

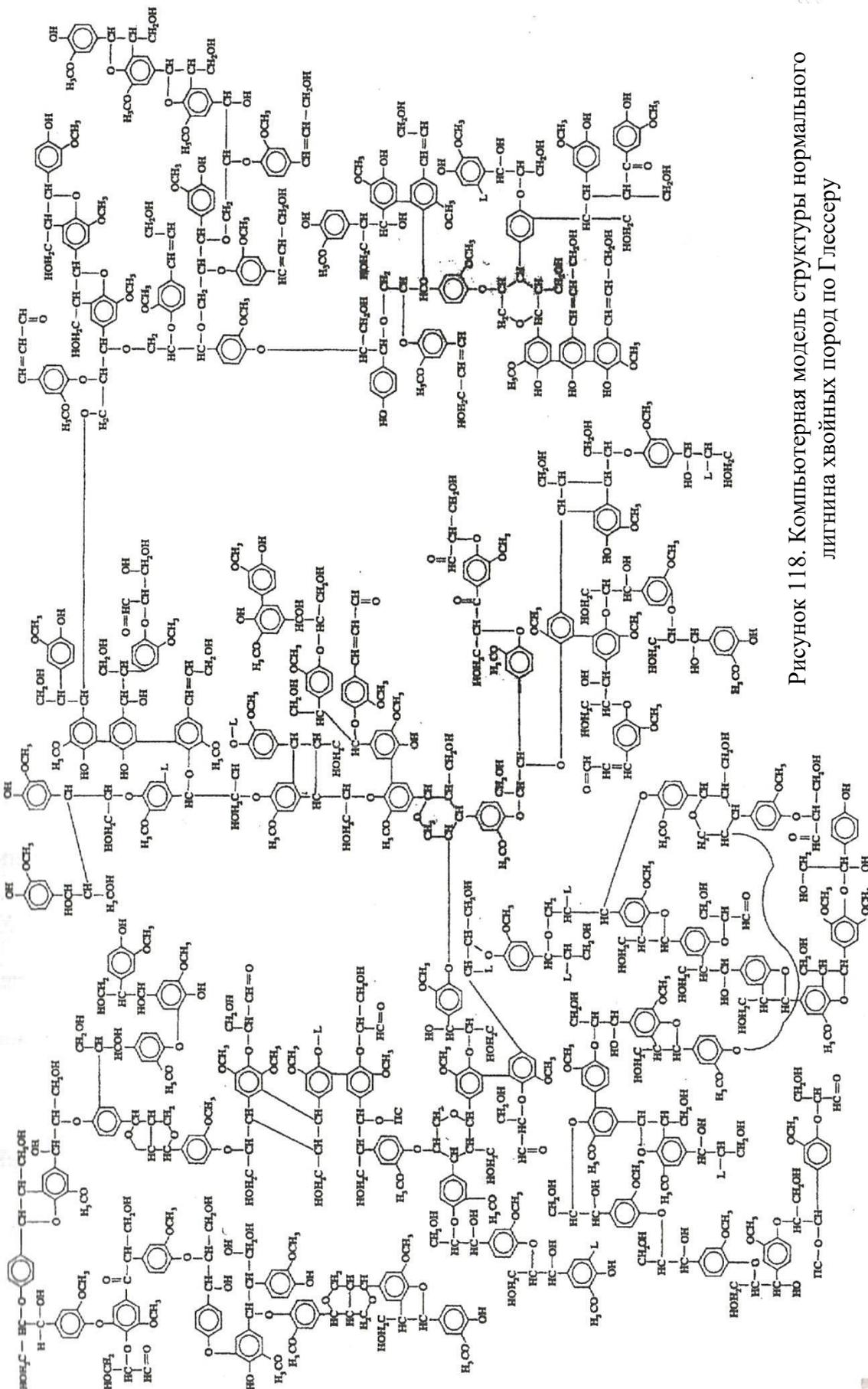


Рисунок 118. Компьютерная модель структуры нормального  
лигнина хвойных пород по Глессеру

2. Димеры с углерод-углеродной, простой эфирной связью и их комбинации;
3. Тримеры и тетрамеры (всего синтезировано немногим более двух десятков соединений).

Кроме низкомолекулярных модельных соединений лигнина для изучения его строения и химических свойств используют высокомолекулярные нативные лигнины, малоизмененные по сравнению с природными вследствие применения мягких методов выделения (см. раздел 5.3.6).

### 5.3.3. Классификация лигнинов

Всеобъемлющей классификации как лигнинов вообще, так и древесных лигнинов в настоящее время не разработано. Причиной этому являются следующие факторы.

1. Чрезвычайная сложность процессов биосинтеза, недостаточная изученность отдельных его стадий и, как следствие, неполная ясность в вопросах строения природных лигнинов.
2. Сложность выделения лигнинов из древесины в неизменном виде, вследствие протекания в них конденсационных и деструкционных процессов, иногда накладывающихся друг на друга.
3. Существование большого количества изолированных лигнинов, а также продуктов их глубокой конденсации или дегградации, т.н. «технических лигнинов», состав которых существенно зависит от условий воздействия на древесину и изменяется в широких пределах.

В связи с вышеизложенным, приводящаяся ниже классификация, в основу которой положены различные признаки, далека от совершенства.

I. По происхождению:

1. Лигнины хвойных пород.
2. Лигнины лиственных пород.

II. По местонахождению:

1. Лигнины древесины.
2. Лигнины коры.
3. Лигнины древесной зелени.

III. По структуре.

1. Гваяцильные.
2. Гваяцил-сирингильные.

IV. По методам выделения (см. раздел 5.3.6).

V. По степени измененности:

1. **Природные (протолигнины)** – весьма лобильные, легко изменяющиеся под воздействием внешних факторов.

2. **Нативные** – наименее измененные по сравнению с протолигнинами, вследствие выделения мягкими методами (**лигнины Бьеркмана, Браунса, Пеппера**).
3. **Изолированные** лигнины, в той или иной степени измененные по сравнению с протолигнинами – выделенные разными по жесткости методами (**лигнины Парвеса, Фрейденберга, Вильштеттера, Классона** и т.д.).
4. **Технические** лигнины, являющиеся, как правило, либо глубоко измененными продуктами конденсации протолигнинов (**гидролизный**), либо низкомолекулярными продуктами их деструкции (**натронный, сульфатный, сульфитный** и т.д.).

VI. По растворимости:

1. Растворимые в тех или иных растворителях (**лигнины Бьеркмана, Браунса** и т. д.).
2. Нерастворимые (**лигнины Вильштеттера, Классона** и т.д.).

#### **5.3.4. Молекулярная масса, полидисперсность, надмолекулярная структура лигнинов**

Существующие в настоящее время методы не позволяют непосредственно определять молекулярную массу и полидисперсность природных лигнинов. Для косвенной оценки молекулярной массы природных лигнинов используют нативные препараты. В большинстве случаев такими препаратами являются лигнины Бьеркмана и Пеппера, как наименее измененные по сравнению с протолигнинами.

Средневесовая молекулярная масса лигнина Бьеркмана древесины ели колеблется от 7000 до 17000, при этом полидисперсность составляет 1,75.

Для лигнина Пеппера молекулярная масса сильно зависит от времени экстракции. Так, для елового лигнина при времени экстракции 1 час, она составляет 4400, а при увеличении времени экстракции до 3,5 часов она возрастает до 85000. При этом его полидисперсность колеблется от 1,5 до 1,7. Такой эффект влияния времени экстракции может быть объяснен извлечением более высокомолекулярных фракций лигнина при длительном воздействии такого сильного апротонного растворителя как диоксан, хотя не исключено и влияние конденсационных процессов, приводящих к увеличению молекулярной массы лигнина.

Жесткие методы выделения лигнинов (технические лигнины) дают очень полидисперсные препараты. Так, полидисперсность сульфатных лигнинов изменяется от 3 до 5, а разброс молекулярной массы для сульфитного и гидролизного лигнина составляет от 250 до  $48 \cdot 10^6$ .

Кроме метода выделения образца лигнина на величину молекулярной массы влияет сам метод ее определения, применяемый растворитель и ряд других факторов (табл. 62).

Таблица 13.2

Средневесовая молекулярная масса лигнинов древесины ели, выделенных различными методами

Вид лигнина	Метод определения	Растворитель	Молекулярная масса
Бьеркмана	Ультрацентрифуги	Этанол	11000
Спиртовой	Осмометрический	Метанол	3870
Спиртовой	Диффузионный	Метанол	7600
Спиртовой (клен)	Диффузионный	Ацетон	10000
Щелочной	Ультрацентрифуги	Вода	7000
Щелочной	Диффузионный	Вода	7000
Щелочной из солянокислотного	Осмометрический	Аммиак	4000
Сульфитный	Диффузионный	Вода	6600

Форма макромолекул лигнинов лежит между сферой и хаотически спутанным клубком. Наиболее подходящей ее моделью в растворе можно считать компактные структуры, образованные сильно разветвленными цепями или цепями с поперечными связями, трудно проницаемые для растворителя, вследствие чего лишь ограниченно набухающие.

Эффективные гидродинамические радиусы макромолекул разных препаратов лигнина колеблются от 10 до 43 Å.

В лигнинах обнаружено наличие небольшого количества свободных радикалов. Так, в лигнине Бьеркмана оно составляет 1 на 300 ФПЕ, а в щелочных лигнинах возрастает в 5-10 раз.

Вопрос о надмолекулярных структурах лигнинов тесно связан с наличием лигноуглеводных связей, которые являются аналогичными связям в бензильных эфирах сахаров. Связи подобного типа, а также, возможно, и другие типы связей между лигнином и углеводами можно уподобить образованию графит-сополимера лигно-углеводного типа. В пользу наличия подобного рода взаимодействия говорит тот факт, что при выделении лигнина Бьеркмана, с применением только физических методов воздействия на древесину (размол, экстракция) удается выделять не более 50 % всего лигнина в чистом виде, остальные же 50 % выделяются в виде **лигно-углеводных комплексов (ЛУК)**.

Влияние же водородных связей на процесс образования надмолекулярных структур в лигнинах, по-видимому, второстепенно в связи с нерегулярностью строения самих лигнинов.

### 5.3.5. Качественное и количественное определение лигнина

Для **качественного** определения лигнина в древесине используют его цветные реакции с фенолами и ароматическими аминами с предварительной обработкой древесины 12%-ной соляной кислотой (табл. 63). Указанные реакции могут протекать только с протолигнинами, но не с выделенными препаратами, поэтому они, по-видимому, вызываются не самими лигнинами, а сопутствующими им низкомолекулярными веществами и видны только на свежих срезах древесины.

Кроме этого для тех же целей применяют ряд неорганических реагентов. Так, серная кислота при действии на изолированные лигнины дает черное окрашивание, а на лигнины в древесине – зеленое. Хлор окрашивает лигнин в желтый цвет, а при растворении в аммиаке, щелочах или сульфите натрия цвет меняется на красно-бурый. Галогенводородные кислоты окрашивают лигнин в древесине в желтый цвет, переходящий затем в зеленый, водный раствор роданида кобальта (II) – в синий, раствор оксида вольфрама (V) в ортофосфорной кислоте – в желто-коричневый, водный раствор хлорида цинка – в желтый.

Для качественного определения лигнина в древесине применяют также **реакцию Мейле** (поочередная обработка 1%-ным раствором перманганата калия, водой, соляной кислотой, водой и гидрооксидом аммония), при этом лигнины лиственных пород окрашиваются в интенсивно красный цвет, а лигнины хвойных – в фиолетовый, а по некоторым данным в слабо-коричневый цвет.

Методы **количественного** определения лигнина делятся на прямые и косвенные. В основе прямых методов лежат **сернокислотный** и **солянокислотный** методы выделения лигнина (см. раздел 5.3.6); результаты анализов, полученные при их применении, несколько отличаются друг от друга (табл. 64).

Таблица 63

Методы качественного определения лигнина

Реактив	Цвет среза	Реактив	Цвет среза
Анилин	Желтый	Диметил-п-фенилендиамин	Красный
о; п- и м-толуидин	То же	Бензидин	Красно-желтый
$\alpha$ - и $\beta$ -нафтиламины	То же	Скатол	Вишнево-красн.
о; п- и м-хлоранилины	Оранжево-желтый	Фенилгидразин	Желто-зеленый
о- и п- аминофенолы	То же	Фенол	Сине-зеленый
о-фенилендиамин	Оранжево-коричн.	м-крезол	Синий
п-фенилендиамин	Оранжево-красн.	п-крезол	Оливково-зелен.
Флороглюцин	Фиолетово-красн.	Анизол	Зеленовато-желт.
Орсин	Темно-красный	Пирокатехин	Зеленый
$\alpha$ - и $\beta$ -нафтолы	Сине-зеленый	Пирол	Красный
Резорцин	Сине-фиолетовый	Дифениламин	Желтый

Содержание лигнина в древесине хвойных и лиственных пород,  
определенное разными методами

Порода древесины	Содержание лигнина, %	
	по Классону	по Вильштеттеру
Ель	28,0	30,0
Сосна	27,0	29,2
Береза	20,0	–
Осина	21,5	20,3

К косвенным методам количественного определения лигнина относятся **холоцеллюлозный**, по которому содержание лигнина определяют как разность между массами проэкстрагированной древесины и холоцеллюлозы в данном препарате, а также **перманганатный**, основанный на окислении лигнина раствором перманганата калия. Последний метод используют для определения остаточного содержания лигнина в технических целлюлозах в пределах от 2 до 8 % (см. раздел 5.1.8).

### 5.3.6. Методы выделения лигнинов

Почти всем методам выделения лигнинов присущи недостатки, выделенные препараты не идентичны и в большей или меньшей степени отличаются от протолигнинов.

Существующие методы выделения лигнинов можно разделить на следующие группы:

- I. Методы, основанные на освобождении лигнина от углеводов путем их гидролиза.
- II. Методы, основанные на его экстракции из древесины органическими растворителями.
- III. Методы, основанные на экстракции лигнина после специального размола древесины.
- IV. Методы извлечения неорганическими реагентами.

Некоторые методы I группы лежат в основе количественных методов определения лигнина в древесине (**лигнины Классона, Вильштеттера**), с помощью методов относящихся ко II и III группе выделяют **нативные лигнины** (**лигнины Браунса, Пеппера, Бьеркмана**), с помощью методов IV группы осуществляют делигнификацию древесины с целью получения целлюлозы, а образующиеся при этом глубоко измененные продукты деструкции лигнинов называются **техническими лигнинами** (**натронный, сульфатный, сульфитный лигнины**).

Ниже приводятся основные методы выделения лигнинов, относящиеся к перечисленным группам, в большинстве случаев для этого используется проэкстрагированная древесина.

### **I группа методов:**

- 1. Сернокислотный метод (метод Кенига):** обработка древесины 72%-ной серной кислотой в течение 48 часов, препарат лигнина представляет собой нерастворимый порошок коричневого цвета (**лигнин Классона**).
- 2. Солянокислый метод:** обработка древесины сверхконцентрированной 42%-ной соляной кислотой при низких температурах, препарат лигнина светло-коричневого цвета, менее изменен чем лигнин Классона, не растворим в органических растворителях, но частично растворим в растворах щелочей при длительном нагревании (**лигнин Вильштеттера**).
- 3. Медноаммиачный метод:** многократная чередующаяся обработка древесины **реактивом Швейцера** и 1%-ной соляной кислотой, препарат темно-желтого цвета с выходом ~16 % от древесины (**купруксамлигнин** или **лигнин Фрейденберга**).
- 4. Периодатный метод Парвеса:** обработка древесины 4–5 % раствором периодата натрия  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{IO}_6$ , препарат золотисто-коричневого цвета с выходом ~80 % от лигнина Классона, содержит около 20 % углеводов, не растворим в органических растворителях, но растворим в водном растворе гидросульфита натрия и дает типичные цветные реакции, что позволяет предположить его малую измененность по сравнению с протолигнином (**периодатный лигнин**).
- 5. Промышленный гидролиз древесины:** обработка древесины 0,5%-ным раствором серной кислоты при температуре 180...190°C, масса темно-коричневого цвета с выходом 35–40 % от древесины, содержит 13–30 % полисахаридов, 8–15 % смол и жиров, 1,5–2 % серной кислоты и 1–5 % золы (**технический гидролизный лигнин**), является одним из наиболее законденсированных препаратов лигнина.

### **II группа методов:**

- 1. Экстракция спиртами без катализаторов:** обработка древесины этанолом при комнатной температуре, препарат с выходом менее 3 % от древесины (**нативный лигнин Браунса**), при экстракции древесины частично разрушенной грибами бурой гнили получают энзиматически выделенный лигнин (**биолигнин Норда**) с выходом до 7%.

2. **Экстракция спиртами с применением кислых катализаторов** (0,2 % HCl): обработка древесины метанолом, этанолом, этиленгликолем, препараты светло-коричневого цвета (**метанол-, этанол-, гликольлигнин**).
3. **Экстракция диоксаном**: обработка древесины смесью диоксана с водой в соотношении 9:1 с добавлением 0,2%-ной соляной кислоты в атмосфере инертного газа, сравнительно мало измененный препарат лигнина (**лигнин Пеппера**).
4. **Экстракция диметилсульфоксидом**: малоизмененный препарат светло-коричневого цвета с выходом 6 % от лигнина Классона, растворимый в органических растворителях.
5. **Обработка гидротропными растворами**: обработка древесины 40–50%-ными растворами натриевых солей, ксилол-, толуол-, цимолсульфоновых или бензойной кислот в течение 5–6 часов при температуре 150–180°C, препараты светло-коричневого цвета, растворимые в органических растворителях и растворах щелочей.
6. Разработаны методы выделения лигнина **фенолами, органическими кислотами** (ледяная уксусная кислота с 3 % соляной), **меркаптосоединениями** (тиогликолевая кислота) и т. д.

### Ш группа методов:

1. **Метод Бьеркмана**: размол древесины в течение 48 часов в шаровой мельнице в среде толуола с последующей экстракцией диоксаном, содержащим небольшое количество воды, препарат почти белого или слегка желтоватого цвета наиболее близкий к природному лигнину с выходом 50% от лигнина Классона (**лигнин Бьеркмана**, лигнин молотой древесины – ЛМД, лигнин механического размола – ЛМР).
2. **Ультразвуковое разрушение**: обработка в среде ацетона или толуола, препарат белого цвета с выходом 6,2 % от лигнина Классона или 2,3 % от древесины, по свойствам подобен лигнину Бьеркмана.

### IV группа методов:

1. **Щелочные способы делигнификации древесины**: обработка раствором гидроксида натрия при повышенной температуре (**натронный лигнин**), обработка раствором сульфида натрия при повышенной температуре (**сульфатный лигнин**), препараты желто-кремового цвета, растворимы в этаноле, ацетоне и растворах щелочей.
2. **Кислотные способы делигнификации древесины**: обработка древесины сернистой кислотой, растворами ее кислых или средних

солей калия, натрия, кальция или аммония при повышенной температуре (**сульфитные лигнины** или **лигносульфонаты**), хорошо растворимы в воде, продукты темно-коричневого цвета.

Лигнинные препараты, полученные IV группой методов, являются низкомолекулярными продуктами глубокой деструкции природных лигнинов.

### 5.3.7. Химический анализ лигнинов

Различают элементный, компонентный и функциональный анализ лигнинов.

#### 5.3.7.1. Элементный и компонентный анализ лигнинов

**Элементный состав** определяется обычными методами и для различных препаратов лигнина, выделенных в мягких условиях, он колеблется незначительно (табл. 65), но зависит от породы древесины (табл. 66).

Таблица 65

Элементный состав различных препаратов лигнина древесины ели

Элементы	Содержание в % в препаратах лигнина		
	Бьеркмана	Фрейденберга	Экстракция диметилсульфоксидом
Углерод	63,84	66,1	62,09
Водород	6,04	5,9	6,07
Кислород	29,68	28,0	31,84

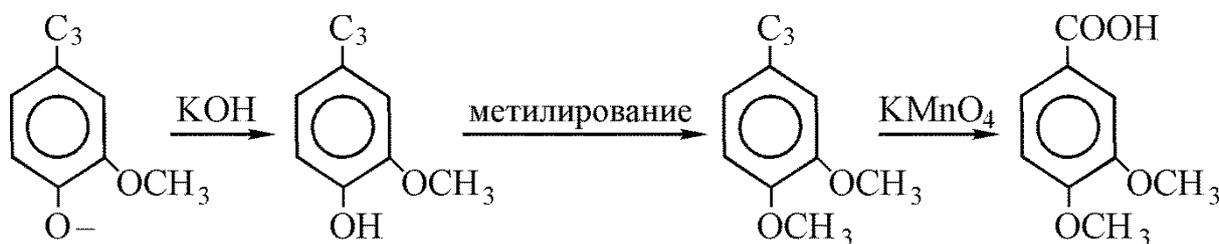
Таблица 66

Элементный состав лигнинов Бьеркмана различных древесных пород

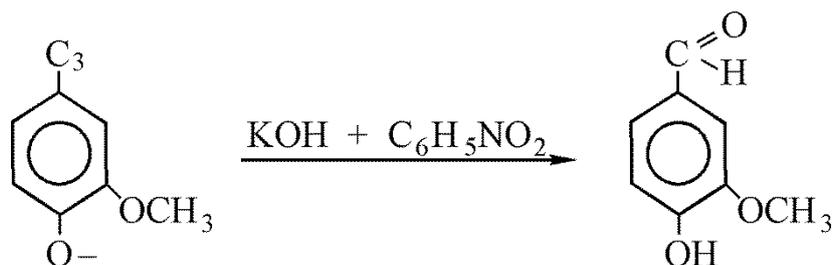
Древесная порода	Элементный состав в %		
	С	Н	О
Ель	63,84	6,04	29,68
Сосна	63,96	6,14	29,82
Береза	58,85	6,49	33,95
Осина	60,36	6,16	33,00

Для определения **компонентного состава** мономерных, димерных и других структур лигнинов Фрейденбергом были предложены два метода.

**1. Перманганатный метод окисления**, заключающийся в гидролизе простых эфирных связей под воздействием щелочи при высокой температуре (70 % КОН при 170°C) с последующим метилированием освободившихся фенольных гидроксидов (для предотвращения их окисления), с последующим окислением перманганатом калия. При этом боковые пропановые цепи и структуры, связанные у 5-го углеродного атома ароматического ядра углерод-углеродными связями, превращаются в карбоксильные группы:



**2. Метод мягкого нитробензольного окисления** в щелочной среде, при котором боковые пропановые цепочки превращаются в основном в альдегидные карбонилы и в меньшей степени в карбоксильные группы. В этом случае нет необходимости предохранять от окисления свободные фенольные гидроксиды, что позволяет проводить гидролиз и окисление за одну операцию.



В результате таких гидролитически-окислительно-деструктивных воздействий на лигнин образуются продукты с тем или иным содержанием различных функциональных групп (фенольных гидроксидов, карбониллов, карбоксидов), определяя которые методами **функционального анализа**, можно сделать вывод о наличии тех или иных связей и структур в макромолекулах лигнинов (табл. 67, 68).

Таблица 67

Результаты нитробензольного окисления лигнинов  
древесины разных пород

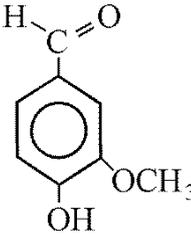
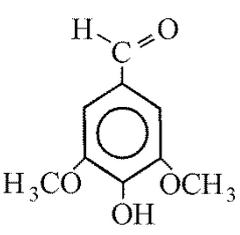
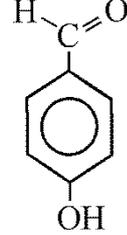
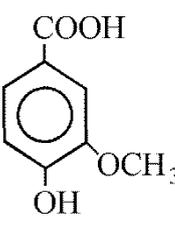
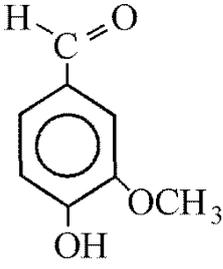
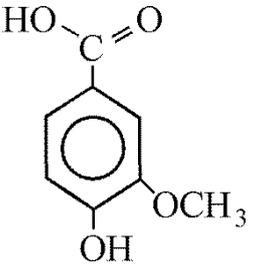
Древесная порода	Выход продуктов окисления в %					
	Ванилин	Сиреневый альдегид	<i>n</i> -окси-бензальдегид	Другие альдегиды	Ванилиновая кислота	Другие кислоты
						
Ель	27,5	0,06	0,25	2,23	4,8	0,15
Сосна	19,5	0	3,5	–	–	–
Клен	10,5	34,3	–	–	–	–

Таблица 13.8

Результаты нитробензольного окисления различных препаратов  
лигнина древесины ели

Лигнин	Выход продуктов окисления в %	
	Ванилин	Ванилиновая кислота
		
Бьеркмана	24,4	9,0
Пеппера	19,5	9,4
Классона	1,8	4,9

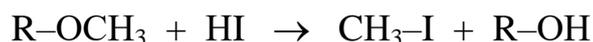
### 5.3.7.2. Функциональный анализ лигнинов

С помощью методов функционального анализа лигнинов, помимо опосредованного определения типов связей и основных структур, можно непосредственно определить также содержание тех или иных функциональных групп, присутствующих в самих макромолекулах лигнина.

К таким функциональным группам относятся: метоксильные, фенольные и алифатические гидроксильные, карбонильные, альдегидные и кетонные, карбоксильные, а также двойные связи в структурах лигнинов.

**Метоксильные группы** относятся к наиболее устойчивым функциональным группам лигнина и поэтому их количество является важнейшим аналитическим критерием чистоты препарата лигнина.

Определение содержания метоксилов основано на их количественном отщеплении при нагревании лигнина с концентрированной иодистоводородной кислотой:



Образующийся йодистый метил отгоняется в среде инертного газа и определяется гравиметрическим или объемным методом. Содержание метоксильных групп в лигнинах, полученных разными методами, представлено в таблице 69.

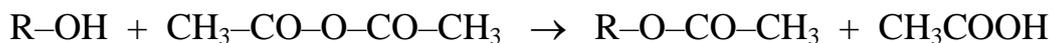
Таблица 69

Содержание метоксилов в лигнинах ели, выделенных различными методами

Вид лигнина	-OCH <sub>3</sub> , %
Бьеркмана	15,8
Браунса	14,8
Периодатный	10,7
Фрейденберга	14,8
Тиокислотный	14,9
Классона	14,5
Вильштеттера	14,6
Награнный	13,6
Гидролизный	13,6

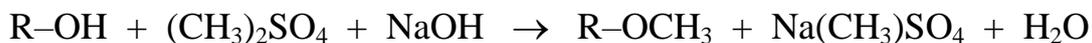
**Гидроксильные группы** присутствуют в лигнине в виде алифатических и фенольных в свободной или этерифицированной форме. Методы их количественного определения основаны в большинстве случаев на ацилировании или алкилировании.

1. Метод ацетилирования уксусным ангидридом в среде пиридина (метод Верлея и Бельзинга)



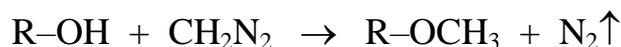
Выделяющуюся уксусную кислоту определяют объемным методом.

2. Метод метилирования диметилсульфатом в щелочной среде

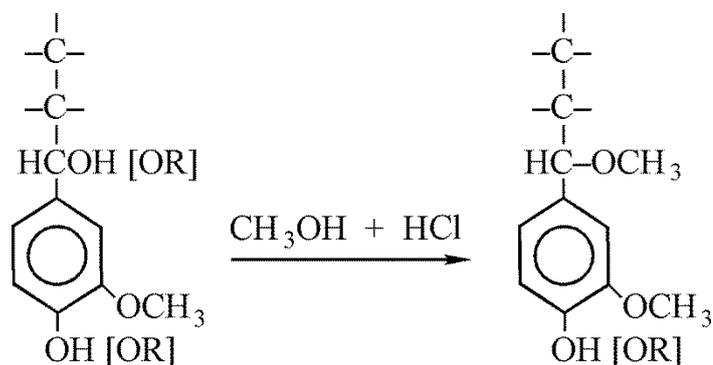


Методами 1 и 2 определяют суммарное количество всех гидроксидов.

3. Метод метилирования диазометаном в среде эфира. При этом метилируются только гидроксиды кислого характера, фенольные и энольные

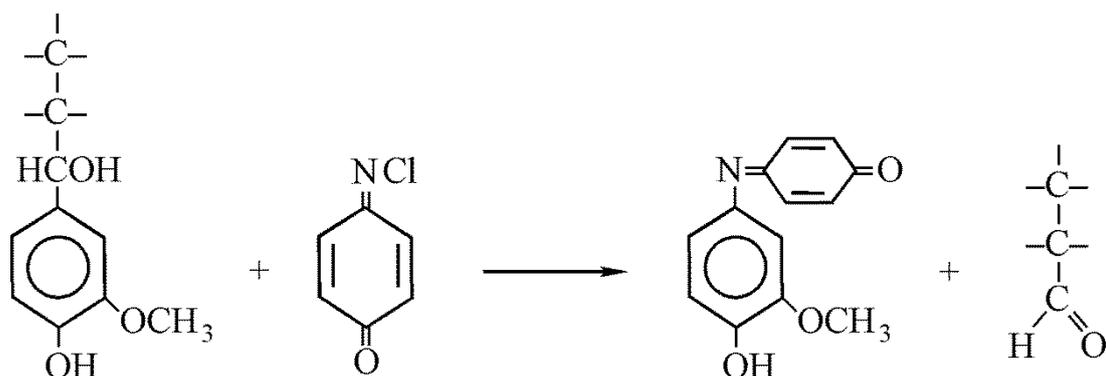


4. Метод метилирования метанолом в присутствии соляной кислоты. Этим методом определяют бензилспиртовые вторичные и нециклические бензилэфирные гидроксиды, высокая активность которых объясняется наличием фенольного гидроксиды в *n*-положении. При замещенном фенольном гидроксиде их активность снижается и метод малоэффективен.

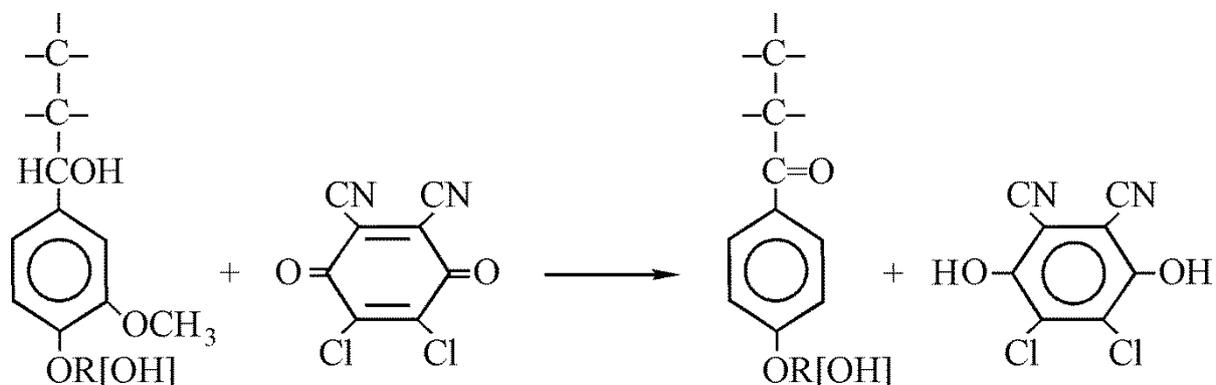


Количество гидроксидов по методам 2, 3 и 4 определяют по приросту метоксидов.

5. Метод взаимодействия с хинонмонохлоримидом позволяет также определить количество бензилспиртовых гидроксидов в структурах со свободным фенольным гидроксидом.



6. Метод окисления 2,3-дихлор-5,6-дициан-п-бензохиноном в среде диоксиана. С помощью этого метода определяют общее количество бензилспиртовых групп в структурах как со свободным, так и этерифицированным фенольным гидроксилком.



7. Реакция Шорыгина (действие металлического натрия в жидком аммиаке). Позволяет определить количество простых эфирных связей в лигнине вследствие их разрушения. При этом углерод-углеродные связи не расщепляются.

8. Действие тиоуксусной кислоты в присутствии  $\text{VF}_3$  также приводит к разрушению простых эфирных связей. При этом лигнин деструктурируется до мономерных и димерных структур. Димерные структуры при этом происходят из таких единиц лигнина, которые кроме простых эфирных связей имели также в своем составе углерод-углеродные связи.

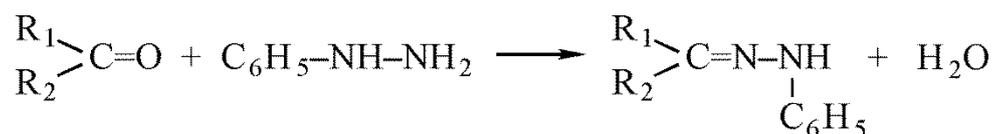
**Карбонильные группы** обуславливают многие цветные реакции лигнинов. Их количественное определение основано в основном на оксимировании, образовании гидразонов и восстановлении.

1. Метод оксимирования солянокислым гидроксиламином



Выделившуюся соляную кислоту определяют объемным методом.

2. Метод конденсации с фенилгидразином и его производными в среде пиридина



Избыток фенилгидразина оттитровывают раствором ацетата меди (II).

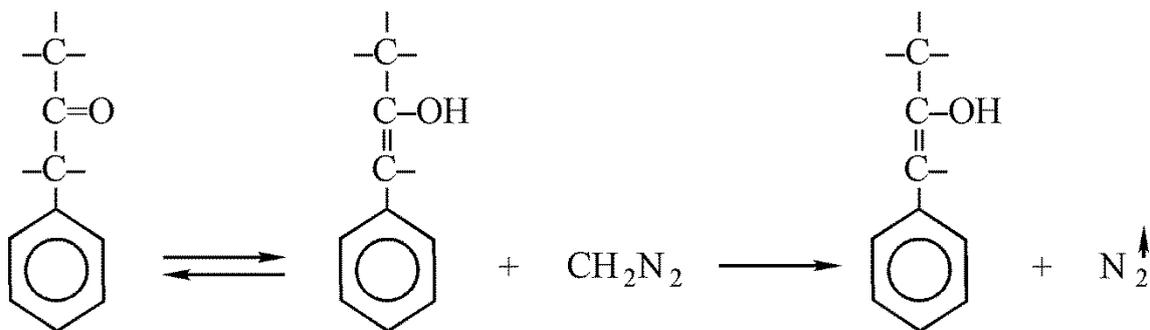
Методы 1 и 2 дают несколько завышенные результаты и недостаточно точны.

3. Метод восстановления боргидридом натрия или калия в щелочной среде



О содержании карбониллов судят по приросту гидроксиллов. Этим методом определяют  $\alpha$ -карбониллы, восстанавливающиеся до вторичных гидроксиллов, затем исходный и восстановленный лигнин метилируется метанолом и по разности содержания метоксиллов судят о количестве кетонных карбониллов.

4. Энолизирующиеся кетогруппы (в основном  $\beta$ -карбониллы) определяют метилированием энольных гидроксиллов диазометаном в диоксане по убыли общего содержания карбониллов



Прямых методов определения  $\beta$ -кетогрупп не разработано.

5. Альдегидные группы ( $\gamma$ -карбонилы) определяют, используя реакцию Визнера, основанную на взаимодействии лигнина с *p*-аминобензойной кислотой с образованием соединения желтого цвета, определяемого колориметрическим методом Адлера.

6. Хинонные карбонилы определяют конденсацией с *o*-фенилендиамином в ледяной уксусной кислоте

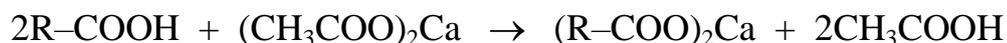


Азот в образовавшемся продукте определяется по методу Дюма.

Также хинонные карбонилы можно определить восстановлением гидросульфитом натрия в метаноле в атмосфере инертного газа по убыли общих карбониллов.

**Карбоксильные группы** определяют следующими методами.

1. Хемосорбционный кальцийацетатный метод.



2. Барий-хлоридный метод. По величине хемосорбции ионов  $Ba^{2+}$  из раствора  $Ba(OH)_2$ .

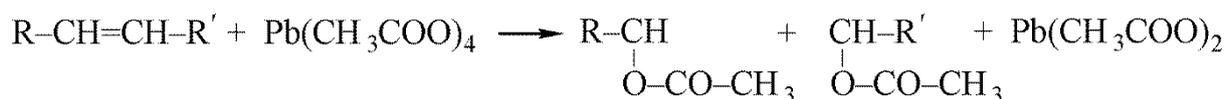
3. Метод обратного водного потенциометрического титрования.

4. Метод метилирования метанолом или диазометаном с последующим омылением сложных эфиров, по разности содержания метоксильных групп до и после омыления



Содержание **двойных связей** в лигнине определяется:

1. Взаимодействием с тетраацетатом свинца



Контроль ведут по уксусной кислоте, выделяющейся при омылении диацетата свинца.

2. Каталитическим гидрированием.

3. Бромированием.

Содержание основных функциональных групп в образцах нативных лигнинов представлено в таблице 70.

Таблица 70

Содержание функциональных групп в образцах  
нативных лигнинов

Древесная порода	Лигнин	Содержание функциональных групп в %				
		-OCH <sub>3</sub>	-OH общие	-OH фенольные	-C=O	-COOH
Ель	Бьеркмана	15,75	10,11	2,51	2,71	—
	Пеппера	14,3	11,5	3,40	2,58	1,35
Сосна	Бьеркмана	15,5	—	—	1,04	—
	Пеппера	14,8	7,80	4,36	3,90	2,00
Береза	Пеппера	18,9	9,16	4,35	5,36	2,61

### 5.3.8. Физические и физико-химические свойства лигнинов

Различные препараты лигнина по основным физическим свойствам, таким как растворимость, цвет, плотность, значительно отличаются друг от друга, что связано с их строением, обусловленным методом выделения препарата.

**Растворимость.** Природный лигнин в очень небольшой степени растворим в некоторых нейтральных растворителях, таких как диоксан, диметилсульфоксид, этанол.

Нативные лигнины, а также биолigniны растворимы в этих растворителях, но у них появляется способность растворяться и в более полярных органических растворителях и в водных растворах щелочей.

Лигнины, выделенные кислотными методами, практически ни в чем не растворимы, вследствие высокой степени их конденсации.

Растворы большинства препаратов лигнина являются истинными растворами.

Растворимость лигнинов в некоторых растворителях представлена в таблице 71.

**Цвет** природного лигнина белый. Препараты выделенных лигнинов окрашены в различные цвета: от почти белого у лигнина Бьеркмана через различные оттенки желто-коричневого у других нативных лигнинов до коричневого у лигнинов Вильштеттера и Классона до темно-коричневого у промышленного гидролизного лигнина. Густота цвета косвенно характеризует степень конденсации препарата лигнина.

Таблица 71

Растворимость лигнинов древесины ели,  
выделенных различными методами

Лигнин	Растворитель				
	Этанол	Ацетон	Раствор бисульфита Na	Раствор щелочи	Вода
Бьеркмана	+	+	+	+	–
Биолигнин	+	+	+	+	–
Браунса	+	+	+	+	–
Феноллигнин	+	+	–	+	–
Пеппера	–	–	–	+	–
Периодатный	–	–	+	–	–
Фрейденберга	–	–	–	–	–
Классона	–	–	–	–	–
Вильштеттера	–	–	–	–	–
Натронный	+	+	–	+	–
Сульфитный	+	+	+	+	+
Гидролизный	–	–	–	–	–

**Плотность** различных препаратов лигнина колеблется от 1,255 до 1,451 г/см<sup>3</sup>, что значительно ниже чем у целлюлозы – 1,58 г/см<sup>3</sup>, это связано с аморфным строением всех препаратов лигнина.

**Показатель преломления** лигнина Фрейденберга, выделенного из древесины ели, составляет 1,61.

Природные и растворимые лигнины термопластичны в широких интервалах температур от 125 до 255°С. **Температура размягчения** возрастает с увеличением молекулярной массы и уменьшается с увеличением влажности.

Препараты лигнина обладают развитой **внутренней поверхностью**, составляющей 180-280 м<sup>2</sup>/г.

Различные препараты лигнина **гигроскопичны** и при десорбции водяных паров наблюдается явление гистерезиса.

Лигнины являются слабокислыми веществами и, имея отрицательный заряд в водной среде, **сорбируют** катионы щелочных металлов и аммония, а также основные красители.

На **степень ассоциации** макромолекул лигнина оказывает влияние рН среды и при его снижении кажущаяся молекулярная масса лигнина сильно возрастает. Наибольшее ее изменение происходит в интервале значения рН от 6 до 8.

### 5.3.9. Химические свойства лигнинов

Изучение химических свойств лигнина важно для:

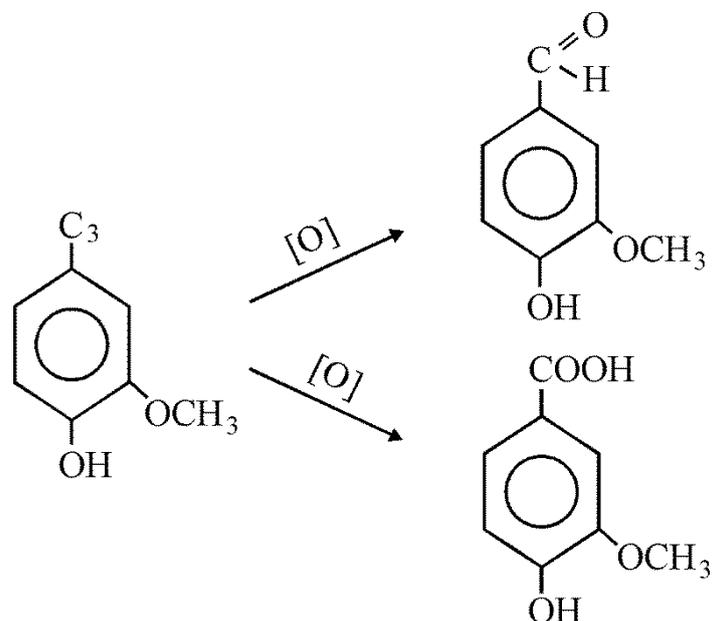
1. Выяснения механизмов превращений природного лигнина при различных воздействиях на древесину.
2. Совершенствования существующих и разработки новых методов получения и облагораживания целлюлозы.
3. Выяснения и реализации возможностей получения из лигнина ценных продуктов.
4. Разработки методов химической модифицирования лигнинов с целью придания им новых свойств.
5. Дальнейшего изучения структуры и химических свойств лигнинов с целью рационального использования технических лигнинов, являющихся отходами.

#### 5.3.9.1. Окисление лигнинов

Окисление лигнина является одним из способов выяснения его строения, а также удаления из технических целлюлоз при их отбелке.

В кислой и нейтральной среде кислород практически не действует на лигнин, но в щелочной окисление протекает достаточно легко. В качестве окислителей лигнина применяют перманганат калия, нитробензол, оксиды

металлов, пероксид водорода, озон, азотную кислоту, хлорноватистую кислоту, двуокись хлора, и т. д.

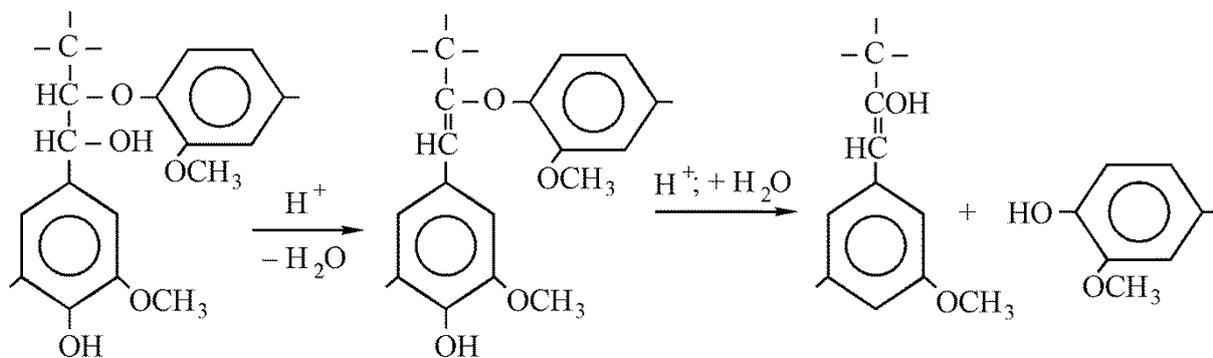


При мягком окислении происходит деструкция лигнина на фрагменты с образованием ароматических альдегидов и кислот, а при глубоком окислении образуются кислоты алифатического ряда: гликолевая, малеиновая, янтарная, яблочная, винная, щавелевая, уксусная, муравьиная и, наконец, угольная.

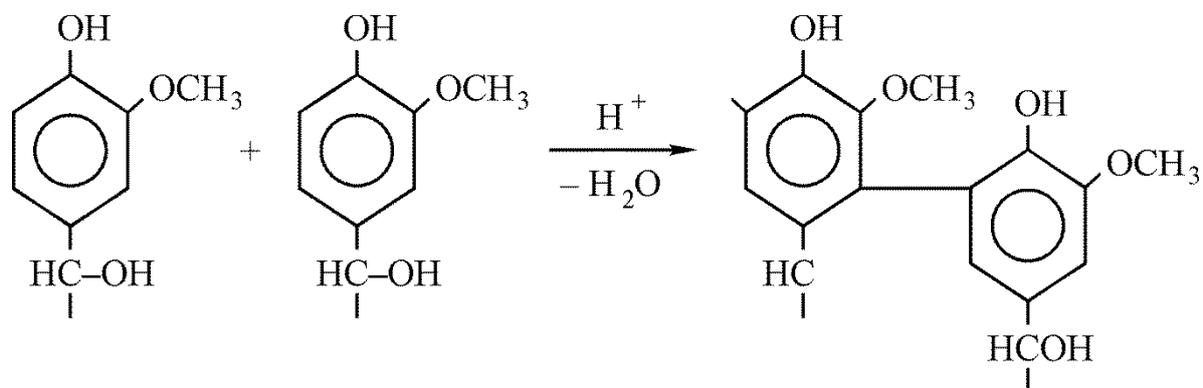
### 5.3.9.2. Действие кислот на лигнины

Действие кислот на древесину лежит в основе многих методов выделения лигнина иногда с целью его количественного определения.

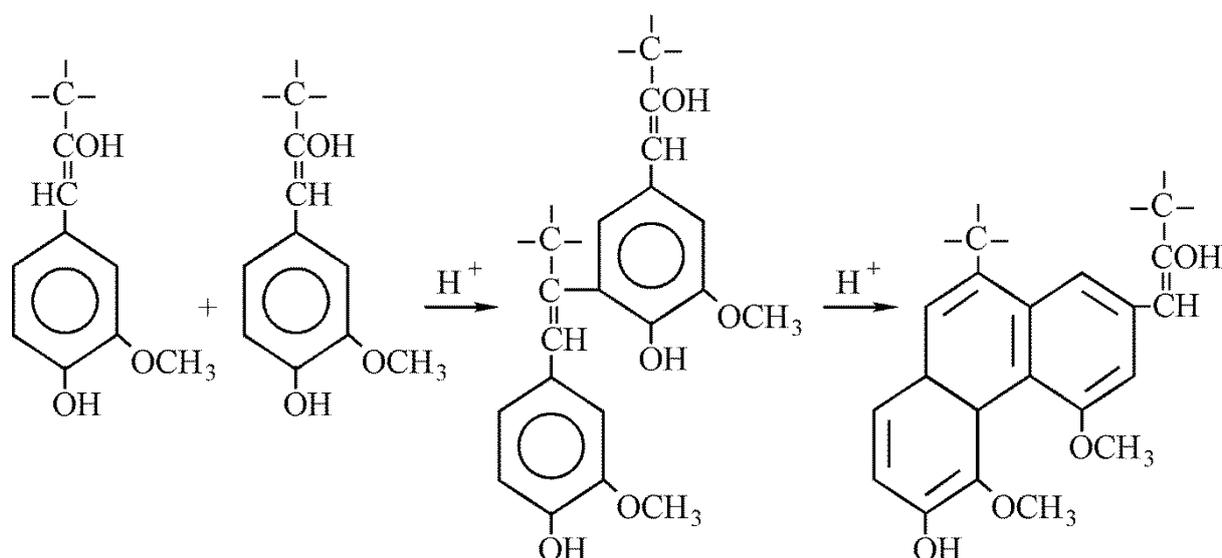
При действии минеральных кислот в качестве катализаторов в мягких условиях имеет место фрагментация лигнина:



В кислой среде может идти конденсация между структурами лигнина по типу алкилфенольной:



Кислотная обработка в жестких условиях приводит к глубоким конденсационным процессам в макромолекуле лигнина с образованием конденсационных ароматических структур:

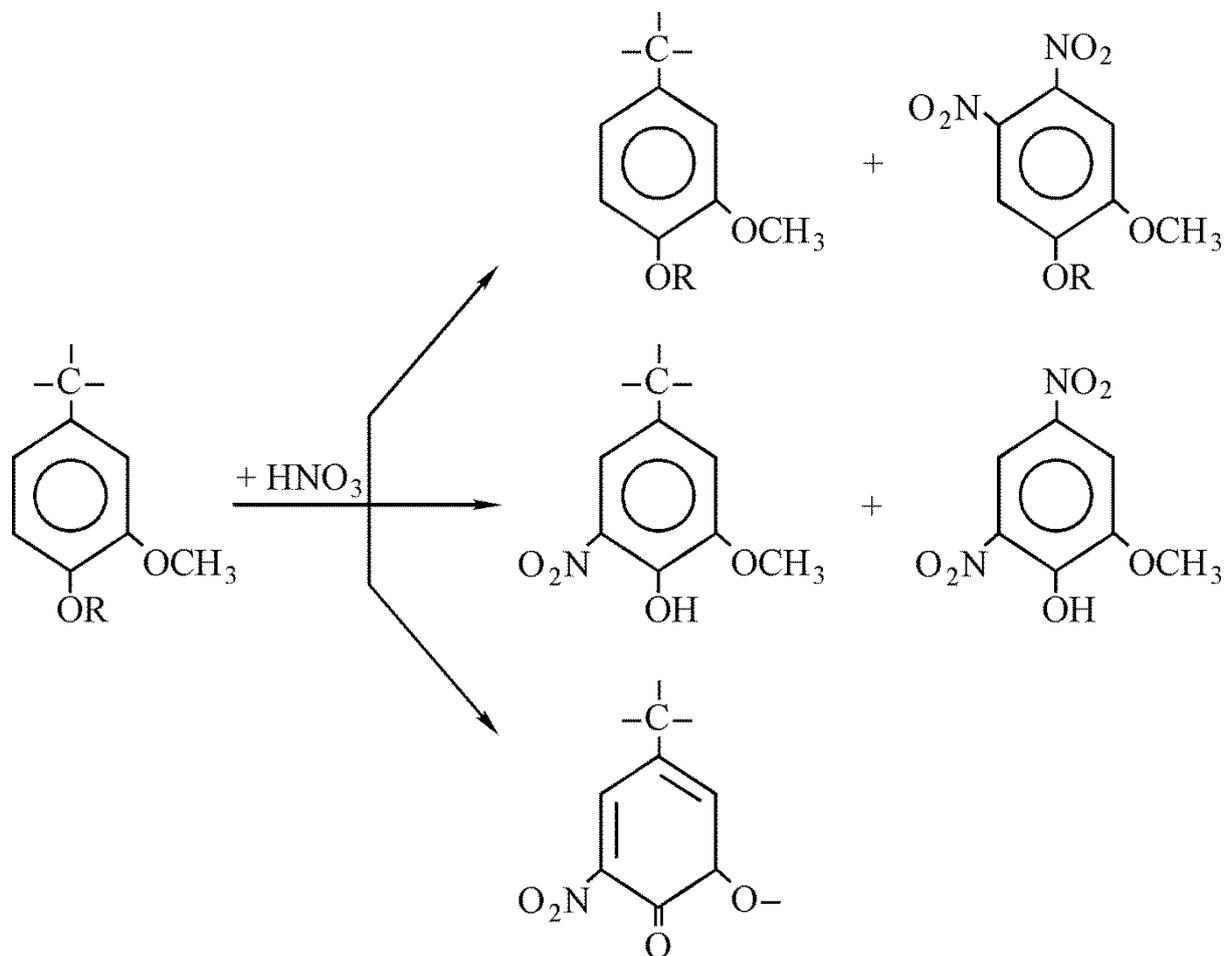


Процессы фрагментации и конденсации лигнина при кислотных обработках в большинстве случаев накладываются друг на друга (см. раздел 6.2.2.1).

### 5.3.9.3. Нитрование лигнинов

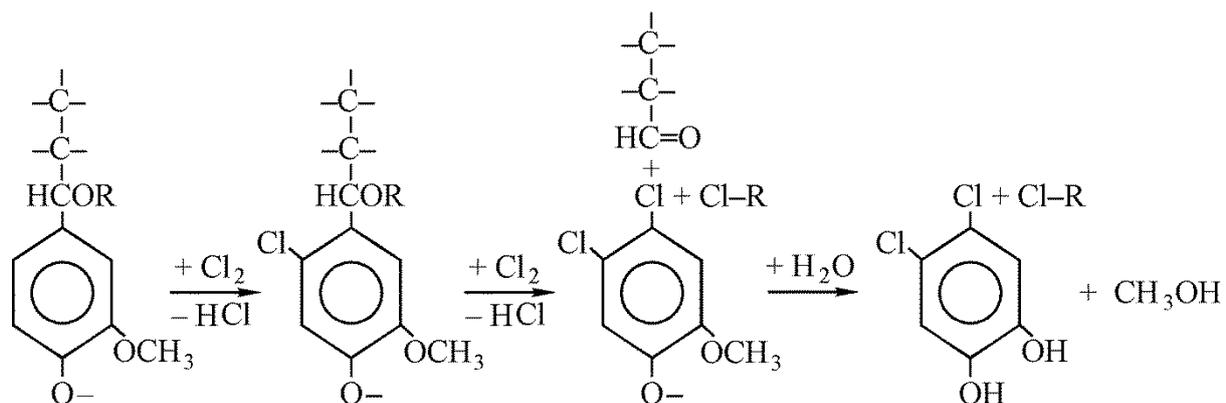
Действие азотной кислоты на лигнин связано с некоторыми методами количественного определения целлюлозы в древесине (**метод Кюршнера и Хоффера**), а также с азотнокислотным методом промышленной делигнификации древесины. При этом протекают

процессы нитрования, окисления и деструкции лигнина с образованием ароматических нитропроизводных и нитрохинонов.



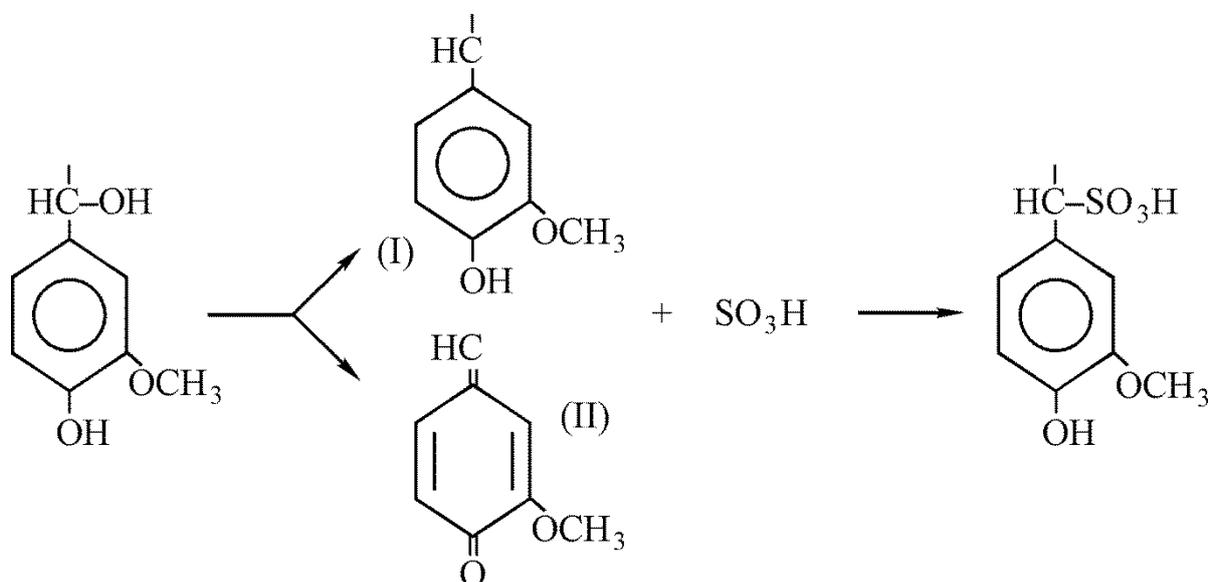
#### 5.3.9.4. Хлорирование лигнинов

Действие хлора на лигнин реализуется в процессах отбеливания технических целлюлоз. При этом реакции протекают по типу замещения в боковой цепи и ароматическом ядре в положении 6 и 1 и приводят к расщеплению как простых эфирных, так и углерод-углеродных связей, при этом хлор выступает в качестве катализатора:



### 5.3.9.5. Сульфирование лигнинов

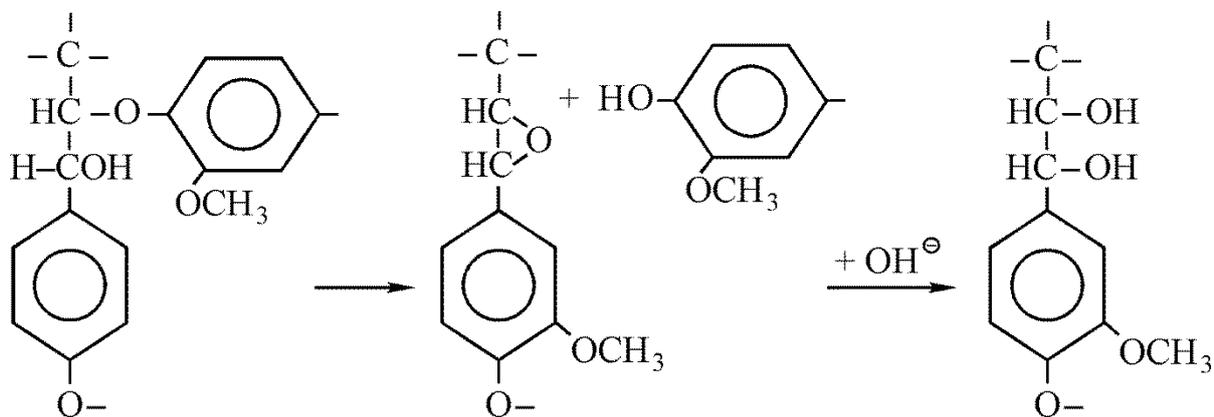
Сульфирование лигнина лежит в основе сульфитных способов делигнификации древесины при получении целлюлозы. Под действием сернистой кислоты и ее солей при повышенной температуре (135-140°C) лигнин превращается в растворимые лигносульфоновые кислоты или их соли лигносульфонаты (**сульфитный лигнин**). Основным процессом, происходящим при этом, является замена бензилспиртовых и бензилэфирных групп на сульфогруппы, протекающая при участии в качестве промежуточных продуктов иона карбония (I) или хинонметида (II)



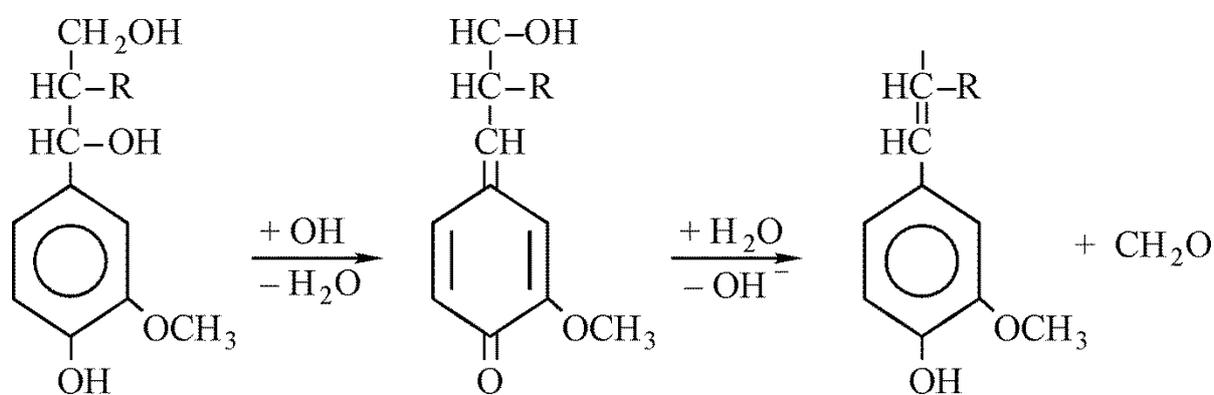
В реакции сульфирования принимают участие как  $\alpha$ , так и  $\gamma$  углеродные атомы боковой цепи. Также не исключена возможность протекания реакции по карбонильным группам в  $\beta$  положении и двойным связям (см. раздел 6.2.1.2).

### 5.3.9.6. Действие щелочей и сульфида натрия на лигнины

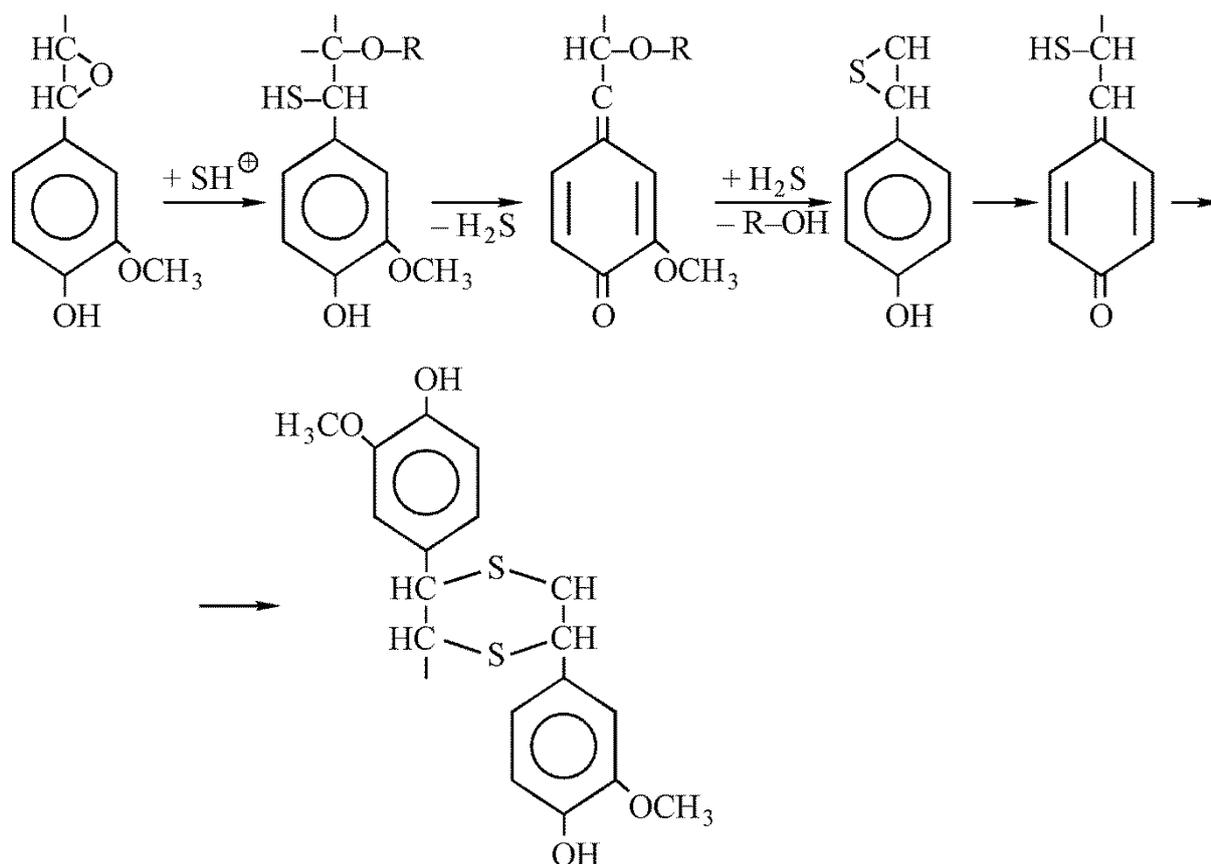
Разрушение лигнина водными растворами щелочей составляет основы щелочных методов получения целлюлозы из древесины (натронный, сульфатный) и ванилина из лигносульфонатов. Процессы, происходящие при этом, заключаются в расщеплении  $\beta$ -алкиларильных простых эфирных связей, протекающем через образование промежуточных эпоксидных группировок:



Появление фенольных гидроксиллов при щелочной варке целлюлозы происходит также за счет частичного отщепления метоксильных групп. Имеет место также частичное расщепление углерод-углеродных связей в пропановых цепочках между  $\beta$  и  $\gamma$ -углеродными атомами с выделением формальдегида и образованием стильбеновых структур:



Наиболее вероятным является замещение тиольными группами бензилспиртовых гидроксиллов или бензиларильных эфирных групп ФПЕ со свободными фенольными гидроксильными группами при взаимодействии сульфиданиона с промежуточными эпоксидными структурами с последующим образованием хинонметидов, эпоксисульфидных структур, димеризующихся в дитианы:



Деметилирование при сульфатной варке является более интенсивным, чем при щелочной, при этом образуются метилмеркаптаны, диметилсульфиды, диметилдисульфиды; метанол же образуется в незначительных количествах (см. раздел 6.2.1.1).

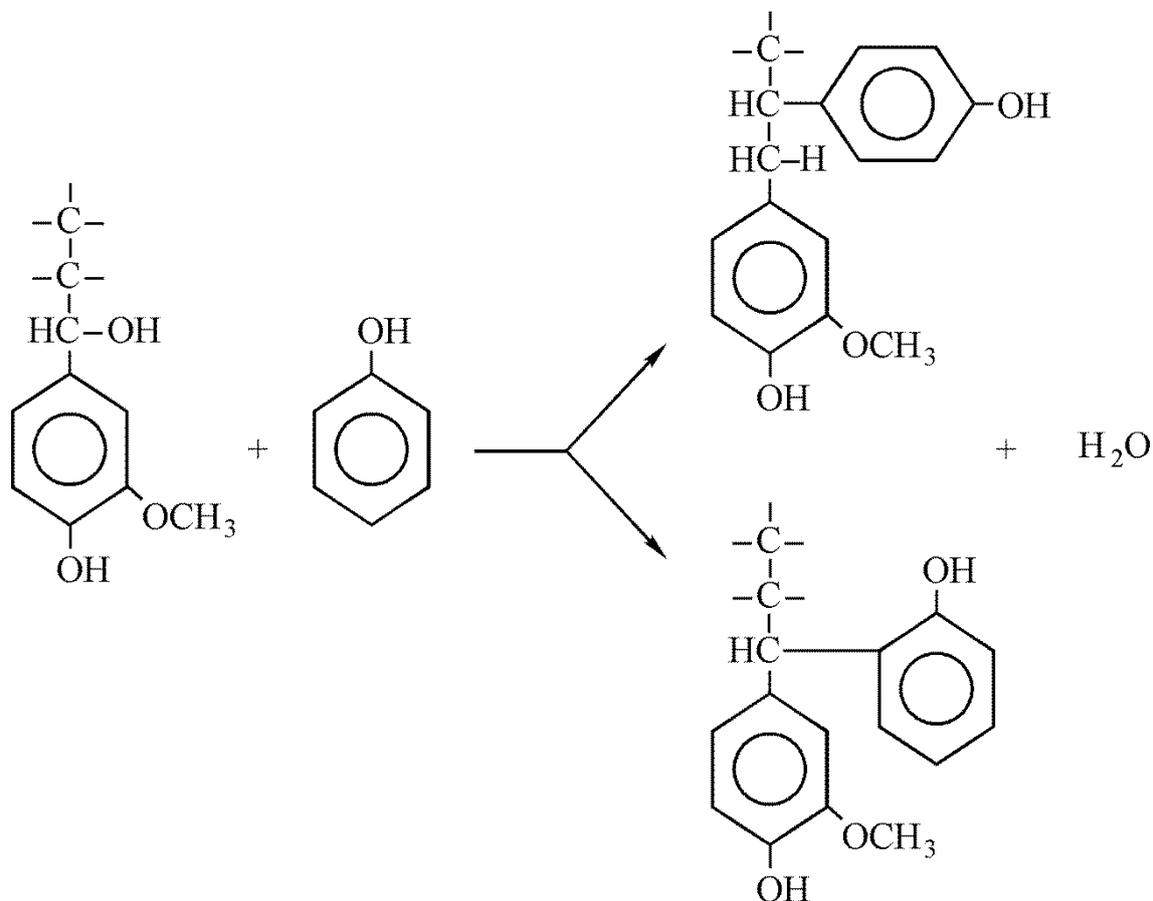
При сплавлении лигнина со щелочами в присутствии кислорода происходит окисление боковых цепей до карбоксилатов, а при более высоких температурах происходит расщепление ароматических ядер с образованием щавелевой кислоты. При аналогичном воздействии в атмосфере инертного газа образуются в основном продукты ароматического характера.

### 5.3.9.7. Фенолирование лигнинов

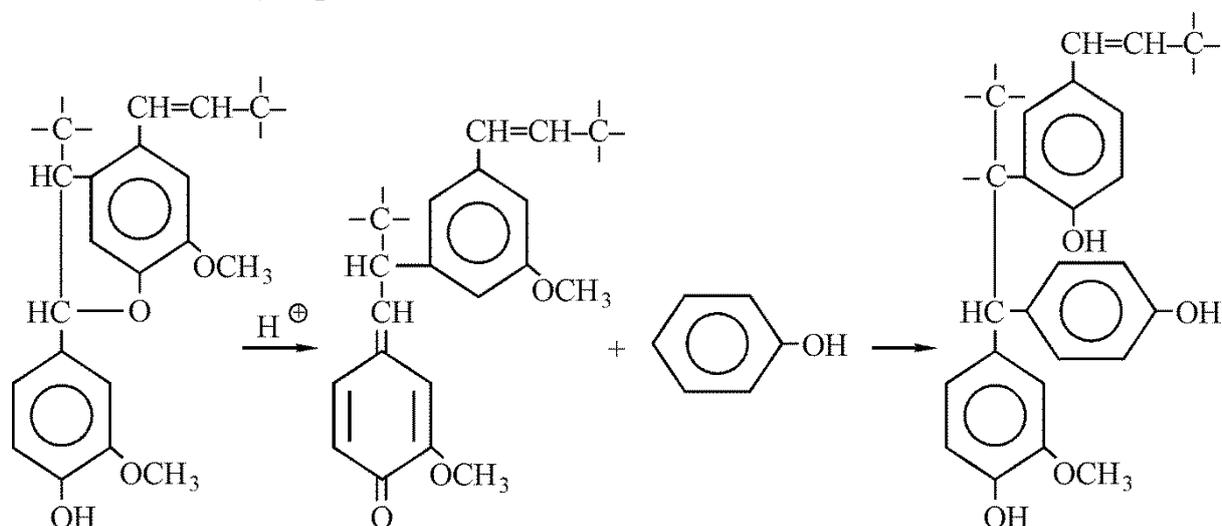
Фенолирование является одним из способов препаративного выделения лигнина в присутствии кислого катализатора (феноллигнин), а также перспективным методом получения лигнинформальдегидных олигомеров и полимеров, подобных фенолальдегидным, при замене части фенольного компонента на низкомолекулярные продукты деструкции лигнина (сульфатный и сульфитный лигнины). Процессы взаимодействия лигнина с фенолами и их производными могут реализовываться также при получении древесных композиционных материалов с использованием

фенопластов в качестве связующих клеев и лаков (композиционные и слоистые пластики, бакелизированная фанера и т. д.) (см. раздел 6.1.2.1).

Выделенные лигнины реагируют с фенолом при нагревании с образованием плавких и растворимых продуктов, подобных новолачным смолам. Фенол присоединяется к лигнину за счет взаимодействия бензилспиртовых групп лигнина с подвижным атомом водорода в о- и п-положении к гидроксильной группе фенола:



Кроме этого он осуществляет расщепление бензилэфирных циклических (кумарановых) звеньев:

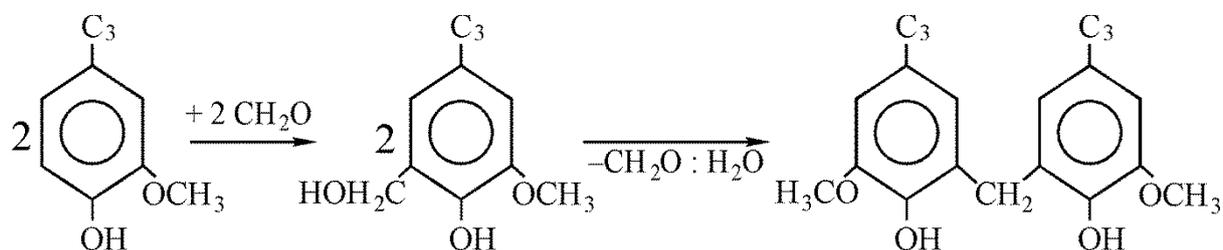


### 5.3.9.8. Взаимодействие лигнинов с альдегидами

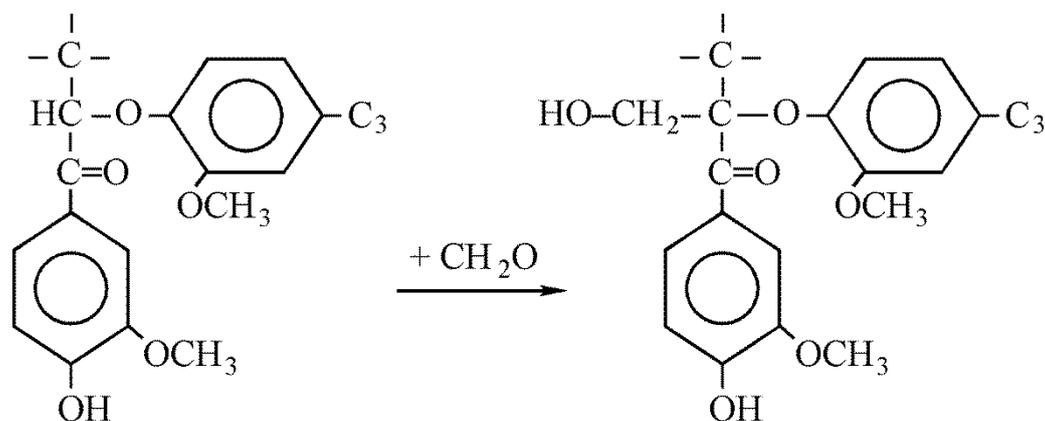
Эти процессы могут быть реализованы при получении лигнинформальдегидных олигомеров и полимеров на основе растворимых лигнинов или продуктов их деструкции, а также, по-видимому, имеют место при пиролитических воздействиях как на древесину, так и на технические лигнины (сульфитные и гидролизные) и приводят к образованию сильно законденсированных структур, наиболее желательных в процессах пиролиза (см. раздел 6.2.3.1).

Лигнин взаимодействует с формальдегидами в щелочной среде. При этом реакция может протекать по двум схемам.

1. С образованием дифенилметановых структур:



2. С введением метилольных групп в определенное положение боковой цепи, активируемое карбонильными группами, находящимися в смежных положениях:

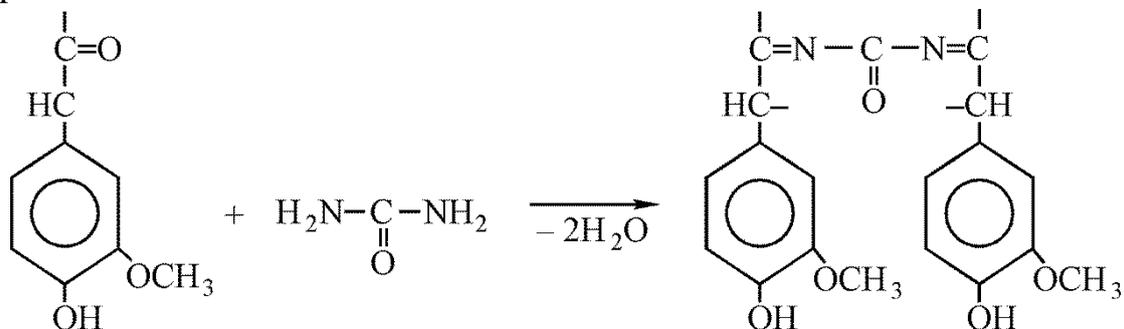


В щелочной среде реакция в основном протекает по схеме 1, при этом вводится до 0,5 моль формальдегида на 1 метоксильную группу, причем 0,4 моль по схеме 1 и 0,1 моль по схеме 2. Энергия активации взаимодействия лигнина с формальдегидом составляет 24,4 ккал/моль, и она является реакцией второго порядка.

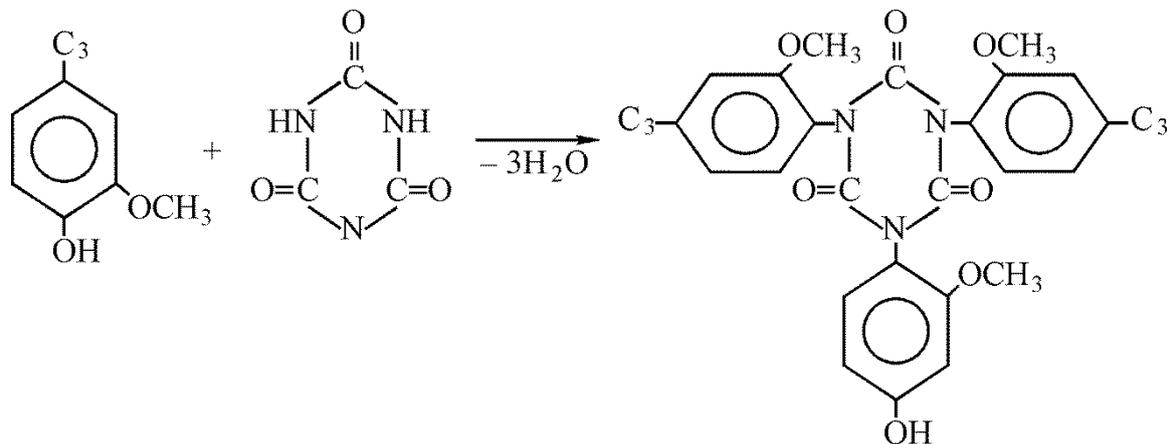


### 5.3.9.11. Взаимодействие лигнинов с амидами кислот

Карбамид легко вступает во взаимодействие с лигнином по  $\beta$ -карбонилам боковой цепи с введением одного атома азота на ФПЕ:

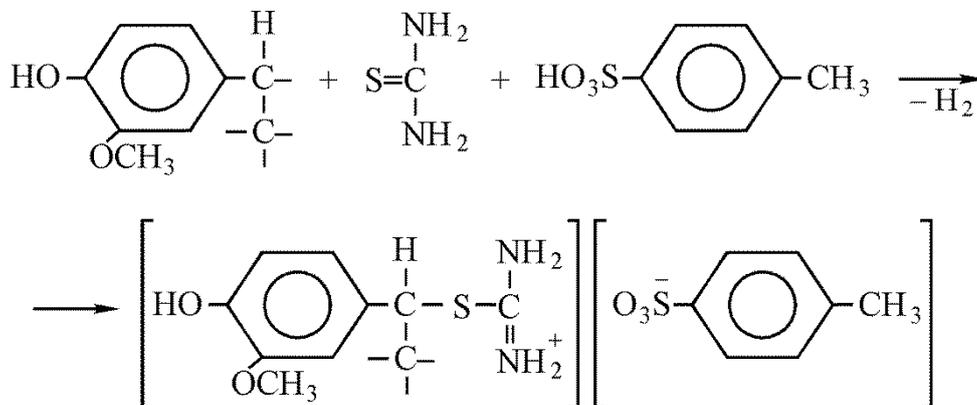


Предполагают, что при повышенной температуре (170°C) лигнин взаимодействует не с карбамидом, а с продуктом его разложения – циануровой кислотой:



При этом связывается до 7,4 % азота, и могут создаваться трехмерные (сшитые) структуры.

Лигнин также может взаимодействовать с таким производным карбамида, как тиокарбамид в присутствии тиосульфоновой кислоты по вторичным гидроксилам в  $\alpha$ -положении:



Полученный продукт содержит 0,3 тиокарбамидной группы на 1 метоксильную.

#### **5.3.9.12. Гидрирование и гидрогенолиз лигнинов**

При гидрогенолизе лигнина ( $t = 400^{\circ}\text{C}$ ;  $P = 400$  атм.) образуется смесь низкомолекулярных фенолов и алициклических углеводородов – производных циклогексана. Если в качестве катализатора использовать никель Реня и гидрирование проводить при низких температурах, то ароматические кольца остаются негидрированными (см. раздел 6.2.3.3).

#### **5.3.9.13. Термическое разложение лигнинов**

Термолиз гидролизного лигнина является наиболее перспективным методом утилизации этого обременительного отхода гидролизного производства.

Кратковременная термическая обработка лигнина при умеренных температурах до  $175^{\circ}\text{C}$  не вызывает изменений ни в природе, ни в свойствах лигнина. В интервале температур от  $175$  до  $250^{\circ}\text{C}$  протекают процессы конденсации и уплотнения структуры. При температуре около  $280^{\circ}\text{C}$  они практически прекращаются и начинаются сложные процессы термической деструкции, продуктами которой являются различные фенолы, метанол, ацетон, муравьиная и уксусная кислота, смесь горючих газов и уголь, содержащий от 80 до 92 % углерода (см. раздел 6.2.3.1).

#### **5.3.10. Области применения лигнинов**

Вопрос о применении лигнинов в настоящее время связан только с техническими лигнинами (сульфитные, щелочные, гидролизный), так как выделение из древесины специальных видов лигнинов для их дальнейшей переработки сейчас является экономически невыгодным. Но с другой стороны, в обозримом будущем с разработкой дешевых источников энергии и истощением традиционного сырья для органического синтеза (газ, нефть, уголь) лигнин как возобновляемый продукт биосинтеза, по-видимому, станет одним из основных источников органических соединений.

Так, уже сейчас количество лигнинных отходов только после делигнификации древесины с целью получения целлюлозы составляет в мире более 50 млн т/год, а такой обременительный отход как гидролизный лигнин, не подлежащий использованию для регенерации применяемых реагентов, только на гидролизных предприятиях нашей страны ежегодно накапливался в количествах 1,5 млн тонн в пересчете на сухое вещество.

Основным методом современного использования технических лигнинов является их сжигание с целью получения тепловой энергии и регенерации тех или иных реагентов, применяемых в технологическом процессе.

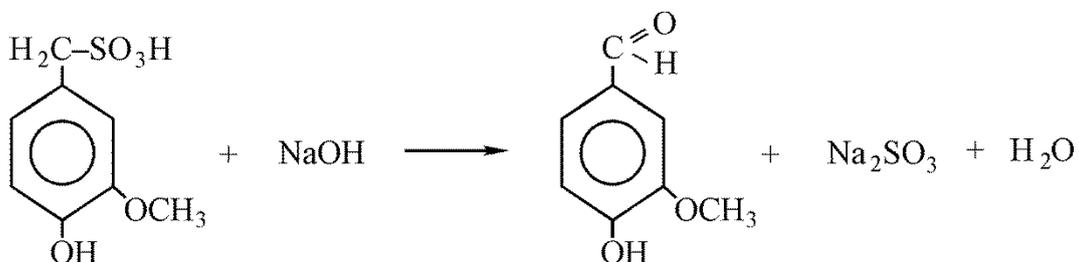
Перспективное направление в использовании технических лигнинов можно разделить на две группы.

1. Модифицирование с целью получения полимерно-олигомерных продуктов с заданными свойствами.
2. Получение индивидуальных низкомолекулярных веществ.

### 5.3.10.1. Сульфитные лигнины

**Сульфитные лигнины** как непосредственно, так и в модифицированном виде используют как диспергаторы, эмульгаторы, стабилизаторы в различных процессах, в качестве связующих и клеящих веществ, дубителей и основы ионообменных смол и комплексообразователей.

Лигносульфонаты можно частично или полностью десульфировать обработкой гидроксидом натрия или аммония с получением ценных продуктов с высокой реакционной способностью. В настоящее время таким продуктом, выпускаемым в промышленных масштабах, является **ванилин**. Процесс его получения заключается в нагревании раствора лигносульфонатов в течение 2-12 часов при температуре 100-165 °С в присутствии гидроксида натрия; при этом протекает реакция десульфирования:



Образовавшийся ванилин извлекают бензолом после нейтрализации щелочного раствора диоксидом углерода. Очистку ванилина проводят вакуумной перегонкой и перекристаллизацией.

Выход ванилина существенно зависит от степени сульфирования лигнина и содержания метоксильных групп в нем (табл. 72).

В промышленных условиях выход ванилина не превышает 10 % от лигнина. Экономически выгодным является производство ванилина только из лигносульфонатов древесины хвойных пород, так как в случае древесины лиственных пород образуется также сиреневый альдегид, который очень трудно отделить от ванилина. В качестве побочных продуктов при получении ванилина образуются: ванилиновая кислота, ацетованилон, ацетосирингон, щавелевая кислота.

Непосредственно ванилин используется как ароматическое вещество в пищевой промышленности и парфюмерии, а его многочисленные производные в фармацевтике как эффективные лекарственные средства.

Таблица 72

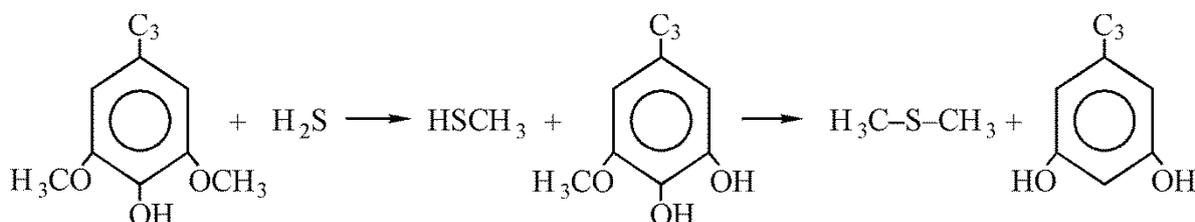
Выход ванилина при десульфировании лигносульфонатов

Содержание в лигносульфонатах в %		Выход ванилина в %
метоксилов	серы	
1,3	6,37	14,81
11,7	7,97	13,84
10,3	6,54	14,52
11,4	7,45	19,75
10,4	9,11	22,90
8,9	9,21	19,60
9,1	10,95	26,70

### 5.3.10.2. Щелочные лигнины

Непосредственно применение щелочных лигнинов ограничено. Для придания им ряда новых свойств их подвергают модифицированию с превращением в простые и сложные эфиры, нитрованием, хлорированием, сульфированием, а также используют при замене части фенольных компонентов при получении фенолформальдегидных, аминокформальдегидных, фурановых, эпоксидных и полиуретановых олигомеров и полимеров.

В качестве индивидуальных продуктов, получаемых из сульфатного лигнина можно назвать **диметилсульфид (ДМС)** и диметилсульфоксид (ДМСО). Получение ДМС из сульфатного лигнина основано на реакции нуклеофильного деметилирования:



Сырой ДМС очищают пропусканием через гидроксид натрия и окончательно перегонкой. Практический выход ДМС зависит от содержания метоксильных групп в лигнине и составляет в среднем около 3 % по отношению к лигнину. ДМС используют как растворитель и как реагент в органическом синтезе. Важнейшим продуктом, получаемым из ДМС путем его окисления, является диметилсульфоксид, используемый как реагент и каталитический растворитель в разнообразных химических реакциях.

### 5.3.10.3. Гидролизный лигнин

Непосредственное использование гидролизного лигнина как малоэффективного топлива (высокая влажность и малая теплотворная способность) и восстановителя в металлургии не решали проблему утилизации этого многотоннажного отхода.

Одним из перспективных методов его использования является пиролиз. В связи с высокой степенью конденсации этого продукта и, как следствие, высоким содержанием углерода, он является более эффективным сырьем для получения угля-сырца, чем древесина. При термическом разложении гидролизного лигнина образуется в полтора раза больше угля и в два раза больше смолы. Сравнительный выход продуктов пиролиза из гидролизного лигнина и древесины приведены в таблице 73.

Таблица 73

Продукты пиролиза гидролизного лигнина и древесины

Наименование продукта	Выход в %	
	Гидролизный лигнин	Древесина
Уголь	43,8	31,8
Отстойная смола	14,1	7,9
Растворимая смола	2,6	–
Кислоты	0,2 – 1,0	7,0
Газы	6,0	14,0

При пиролизе гидролизного лигнина в антраценовом масле при температуре 440-460°C можно повысить выход угля до 60 %. Отстойная смола содержит в основном смесь фенолов и их производные, причем для лигнинов из пентозансодержащего сырья в ней преобладают крезолы, а для хвойных лигнинов до 50 % приходится на гваякол. Кроме этого продуктами пиролиза являются метанол, ацетон, уксусная кислота, метан, этан, оксид и диоксид углерода и вода.

Высокотемпературный пиролиз (700-1000°C) дает большое количество ненасыщенных и ароматических углеводородов (по 6 % этилена и бензола), а при воздействии электрической дуги в среде гелия образуется до 14 % ацетилен.

Еще одним перспективным методом переработки гидролизного лигнина является его каталитический гидрогенолиз, позволяющий получить до 40-50 % фенола и 30 % бензола по отношению к лигнину. Однако техническая реализация процесса сдерживается необходимостью применения дорогостоящего оборудования, работающего под давлением.

## 5.4. Химия экстрактивных веществ.

Кроме основных компонентов тканей древесного растения (целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнина, суберина), являющихся высокомолекулярными соединениями, и как следствие труднорастворимыми или нерастворимыми вообще в обычных растворителях, благодаря своему строению или надмолекулярной структуре, существует огромное количество низкомолекулярных или олигомерных продуктов, как первичного, так и вторичного метаболизма присутствующих в различных тканях и органах древесных растений, обладающих различной растворимостью. Эти соединения могут быть выделены из растительной биомассы различными физическими методами (экстракцией, перегонкой, афленажем и пр.), поэтому их называют «экстрактивными» или «посторонними» - химически не связанными с компонентами лигно-углеводного комплекса.

По принадлежности к различным классам химических соединений экстрактивные вещества можно разделить на: углеводороды (терпены), спирты (одноатомные высшие, многоатомные, циклические и стеринны), фенольные соединения (танины, флавоноиды, лигнаны, гидроксистильбены и др.), альдегиды и кетоны (терпеноиды), кислоты (высшие жирные, смоляные), соли органических и неорганических кислот, простые эфиры и ацетали, сложные эфиры (воски, жиры, липиды и другие), углеводы (моно-, олиго- и полисахариды, полиурони́ды), гликозиды, азотосодержащие соединения (аминокислоты, белки, алкалоиды и др.), серо- и фосфорсодержащие соединения и т.д.

К **первичным метаболитам** из приведённого перечня относятся: углеводы, аминокислоты, белки, спирты, кислоты и липиды.

**Углеводы** – огромный класс полиоксикарбонильных соединений, включающие моно-, олиго- и полисахариды. Углеводы делятся на **гомозиды (сахариды)** и их производные **гетерозиды**, в молекуле которых имеются остатки иных соединений. К гетерозидам относятся все виды **гликозидов**. К экстрактивным веществам углеводной природы относятся некоторые **гемицеллюлозы, камеди, слизи, пектиновые вещества** и низкомолекулярные сахара. **Камеди (гумми)** представляют из себя гетерополисахариды, содержащие остатки уроновых кислот, карбоксильные группы которых связаны с ионами металлов. **Слизь** в отличие от камедей не содержат остатков уроновых кислоты и имеют меньшую молекулярную массу. **Пектиновые вещества** представляют собой высокомолекулярные гетерополисахариды (полиурони́ды) главным структурным компонентом которых является  $\alpha$ -D-галактуроно́вая кислота, остатки которой в макромолекулярных цепях соединены ионами  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$ .

**Белки** являются биополимерами, структурную основу которых составляют остатки  **$\alpha$ -аминокислот**, соединённых пептидными связями. Белки делятся на простые – **протеины** и сложные – **протеиды**, связанные с веществами небелковой природы. К протеидам относятся **ферменты**, в большинстве случаев состоящие из белка и **кофактора (кофермента)**, как правило содержащего металлы с переменной валентностью.

**Липиды** – сложные эфиры жирных кислот, делятся на простые – триглицериды (жиры и жирные масла) и воски и сложные – фосфолипиды, гликолипиды и сульфолипиды.

Ко **вторичным метаболитам** относятся изопреноиды, многочисленные фенольные соединения, алкалоиды и их гликозиды и некоторые другие соединения.

**Изопреноиды** рассматриваются, как продукты биогенного превращения изопрена. К ним относятся **терпены** и их производные – **терпеноиды** и **стероиды**. Некоторые изопреноиды являются структурными фрагментами **антибиотиков, витаминов и гормонов**.

**Фенольные соединения** – вещества ароматической природы, содержащие одну или несколько гидроксильных групп в бензольном ядре и представленные в виде мономеров, димеров, олигомеров, полимеров и их гликозидов.

**Алкалоиды** – азотосодержащие соединения основного характера, являются продуктами биогенетических превращений аминокислот, чаще всего содержащие азот в составе гетероциклов, но иногда имеющие его и в боковой цепи.

Благодаря чрезвычайно многообразию экстрактивных веществ, относящихся к различным классам соединений применяют групповой метод их классификации – основанный на способах их выделения из растительных объектов (рис. 119).

Эта классификация в достаточной степени условна, так как многие из рассматриваемых соединений могут извлекаться различными методами, а некоторые трудно извлекаются вообще. Так большинство полисахаридов и полиуронидов относятся к основным компонентам и только незначительная их часть (арабогалактаны, пектины, камеди и слизи), растворяются в воде. Белки только частично могут быть выделены экстракцией холодной водой и то только в виде коллоидных, а не истинных растворов, а некоторые соли вообще не растворимы (оксалат кальция). Фенольные соединения растворяются как в воде, так и в органических растворителях, а алкалоиды не растворимы в воде, в солевой форме становятся водорастворимыми. С другой стороны большинство веществ отгоняемых с паром хорошо растворяются в тех или иных органических растворителях и могут быть выделены методами экстракции.

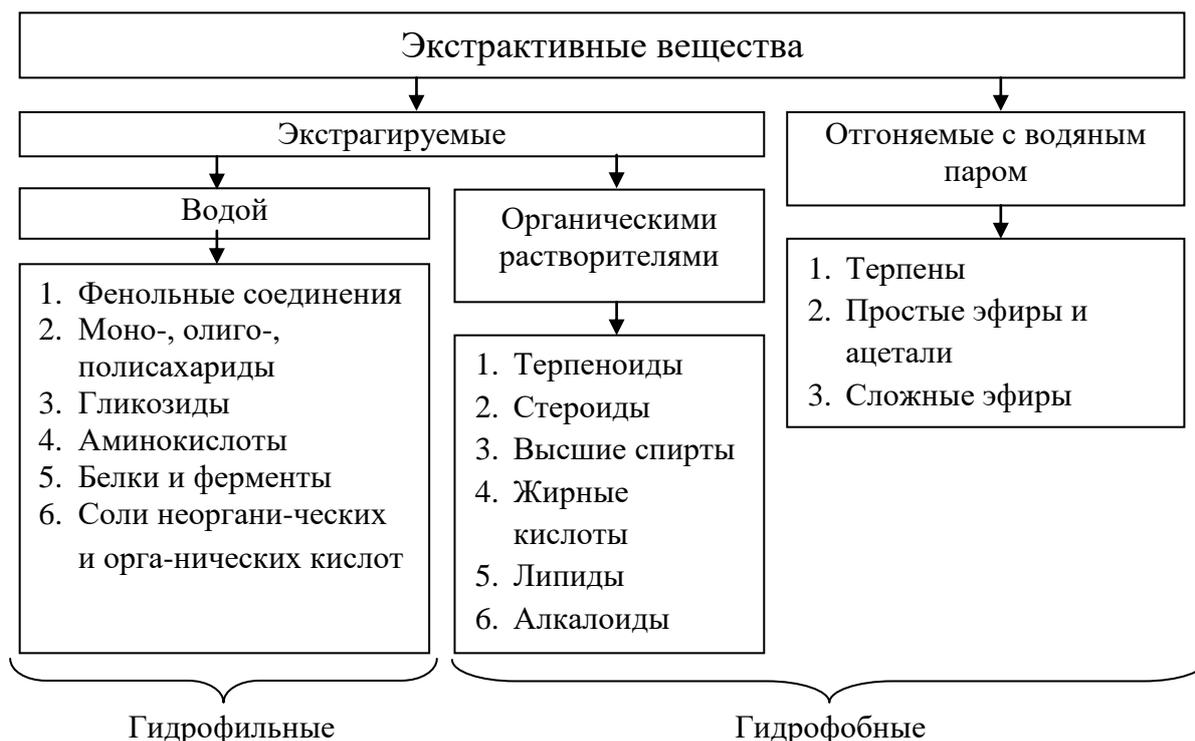


Рисунок 119. Групповая классификация экстрактивных веществ

Содержание экстрактивных веществ в органах и тканях древесных растений различно. Так запасные питательные вещества (белки, жиры, крахмал) откладываются в лучевой и вертикальной паренхиме заболони, низкомолекулярные сахара (глюкоза, фруктоза, сахароза и др.) в заболони и лубе, смоляные кислоты и терпены в вертикальных и горизонтальных смоляных ходах, а танины и другие фенольные соединения в ядре. Кора и древесная зелень ещё более насыщена экстрактивными веществами.

Некоторые компоненты экстрактивных веществ (ароматические, жирные и смоляные кислоты, жиры и воски, высшие спирты и стеринны) называют, благодаря их вязкой консистенции, «**смолистыми веществами**», а легко летучие, жирные на ощупь соединения (терпены, терпеноиды, и низшие спирты, фенолы, кислоты и сложные эфиры) – «**эфирными маслами**», в отличие от «**жирных масел**» (сложных эфиров глицерина и высших непредельных кислот). Кроме этого, в химии экстрактивных веществ принято употреблять для группового названия веществ, объединённых по физиологическому воздействию такие термины, как **витамины, антибиотики, фитоциды, гормоны, горечи, бальзамы** и т.д. Подобные термины не несут никакой химической информации и объединяют вещества, в большинстве случаев относящихся к совершенно различным классам.

Разделение сложных смесей экстрактивных веществ, полученных методами группового выделения представляет достаточно сложную задачу, решаемую с помощью химических и физико-химических методов.

Так, разделение «смолистых веществ», полученных экстракцией органическими растворителями на кислоты и «нейтральные вещества» (жиры и воски, высшие спирты и стерины) можно осуществлять действием водных растворов щелочей. При этом кислоты в виде солей переходят в раствор, из которого извлекаются подкислением уксусной кислотой и экстракцией диэтиловым эфиром. Последующее разделение и идентификацию кислот можно осуществить методами ГЖХ, путём перевода жирных кислот в метиловые эфиры действием метанола в кислой среде, при этом смоляные кислоты не метилируются, но после выделения могут быть метилированы диазометаном. **Ненасыщенные жирные кислоты** можно отделить от **насыщенных** осаждением **ацетатом свинца**, с последующим растворением свинцовых солей ненасыщенных кислот в диэтиловом эфире. «Нейтральные вещества» после, удаления кислот разделяют на «**омыляемые**» (жиры и воски) и «**неомыляемые**» (высшие спирты и стерины) щелочным гидролизом, с последующим выделением солей жирных кислот и анализом оставшихся спиртов и стерин хроматографическими методами.

Для избирательной экстракции можно использовать органические растворители разной полярности. Так жирные кислоты лучше всего экстрагировать ацетоном и дихлорэтаном, жиры и воски – бензолом, смоляные кислоты – спиртобензольной смесью, а спирты и стерины – диэтиловым эфиром, метанолом и этанолом. С увеличением полярности растворителя возрастает доля извлекаемых фенольных соединений.

Для ещё более упрощённой классификации экстрактивные вещества условно подразделяют на соединения гидрофильной и гидрофобной природы.

#### 5.4.1. Вещества гидрофильной природы

К гидрофильным экстрактивным веществам биомассы древесных растений относятся большинство фенольных соединений углеводы, гликозиды, аминокислоты и белки, включая ферменты, соли.

##### 5.4.1.1. Фенольные соединения

В группу фенольных соединений входит огромное количество (более 8000) индивидуальных веществ различных по растворимости: большая часть из них растворима в органических растворителях и воде, некоторые только водорастворимы (**танины**), а некоторые нерастворимы вообще (**флобафены**).

Предшественниками фенольных соединений являются карбоциклические (гидроароматические) полифункциональные вещества. К ним относятся  **$\alpha$ -ионон** и его изомер – **ирон**, обладающий запахом

фиалок, **хинная кислота**, содержащаяся в молодых побегах **ели** (до 13,5%), в коре **хинного дерева** (до 9%), в **сливах**, **яблоках**, **айве**, **крыжовнике**, **ежевике**, **винограде** и **зёрнах кофе**, и широко распространённая в растениях **шикимовая кислота** (рис. 120).

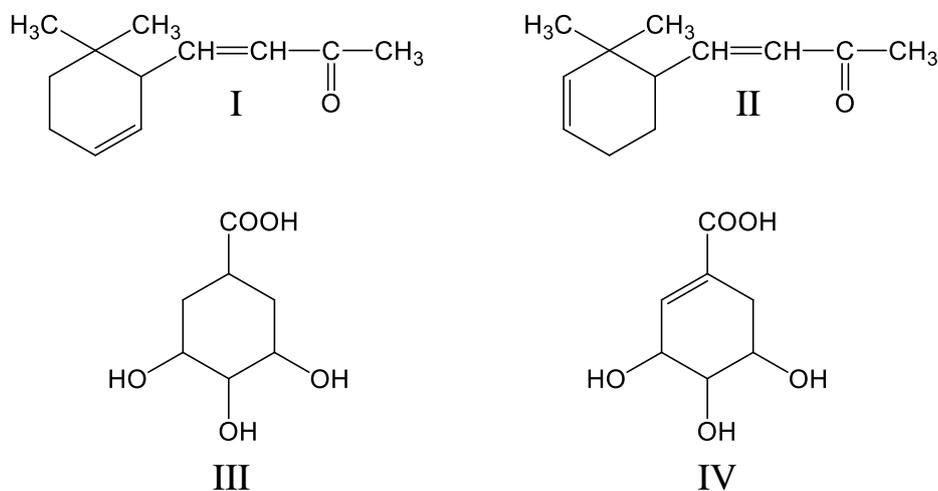


Рисунок 120. Предшественники фенольных соединений:  
I –  $\alpha$ -ионон, II – ирон, III – хинная кислота, IV – шикимовая кислота.

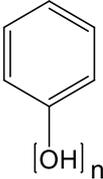
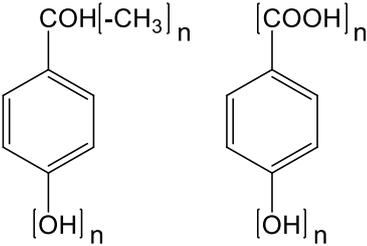
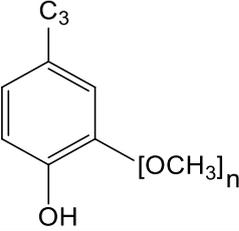
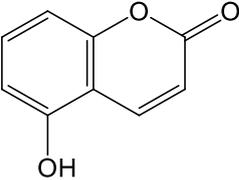
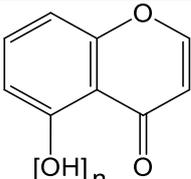
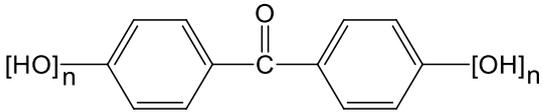
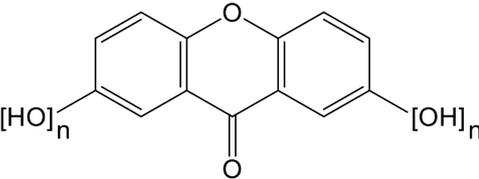
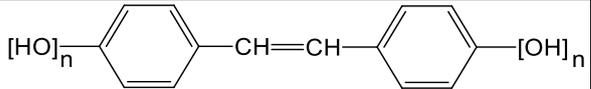
Все фенольные соединения можно разделить на две большие группы: низкомолекулярные и высокомолекулярные. К первой группе относятся соединения с 1 или 2 ароматическими ядрами и молекулярной массой в несколько десятков или сотен Da, ко второй – с большим количеством ароматических ядер и молекулярной массой измеряемой тысячами Da.

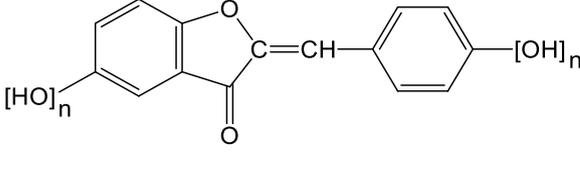
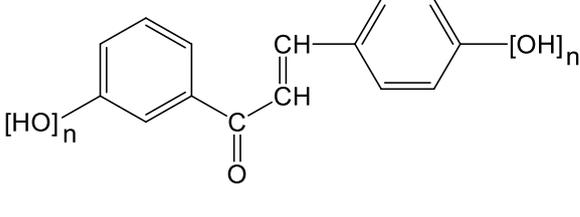
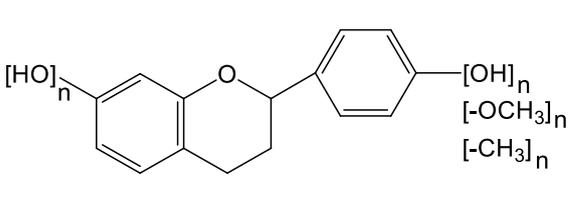
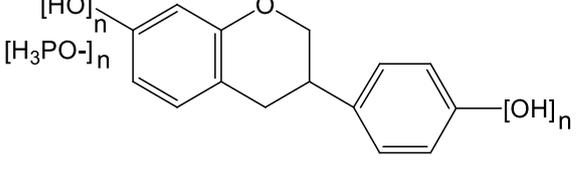
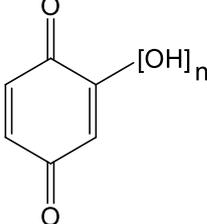
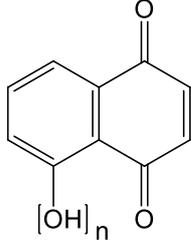
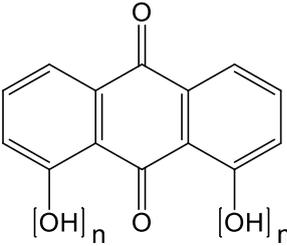
#### 5.4.1.1.1. Низкомолекулярные фенольные соединения (полифенолы)

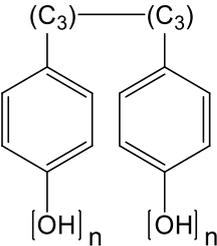
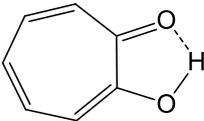
В основу классификации низкомолекулярных фенолов положена химическая структура мономерных оксибензолов, как молекулярной основы соединений, независимо от того, существует это соединений в свободном или связанном виде (в основном в форме гликозидов (см. раздел 5.4.1.3.)), при этом не рассматриваются алкалоиды (см. раздел 5.4.2.3.) и стероиды (см. раздел 5.4.2.1.2), в молекулах которых содержатся фенольные гидроксилы (табл. 74).

Оксибензолы (простые фенолы) встречаются в растениях не часто. Сам **фенол** обнаружен в хвое и шишках **сосны** и эфирных маслах **каштана**. **Пирокатехин** найден в листьях **эфедры** и плодах **грейпфрута**. Метилловые и этиловые **эфиры гидрохинона** найдены в растениях семейства **магнолиевых**, а в виде глюкозида – **арбутина** он присутствует в листьях и семенах **груши**. В листьях кустарника толокнянки

Основные группы низкомолекулярных фенольных соединений  
и их представители

Группа	Строение ароматической основы	Фенольное соединение
Многоатомные фенолы		Пирокатехин, эфиры гидрохинона, флороглюцин, арбутин, метиларбутин, флорин
Фенол-карбонильные и -карбоксильные соединения		Ванилин, пеонол, п-оксибензойная, салициловая, протокатехиновая, ванилиновая, галловая, сиреневая, м-дигалловая кислоты,
Производные фенолпропана		Геин, кониферин, сирингин, п-кумаровая, кофейная, феруловая, синаповая, хлорогеновая кислоты
Кумарины		Утболлиферон; скополетин; эскулин; фраксин; псорален; изопсорален; бергаптол
Хромоны		α-пирон, γ-пирон, хромон, эвгенин, виснагин, келлин.
Бензофеноны		Бензофенон, макролин.
Ксантоны		Эйксантон, мангостин
Стильбены		4-оксистильбен, пиносильвин

Ауроны		Сульфуретин, ауреузидин, лептозидан, маритиметин.
Хальконы		Бутеин, картамон
Флавоноиды		Катехины, лейкоантоцианы, антоцианидины, флавононы, флавонололы, флавоны, флавонолы.
Изофлавоноиды		Изофлаваноны, изофлавоны.
Хиноны: – производные бензохинона  – производные нафтахинона  – производные антрахинона	  	2,6-диметокси п-хинон, эмбелин  Юглон  Хризофанол, фисцион

Лигнаны		$\beta,\gamma$ -дибензилбутаны; $\beta,\gamma$ -дибензилбутиролактоны; 3,4-дибензилтетрагидрофураны; 2,5-дифенилтetraгидрофураны; 2-фенил,4-бензилтетрагидрофураны; 2,6-дифенилтetraгидрофураны; 1-фенилтetraгидронафталины; 1-фенилтetraгидронафталины, 2,3-лактоны;
Трополоны		Туяплицины, туяплицинолы, нуткатин, далабрин, пигмаин, колхицин.

кроме **арбутина** найден гликозид **метиларбутин** и немного свободного **гидрохинона**. **Флороглюцин** в свободном виде обнаружен в шишках **секвойи**, а в виде гликозида – **флорина** в корке плодов **цитрусовых**.

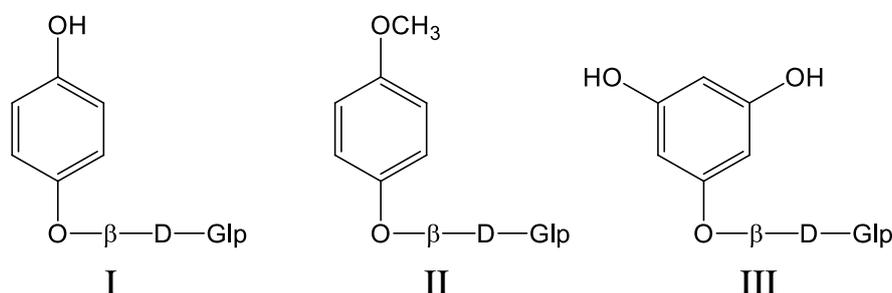


Рисунок 121. Гликозиды многоатомных фенолов:  
I – арбутин, II – метиларбутин, III – флорин.

Группа фенолкарбокислых соединений представлена **оксибензойными кислотами**: **п-оксибензойной**, **протокатеховой** широко распространённой в растениях, **галловой**, найденной в свободном виде в листьях **толокнянки** (до 6%), а также в виде димера (депсида) – **м-дигалловой кислоты**, являющейся исходным продуктом образования гидролизуемых танинов. Альдегид ванилиновой кислоты – **ванилин** в виде гликозида содержится в плодах **ванили** (см. раздел 5.4.1.3.), а производными ванилина и сиреневого альдегида являются структурными единицами лигнина (см. раздел 5.3.2.4). Метилловые эфиры **салициловой кислоты** найдены в эфирных маслах **берёзы вишнёвой**, а ацетофенон – **пеонол** встречается в **ели** и ряде видов **ивы** (рис. 122).

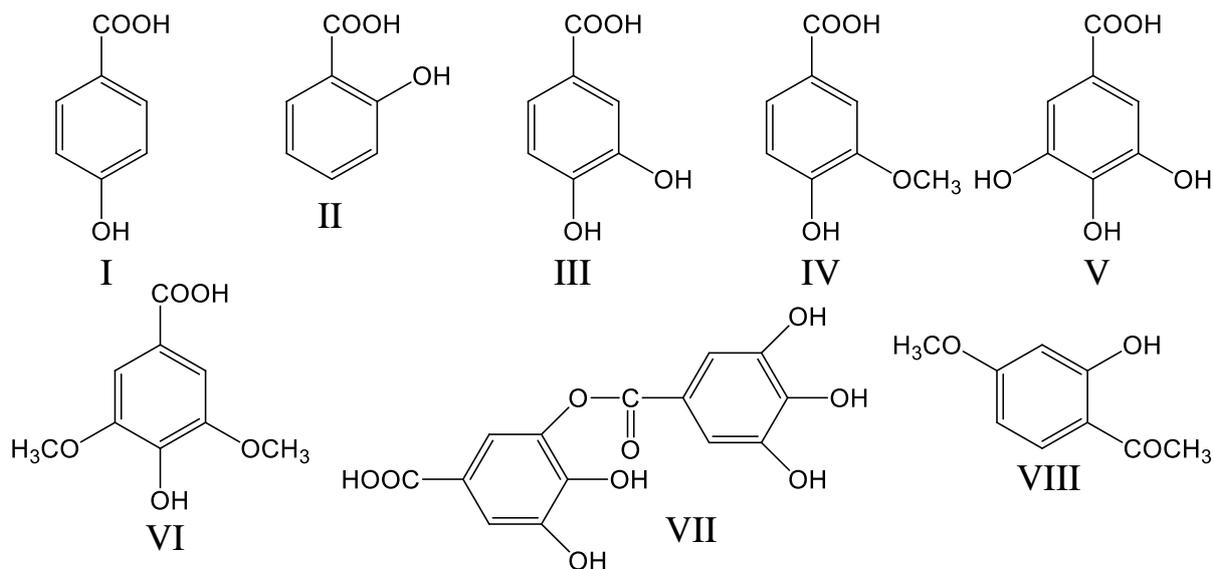


Рисунок 122. Фенолкарбонильные и фенолкарбокислые соединения:  
 I – п-оксибензойная кислота, II – салициловая кислота, III – протокатеховая кислота,  
 IV – ванилиновая кислота, V – галловая кислота, VI – сиреневая кислота,  
 VII – м-дигалловая кислота, VIII – пеонол.

Из фенольных соединений с 9 атомами углерода (производных фенолпропана) в растениях встречаются алкилированные фенолы – **эвгенол** в виде глюкозида **геина**, **п-оксикоричные спирты** – **кониферилловый** и **синаловый** в виде глюкозидов – **кониферина** и **сирингина** и **оксикоричные кислоты** – **п-кумаровая**, **кофейная**, **феруловая** и **синаповая** в виде сложных эфиров с углеводными и фенольными остатками, а также с другими оксикислотами. Наиболее распространена кофейная кислота, её сложный эфир с хинной кислотой (**хлорогеновая кислота**) содержится в зелёных зёрнах **кофе** (8%) и в листьях **черники** (до 15%) (рис. 123).

Помимо п-оксикоричной кислоты в растении найдены **о-коричная кислота**. Её цис-форма (**кумариновая кислота**) (I), в отличие от транс-формы (II), неустойчива и в кислой среде циклизуется с образованием лактона **кумарина** (III) (рис. 124).

Производные кумарина чрезвычайно многообразны и подразделяются на 7 групп:

1. Кумарин, изокумарин, дигидрокумарин;
2. Окси-, метокси-, метилendioкси-кумарин;
3. Фуро-кумарины (фурановое кольцо в положении 7,6 или 7,8);
4. Пирано-кумарины (кольцо 2,2-диметилпирана в положениях 5,6; 6,7 или 7,8);
5. Бензокумарины (бензольное кольцо в положении 3,4);
6. Бензофуранкумарины (бензофурановая структура в положении 3,4);
7. Другие конденсированные производные кумарина.

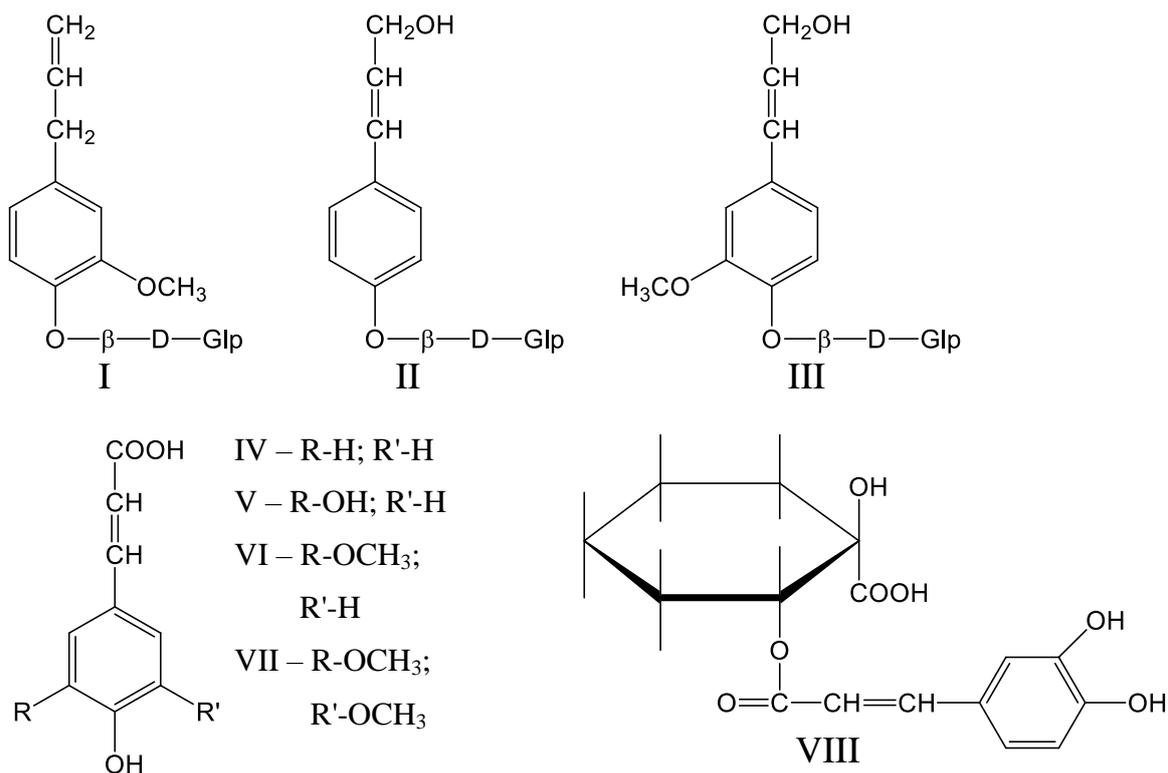


Рисунок 123. Производные фенолпропана:  
 I – геин, II – кониферин, III – сирингин, IV – п-кумаровая кислота,  
 V – кофейная кислота, VI – феруловая кислота, VII – синаповая кислота,  
 VIII – хлорогеновая кислота.

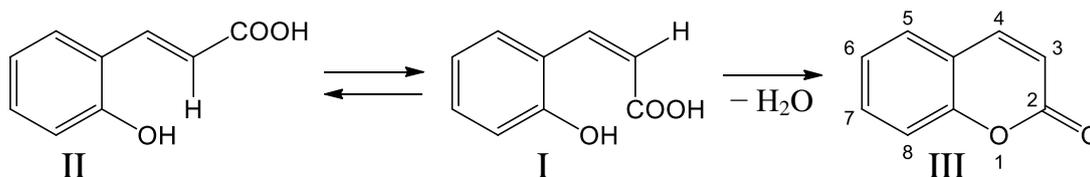


Рисунок 124. Схема образования кумарина

Окси- и метокси- производные кумарина **умбелиферон** и **скополетин** обладают горьким вкусом и образуются в плодах под действием микроорганизмов, объясняют их прогоркание, а диокси- производное – **эскулетин** и окси- метокси- производное кумарина – **фраксетин** в виде глюкозидов **эскулина** и **фраксина**, соответственно, присутствуют в семенах **конского каштана**. В корнях и плодах кустарника **псоралеи** содержатся фуру-кумарины **псорален** и **изопсорален**, а в эфирном масле, выделенном из листьев и кожуры плодов древесного растения семейства цитрусовых – **бергамота** содержатся фумарокумарин **бергаптол**, обладающий запахом розы (рис. 125).

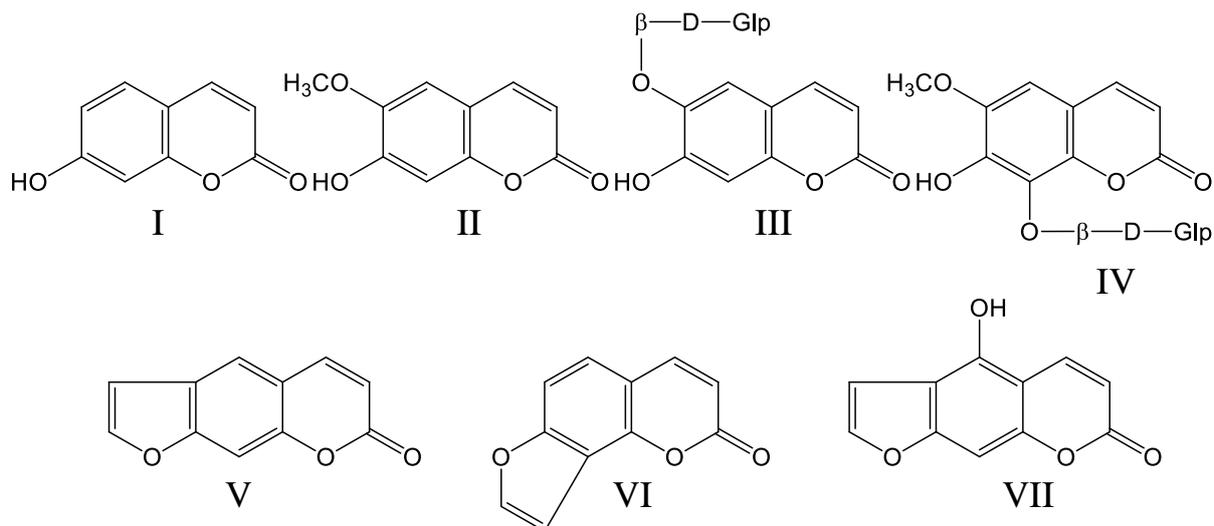


Рисунок 125. Кумарины:

I – умбеллиферон, II – скополетин, III – эскулин, IV – фраксин, V – псорален, VI – изопсорален (ангелицин), VII – бергаптол.

В отличие от кумаринов, являющихся производными **α-пирона**, **хромоны** являются производными **γ-пирона**. Подобно кумаринам хромоны образуют окси-, метокси- и другие производные, а конденсируясь с фурановым кольцом – могут представлять разнообразные **фуранохромоны**. В растениях обычно присутствуют **окси-, метоксихромоны** и **фуранохромоны**, например **эвгенин**, **виснагин**, **келлин** и более сложные соединения (рис. 126).

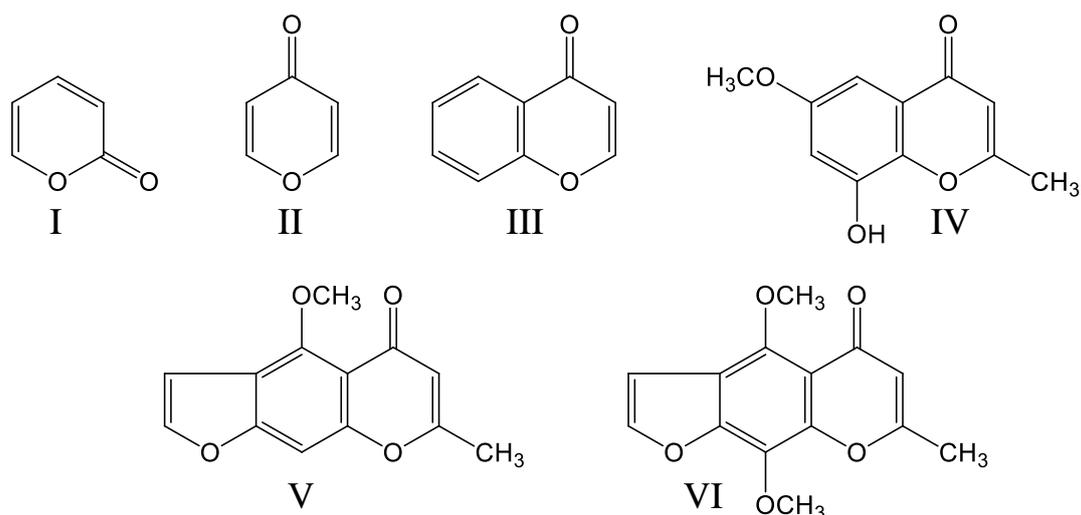


Рисунок 126. Хромоны и их предшественники:

I – α-пирон, II – γ-пирон, III – хромон, IV – эвгенин, V – виснагин, VI – келлин.

**Бензофенон** обнаружен в древесных растениях семейства **магнолиевых**, а его оксипроизводное – **макрулин** в коре **шелковицы**. Из **ксантонов** в растениях встречается **эйксантон** и **мангостин** (рис. 127).

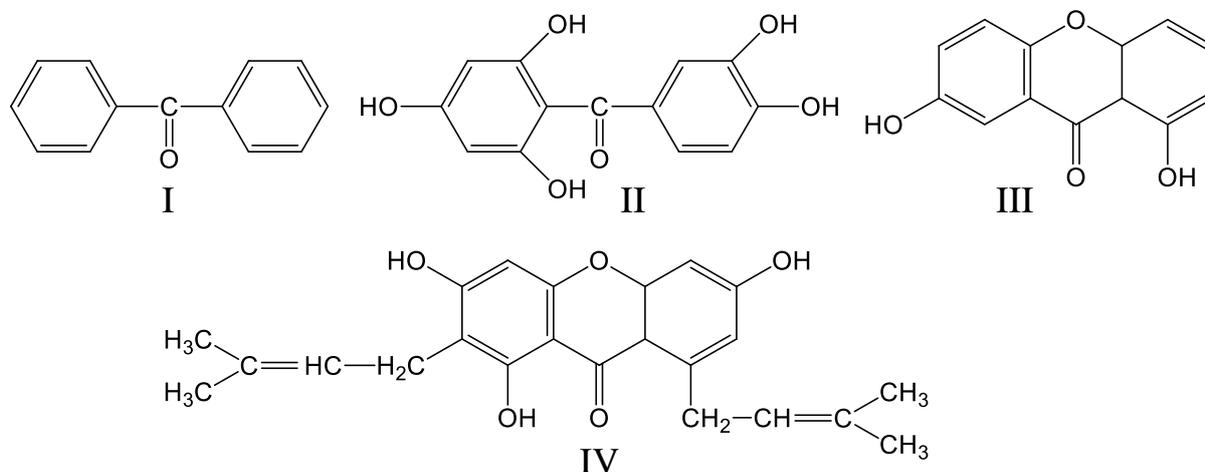


Рисунок 127. Бензофеноны: I – бензофенон, II – макрулин;  
Ксантоны: III – эйксантон, IV – мангостин.

**Стильбены** содержатся преимущественно в древесине ствола и корней некоторых видов **эвкалиптов**, а в сердцевинной зоне древесины **сосны** найдены **4-окси** и **3,5-диоксистильтбен** (**пиносильвин**) (рис. 128).

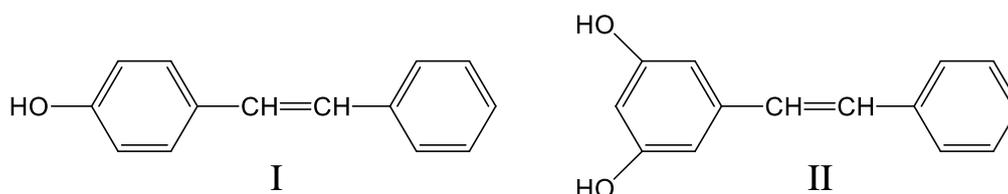


Рисунок 128. Стильбены:  
I – 4-оксистильтбен, II – пиносильвин.

**Ауроны** – окрашенные соединения отличаются большим структурным разнообразием. Наиболее известными из них являются: **сульфуретин**, **ауреузидин**, **лептозидан** и **маритиметин**. К **халконам** относятся **бутеин** и красное красящее вещество цветов глюкозид – **картамон** (рис. 129).

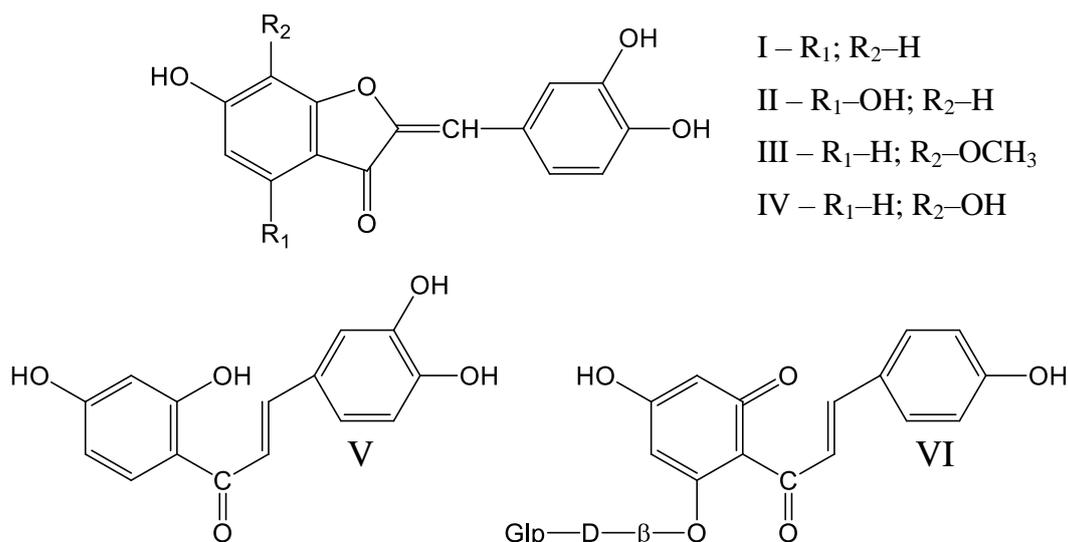
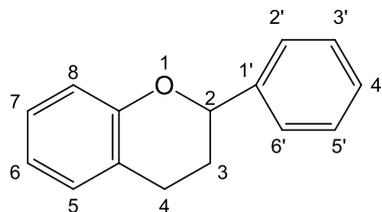


Рисунок 129. Ауроны: I – сульфуретин, II – ауреузидин, III – лептозидин, IV – маритиметин;  
Хальконы: V – бутеин, VI – картамон.

Самой обширной группой фенольных соединения являются **флавоноиды**. В основе их углеродного скелета лежит структура **флавана**, построенная из двух ароматических ядер, соединённых пиранозным циклом.



Разнообразие природных флавоноидов достигается за счёт присутствия различных заместителей в бензольных ядрах (-OH, -OCH<sub>3</sub>, -CH<sub>3</sub>), и пиранозном цикле (-OH, C=O), а также способностью образовывать гликозиды (кроме катехинов) с широким набором моно-, ди- и трисахаридов. Моносахаридами могут являться: **D-глюкоза**, **D-галактоза**, **D-ксилоза**, **L-рамноза** и **L-арабиноза**, а также **D-глюкуроновая кислота**. Дисахаридов известно не менее 10, основными являются **ритуноза** (рамноза- $\alpha$ -1-6-глюкоза), **софороза** (глюкоза  $\beta$ -1-2 глюкоза) и **самбубиоза** (ксилоза  $\beta$ -1-2 глюкоза). Примером трисахарида может служить **триоза** (глюкоза  $\beta$ -1-6 глюкоза  $\beta$ -1-6 глюкоза). Все сахара в гликозидах соединены  $\beta$ -связью с фенольными гидроксильными группами в пиранозной форме, кроме арабинозы, соединённой в фуранозной форме.

В основу классификации флавоноидов положена степень окисления пиранозного цикла и наличие гидроокислов в нём (рис. 130).

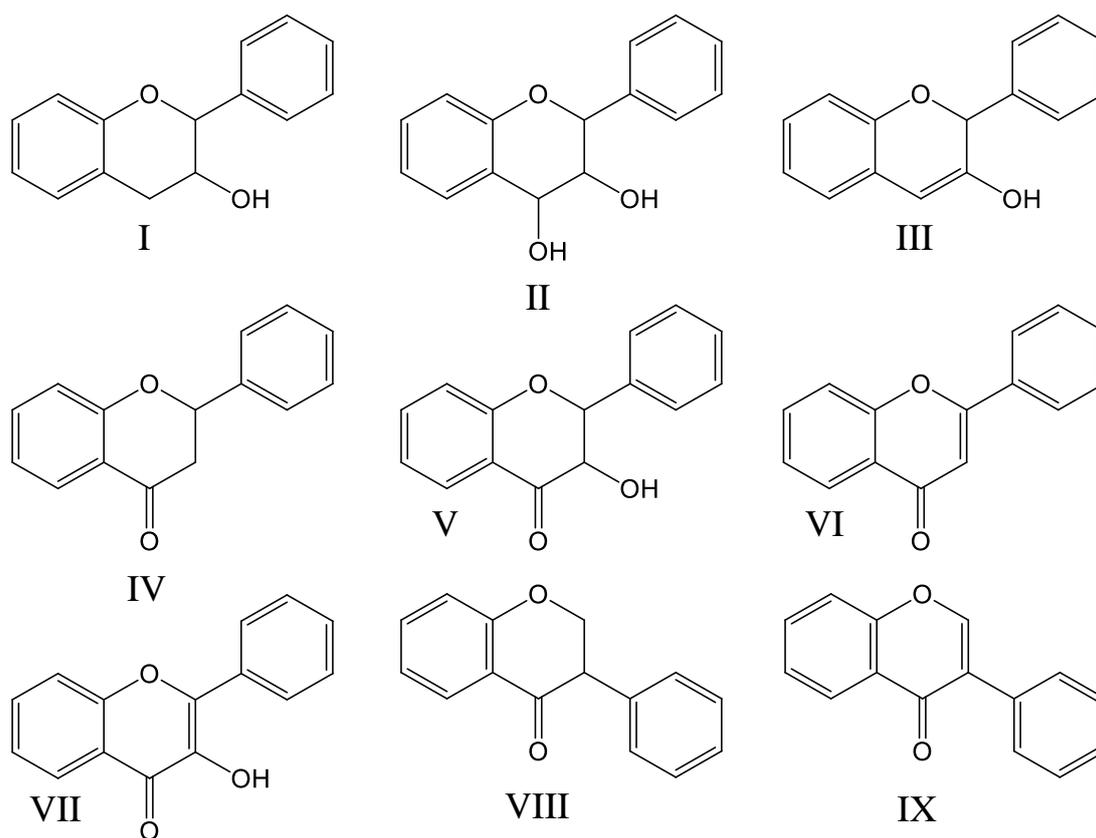


Рисунок 130. Флавоноиды: I – катехины, II – лейкоантоцианины, III – антоцианидины, IV – флавононы, V – флавонололы, VI – флавоны, VII – флавонолы. Изофлавоноиды: VIII – изофлавононы, IX – изофлавоны.

Некоторые представители флавоноидов древесных растений представлены в таблице 75, и описаны ниже.

**Катехины** представляют собой бесцветные кристаллические вещества, легкоокисляемые в окрашенные соединения.

Для катехинов характерна ярковыраженная способность к полимеризации. Они являются предшественниками конденсированных танинов и по К. Фрейденбергу превращаются в них на счёт разрыва пиранозного цикла. В результате процесса ферментации при производстве чёрного чая происходит димеризация **эпикатехина** с образованием **«чайного» танина**, обладающего слабовяжущим вкусом, вследствие взаимодействия с белками слюны. Содержание катехинов в чайном листе достигает 30%. Катехины содержатся также во многих плодах (**яблоки, груши, вишня, айва, персики, абрикосы, виноград**), играя важную роль в виноделии.

**Лейкоантоцианы** также бесцветные, но более неустойчивые соединения чем катехины, лишь в единичных случаях могут быть выделены в чистом виде. Они впервые были изучены М.С. Цветом в 1914 г., который показал их широкое распространение в растениях. При

## Флавоноиды древесных растений

Группа	Заместители	Название	Древесная порода
Катехины	5,7,3',4'-ОН	Эпикатехин	Чай
	3,5,7,3',4'-ОН	Катехин	Акация
	3,5,7,3',4',5'-ОН	Галлокатехин	Акация
	3,3',4',5'-ОН	Робинетинидол	Акация
Лейкоатоцианины	3,4,7,8,3',4'-ОН	Моллисакацидин	Акация
	3,4,5,7,4'-ОН	Лейкопеларгонидин	Эвкалипт
	3,4,7,3',4',5'-ОН	Лейкоробинетидин	Робиния
Антацианидины	3,5,7,3',4'-ОН	Цианидин	Бук
Флавононы	5,7-ОН	Пиноцембрин	Сосна
	5-ОН; 7-ОСН <sub>3</sub>	Пиностробин	Сосна
	5,7-ОН; 6-ОСН <sub>3</sub>	Стробопинин	Сосна
	5,7-ОН; 8-СН <sub>3</sub>	Криптостробин	Сосна
	5,7,4'-ОН	Ликвиритин	Слива
	5,4'-ОН; 7-ОСН <sub>3</sub>	Сакуранетин	Слива
	5,7,3',4'-ОН	Эриодиктиол	Слива
	5,7,3'-ОН; 4'-ОСН <sub>3</sub>	Гесперитин	Слива
	5,7-ОН; 2'-ОСН <sub>3</sub>	Цитронетин	Лимон
Флавонололы	3,5,7,3',4'-ОН	Дигидрокверцетин	Лиственница
	5,7-ОН	Пинобанксин	Сосна
	5-ОН; 7-ОСН <sub>3</sub>	Альпинон	Сосна
	5,7,4'-ОН	Аромадендрин	Слива
	5,7,3',4'-ОН	Гаксифолин	Слива
	7,3',4'-ОН	Фустин	Сумах
Флавоны	5,7-ОН	Хризин	Сосна
	5-ОН; 7-ОСН <sub>3</sub>	Тектохризин	Сосна
	5,4'-ОН; 7-ОСН <sub>3</sub>	Генкванин	Слива
	5,7,3',4'-ОН	Лютеолин	Слива
	5,7-ОН; 4'-ОСН <sub>3</sub>	Акацетин	Робиния
Флавонолы	3,5,7,2',4'-ОН	Марин	Шелковица
	3,7,3',4',5'-ОН	Робинетин	Робиния
	3,5,7,3',4',5'-ОН	Мирецетин	Мускатное дерево
	3,5,7-ОН	Галангин	Сосна
	3,5-ОН; 7-ОСН <sub>3</sub>	Изальпинин	Сосна
	3,5,7,4'-ОН	Камферол	Афцелия
	3,5,7,3',4'-ОН	Кверцетин	Дуб
	3,7,3',4'-ОН	Физетин	Акация
	3,5,3',4'-ОН; 7-ОСН <sub>3</sub>	Рамнетин	Жестер
	3,5,7,3',4'-ОН; 5-ОСН <sub>3</sub>	Азалеатин	Рододендрон
Изофлаваноиды	5,4'-ОН; 7-ОСН <sub>3</sub>	Прунетин	Черешня

обработке разбавленными кислотами они переходят в окрашенные **антоцианидины**, которые содержатся в растениях в виде глюкозидов – **антоцианов (антоцианинов)**.

**Антоцианидины** – красящие вещества растений, придающие листьям, лепесткам цветов и плодам разнообразные оттенки. В природе известны только 6 антоцианидинов, сочетанием которых обусловлено все разнообразие окрасок цветов и плодов. Это **цианидин** (3,5,7,3,4'-ОН) – фиолетовый, **дельфинидин** (3,5,7,3',4',5'-ОН) – сиреневый, **петунидин** (3,5,7,3',4'-ОН; 5-ОСН<sub>3</sub>) – пурпурный, **пеларгонидин** (3,5,7,4'-ОН) – оранжевый, **пеонидин** (3,5,7,4'-ОН; 3-ОСН<sub>3</sub>) – розовый, **мальвидин** (3,5,7,4'-ОН; 3',5'-ОСН<sub>3</sub>) – красный.

Строение антоцианов было установлено в 1913-1916 г.г. крупнейшим немецким химиком Р. Вильштеттером. В отличие от фотосинтетических пигментов – хлорофиллов и каротиноидов, антоцианы непластидные пигменты и содержатся в вакуолях клеток. Цвет указанных антоцианов зависит от рН среды, комплексообразования с ионами металлов и адсорбции на полисахаридах. Так цианидин в нейтральной среде имеет фиолетовую окраску, в кислой приобретает красную, а в щелочной – синюю. Комплекс антоцианов с ионами К<sup>1+</sup> имеют пурпурную окраску, а ионами Са<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> – синюю.

**Флавононы** – бесцветные кристаллические вещества особенно часто встречающиеся в плодах различных видов **цитрусовых**. Так, в кожуре **грейпфрута** содержатся **7'-рамноглюкозид нарингенина** (5,7,3'-ОН) – **нарингин**, а в кожуре **апельсина** и **мандарина** **1-рамноглюкозид гесперитина** (5,7,3'-ОН; 4'-ОСН<sub>3</sub>) – **гесперидин**. Наринген имеет горький вкус, а гесперидин – нет, и это зависит от строения дисахарида, в первом случае им является **неогесперидоза** (2-о-α-L-рамнозил-D-глюкопираноза), а во втором – **рутиноза** (6-о-α-L-рамнозил-D-глюкопираноза).

**Флаванололы** – достаточно лабильны и поэтому не накапливаются в растениях в значительном количестве. Встречаются преимущественно в свободном состоянии, нежели в виде гликозидов.

**Флавоны** – жёлтые красящие вещества, обычно встречаются в виде гликозидов. Агликон **апигенин** (5,7,4'-ОН) содержится в плодах незрелого **апельсина**, а в кожуре лимона содержится **диосметин** (5,7,3'-ОН; 4'-ОСН<sub>3</sub>).

**Флавонолы** – тоже жёлтые красящие вещества, чрезвычайно широко распространённые в растениях. Образуют большое число разнообразных гликозидов, чаще всего следующих агликонов: **камферола** (3,5,7,4'-ОН), **кверцетина** (3,5,7,3',4'-ОН) и **мирицетина** (3,5,7,3',4',5'-ОН). 3-глюкозид камферола – **астрагалин** выделен из **конского каштана**, листьев **чая** и **хурмы**, 3-рамнозил кверцетина – **кверцетрин** содержится в коре **дуба**, листьях **чая**, ягодах **винограда** и цветах **боярышника**, 3-рамноглюкозид кверцетина – **рутин** встречается в растениях очень широко (плоды **черноплодной рябины**, **софоры японской** и т.д.). Вообще гликозиды кверцетина очень многочисленны, так только в листьях **яблони**

кроме кверцетрина и рутина найдены галактозид – **гиперин**, глюкозид – **изокверцетрин**, арабинозид – **авикулярин**, ксилозид – **рейноитрин** и др.

**Изофлавоноиды** – образуют крупную группу природных соединений. В настоящее время определено строение нескольких десятков этих индивидуальных веществ. Большинство из них обладают биохимической активностью, наиболее важным являются **изофлавоны** – **генистин** (5,7,4'-ОН) и **прунетин** (5,4'-ОН; 7-ОСН<sub>3</sub>).

Одной из главных функции флавонов и флавонолов является защита растительных тканей от ультрафиолетовой радиации. Благодаря их наличию клетки эпидермиса листьев пропускают 70-80% видимого света задерживают до 95% ультрафиолетового излучения.

Окраска большинства алых, красных, розовых, лиловых и синих цветов обусловлена присутствием в вакуолях их клеток антоцианов. В окраске жёлтых цветов принимают участие ауроны, халконы, флавоны и флаванолы, хотя наиболее важным источником жёлтого-оранжевого цвета являются всё же каротиноиды (см. разделы 3.1.1 и 5.4.2.1.1). В большинстве плодов основой их окраски являются также антоцианы и в меньшей степени флаванолы. Окраска увядающих листьев главным образом обусловлена наличием флавоноловых гликозидов (зелёный цвет листьев, побегов и незрелых плодов обусловлен наличием хлорофиллов) (см. раздел 3.1.1).

Соединения с **хиноновой структурой** в растениях встречаются достаточно редко, но они распространены во многих видах грибов, в том числе и патогенных и поэтому могут встречаться в древесине поражённой ими. К соединениям этого класса относятся: **2,6-диметокси-п-хинон**, найдены в **адонисе**, производное **нафтахинона** – **юглон**, содержащийся в коже **зелёного грецкого ореха** и производные **антрахинона** – **хризофанол**, **фисцион** и другие содержащиеся в коре **крушины**. В некоторых случаях они могут выполнять функцию коферментов, как например **эмбелин**, встречающийся во многих видах тропического древесного растения **мирзины** (рис. 131). Из-за своей окраски они могут придавать древесине определённый цвет, что является немаловажным для её технического использования.

Достаточно обширной группой фенольных соединений являются **лигнаны**. По определению известного исследователя лигнанов Хоурта, введшего этот термин в научный оборот в 1936 году – они представляют собой группу оптически активных соединений с  $\beta$ - $\gamma$ -добензилбутановым скелетом. При этом фенильные ядра могут содержать заместители, а пропановые цепи находиться в различных степенях окисления, иногда циклизуясь с образованием тетрагидрофурановых и других структур. В основе их классификации лежит строение углеродного скелета их молекул (рис. 132).

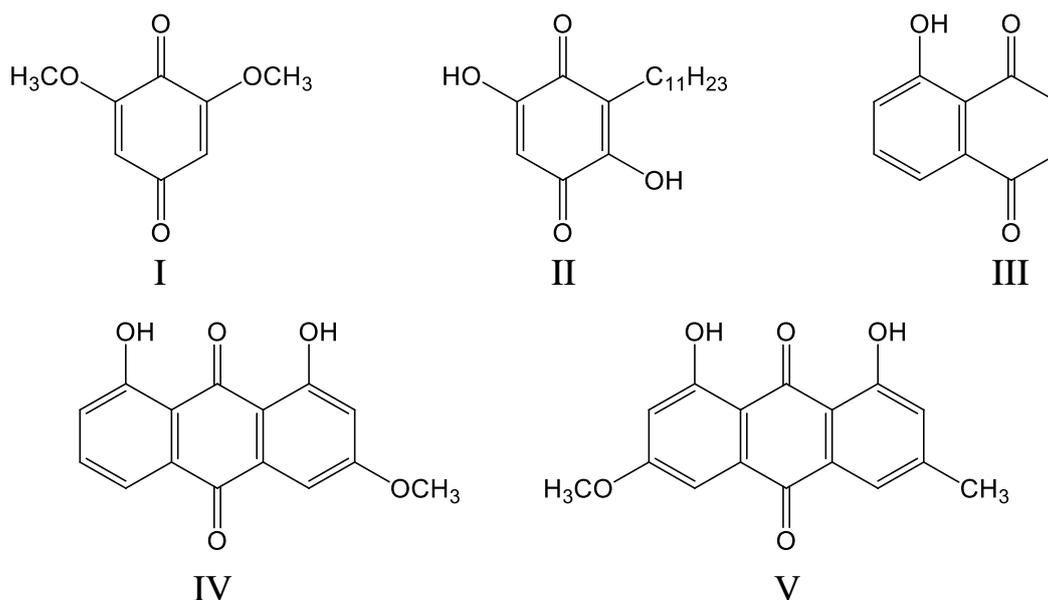


Рисунок 131. Хиноны:

I – 2,6-диметокси-п-хинон; II – эмбелин; III – юглон; IV – хризофанол; V – фисцион.

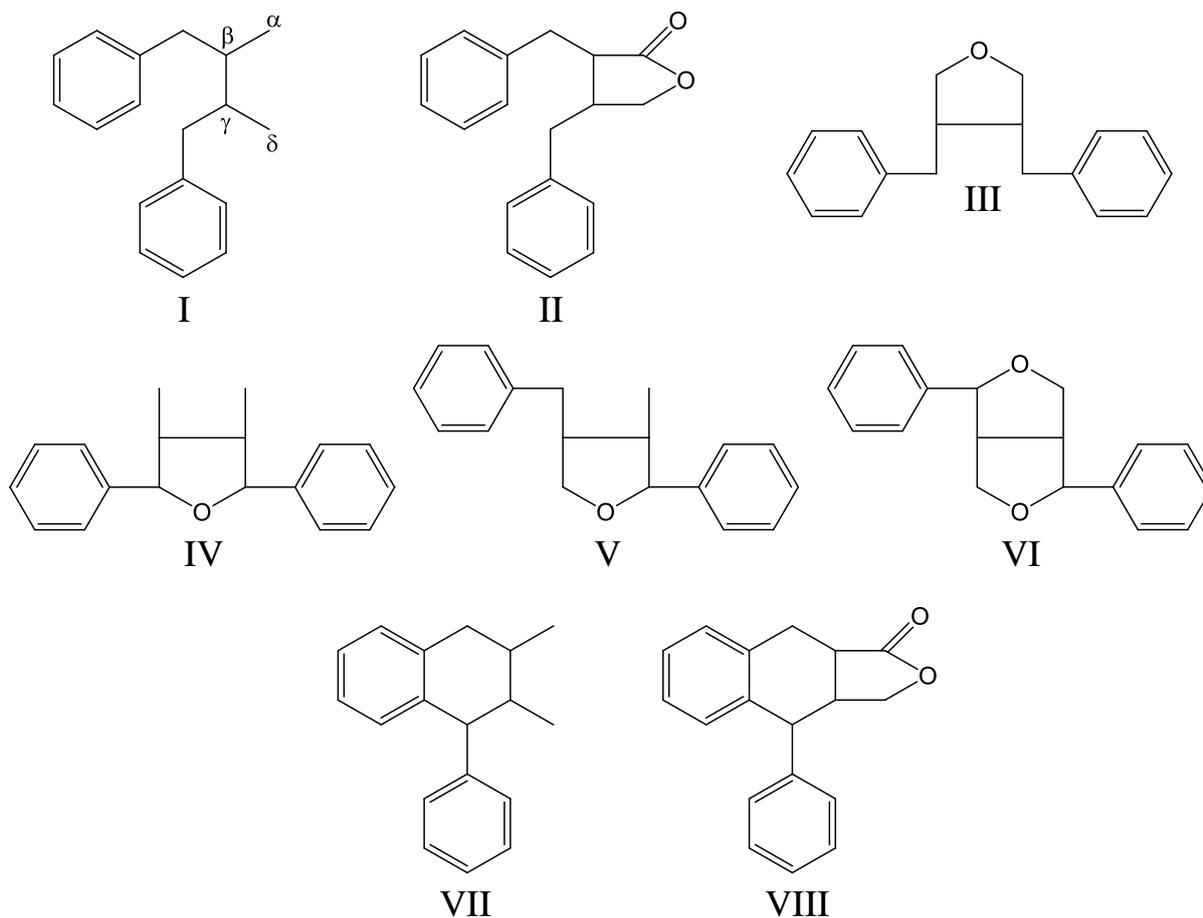


Рисунок 132. Лигнаны:

I –  $\beta$ - $\gamma$ -дибензилбутаны, II –  $\beta$ - $\gamma$ -дибензилбутиролактоны,  
 III – 3,4-дибензилтетрагидрофураны, IV – 2,5-дифенилтетрагидрофураны,  
 V – 2-фенил-4-бензилтетрагидрофураны, VI – тетрагидрофуурофураны,  
 VII – 1-фенилтетрагидронафталины, VIII – фенилтетрагидронафталин-2,3-лактоны.

В основном лигнаны содержатся в ядровой древесине и коре в количествах измеряемых десятими и сотыми долями %. Наибольшее их количество присутствует в семенах, **кино** и смолообразных выделениях древесных растений естественной и патогенной\* природы. Они достаточно широко распространены в растительном мире и существуют как в свободном виде, так и в форме гликозидов.

Биосинтез лигнанов, по видимому протекает параллельно с биосинтезом лигнина из одних и тех же фенилпропановых предшественником (см. раздел 3.6.2).

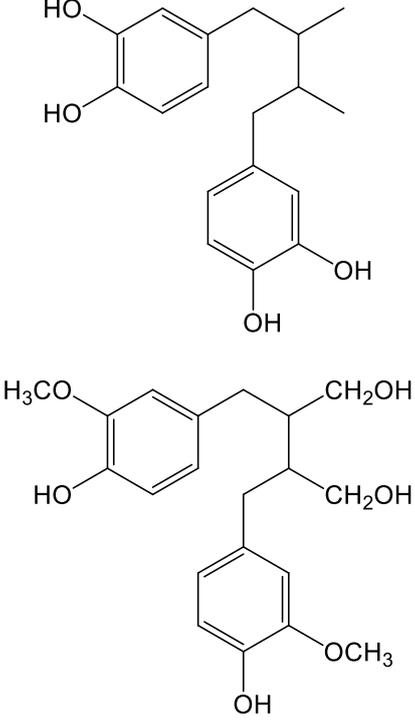
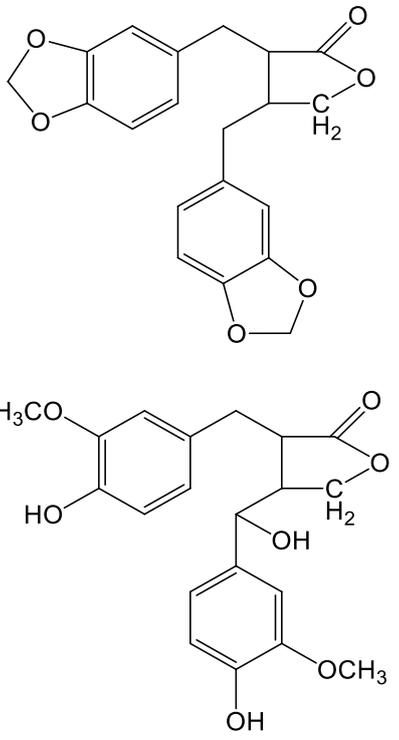
Основные представители лигнанов древесных пород представлены в таблице 76.

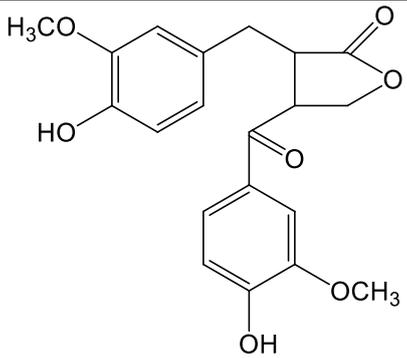
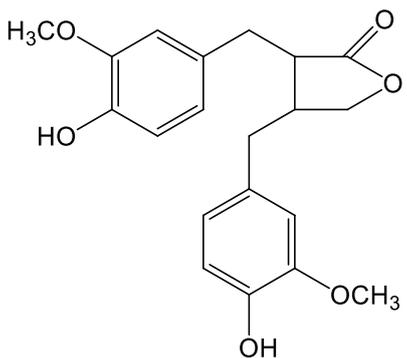
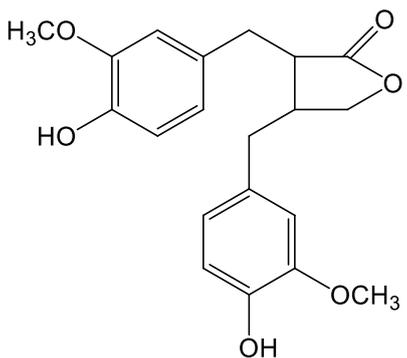
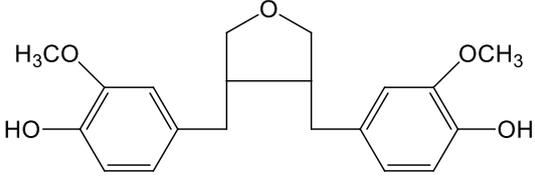
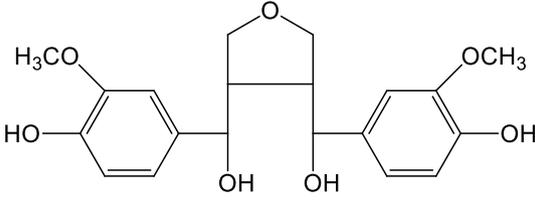
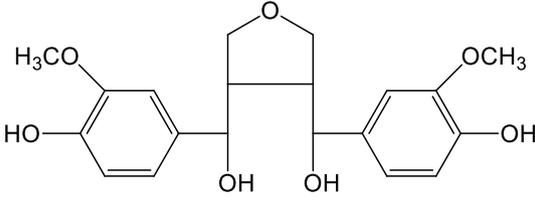
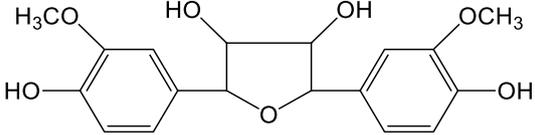
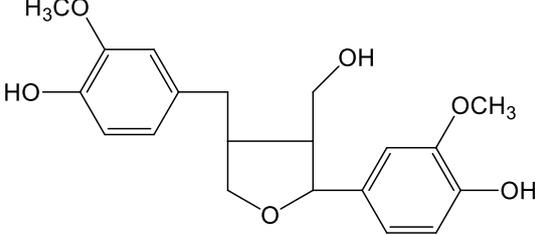
Таблица 76

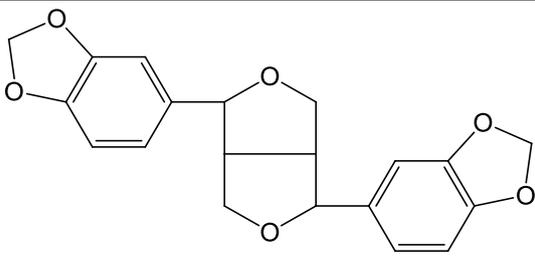
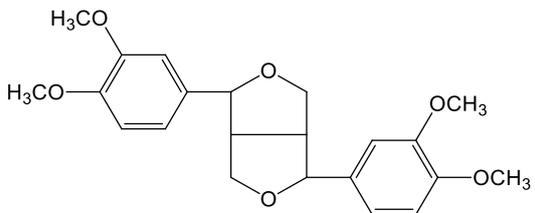
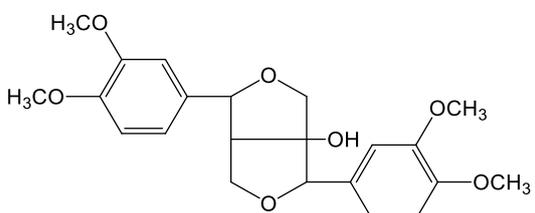
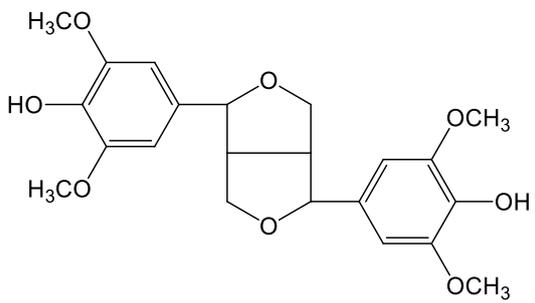
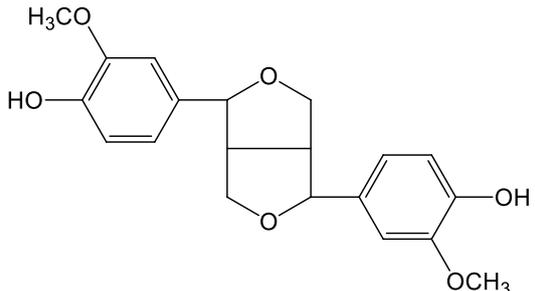
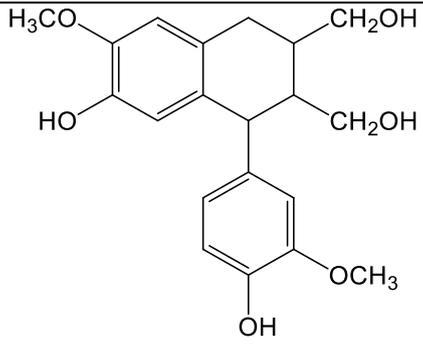
Лигнаны древесных растений

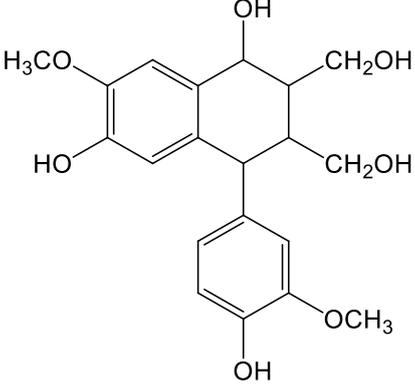
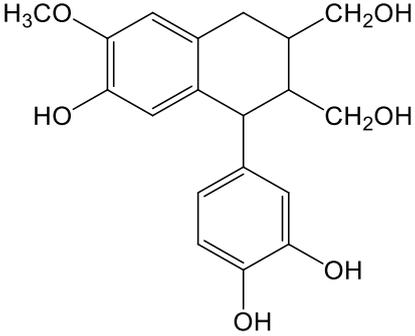
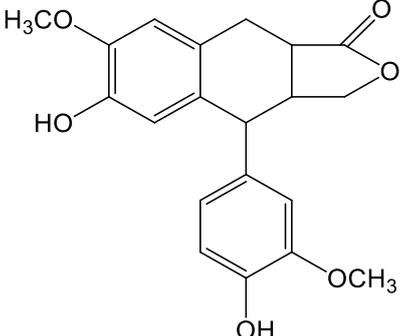
Группа	Отдельные представители	Названия	Древесная порода
β-γ-дибензил-бутаны		Мезо-дигидро-гваяретиковая кислота	Бакаут (смола) (2,7%)
		Гваяретиковая кислота	Бакаут (смола)

\* Древесина сливы, поражённой грибом *Coriolus versicolor* содержит много **изооливила**, отсутствующего в здоровой, а содержание некоторых флавоноидов, наоборот, при этом существенно снижается.

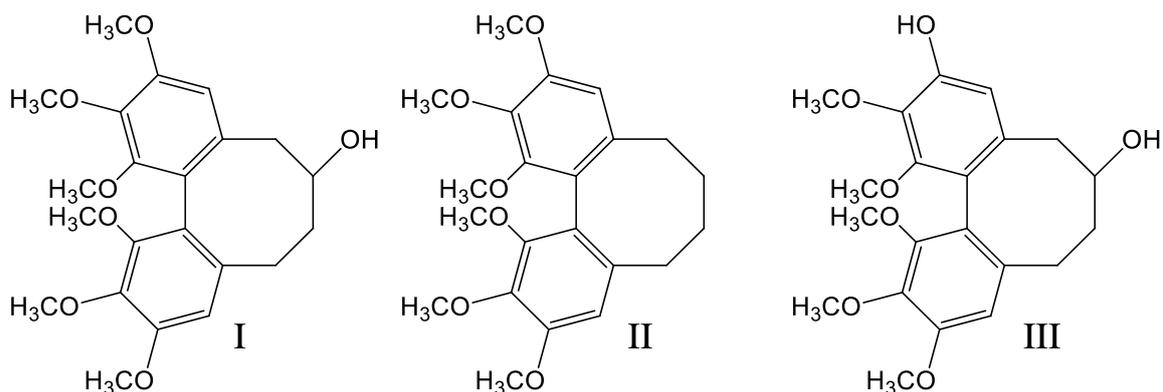
	 <p>The top structure is Nordihydroguaiaretic acid, featuring a central 2,3-dimethylbutane-2,3-diol moiety. One carbon is linked to a 3,4-dihydroxyphenyl group, and the other is linked to a 2,4,6-trihydroxyphenyl group. The bottom structure is Secoisolariciresinol, featuring a central 2,3-bis(hydroxymethyl)butane-2,3-diol moiety. One carbon is linked to a 3-methoxy-4-hydroxyphenyl group, and the other is linked to a 2,4-dimethoxyphenyl group.</p>	<p>Нордигидрогваяретиковая кислота</p> <p>Секоизоларичрезинол</p>	<p>Бакаут (смола)</p> <p>Ель, лиственница, ногоплодник</p>
<p><math>\beta</math>-<math>\gamma</math>-дибензилбутиролактоны</p>	 <p>The top structure is Quinocinin, featuring a central 2,3-dihydro-2H-benzofuran moiety. One carbon is linked to a 2,3-dihydro-2H-benzofuran-5-yl group, and the other is linked to a 2,3-dihydro-2H-benzofuran-5-yl group. The bottom structure is Oximetazeresinol, featuring a central 2,3-bis(hydroxymethyl)butane-2,3-diol moiety. One carbon is linked to a 3-methoxy-4-hydroxyphenyl group, and the other is linked to a 2,4-dimethoxyphenyl group.</p>	<p>Хинокинин</p> <p>Оксиметаирезинол</p>	<p>Кипарисовик</p> <p>Ель</p>

	 	Кетометарезинол	Ель
		Метарезинол	Ель, ногоплодник (ядровая древесина – 2,26%)
3,4-добензил-тетрагидрофураны	 	3,4-диванилил-тетрагидрофуран	Ель
		Лиовил	Ель, лиственница
2,5-дифенил-тетрагидрофураны		Оливил	Маслина (смола >50%)
2-фенил-4-бензил-тетрагидрофураны		Ларицирезинол	Ель, лиственница (раневая смола – 7%)

Тетрагидро- фурофураны		Азаринин	Зантоксилум
		Эудесмин	Эвкалипт (кино – 10%)
		Гмелинол	Гмелия (ядровая древесина – 2,3%)
		Лирифизинол (D-глюкозид- лириодендрин)	Тополь, тюльпанное дерево
		Пинорезинол	Ель, сосна (свилеватая древесина – 2,5-3,0%), элеутерококк (древесина корней)
1-фенил- тетрагидро- нафталины		Диметилизола- рицирезинол	Ольха

	 	Изооливил	Маслина
1-фенил-тетрагидро-нафталин-2,3-лактоны		Конидендрин	Тис ягодный (ядровая древесина – 1,0%)  Ель, ногоплодник, тсуга

Большое разнообразие лигнанов содержится в лимоннике (более 10). Наиболее богата ими кора стеблей (5-9%) и корневище (5-13%), а также плоды и семена (4-5%). Среди них наиболее интересными, с точки зрения строения является группа лигнанов, в которых пропановые цепочки замыкаясь  $\alpha$  и  $\delta$  углеродными системами образуют октановое кольцо конденсированное с бензольными ядрами. К лигнанам этой особой группы относятся: схизандрин (I), дезоксисхизандрин (II), схизандрол (III) и некоторые другие:



Лигнаны хорошо растворяются в органических растворителях, но не перегоняются с водяным паром. Первоначальную экстракцию растительного сырья проводят этанолом или ацетоном (эфир не применяется т.к. он образует с некоторыми лигнанами нерастворимые соединения). Выделение мезо- дигидрогваяретиковой и гваяретиковой кислот, ларицирезинола и пинорезинола осуществляют действием на экстракт концентрированных растворов NaOH или KOH, приводящих к образованию солей нерастворимых в этаноле. После отделения осадка раствор упаривают или охлаждают и выпавший осадок лигнанов последовательно экстрагируют растворителями с возрастающей полярностью (петролейный эфир, бензол, хлороформ, этилацетат, бутанол), из которых их перекристаллизовывают. Дальнейшее разделение на индивидуальные соединения осуществляют методами хроматографии на бумаге. Лигнаны с пирокатехиновыми, гваяцильным и сирингильными группами обнаруживают на хроматограммах действием раствора жёлтой кровяной соли по образованию берлинской лазури. Лигнаны с простыми фенольными группами обнаруживают сочетанием с солями диазония по образованию жёлтых, розовых, красных и фиолетовых соединений.

Индивидуальные лигнаны представляют собой кристаллические бесцветные соединения с кристаллами разной формы (бипирамиды, комковатые грозди, тонкие иглы) с сильно различающейся температурой плавления (от 65 до 270°C) и обладающие жёлтой и голубой флуоресценцией в ультрафиолетовом свете.

Лигнаны являются фармакологически активными соединениями. Так, нордигидрогваяретиковая кислота используется в качестве антиоксиданта в консервной, пищевой промышленности и кормопроизводстве, а лигнаны семян кубебы, чёрного перца, лимонника и элеоутерококка являются хорошими биостимуляторами.

**Трополонами** называются ненасыщенные соединения с семичленными кольцами, производные 2-окси; 2,4,6-циклогептатриен-1-она. Впервые одно из таких соединений ( $\gamma$ -туяплицин) было выделено в

1933 году Шерардом и Андерсеном из древесины **туи** при перегонки с водяным паром, которое они считали фенолом. В 1936 году японским исследователем Т. Нозое были получены комплексы этих соединений с металлами. И только в 1945 году Дьюар пришёл к заключению, что они являются производным нового типа небензольной ароматической структуры и предложил называть их трополонами.

Эти вещества являются фунгицидными компонентами ядровой древесины **туи** и некоторых других устойчивых к гниению видов семейства **кипарисовых**. Позднее было установлено, что давно известные алкалоиды **колхицин** и его производные также имеют трополоновую структуру.

Кроме изомеров –  **$\alpha$** ,  **$\beta$**  и  **$\gamma$ -туяплатинов** из древесины различных видов **туи** были выделены  **$\alpha$**  и  **$\beta$ -туяплицинолы** из древесины **туевика японского** –  **$\beta$ -долабрин**, из **кипарисовика** – **нуткатин**, а из древесины **кипариса** – **пигмаеин** (рис. 133).

Считается возможным, что трополоны образуются из терпенов или имеют с ним одинаковых предшественников.

Гидроксильная группа трополонов имеет энольную природу и по кислотности занимает промежуточное положение между фенольным гидроксилом и карбоксилем. Карбонильная группа имеет сходство с карбонилем карбоксильной группы и не даёт характерных для неё реакции. Частичное гидрогенизация трополонового ядра приводит к образованию производных циклогептана. Ядро достаточно устойчиво к окислению и при действии персульфатов позволяет ввести ещё одну гидроксильную группу, но при действии перманганатов или хроматов оно расщепляется. При обработке трополонов концентрированными растворами щелочей ядро сужается с образованием производных бензойной кислоты.

Характерной является реакции трополонов с солями железа (III) и меди (II), приводящие к образованию координационных комплексов. Комплексы с ионами  $Fe^{3+}$  имеют ярко-красный цвет и нерастворимые в воде, но растворимы в органических растворителях, а комплексы с ионами  $Cu^{2+}$  – зелёного цвета и обладают аналогичной растворимостью. При избытке ионов  $Fe^{3+}$  цвет комплекса меняется на зелёный и появляется растворимость в воде. Эти свойства трополонов используются для их количественного калориметрического определения и выделения путём перекристаллизации из органических растворителей, с последующим разложением комплексов подщелачиванием.

Простые моноциклические трополоны представляют собой бесцветные твёрдые вещества с низкой температурой плавления (56-95°C), умеренно растворимые в воде и хорошо растворимые в органических растворителях, обладающие способностью перегоняется с водяным паром и возгоняться.

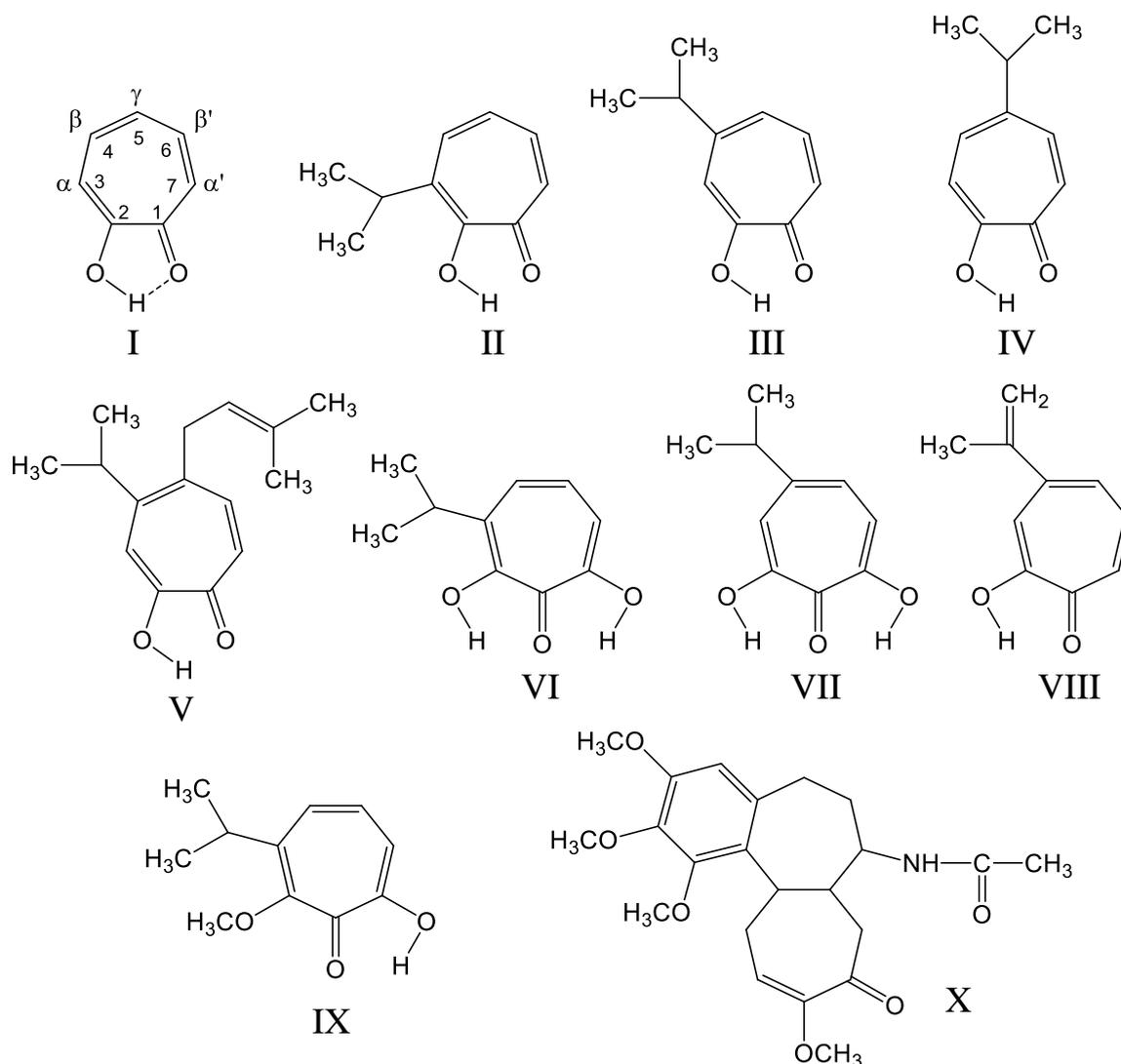


Рисунок 133. Трополоны:

I – трополон, II –  $\alpha$ -туяплицин, III –  $\beta$ -туяплицин (хинокитиол), IV –  $\gamma$ -туяплицин, V – нуткатин, VI –  $\alpha$ -туяплицинол, VII –  $\beta$ -туяплицинол, VIII –  $\beta$ -долабрин, IX – пигмаein, X – колхицин.

Присутствие трополонов характерно для ядровой древесины ряда видов **кипарисов, кипарисовиков, можжевельников, туй, туевиков, биот** и других. Содержание этих соединений в древесине снижается от корней к стволу и далее к кроне и, в среднем, не превышает десятых долей %, за исключением некоторых видов **кипарисов** (1,4-2,2%), что затрудняет их химическую переработку, вследствие высокой коррозии железных конструкций по причине, рассмотренной выше.

Трополоны обладают ярко выраженной токсичностью по отношению к дереворазрушающим грибам, вызывающим в основном бурую гниль. Наряду с фунгицидными свойствами, определяющими стойкость ядровой древесины к гниению, трополоны обладают и бактерицидными свойствами, например, к возбудителям туберкулёза.

#### 5.4.1.1.2. Высокомолекулярные фенольные соединения

К высокомолекулярным фенольным соединениям растительного происхождения относятся **гидролизуемые** и **конденсированные танины** (техн. – **танинды**), а также лигнины рассмотренные в разделе 5.3.

Первые опыты по выделению из водных экстрактов древесины и коры различных пород, активных соединений, способных превращать шкуры животных в дублёную кожу – **дубильных веществ**, впоследствии названных **танинами** (от фр. *tanner* – дубить кожу) относятся к концу XVIII столетия. Спустя столетие в 1894 году Андреаш и Проктер составили таблицы качественных реакций для водных и спиртовых растворов этих веществ. В 1913 году Деккер дал определение этим веществам, как «соединениям многоатомных фенолов, имеющих вяжущий вкус, дубящих кожу и осаждающих белки и алкалоиды из их разбавленных растворов». В 1920 году Фрейденберг предложил разделить дубильные вещества на две группы: **гидролизуемые (пирогаллоловые)** и **конденсированные (пирокатехиновые)**.

В настоящее время под терминами дубильные вещества, или «органические дубители» подразумевают высокомолекулярные соединения фенольного характера с молекулярной массой 1000-5000 Da (иногда до 20000 Da), представленные следующими группами:

1. Гидролизуемые дубильные вещества:
  - **галлотанины** – эфиры галловой кислоты и сахаров
  - несахаридные эфиры галловой кислоты
  - **эллаготанины** – эфиры эллаговых кислот и сахаров
2. Конденсированные дубильные вещества:
  - производные **флаванолов**
  - производные **флавандиолов**
  - производные **оксистильбенов**

Гидролизуемые дубильные вещества представляют собой сложные эфиры фенолкарбоновых кислот и моно- и дисахаридов. При действии на них гидролизующих агентов (кислот, щелочей, ферментов **эстераз**) они расщепляются на исходные соединения. В качестве кислот в них присутствует **галловая, эллаговые** и некоторые другие фенолкарбоновые кислоты, а в качестве сахаридов – **глюкоза, арабиноза, ксилоза, фруктоза, галактоза, мальтоза, рамноза, сахароза** и т.д.

**Галлотанины** могут быть представлены моно-, ди-, три-, тетра-, пента- и поли-галлоильными эфирами. Представителем моно-галлоидных эфиров являются  $\beta$ -1-о-галлоил-D-глюкоза ( **$\beta$ -D-глюкогаллин**), выделенный из коры **эвкалипта**. Диэфиром галловой кислоты и  $\alpha$ -оксиметил-D-рибозы (**гамамелозы**) является **гамамелитанин**, найденные в коре **каштана**. Тригаллоильный эфир глюкозы –  **$\beta$ -1,3,6-три-**

**о-галлоил-D-глюкоза** содержат плоды терминалии, а **α-β-2,3,4,6-тетра-о-галлоил-D-глюкоза** и **β-пента-о-галлоил-D-глюкоза** содержится в галлах **сумаха полукрылого** – «**чернильные орешки**» («**китайский таннин**») и галлах **фисташки** («**бузгунча**»). Кроме этого в «**китайском таннине**» найдены эфиры **м-дигалловой кислоты** и предположительно полигалловой кислоты, например **β-пента-о-м-дигаллоил-D-глюкоза** (рис. 134).

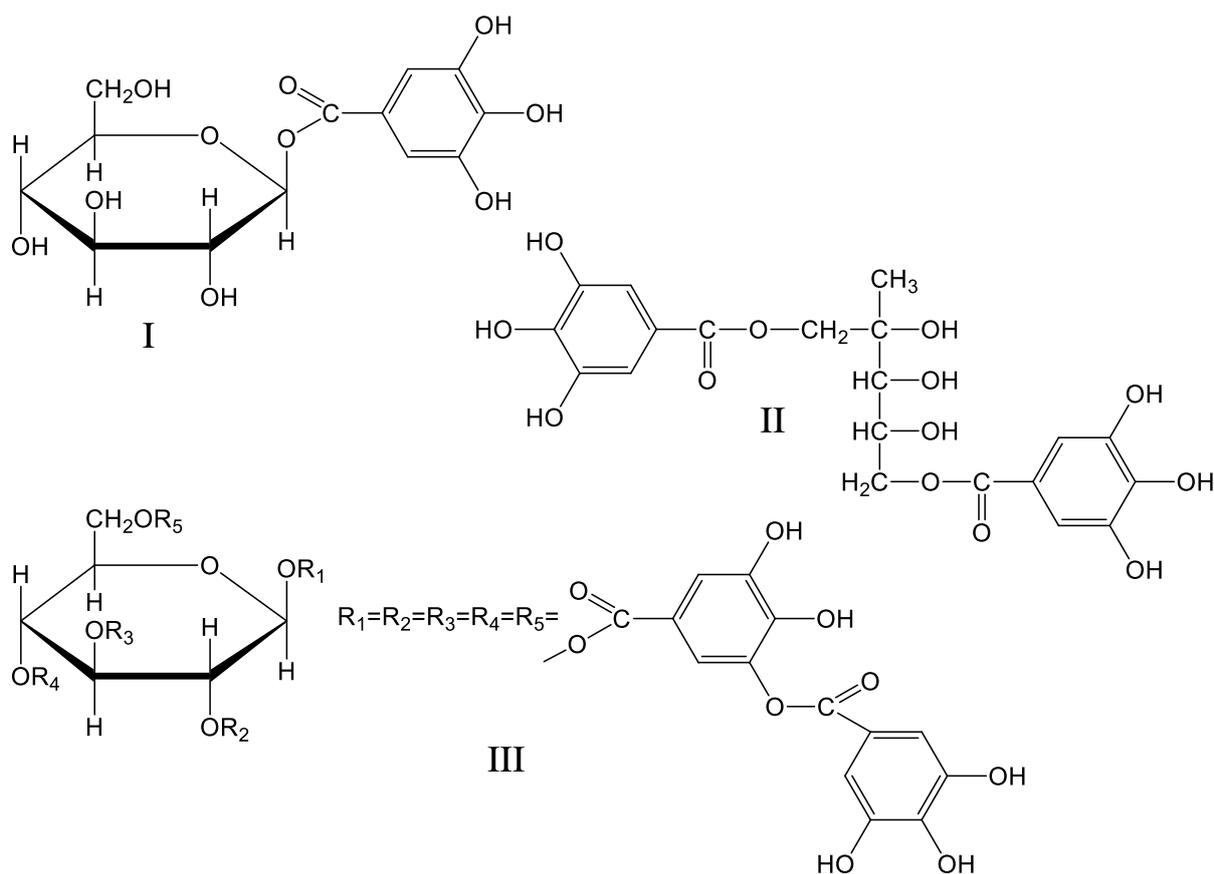


Рисунок 134. Сахаридные эфиры галловой кислоты:  
I – β-D-глюкогаллин, II – гамамелитанин, III – β-пента-о-м-дигаллоил-D-глюкоза.

В 1923 году Каррер впервые обнаружил, что «китайский таннин» представляет собой смесь большого количества галловых эфиров для которых было предложено до 200 формул. Фрейденберг предложил, что в галлах **дуба лузитанского** («**турецкий таннин**») в среднем эфиры имеют один неэтерифицированный гидроксил глюкозы, а два – этерифицированы галловой кислотой и два – м-дигалловой.

Принято считать, что существует общность состава и строения «китайского таннина», дубильных веществ **самаха дубильного** и листьев **скумпии кожевенной** представленных в основном **окта-** или **нона-галлоилглюкозой**, в отличие от «турецкого таннина», являющегося **гекса-** или **гепта-галлоилглюкозой**.

Кроме эфиров галловой кислоты с сахарами в дубильных веществах присутствуют её эфиры с **хинной**, и **оксикоричной**, **кофейной**, **хлорогеновой**, **шикимовой** и другими кислотами, а также с катехинами. Так в зелёных листьях чая обнаружена **3-о-галлоилхинная кислота** (теогаллин), а в плодах **цесальпий дубильной** («диви-диви») и **цесальпий коротколистной** («альгаробиллы») наряду с теогаллином, обнаружена **3-о-дигаллоил**, **4,5-ди-о-галлоилхинная кислота** (таратаннин). Из чёрного чая выделен галлоильный эфир пирокатехина (**3-о-галлоилкатехин**) являющийся промежуточным соединением между гидролизуемыми (галлотаннинами) и конденсированными дубильными веществами (**катехинами**) (рис. 135).

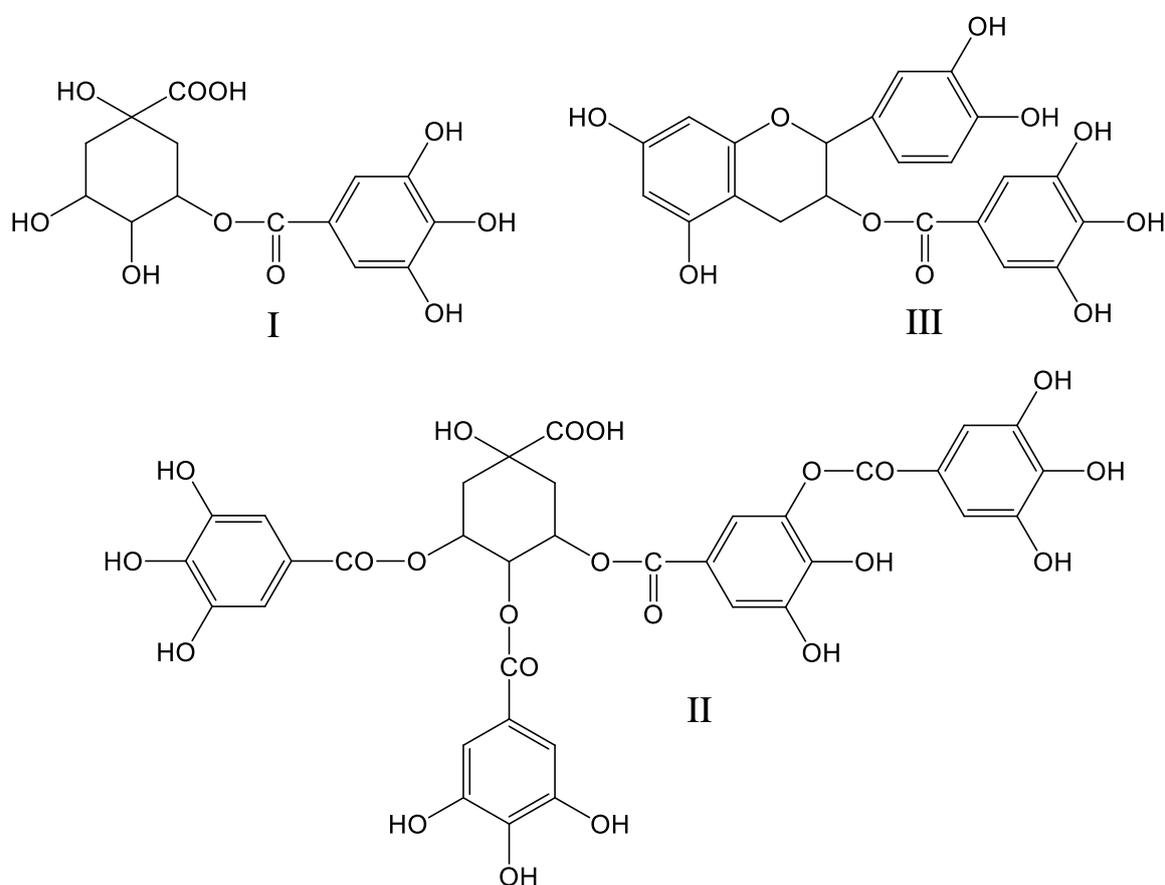


Рисунок 135. Несахаридные эфиры галловой кислоты:  
I – теогаллин, II – таратаннин, III – 3-о-галлоил-катехин.

В отличие от галлотаннинов, **эллаготаннины** после гидролиза образуют либо **эллаговую**, либо кислоты генетически связанные с эллаговой – **хебуловую**, **дегидродигалловую** и др. (рис. 136).

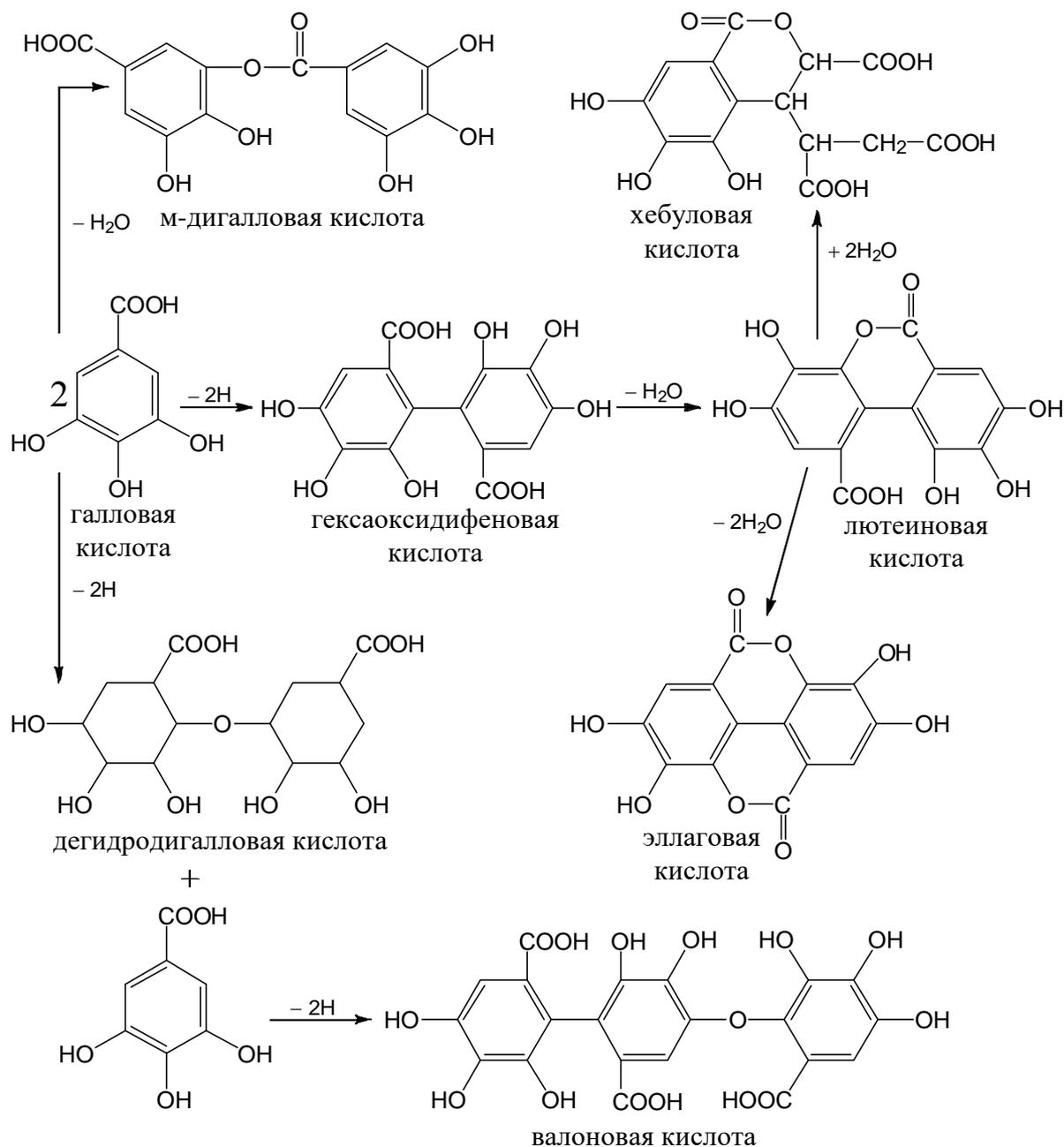


Рисунок 136. Генетическая связь некоторых эллаговых кислот

Первым представителем группы эллаготаннинов, выделенным в чистом виде Шмидтом в 1951 году из бобов «диви-диви» был **корилагин**, который при гидролизе даёт по одной молекуле, **галловой** и **эллаговой** кислот и глюкозы. К таннинам, содержащим **хебуловую** кислоту относятся **хебулиновая** и **хебулаговая** кислоты, содержащиеся в плодах **терминалии** («миробаланы»). При гидролизе молекулы первой образуются молекула **хебуловой** кислоты, **глюкозы** и три молекулы **галловой** кислоты, а второй – по одной молекуле **хебуловой**, **эллаговой**, **галловой** кислот и **глюкозы** (рис. 137).

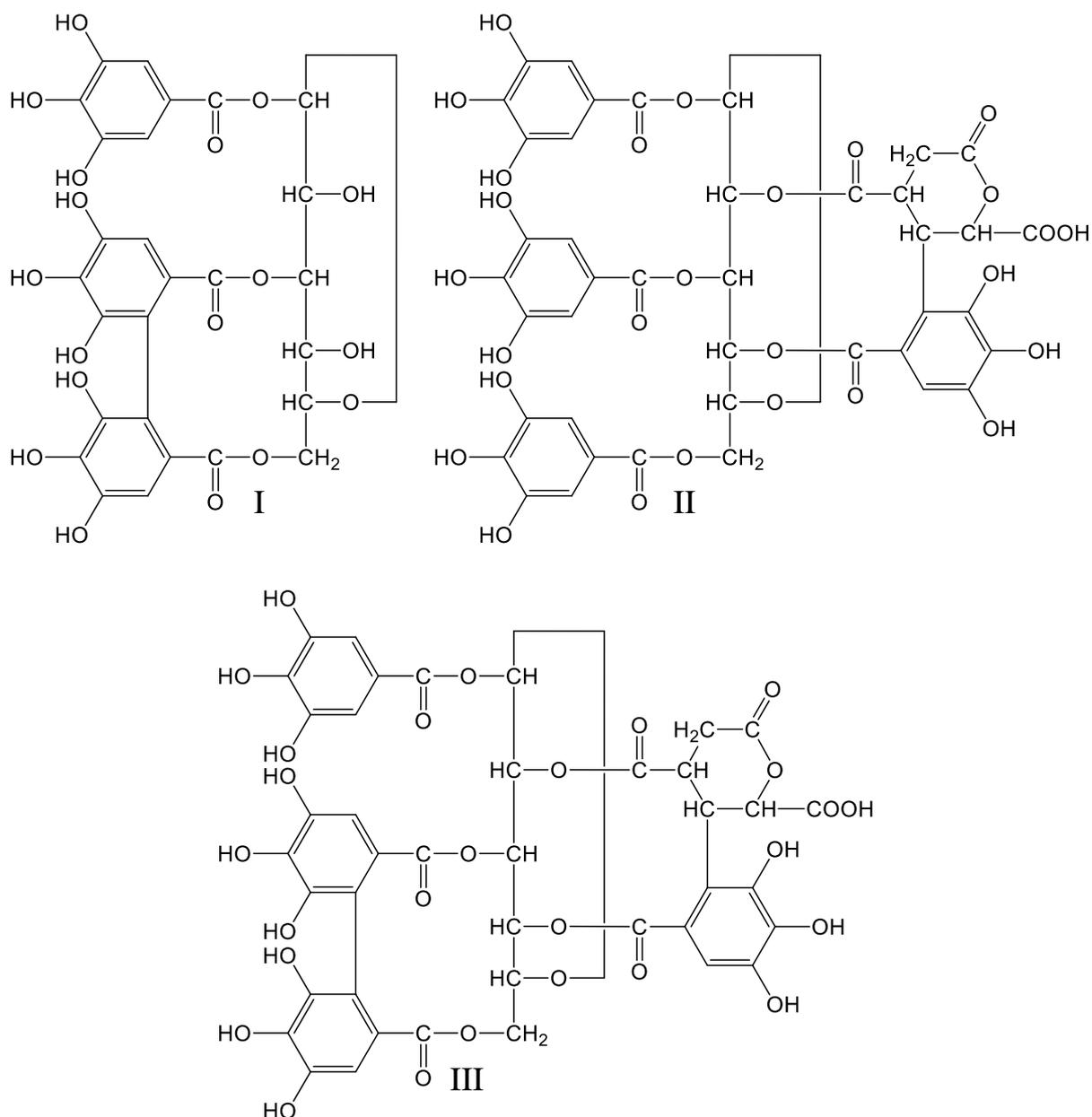


Рисунок 137. Эллаготаннины, содержащие эллаговую и хебуловую кислоты:  
 I – корилагин, II – хебулиновая кислота, III – хебулаговая кислота.

Эллаговые дубители, содержащие производные **гексаоксидифеновой кислоты** выделены из «альгаробиллов». Это **бревилагин I**, в молекуле которого глюкоза связана с двумя молекулами **дегидрогексаоксидифеновой** кислоты, **бревилагин II**, содержащие в молекуле остаток **гексаоксидифеновой** и **дегидрогексаоксидифеновой** кислоты и **терхебин**, в котором молекула глюкозы связана с тремя молекулами **галловой** и одной молекулой **изогексаоксидифеновой** кислот (рис. 138).

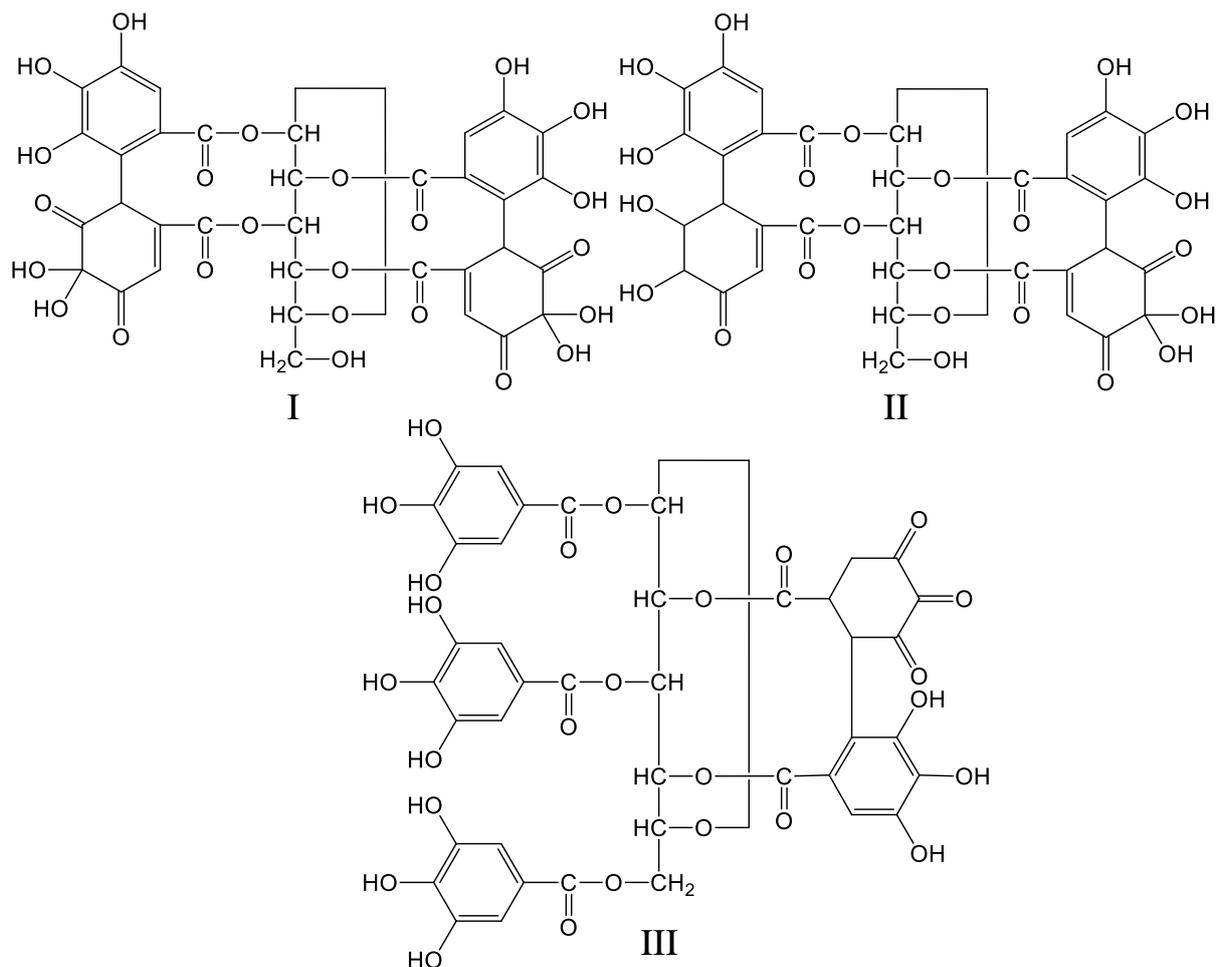


Рисунок 138. Эллаготаннины, содержащие гексаоксидифеновую кислоту и её производные:

I – бревилагин-I, II – бревилагин-II, III – терхебин.

Предполагают, что гидролизуемые танины образующиеся в листьях (в которых они находятся в **обкладочных клетках**, окружающих **жилки**), откуда проникают во флоэмную часть и далее разносятся по всему растению. В стеблях, стволах и корневищах они локализуются в **вакуолях** паренхимных клеток **сердцевинных лучей** ксилемы и флоэмы, в пробковой ткани их нет.

Качественные методы определения гидролизуемых танинов основаны на цветных реакциях с некоторыми соединениями:

- ванилин в кислой среде даёт красное окрашивание;
- железо-аммонивые квасцы и другие соли  $Fe^{3+}$  - чёрно-синее окрашивание;
- соли алюминия:
  - пирогаллоовые танины – зеленовато-жёлтое окрашивание;
  - пирокатехиновые танины – коричневое окрашивание.

- нитрозометилуретан:
  - пирокатехиновые таннины – полностью осаждающиеся при кипячении;
  - пирогаллоловые оставшиеся, в фильтрате, в присутствии железоаммониевых квасцов и ацетата натрия – фиолетовое окрашивание.

Количественные методы определения основаны на титровании растворами желатина, или окисления перманганатом калия в присутствии индигокармина, а также по разности массы водоэкстрактивных веществ и их остатка после связывание танинов белками хромированного кожного порошка.

Суммарное содержание гидролизуемых танинов в некоторых древесных растениях представлено в таблице 77.

*Таблица 77*

Содержание гидролизуемых танинов в древесных растениях

Древесное растение	Название дубильного препарата	Содержание таннинов
Сумах полукрылый (галлы)	Китайский таннин	50–80
Дуб лузитанский (галлы)	Турецкий танин	50–60
Фисташка (галлы)	Бузгунча	до 45%
Цесальпия дубильная (плоды)	Диви диви	до 50%
Цесальпия коротколистная (плоды)	Альгаробиллы	до 68%
Терминалия (плоды)	Миробаланы	до 50%
Сумах дубильный (листья)	Сумаховый танин	до 15%
Скумия кожевенная (листья)	Экстракт скумпии	до 25%
Различные виды каштана (древесина)	Экстракт каштана	6–11%
Различные виды дуба (древесина)	Экстракт дуба	6–9%
Ольха (одревесневшие соплоды)	Ольховые «шишки»	2–3%

Выделение индивидуальных гидролизуемых танинов является достаточно трудоёмкой задачей, в связи с тем, что они присутствуют в растительных тканях в виде сложных смесей родственных соединений имеющих близкие показатели растворимости и другие физические и химические свойства. Большинство методов выделения основано на экстракции различными растворителями (вода, этанол, ацетон и т.д.) при температурах близких к температурам кипения, с последующим осаждением солями натрия, цинка и других металлов и перекристаллизаций из горячих водных растворов.

**Конденсированные дубильные вещества** в отличие от гидролизуемых при действии минеральных кислот не расщепляются, а конденсируются с образованием продуктов красно-коричневого цвета

растворимых в горячей воде называемых **флобафенами**. Иногда это происходит в результате ферментативного окисления в повреждённых клетках растений.

Считается, что биогенетические предшественниками конденсированных дубильных веществ являются мономерные полиоксифенолы, относящиеся к производным пирокатехина – **флаванолам** и **флавандиолам** и **оксистильбенам**. Эти соединения чрезвычайно многообразны и выделены из соответствующих растительных тканей, содержащих конденсированные дубильные вещества: из **чайного** листа – 8, из коры **ели** – 11, из древесины **квебрахо** – 14 соединений, из коры **мимозы** – 37 и т.д.

Для объяснения механизма превращения мономерных предшественников в конденсированные дубильные вещества выдвинуто несколько теорий. В настоящее время предпочтение отдается двум из них:

- Конденсация катализируемая кислотами по Фрейденбергу
- Окислительная полимеризация по Хатуэю

Пока не ясно, является ли образование этих высокомолекулярных веществ, следствием отмирания живых клеток, или они образуются в процессе регулируемой окислительно-энзиматической полимеризации в живых растительных тканях. Не исключено, что часть их может образовываться в процессе экстракции при повышенной температуре.

Кислотно-каталитический механизм может быть принят лишь с оговорками, предполагающими длительность природных процессов, приводящих к конденсации при незначительной кислотности среды (рис. 139).

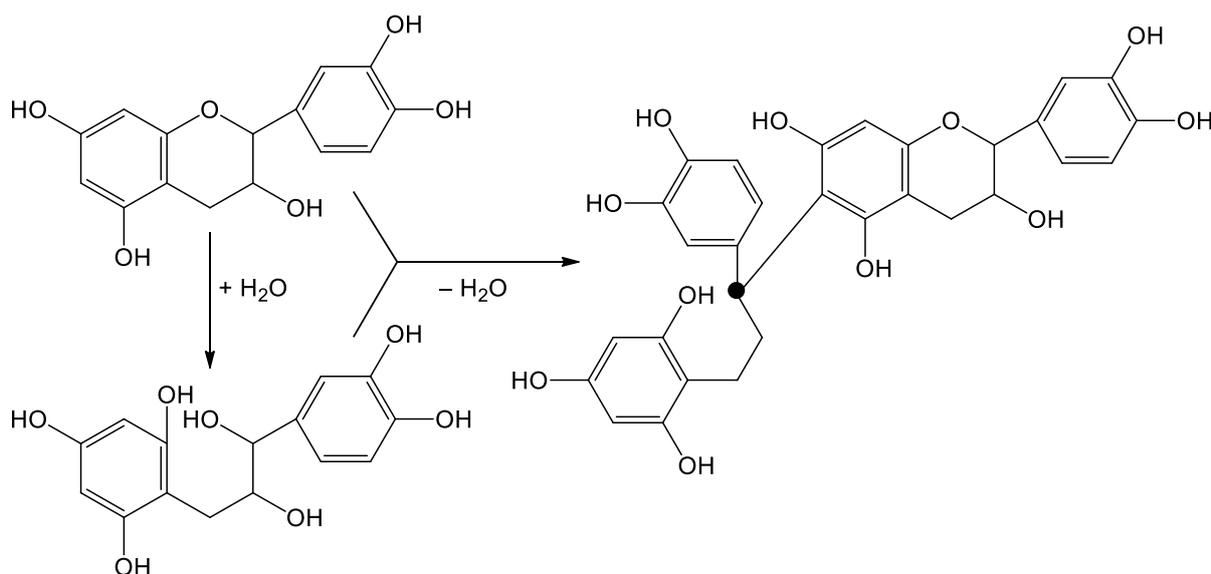


Рисунок 139. Кислотная конденсация катехина по Фрейденбергу

По этой схеме Фрейденбергом в 1953 году был получен **дикатехин**.

Окислительная, полимеризация катехина, как второй путь образования конденсированных дубильных веществ, была исследована Хатуэйем в 1957 году на модельных соединениях ферментативно в присутствии полифенолоксидаз и с применением такого окислителя, как оксид серебра. Полученные аморфные высокомолекулярные продукты обладали дубильными свойствами и имели спектры поглощения и аналитические характеристики, такие же как очищенные фракции конденсированных дубильных веществ выделенных из древесины **акации** и листьев **цикарии** («гамбир катеху») (рис. 140).

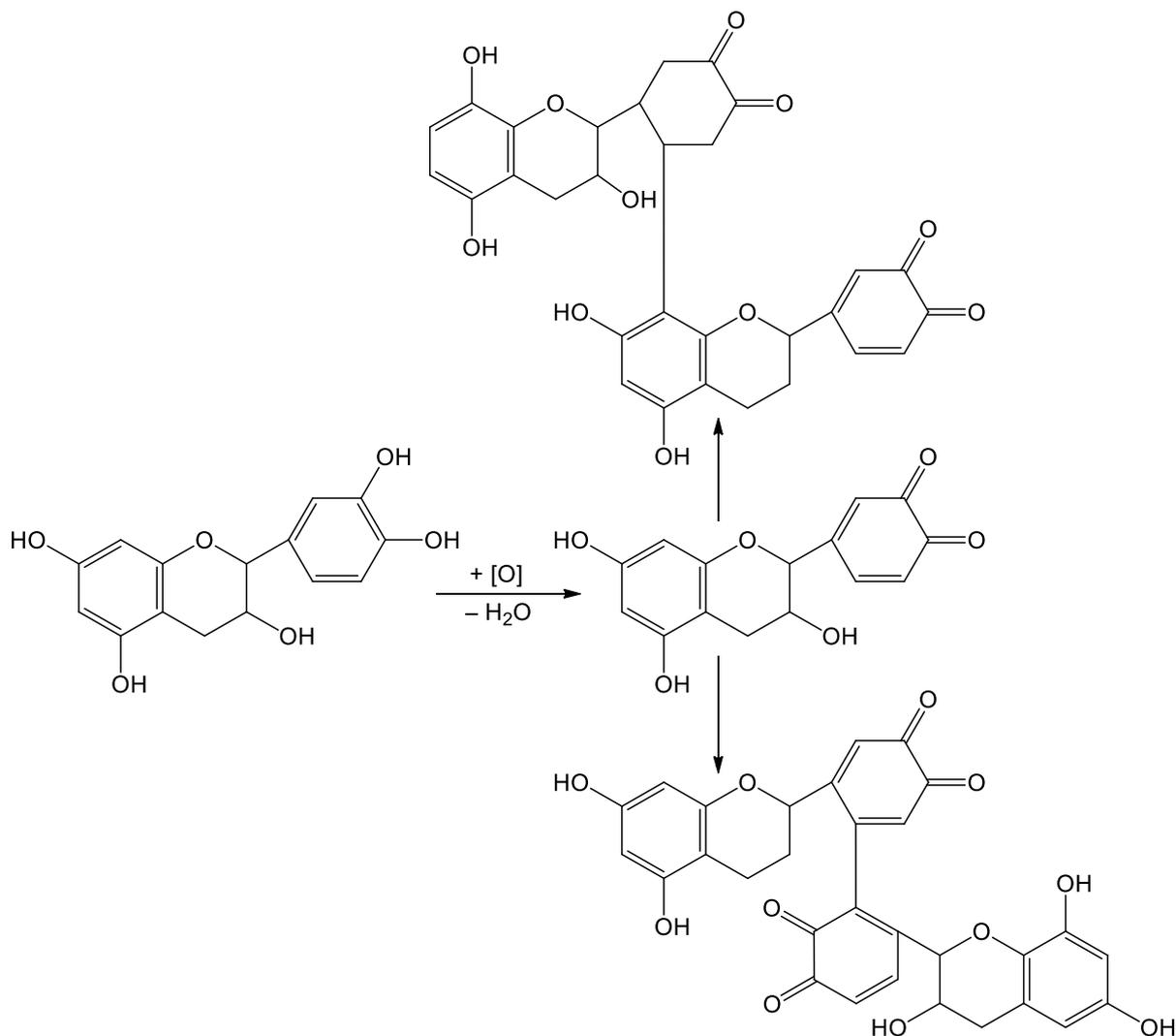


Рисунок 140. Окислительная полимеризация катехина по Хатуэйю

В 1959 году Грассманом из луба **ели** был выделен предшественник конденсированных дубильных веществ, имеющих оксистерильбеную структуру, что позволило автору предположить, как наличие продуктов конденсации оксистерильбенов в виде самостоятельной группы конденсированных дубителей, так и возможность образования сополимеров катехинов и оксистерильбенов (рис. 141).

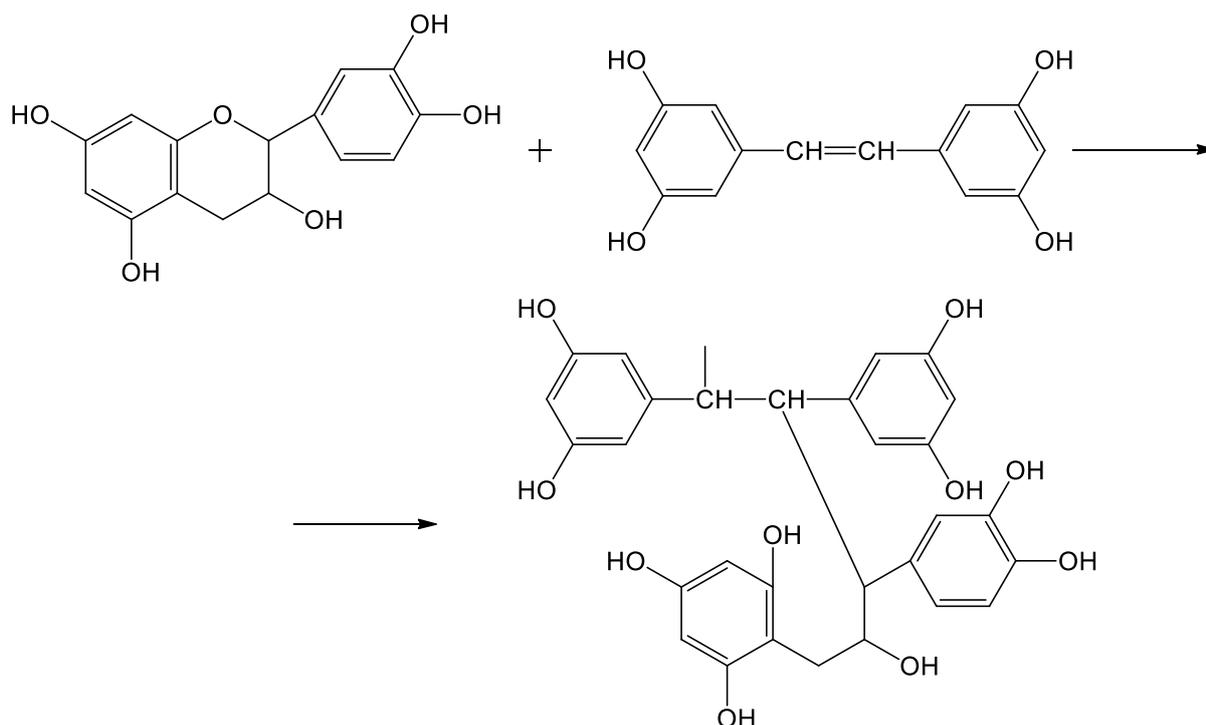


Рисунок 141. Сополимеризация катехина и осистильбена по Грасману

Качественное определение конденсированных дубителей основано на действии солей трёхвалентного железа, которые в отличие от гидролизуемых танинов дающих чёрно-синее окрашивание, с конденсированными дубителями даёт тёмно-зелёное окрашивание или осадки этого цвета.

Конденсированные дубители в основном содержатся в коре и древесине и меньшей степени в других тканях древесных растений (табл. 78).

Таблица 78

Содержание конденсированных дубителей в древесных растениях

Ткань	Древесное растение	Содержание дубителей, %
Кора	Ель	5–15
	Дуб	8–11
	Лиственница	8–19
	Пихта	14–8
	Сосна	15–25
	Ива	5–13
	Берёза	6–12
	Мимоза	20–25
Древесина	Мангровые	28–48
	Дуб	6–9
	Каштан	6–11
	Катеху	12–15
Плоды	Квебрахо	18–24
	Черника	до 12
	Черёмуха	до 15

Обладая бактерицидными и фунгицидными свойствами дубильные вещества препятствуют гниению древесины и выполняют защитные функции при ранении древесного растения, от вредителей и возбудителей патогенных заболеваний.

Большинство дубильных веществ используется в качестве промышленного сырья, но некоторые применяются в фармацевтической промышленности для изготовления вяжущих составов, способных осаждать алкалоиды, гликозиды и тяжёлые металлы, выполняя функцию противоядий, а также в пищевой промышленности в производстве чая, виноделии, коньячном производстве и т.д. (см. раздел 6.2.4.2)

#### 5.4.1.2. Углеводы

Водорастворимые углеводы, в основном содержатся в живых тканях и органах древесных растений (растущие корни, молодые побеги, листья, хвоя, цветы, плоды, семена), выполняя энергетическую (**моно- и олигосахариды**) и запасующую (**крахмал**) функцию, и только не многие из них содержатся в древесине (**арабогалактан**) или в древесной паренхиме (**пектины**) (см. разделы 3.8.1. и 5.2.4.1).

Ещё одной группой углеводных компонентов водоэкстрактивных веществ является **камеди (гумми)**, они могут содержаться в камедных ходах и выделяться при патологическом воздействии (см. раздел 6.3.2.1.). К этой группе относятся полисахариды с сильноразветвлёнными макромолекулами, что приводит при их выделении к образованию вязких и клейких растворов, занимающих промежуточные положения между истинными и коллоидными. Камеди в разной степени растворимы в воде, но не растворимы в органических растворителях, как правило безвкусны и при высыхании образуют аморфные массы различного цвета.

Среди них различают «**кислые**», содержащие остатки уроновых кислот, частично этерифицированных и связанных ионами кальция, магния и калия и «**нейтральные**».

По растворимости их разделяют на **растворимые (аравийская камедь, камедь акации серебристой)**, **полурстворимые (камеди вишни, сливы, абрикоса и других косточковых)** и **малорастворимые** – образующие желеподобные массы (**камеди трагаканта, лоха и лиственницы**).

Камеди часто образуют очень сложные **экссудаты**, смешиваясь с дубильными веществами (**тано-камеди**), смолами (**камедесмолы**) и смолами и эфирными маслами (**бальзамы**).

Ещё одна группа водорастворимых полисахаридов носит название **слизи**. К ней относятся углеводы, образующие густые слизистые растворы, не превращающиеся в гели. От пектиновых веществ их отличает отсутствие остатков уроновых кислот в молекулах и желирующей

способности, а от камедей – осаждаемость раствором ацетата свинца, свидетельствующая о наличие большого количества карбоксилатов в молекуле. С камедями их роднит происхождение, в результате слизистого перерождения клеток эпидермиса и древесной паренхимы, но отличает то что оно является следствием естественного развития растения, а не результатам внешнего механического или патогенного воздействия. Слизи выполняют резервную функцию и функцию защитного биокolloида, их отличает большое содержание остатков пентоз (до 90%). Содержатся они в основном в семенах (**айва**), а также в корнях и листьях.

Благодаря желирующей способности пектинов (греч. *πηκτός* – соединяющий), приводящей к образованию гелей в присутствии сахара, они широко используются в кондитерском производстве, а эмульгирующая способность камедей и слизей позволяет использовать их в медико-фармацевтической практике в качестве диспергаторов и обволакивающих средств (см. раздел 6.2.4.3).

Кроме полисахаридов и полиуронидов пектинов, камедей и слизей листья, плоды и семена древесных растений содержат большое количество моно- и олигосахаридов (табл. 79) К ним в первую очередь относятся моносахариды: **глюкоза** и **фруктоза**; дисахариды: **сахароза** ( $\alpha$ -DGlp1 $\rightarrow$ 2 $\beta$ -DFrp), **мальтоза** ( $\alpha$ -DGlp1 $\rightarrow$ 4 $\alpha$ DGlp), **целлобиоза** ( $\beta$ -DGlp1 $\rightarrow$ 4 $\beta$ -DGlp); трисахарид: **рафиноза** ( $\alpha$ -DGalp1 $\rightarrow$ 4 $\alpha$ DGlp1 $\rightarrow$ 4- $\beta$ DFrp) и тетрасахарид - **стахиоза** ( $\alpha$ -DGalp1 $\rightarrow$ 4 $\alpha$ DGalp1 $\rightarrow$ 4 $\alpha$ DGlp1 $\rightarrow$ 4 $\beta$ DFruф), а также шестиатомный спирт **манит** – основной компонент **манны** – мягкой прозрачной светлоокрашенной массы, образующейся при высыхании жидкости, выделяющейся при повреждении камбия некоторых деревьев (**ясень, платан, маслина, гардения** и др.) (см. раздел 5.4.3.6).

Все перечисленные сахара (санскрит «саккара» – сгущенный сок) являются высококалорийными продуктами и широко используется в пищевой промышленности непосредственно в виде плодов и семян или в выделенном виде.

### 5.4.1.3. Гликозиды

Большая группа производных моно- и дисахаридов получили название – **гликозиды**. Это соединение разнообразной химической природы, неуглеводная часть молекулы которых (**агликон**) представлена остатками спиртов, ароматических и гидроароматических соединений, алкалоидов, стероидов и т.д.

Гликозиды в зависимости от строения углеводной части делят на **пентозиды** (**ксилозиды, арабинозиды, рибозиды** и т.д.) и **гексозиды** (**глюкозиды, галактозиды** и т.д.). Иногда в качестве углеводной части молекулы выступают остатки некоторых дисахаридов (**мальтозиды, лактозиды** и т.д.). В зависимости от конфигурации сахара различают –  $\alpha$  и

Таблица 79

Содержание сахаров и пектиновых веществ в плодах древесных растений,  
% на сырую массу

Древесная порода	Влажность	Моно- и дисахариды	Пектиновые вещества
Абрикос	86,0	10,0	0,7
Айва	87,5	7,6	0,33
Алыча	89,0	6,4	–
Барбарис	64,0	3,7–7,8	6,0–7,0
Боярышник	68,0	4,0–11,0	0,6–1,6
Виноград	80,0	16,0	0,6
Вишня	85,5	3,8–14,7	0,4
Груша	87,0	5,0–17,0	0,5
Ирга	83,0	6,0–12,0	1,5–3,0
Калина	80,0	3,5–4,5	0,4–0,6
Кизил	85,0	4,0–8,0	0,6–0,7
Крыжовник	85,0	5,7–9,1	0,7
Облепиха	75,0	2,8–8,5	0,4
Рябина	81,0	4,0–13,0	0,3–0,6
Смородина чёрная	85,0	4,0–7,3	1,1
Терн	83,0	8,3	1,5
Черёмуха	45,8	8,0–12,0	0,2
Шиповник	66,0	20,0	1,8–3,7
Яблоня	86,5	9,0–15,0	1,0

$\beta$ -гликозиды, а от природы связи с агликоном **О-гликозиды**, **S-гликозиды** и **N-гликозиды** (рис. 141).

К **О-гликозидам** относятся **глюкованилин**, содержащийся в плодах **ванили** и под действием ферментов легко расщепляющийся на глюкозу и **ванилин**, **флоридзин** – соединение глюкозы с поликсикетоном **флоретинном**, накапливаемое, в значительных количествах в корнях и коре **яблони**, **груши** и **сливы**. К этой же группе соединений относятся т.н. **цианогенные гликозиды** – ядовитость которых обусловлена выделением **синильной кислоты** при их гидролизе. К ним относятся **амигдалин**, состоящий из остатков сахара **гентиобиозы**, **бензойного альдегида** и **синильной кислоты** содержащийся в семенах **яблок**, **вишни**, **сливы**, **черешни** (0,2-0,8%), **персика**, **абрикоса** и **горького миндаля** (2,0-3,0%) и **пруназин**, построенный из остатков глюкозы, **бензойного альдегида** и **синильной кислоты**, найденные в плодах **черёмухи**.

Среди **О-гликозидов** выделяют группу «**сердечных**» **гликозидов**, агликонами которых являются **стероиды** (см. раздел 5.4.2.1.2). Так в листьях **олеандра** содержится ряд таких **гликозидов** основным из которых

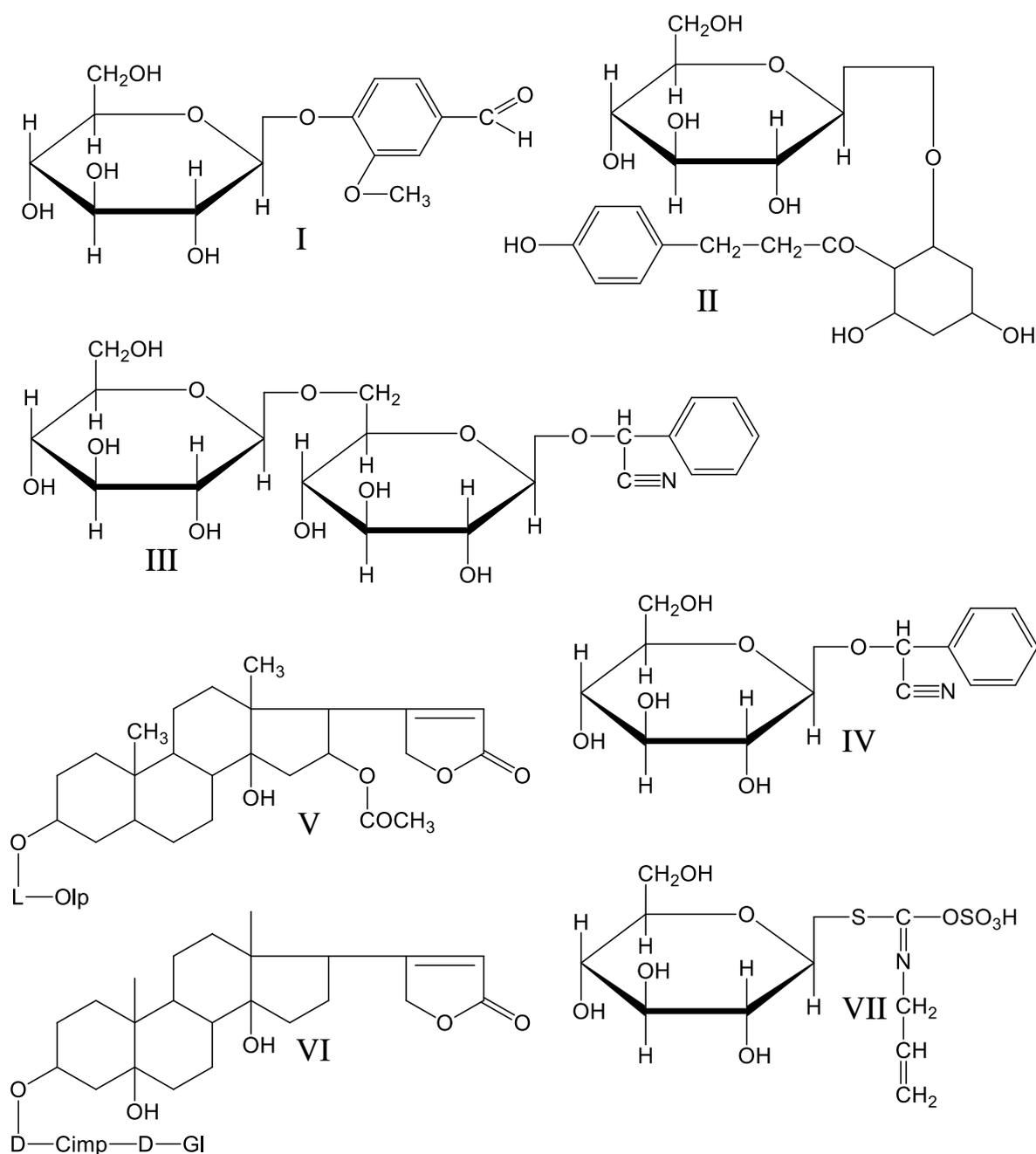


Рисунок 141. Гликозиды:

I – глюкованилин, II – флоридзин, III – амигдалин, IV – пруназин,  
V – олеандрин, VI – периплоцин, VII – синигрин.

является **олеандрин** (до 0,15%), состоящий из остатка **олеандрозы** и стероида – **олеандригенина**, а в коре деревянистой лианы – **обвойника** – гликозид – **периплоцин** построенные из остатков **цимарозы**, **глюкозы** и стероида **периплогенина**.

Особенностью сердечных гликозидов является присутствие в них в качестве углеводного компонента достаточно редких полисахаридов не встречающихся в других гликозидах (более 30) основными из которых являются: **дигитоксоза**, **D-дигиноза**, **L-теветоза**, **L-олеандроза**, **D-дигиталоза**, **D-сарментоза** и **D-цимароза** (рис. 142).

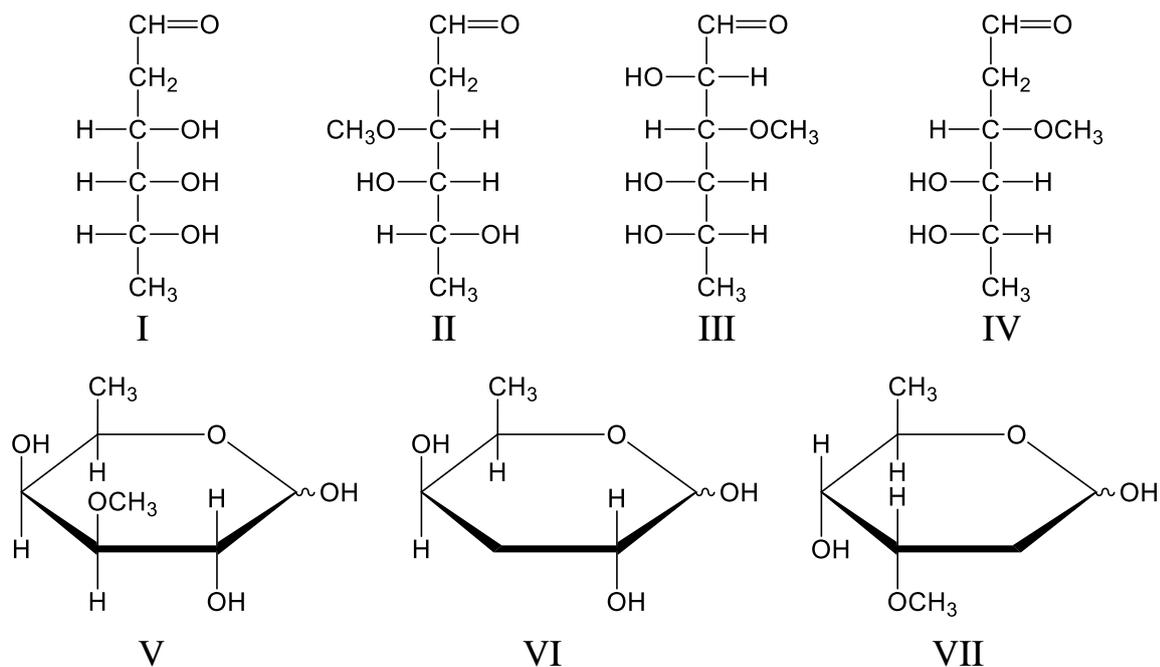


Рисунок 142. Моносахариды сердечных гликозидов:  
 I – дигитоксоза, II – D-дигиноза, III – L-теветоза, IV – L-олеандроза,  
 V – D-дигиталоза, VI – D-сарментоза, VII – D-цимароза.

O-гликозидами также являются поверхностно активные природные соединения, называемые «сапонинами» (от лат. *sapo* – мыло), содержащиеся в корнях **аралии маньчжурской** и **элеутерококка**, **антраценовые гликозиды (кора крушины)**, и «горечи» – горькие вещества с кислородосержащими агликонами разного строения. В группу O-гликозидов входят также **антоцианы**, **флавоны**, **флавонолы**, придающие листьям, лепесткам цветков и плодам разнообразные оттенки от розового до тёмно-фиолетового и другие полифенолы (см. раздел 5.4.1.1.1).

В семенах многих растений семейства крестоцветных содержатся S-гликозид – **синигрин**, распадающийся при гидролизе на глюкозу, **серную кислоту** и **аллилгорчичное масло**, придающее ему жгучий вкус.

**N-гликозиды** – группа веществ, образующаяся при присоединении к углеводу азотистого основания. К N-гликозидам относятся **ADP** и **ATP** (см. раздел 3.4).

Гликозиды находят широкое применение, как в составе растительных препаратов, так и в выделенном виде. Они используются в пищевой промышленности в качестве вкусовых добавок (**ванилин**, **синиргин** и др.), лекарственных препаратов (**амигдалин** и «**сердечные гликозиды**»), в качестве поверхностноактивных веществ (**сапонины**) и т.д.

#### 5.4.1.4. Аминокислоты и белки

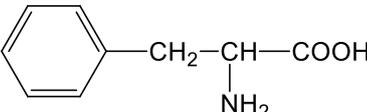
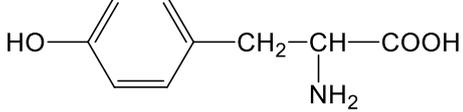
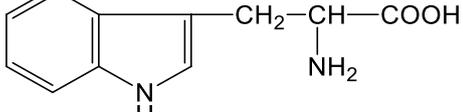
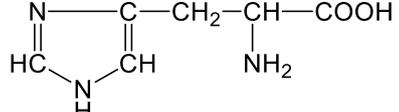
Аминокислоты и белки в основном содержатся в цитоплазме живых клеток, хотя их незначительная часть в виде структурных белков и ферментов может содержаться и в клеточной стенке.

Первые аминокислоты – **аспарагин** и **цистин** были открыты в 1806 и 1810 г.г. соответственно. В настоящее время известно более 70 аминокислот содержащихся в различных растениях. Все кислоты делятся на ациклические и циклические. Ациклические в свою очередь делятся на моноаминомонокрабовые, моноаминодикарбовые и диаминомонокрабовые. Наиболее часто встречаются 24 аминокислоты, 2 амида и 2 иминокислоты (табл. 80).

Таблица 80

Аминокислоты и амиды растительного происхождения

Тривиальное название	Рациональное название	Формула
<b>Моноаминомонокрабовые кислоты</b>		
Глицин (гликокол)	$\alpha$ -аминоуксусная	$\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$
$\alpha$ -аланин	$\alpha$ -аминопропановая	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$
$\beta$ -аланин	$\beta$ -аминопропановая	$\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$
Серин	$\alpha$ -амино- $\beta$ -оксипропановая	$\begin{array}{c} \text{HO—CH}_2\text{—CH—COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Цистеин	$\alpha$ -амино- $\beta$ -тиопропановая	$\begin{array}{c} \text{HS—CH}_2\text{—CH—COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Цистин	—	$\text{HOOC—CH—CH}_2\text{—S—S—CH}_2\text{—CH—COOH}$ $\quad \quad \quad   \quad \quad \quad \quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \text{NH}_2 \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{NH}_2$
Треонин	$\alpha$ -амино- $\beta$ -оксимасляная	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH—COOH} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$
Метионин	$\alpha$ -амино- $\gamma$ -метилтиомасляная	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH—COOH} \\   \quad \quad   \\ \text{S—CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$
Валин	$\alpha$ -аминоизовалериановая	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH—CH—COOH} \\ / \quad   \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{NH}_2 \end{array}$
Лейцин	$\beta$ -аминоизокапроновая	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH—CH}_2\text{—CH—COOH} \\ / \quad \quad   \\ \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$
Изолейцин	$\alpha$ -амино- $\beta$ -метилвалериановая	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH—CH—COOH} \\ \quad \quad   \quad   \\ \quad \quad \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$

<b>Моноаминодикарбоновые кислоты и их амиды</b>		
Аспарагиновая кислота	Аминоянтарная	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Аспарагин	Амид аминокантарной кислоты	$\text{H}_2\text{NOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Глутаминовая кислота	аминоглутаровая	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Глутамин	Амид аминокантаровой кислоты	$\text{H}_2\text{NOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
—	$\alpha$ -аминодипиновая	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
—	$\alpha$ -аминопимелиновая	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
<b>Диаминомонокарбоновые кислоты</b>		
Лизин	$\alpha$ -, $\epsilon$ -диаминокапроновая	$\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Аргинин	$\alpha$ -амино- $\delta$ -гуанидилвалериановая	$\underset{\text{NH}_2}{\text{NH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ $\text{C}=\text{NH}$ $\text{NH}_2$
Орнитин	$\alpha$ -, $\delta$ -диаминовалериановая	$\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Цитруллин	$\alpha$ -амино- $\delta$ -карбамидовалериановая	$\underset{\text{NH}_2}{\text{NH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ $\text{C}=\text{O}$
—	$\alpha$ - $\gamma$ -диаминомасляная	$\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
<b>Циклические аминокислоты</b>		
Фенилаланин	$\alpha$ -амино- $\beta$ -фенилпропановая	
Тирозин	$\alpha$ -амино- $\beta$ -параоксифенилпропионовая	
Триптофан	$\alpha$ -амино- $\beta$ -индолпропановая	
Гистидин	$\alpha$ -амино- $\beta$ -имидазолпропановая	

Иминокислоты		
Пролин	Пирромидил-2-карбоновая	$  \begin{array}{c}  \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\    \quad \quad   \\  \text{H}_2\text{C} \quad \text{N} \quad \text{CH} \text{---} \text{COOH} \\    \\  \text{H}  \end{array}  $
Оксипролин	4-оксипирромидин-2-карбоновая	$  \begin{array}{c}  \text{H} \\    \\  \text{HO} \text{---} \text{C} \quad \text{CH}_2 \\    \quad \quad   \\  \text{H}_2\text{C} \quad \text{N} \quad \text{CH} \text{---} \text{COOH} \\    \\  \text{H}  \end{array}  $

Из приведённых в таблице соединений только в свободном состоянии, но не в составе белковых молекул в растительных тканях содержатся:  **$\beta$ -аланин,  $\alpha$ -аминоадипиновая,  $\alpha$ -аминопимелиновая, орнитин, цитруллин и  $\alpha$ - $\gamma$ -диаминомасляная кислота**, и наоборот, не найдены в свободном состоянии **цистин, метионин, валин, аспарагиновая кислота, пролин и оксипролин**. Остальные соединения могут присутствовать в тканях и органах древесных растений как в связанном (в составе белков) так и в свободном состоянии. Больше всего белков содержится в плодах и семенах древесных растений (табл. 81).

Много белков и свободных аминокислот в древесной зелени (табл. 82 и 83).

Таблица 81

Содержание белков в плодах и ядрах семян древесных растений, % на сырую массу

Древесное растение	Влажность, %	Белки	Древесное растение	Влажность, %	Белки
Абрикос	86,0	0,9	Малина	87,0	0,8
Айва	87,5	0,6	Облепиха	75,0	0,9
Алыча	89,0	0,2	Рябина	81,0	1,5
Виноград	80,0	0,4	Смородина чёрная	85,0	1,0
Вишня	85,5	0,8	Терн	83,0	1,5
Груша	87,0	0,4	Шиповник	66,0	1,6
Крыжовник	85,0	0,7	Яблоня	86,5	1,4
Грецкий орех	8,0–12,0	18,0	Лещина	8,0–12,0	19,0
Каштан	8,0–12,0	8,0–11,0	Миндаль	8,0–12,0	21,0
Кедр	8,0–12,0	16,0	Фисташка	8,0–12,0	18,5

Таблица 82

**Аминокислотный состав белков хвои сосны, %\***

Аминокислота	Альбутины	Глобулины	Протамены	Глютелины
Лизин	6,86	7,03	2,92	3,60
Гистидин	0,48	0,38	0,62	0,48
Аргинин	2,72	2,52	1,39	6,36
Цистин	следы	5,78	2,66	–
Аспарагиновая кислота	12,49	3,42	16,33	12,28
Треонин	5,59	3,44	2,38	3,67
Серин	4,11	5,05	6,30	6,46
Глютаминовая кислота	13,72	10,54	8,76	13,48
Пролин	6,30	8,31	16,14	7,08
Глицин	7,22	7,51	11,54	7,51
Аланин	5,57	6,42	5,34	5,48
Валин	9,71	8,45	9,37	10,80
Метионин	0,23	0,29	–	0,92
Изолейцин	6,16	6,31	2,62	4,03
Лейцин	12,32	12,62	9,44	8,07
Тирозин	5,67	1,30	7,24	1,67
Фенилаланин	1,03	7,94	0,99	5,08

\*Общее содержание белков – 21,7% от абс. сухой хвои

*Таблица 83*

Содержание свободных аминокислот в древесной зелени сосны, мг/100г  
абс. сухого вещества

Аминокислот	Май			Июль			
	Почки	Прошлогодняя хвоя	Кора прошлогодних побегов	Сежая хвоя	Свежие побеги	Прошлогодняя хвоя	Кора прошлогодних побегов
α-аланин	26,18	28,67	22,64	16,22	46,63	6,13	34,20
γ-аминомасляная	37,55	14,74	22,72	12,70	38,43	2,34	27,43
Аспарагин	46,39	69,38	58,78	27,70	73,66	10,19	55,19
Аргинин и аспарагиновая кислота	85,60			15,71		9,69	67,86
Валин	24,89	5,14	4,89	16,45	24,35	6,47	37,47
Гистидин и лизин	–	13,09	11,74	11,13	16,50	–	12,39
Глютаминовая кислота	76,74	49,78	47,70	22,70	30,14	14,40	84,76
Изолейцин	15,40	11,99	9,73	16,40	25,39	4,49	29,10
Лейцин	1,38	2,26	2,35	3,87	3,21	следы	3,14
Орнитин	30,71	5,66	5,20	25,37	29,69	6,91	29,40
Пролин	45,60	9,82	15,98	11,85	12,71	10,03	16,22
Тирозин	6,52	14,51	17,31	20,79	20,47	7,40	28,10
Фенилаланин	4,80	5,14	4,89	6,33	8,02	2,53	8,11
Цистин	13,43	13,37	9,44	11,19	22,54	5,40	21,11

Разнообразие растительных белков огромно, только в клеточной стенке живой клетки их насчитывается более 2000.

Белки делятся на две большие группы – **протеины**, или простые белки, построенные только из остатков аминокислот и **протеиды**, или сложные белки, состоящие из простого белка и прочно связанного с ним другого соединения небелковой природы.

К протеинам относятся:

- **альбумины** – простые белки растворимые в воде, имеющие небольшую молекулярную массу и выделяемые в кристаллическом состоянии. Семена практически всех растений содержат их в количестве 0,1-0,5%;
- **глобулины** – белки растворимые в водных растворах нейтральных солей (4-10% растворы KCl и NaCl). Молекулярная масса большинства глобулинов составляет 100-300 Да. В семенах некоторых орехоплодных они откладываются в кристаллическом виде;
- **глутелины** – белки растворимые в разбавленных водных растворах щелочей (0,2-2,0%). Содержание этих белков в семенах различных растений достигает 1-3%;
- **протамины** – водорастворимые наиболее просто построенные белки с низкой молекулярной массой и резко выраженным основным свойствами, обусловленными большим содержанием **аргинина**, на долю которого приходится 60-80% общего содержания аминокислот в белке. Молекулярная масса этих белков не превышает 8-10 Да. Предполагают их наличие в пыльце.

К протеидам относятся:

- **фосфопротеиды** – сложные белки, в которых белок связан с остатками фосфорной кислоты сложноэфирной связью;
- **липопротеиды** – сложные белки в которых белок связан с производными **лецитина, кефалина** и других липидов;
- **глюкопротеиды** – или **мукопротеиды** сложные белки, в которые входят углеводы или их производные, такие как **глюкоза, манноза, галактоза, гексозамины, глюкуроновая кислота**. Эти белки входят в состав некоторых растительных слизей;
- **хромопротеиды** – соединения состоящие из белка, связанного с тем или иным окрашенным соединением небелкового характера. Типичными представителями являются белки, связанные с **хлорофиллом** и выполняющие важную роль в процессе фотосинтеза;

К протеидам относятся большинство ферментов.

### 5.4.1.5. Ферменты

**Ферменты (энзимы)** – биологические катализаторы были впервые обнаружены К.Е. Кирхгофом в 1814 году в прорастающем зерне, обладающие способностью превращать крахмал в глюкозу.

В 1833 году Пайон и Персо выделили из солода это вещество и назвали его **диастазой**.

В 1926 году Самнер впервые получил фермент **уреазу** в кристаллическом виде.

А 1930-е годы Нортрол выделил в кристаллическом виде ещё ряд ферментов и определил, что все они представляют собой белковые вещества.

В настоящее время известно более 2000 различных ферментов разделённые на шесть основных классов:

1. **Оксиредуктазы** – ферменты катализирующие окислительно-восстановительные реакции;
2. **Трансферазы** – ферменты катализирующие перенос целых атомных группировок, например остатков фосфорной кислоты, остатков моносахаридов и аминокислот, аминных или метильных групп от одного соединения к другому;
3. **Гидролазы** – ферменты катализирующие расщепление различных сложных органических соединений при участии воды;
4. **Лиазы** – ферменты катализирующие реакции негидролитического отщепления каких-либо групп, при этом образуются двойные связи или, наоборот, происходит присоединением групп по месту двойных связей;
5. **Изомеразы** – ферменты катализируют превращение соединений в их изомеры;
6. **Лигазаы** – ферменты катализирующие соединения двух молекул, связанное с расщепление пиродифосфатной связи в АТФ или других нуклеозидтрифосфатах.

Все ферменты делятся на две группы: **однокомпонентные** и **двухкомпонентные**. Первые состоят исключительно из белка, обладающего каталитическими свойствами, вторые – из белковой части (**апофермента**) и небелковой части – **простетической группы (кофермента)**. Большинство коферментов содержат атомы металлов. Так железо входит в состав простетической группы дыхательных ферментов **каталазы** и **пероксидазы**, медь входит в состав окислительных ферментов **полифенолоксидазы** и **аскорбинатоксидазы**, восстановительный фермент **нитратредуктаза** содержит молибден, а **карбонат – дегидратаза** – цинк.

В процессе биохимических превращений приводящих, в конечном счёте, к отмиранию клетки ферменты деградируют, а их металлосодержащие группы превращаются в соли различных низкомолекулярных кислот, таких как лимонная, яблочная, янтарная и щавелевая и вместе с галогенидами, карбонатами и силикатами щелочных и щёлочноземельных металлов откладываются в клеточных стенках мёртвых клеток или переходят в вакуоли живых клеток (клеточный сок) органов и ткани древесных растений (табл. 84).

Таблица 84

Содержание микроэлементов в плодах древесных растений, мг % в золе

Древесное растение	Зольность	Микроэлементы					
		Na	K	Ca	Mg	P	Fe
Абрикос	0,7	30,0	300,0	29,0	19,0	26,0	2,0
Айва	0,8	14,0	144,0	23,0	14,0	24,0	3,0
Алыча	0,5	17,0	188,0	27,0	21,0	25,0	1,9
Виноград	0,4	26,0	255,0	45,0	17,0	22,0	0,6
Вишня	0,6	20,0	256,0	37,0	26,0	30,0	1,4
Груша	0,7	14,0	155,0	19,0	12,0	16,0	2,3
Калина	0,5	21,5	38,5	36,5	14,5	96,7	5,0
Крыжовник	0,6	23,0	260,0	22,0	9,0	28,0	1,6
Смородина чёрная	0,9	32,0	372,0	36,0	35,0	33,0	1,3–1,7
Терн	1,3	14,0	239,0	32,0	17,0	25,0	1,9
Черёмуха	1,0	22,5	62,6	0,9	14,9	93,3	0,2–1,0
Шиповник	2,2	5,0	23,0	26,0	8,0	8,0	11,5
Яблоня	0,5	26,0	248,0	16,0	9,0	11,0	2,2

## 5.4.2. Вещества гидрофобной природы

К веществам гидрофобной природы биомассы древесных растений относятся: большинство изопреноидов (терпены, терпеноиды, стероиды и пр.), высшие спирты, жирные кислоты, простые и сложные эфиры, ацетали, липиды и алкалоиды.

### 5.4.2.1. Изопреноиды

Под термином «изопреноиды» подразумеваются обширная группа соединений, относящихся к различным классам, общими признаками которых являются: принцип построения углеродного скелета, содержащего пятиуглеродные фрагменты, представляющие собой остатки изопрена, и общие пути биосинтеза.

В процессе биосинтеза могут быть удалены некоторые атомы углерода, поэтому их число в молекулах не всегда кратно пяти.

К изопреноидам относятся: **моно-, сескви-, ди-, три-, тетратерпены и терпеноиды, полипренолы, полипреноиды, стероиды и их производные.**

### 5.4.2.1.1. Терпеноиды

Начало изучения «эфирных масел» (см. раздел 5.4.3.5), основными компонентами которых являются терпеноиды относятся к глубокой древности и временам алхимии. Однако глубокие химические исследования этих соединений приходится на XIX столетие и в особенности на его вторую половину. Этим соединениям были посвящены работы многих исследователей. Так основоположник классической органической химии А. М. Бутлеров посвятил им свою докторскую диссертацию «о эфирных маслах», защищённую им в Московском университете в 1854 году. В то время они назывались «**камфенами**» (от лат. *camphora*) или «**теребенами**» (от гр. *terebenthine*). Современное их название – «**терпеноиды**» происходит от немецкого *terpentin* – скипидар.

Терпеноиды являются наиболее обширной группой вторичных метаболитов растительного происхождения, насчитывающей более 25000 индивидуальных соединений.

Терпеноиды включают соединения разных классов: углеводороды, называемые **терпенами**, кислородосодержащие соединения, относящиеся к спиртам, простым эфирам, альдегидам, кетонам, кислотам, называемым «**смоляными**», лактонам, эпоксидам, серо- и азотосодержащие соединения. В растениях терпеноиды содержатся в свободном состоянии и в виде сложных эфиров и гликозидов. Низшие терпеноиды, представляющие собой летучие приятно пахнущие жидкости, являются основными компонентами т.н. «**эфирных масел**» и «**живиц**» (табл. 85).

Таблица 85

Состав живиц хвойных древесных пород, %

Терпеноид	Сосна обыкновенная	Кедр сибирский	Лиственница сибирская	Ель сибирская	Пихта сибирская
Моно-терпеноиды	15–20	15–20	10–18	10–18	38–40
Сескви-терпеноиды	3–4	1,0–1,5	0,5–1,0	1,2–1,5	4,0–4,5
Дитерпеноиды в т. ч. «Смоляные кислоты»	75–81 73–78	75–80 65–70	58–80 40–60	70–82 60–70	35–40 23–25
Тритерпеноиды	–	–	–	–	8–16

В растительном мире терпеноиды выполняют различные функции: благодаря запаху привлекают к растениям насекомых-опылителей, за счёт горького вкуса или токсичности выполняют роль **антифидантов**-веществ, препятствующие поеданию животными, предохраняющих от вирусных и бактериальных инфекции и патогенного микологического воздействия.

Летучие терпеноиды выделяют из растительного сырья перегонкой с водяным паром, термолабильные – экстракцией твёрдыми жирами или сжиженными газами, нелетучие-экстракцией органическими растворителями. Для разделения экстрактов на индивидуальные соединения используют методы хроматографии, а для определения их структуры химические и физико-химические методы.

В основу классификации терпеноидов положено число остатков изопреновых звеньев в молекуле. В растениях содержатся моно-, сексви-, ди-, три- и тетратерпеноиды, а также полипренолы и полипреноиды (табл. 86).

Их химические свойства чрезвычайно разнообразны и обусловлены наличием различных функциональных групп и большого количества кратных связей. Многие реакции терпеноидов сопровождаются перегруппировкой углеродного скелета.

**Монотерпеноиды** содержатся в эфирных маслах растений и представляют собой бесцветные летучие жидкости с приятным запахом (благодаря чему широко используется в парфюмерии) или легковозгоняемые слабоокрашенные кристаллические вещества. Различают ациклические, моно- и бициклические монотерпеноиды.

**Ациклические монотерпеноиды** представлены:  **$\beta$ -мирценом**, впервые выделенным из эфирного масла **благородного лавра**;  **$\alpha$ -** и  **$\beta$ -оцименами**, содержащимися в эфирном масле базилика и при нагревании изомеризирующимися в **аллооцимен**; **линанолом**, содержащимся в цветах **розы** в виде ацетата; **лавандулолом** – компонентом лавандового масла;  **$\alpha$ -** и  **$\beta$ -гераниолами**, присутствующими в **розовом** масле в виде сложных эфиров и выделяемыми из него в виде состава нерастворимого комплекса с хлоридом кальция; **смесью  $\alpha$ -** и  **$\beta$ -нерола** – компонентов **бергамотового** и других эфирных масел; **цитронеллолом**, содержащимся в цитронелловом розовом и других маслах и получаемом восстановлением цитронеллала, присутствующего в большом количестве в **эвкалиптовом** (до 85%), **лимонном** и других маслах; смесью **гераниали** и **нерали**, называемой **цитралью**, содержащейся в лимонном, эвкалиптовом и лемонограссовом маслах (до 85%) и масле **кубебы** (до 75%) и выделяемой из них в виде гидросульфитных производных. Цитраль обладает антисептическими свойствами, а также используется для синтеза **ретинола** (витамин А) (рис. 143).

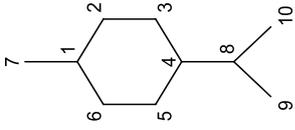
Из **моноциклических монотерпеноидов** наибольшее распространение имеют производные **ментана**. К ним относятся: **лимонен**, содержащиеся в лимонном и апельсиновом маслах,  **$\alpha$ -феландрен** масла эвкалипта и  **$\beta$ -феландрен скипидара\*** сибирской пихты, **терпинолен**,  **$\alpha$ -** и  **$\gamma$ -терпинены**, содержащиеся в различных

---

\* скипидар – смесь терпенов хвойных древесных пород

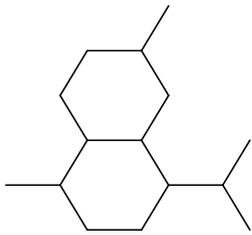
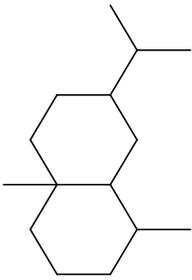
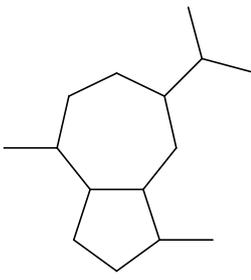
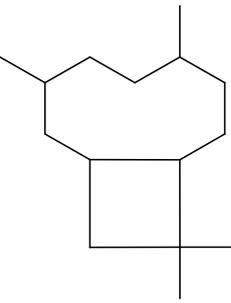
Таблица 86

## Основные группы терпеноидов и их представители

Тип	Число атомов углерода	Вид	Число циклов	Группа	Углеродный скелет	Терпеноиды
Монотерпеноиды	10	Ациклические	–	2,6-диметил-октана		β-мирцен α-оцимен β-оцимен аллооцимен линанолол лавандулол α-гераниол β-гераниол α-нерол β-нерол цитронеллол цитронеллаль гераниаль нераль
		Моноциклические	1	Ментана		лимонен α-феландрен β-феландрен терпинолен α-терпинен γ-терпинен ментатриен-1,3,8 п-цимол α-терпинеол β-терпинеол γ-терпинеол 1,8-цинеол пиперитон тимохинон





β-кадинен	α-эвдесмол β-эвдесмол	гвайол	β-кариофиллен γ-кариофиллен	глобулол копаен цебрен цеброл
				
Кадинана	Эвдесман	Гваяна	Кариофиллана	
2				3
Бициклические				Трициклические



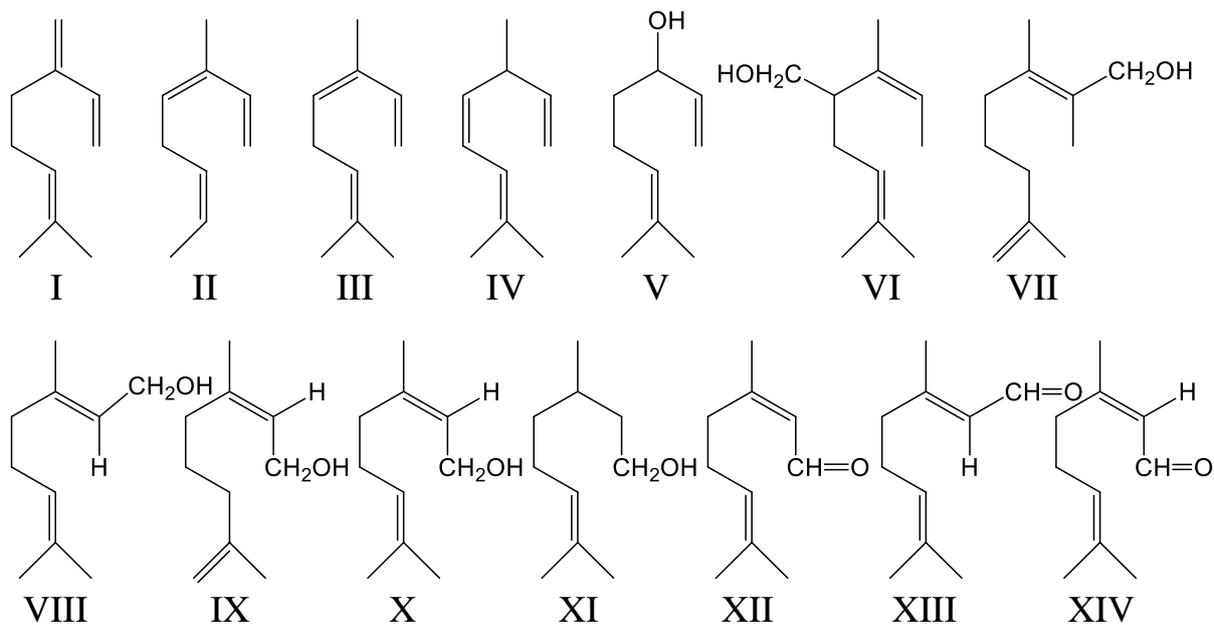


Рисунок 143. Алициклические монотерпеноиды:

I –  $\beta$ -мирцен, II –  $\alpha$ -оцимен, III –  $\beta$ -оцимен, IV – аллооцимен, V – линалоол,  
 VI – лавандулол, VII –  $\alpha$ -гераниол, VIII –  $\beta$ -гераниол, IX –  $\alpha$ -нерол, X –  $\beta$ -нерол,  
 XI – цитронеллол, XII – цитронеллаль, XIII – гераниаль, XIV – нераль.

скипидарах, **ментатриен-1,3,8** – придающие характерный запах листьям петрушки, **p-цимол** масла эвкалипта,  **$\alpha$ -**,  **$\beta$ -**,  **$\gamma$ -терпенеолы**, содержащиеся в **померанцевом**, **камфорном**, **неролиевом** маслах и скипидарах, обладающие приятными запахами: **сирени** ( **$\alpha$ -терпинеол**), гиацинта ( **$\beta$ -терпинеол**) и **розы** ( **$\gamma$ -терпинеол**); **1,8-цинеол** – основной компонент **масла эвкалипта** (до 70%) и **благородного лавра** (до 50%) обладающий антисептическими свойствами, **пиперитон** масла некоторых видов **эвкалипта** (до 40%), **тимохинон**, найденный в древесине **сандракового дерева**, а также **туевая кислота**, содержащаяся в древесине **туи гигантской**, являющаяся сильным фунгицидом (рис. 144).

**Лимонен** отличается высокой устойчивостью к нагреванию вплоть до 400°C, в отличие от **феландренов**, которые на воздухе, легко окисляются и полимеризуются, а при действии кислот, изомеризуются в  $\alpha$ -терпинен. Терпинолен легко бромруется в 1,2,4,7-тетрабромоментан, а терпинены гидрохлорируются в 1,4-дихлорментан. Терпеноиды с сопряжёнными связями конденсируются с малеиновым ангидридом с образованием кристаллических продуктов 1,8-цинеол как простой эфир образует кристаллические оксониевые соли с сильным минеральными кислотами.

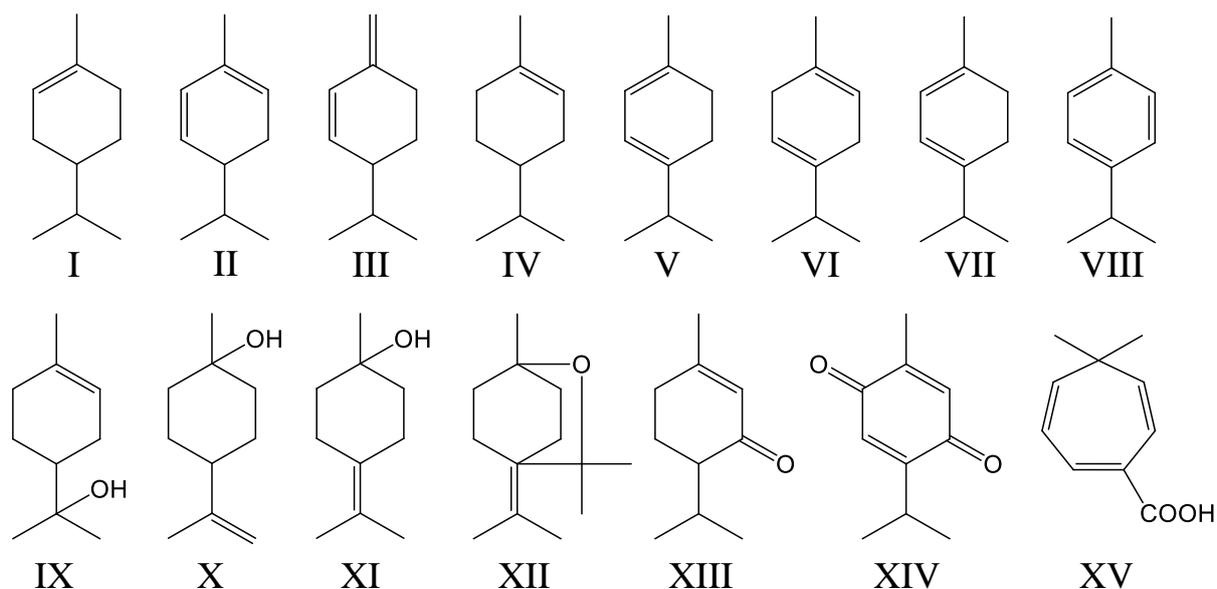


Рисунок 144. Моноциклические монотерпеноиды:

I – лимонен, II –  $\alpha$ -феландрен, III –  $\beta$ -феландрен, IV – терпинолен, V –  $\alpha$ -терпинен, VI –  $\gamma$ -терпинен, VII – ментатриен-1,3,8, VIII – п-цимол, IX –  $\alpha$ -терпинеол, X –  $\beta$ -тергинеол, XI –  $\gamma$ -тергинеол, XII – 1,8-цинеол, XIII – пиперитон, XIV – тимохинон, XV – туевая кислота.

**Бициклические монотерпеноиды** – многочисленные соединения, включающие производные нескольких групп циклических углеводов.

К группе **пинана** относится  $\alpha$ - и  $\beta$ -пинен – наиболее распространённые терпены, содержащиеся в скипидарах хвойных пород, **вербенол**, выделенный из ладанного дерева и **миртенол** из мирта обыкновенного, **миртеналь** и **пинокарвон**, содержащиеся в эфирном масле эвкалипта.

Группа **борнана** включает **борнеол**, содержащийся в масле камфорного дерева в чистом виде, а в хвое **пихты сибирской** в виде ацетата (до 40%). Его стереоизомер – **изоборнеол** встречается реже, и найден в масле **можжевельника высокого**. Камфора содержится в древесине **камфорного лавра** и широко применяется в медицине в качестве аналептического средства.

Группа **туйана** представлена **сабиненом** и **сабинолом**, содержащимися в маслах различных видов **можжевельника**, **туйоном** масла **туи** и **умбелхулоном** – компонентом эфирного масла **калифорнийского лавра**.

В группу **карана** входят **карен-3**, присутствующий в скипидарах многих хвойных пород (в сосновом до 15%) и **хамовая кислота**, содержащаяся в древесине **кипарисовика нутканского**, являющаяся **фитонцидом**.

Из группы камфана во многих скипидарах содержится **камфен**, используемый для синтеза камфары и инсектицидов.

А из группы фенхана – **фенхильовый спирт (фенхол)** и **фенхон** из эфирного масла туй (рис. 145).

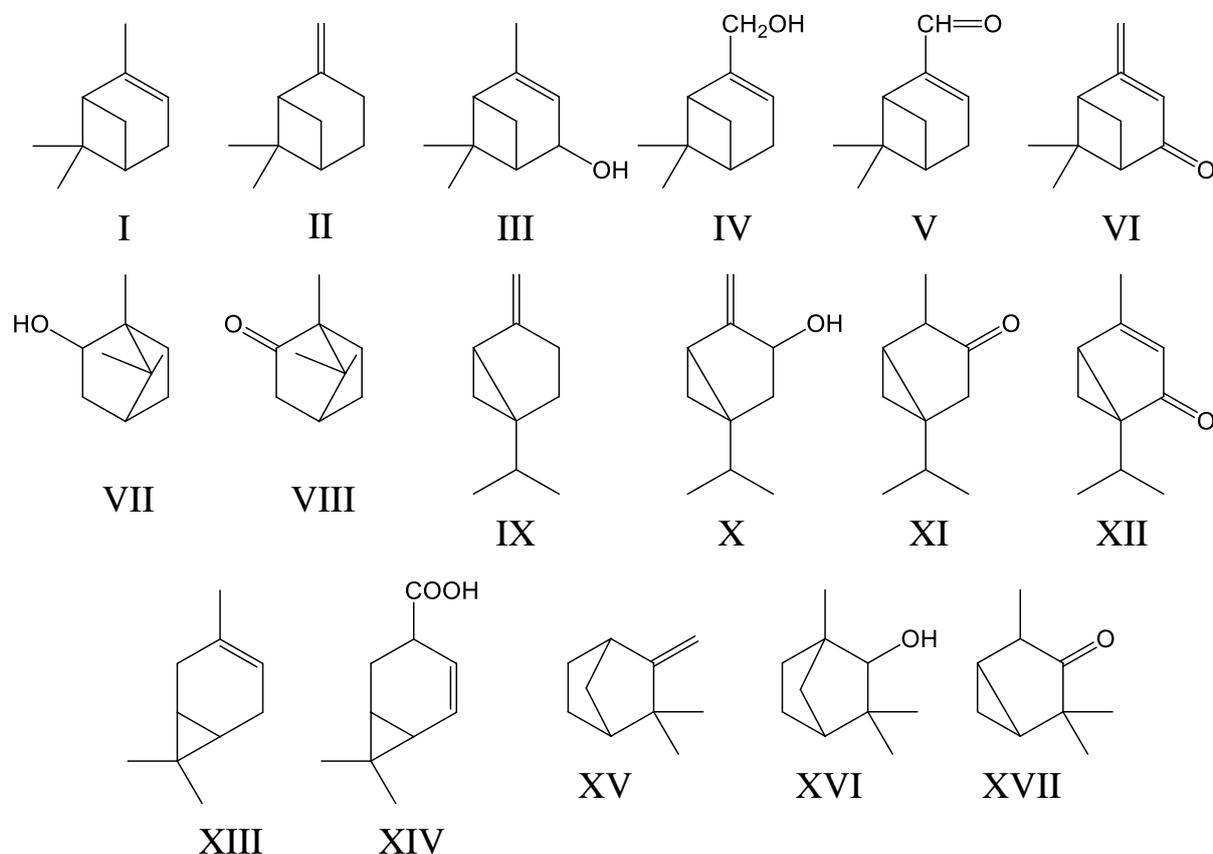


Рисунок 145. Бициклические монотерпеноиды:

I –  $\alpha$ -пинен, II –  $\beta$ -пинен, III – вербенол, IV – миртенол, V – миртеналь, VI – пинокарвон, VII – борнеол, VIII – камфора, IX – сабинен, X – сабинол, XI – туйон, XII – умбелхулон, XIII – карен-3, XIV – хамовая кислота, XV – камфен, XVI – фенхильовый спирт, XVII – фенхон.

Содержание некоторых монотерпеноидов в скипидарах основных лесообразующих хвойных породах представлено в таблице 87.

**Сесквитерпеноиды** являются носителями около 20 типов углеродных скелетов, а количество индивидуальных соединений измеряется несколькими тысячами.

Основными **ациклическими сесквитерпеноидами** являются производные **форнезана**  $\alpha$ -форнезен, содержащийся в кожуре **яблок**,  $\beta$ -**фарнезен** – компонент многих эфирных масел, **фарнезол** содержащийся в **розовом** и **неролиевом** маслах, в цветках **липы** и обладающий запахом ландыша и  $\alpha$ - и  $\beta$ -**неролидолы**, являющиеся компонентами **перуанского бальзама**, **апельсинового**, **померанцевого** и **неролиевого** масел (рис. 146).

## Состав монотерпеноидов скипидаров хвойных древесных пород, %

Монотерпеноид	Сосна обыкновенная	Кедр сибирский	Лиственница сибирская	Ель сибирская	Пихта сибирская
$\beta$ -мирцен	0,2	0,9	0,9	2,6	2,0
Лимонен	6,0	6,0	1,9	3,4	4,4
$\beta$ -феландрен	0,5	3,4	5,0	5,6	12,7
Терпинолен	1,4	3,0	2,1	0,6	1,5
$\gamma$ -терпинен	0,2	0,2	0,5	0,3	0,1
$\alpha$ -пинен	67,0	64,7	39,3	62,3	44,3
$\beta$ -пинен	3,5	8,3	17,6	18,1	12,7
Карен-3	18,7	15,9	31,7	4,2	5,9
Камфен	1,0	0,3	0,3	1,8	13,8

**Моноциклические сесквитерпеноиды** в основном представлены производными **бизаболана**. К ним относятся  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -бизабалены – компоненты **пихтового** и **бергамотового** масел,  **$\alpha$ -бизабалол**, содержащийся в эфирном масле **лаванды**, и являющийся компонентом **прополиса** – пчелиного клея, источником которого в нём служат выделения почек **берёзы**, **ольхи** и **тополя**,  **$\gamma$ -куркумен**, содержащийся в эфирном масле **кедра речного**, **гумулен** – макроциклический углеводород эфирного масла хмеля обыкновенного и **абсцизовая кислота** – **фитогормон**, ингибитор роста растений, ускоряющий созревание плодов и опадания листьев (см. рис. 146).

**Бициклические сесквитерпеноиды** представлены группами **гваяна**, **кариофила** и многими другими. Среди них выделяются  **$\beta$ -кадинен**, содержащийся в **можжевелевом** и **цитронелловом** маслах и  **$\alpha$ - и  $\beta$ -эвдосмолы** найденные в эфирных маслах различных видов **эвкалипта**, а также **гвайол**, выделяемый из древесины **гваякового** дерева. Интересными компонентами **живиц\*** различных видов **лиственницы**, **кедра**, **ели** и **пихты** являются  **$\beta$ - и  $\gamma$ -кариофилены**, содержащие девятичленный алицикл. (см. рис. 146).

Среди **трициклических сесквитерпеноидов** можно выделить **глобулол** эфирного масла **эвкалипта шарикового**, **копаен**, содержащийся в **копайском больза**ме, **цедрен**, выделенный из **кедрового** масла и **цедрол** (**кипарисовая камфара**), содержащийся в маслах **можжевельника виргинского** и **кипариса вечнозелёного** (см. рис. 146).

Содержание сесквитерпеноидов в скипидарах не велико и не превышает 0,5-5,0%.

\* **живица** – смолообразный продукт образующийся при ранении хвойных древесных пород, содержащий терпены, при испарении которых превращается в кристаллическую массу наз. «**баррасом**», состоящую в основном из «смоляных кислот».

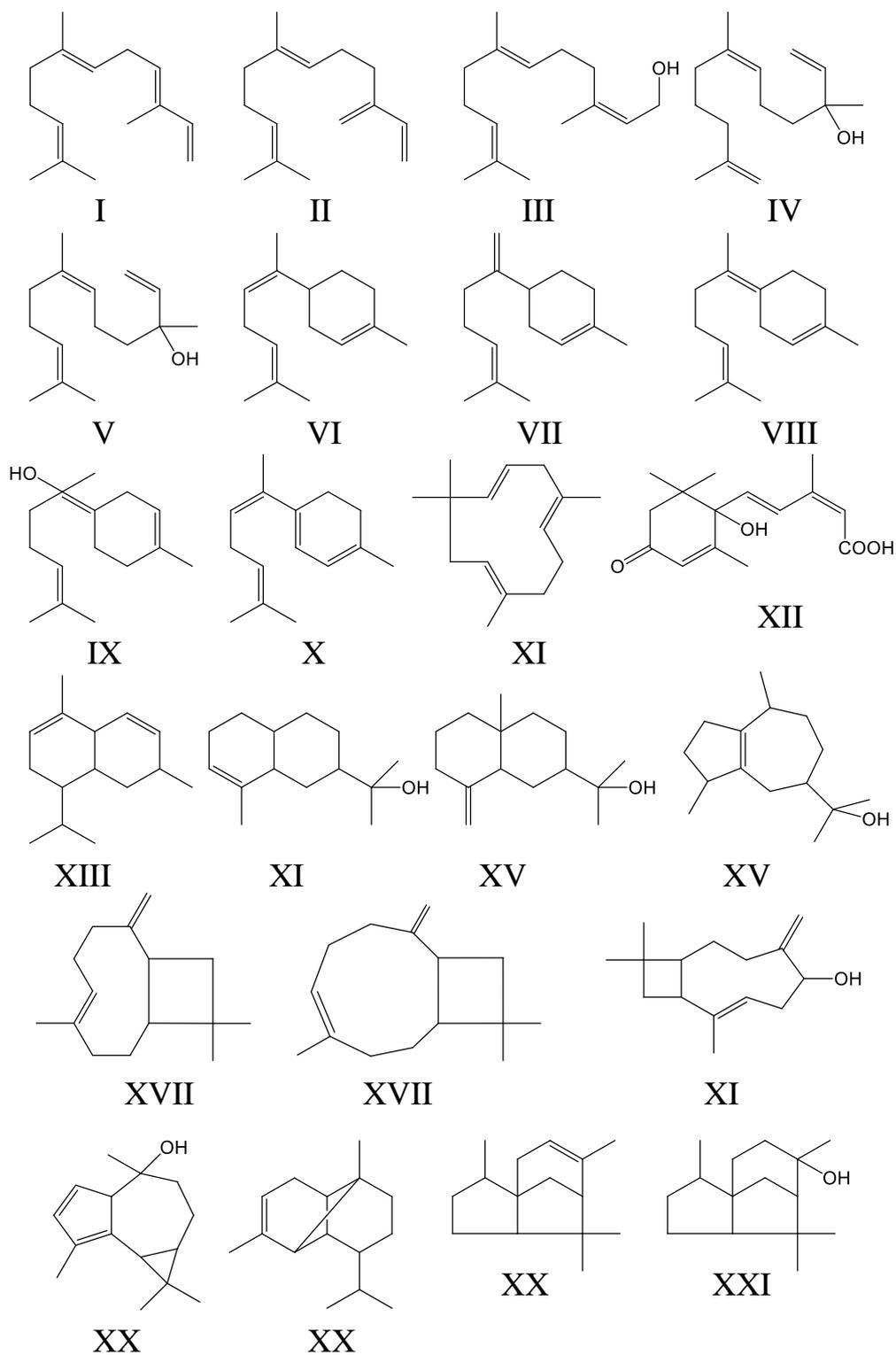


Рисунок 146. Сесквитерпеноиды:

Ациклические: I –  $\alpha$ -фарнезен, II –  $\beta$ -фарнезен, III – фарнезол, IV –  $\alpha$ -неранолид, V –  $\beta$ -неранолид.

Моноциклические: VI –  $\alpha$ -бизаболен, VII –  $\beta$ -бизаболен, VIII –  $\gamma$ -бизаболен, IX –  $\alpha$ -бизаболол, X –  $\gamma$ -куркумен, XI – гумулен, XII – абсцизовая кислота.

Бициклические: XIII –  $\beta$ -кадинен, XIV –  $\alpha$ -эвдесмол, XV –  $\beta$ -эвдесмол, XVI – гвайол, XVII –  $\beta$ -кариофиллен, XVIII –  $\gamma$ -кариофиллен, XIX –  $\alpha$ -бетулинол.

Трициклические: XX – глобулол, XXI – копаен, XXII – цедрен, XXVIII – цедрол.

**Дитерпеноиды** бывают как ациклические, так и с различными числом карбоциклов, скелеты их ещё более многообразны, чем у сесквитерпеноидов.

Наиболее распространённым **ациклическим дитерпеноидом** в растительном мире является спирт **фитол**, входящий в состав хлорофилла (см. раздел 3.1.1).

Из **моноциклических дитерпеноидов** в живице **сосны кедровой европейской** и других хвойных найден макроциклический углеводород – **цербен**.

Из живиц различных видов **лиственницы** выделен **бициклический дитерпеноид** – **лариксол**, используемый для получения **искусственной амбры** – фиксатора запаха для духов и одеколонов, а в древесине **лжелиственницы Кемпфера** содержится **псевдоларовая В кислота**, обладающая фунгицидными и контрацептивным действием. В листьях **гинко двулопастного** найдены **лактоны** – **гинкголиды А-Д**.

В **канифоли\***, выделенной из живиц хвойных древесных пород после удаления из них скипидаров, содержащих в основном летучие моно- и сесквитерпеноиды, содержатся т.н. «**смоляные**» **кислоты**, относящиеся к **трициклическим дитерпеноидам**. Основными из них являются: **абиетиновая, левопимаровая, дексироммаровая и палюстровая** и др. А из древесины и коры **тиса ягодного** выделен высокотоксичный – трициклический **дитерпеноид таксол**, используемый для лечения онкологических заболеваний (рис. 147) (табл. 88).

Таблица 88

Состав смоляных кислот живиц хвойных древесных пород, %

Смоляные кислоты	Сосна обыкновенная	Кедр сибирский	Лиственница сибирская	Ель сибирская	Пихта сибирская
Абиетиновая	12–17	32	11	7–8	46–52
Неоабиетиновая	10–14	1,5–4	4–8	8	5
Левопимаровая	27–36	1	39	26	10–26
Полюстровая	12–17	4			
Дегидроабиетиновая	5–10	5–10	8–15	30–40	14
Пимаровая	7–9	–	2–3	1–2	–
Изопимаровая	6–8	25–30	6–8	12	9
Сандаракимаровая	1–3	–	3	2–4	1

\* **Канифоль** – смесь смоляных кислот хвойных древесных пород

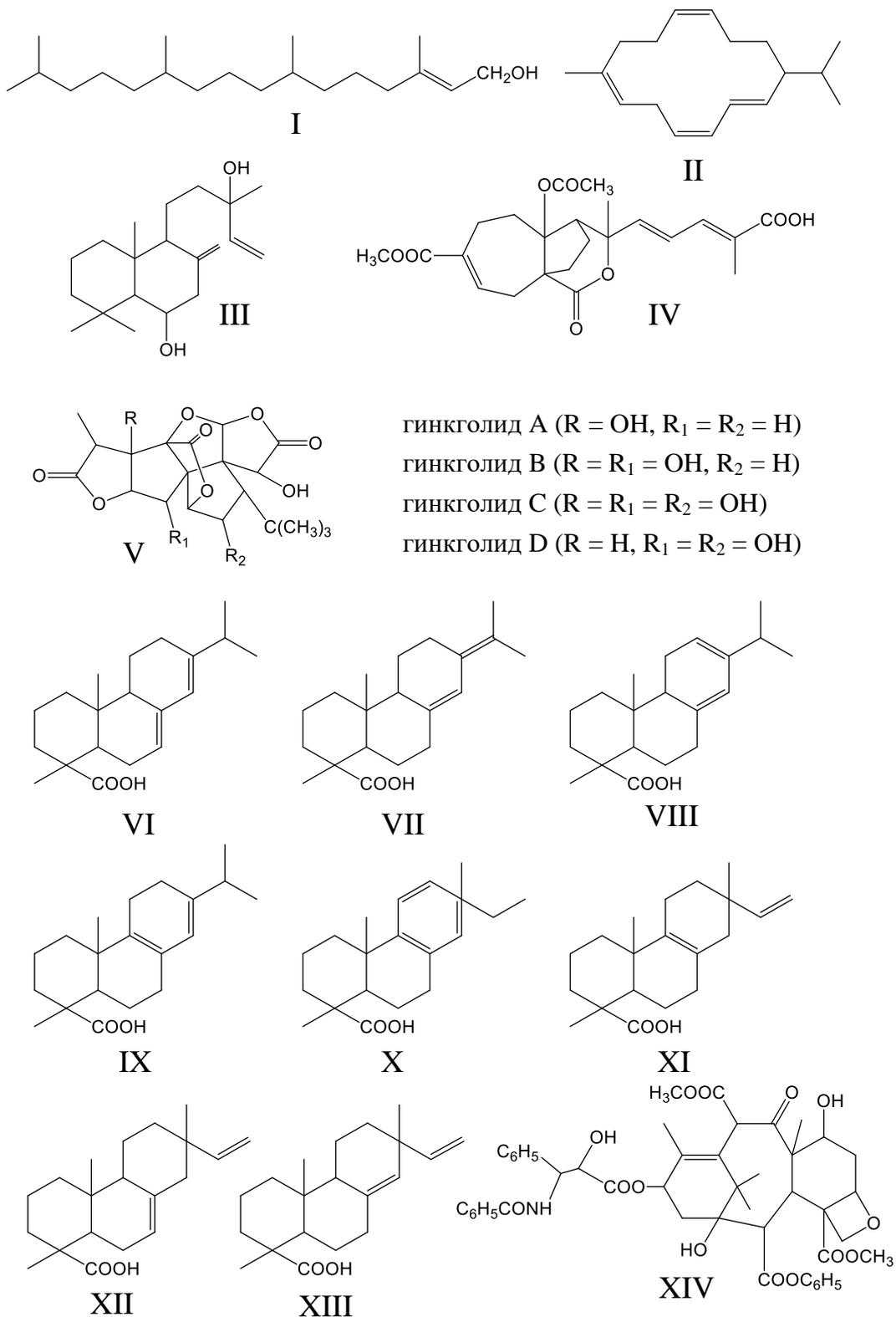


Рисунок 147. Дитерпеноиды:

Ациклические: I – фитол;

Моноциклические: II – цембрен;

Бициклические: III – лариксол, IV – псевдоларовая В кислота, V – А,В,С, D-гинкголиды;

Трициклические: VI – абиентиновая, VII – неоабиентиновая, VIII – левопимаровая,

IX – полюстровая, X – дегидроабиентиновая, XI – пимаровая, XII – изопимаровая,

XIII – сандаракопимаровая кислота, XIV – таксол.

**Тритерпеноиды** достаточно широко распространены в растительном мире. Они являются предшественниками **стероидов**. Наибольшее распространение имеют **тетра-** и **пентациклические тритерпеноиды** с различными типами углеродного скелета.

**Ациклические тритерпеноиды** достаточно редки, т.к. они являются промежуточными продуктами биосинтеза стероидов, исключением является **сквален**, содержащийся в заметных количествах в масле **амаранта**.

Из **тетрациклических тритерпеноидов** растительного происхождения можно называть **бетулафолиентриол**, выделенный из листьев **берёзы** (до 0,8%) и **алнустовая кислота**, найденная в женских соцветиях некоторых видов **ольхи**.

Из **пентациклических тритерпеноидов** наиболее распространёнными является **олеановая кислота**, содержащаяся в **яблоках** и **винограде** и **урсоловая кислота**, входящая в состав кутикулы плодов и листьев. В плодах **конского каштана** содержится тритерпеновый спирт в виде гликозида сложного эфира **ангеликовой** (транс-2-метилбутен-2-овой) кислоты – **баррингтогена С**, обладающего противовоспалительным действием, а кора **берёзы**, содержит более 20 пентациклических тритерпеноидов (до 35%), основными из которых являются **бетулинол** (~80%) и **лупеол** (~8%), которые обуславливают её белый цвет (рис. 148). К этой же группе соединений относятся **тритерпеновые сапонины** (от лат. *sapo* – мыло) – гликозиды **пентациклических тритерпеноидов** обладающие поверхностно активными свойствами. Так из корней **аралии маньчжурской** выделены несколько сапонинов – **аралозидов**, агликоном, которых является **олеановая кислота**.

**Тетратерпеноиды (каротиноиды** (от лат. *carota* – морковь) – многочисленная группа (более 600) природных пигментов, делящаяся на две подгруппы: **каротины** – тетратерпеновые углеводороды и **ксантофиллы** – их кислородосодержащие производные. Центральная часть молекул большинства каротиноидов представлена ациклическими фрагментом с 7-ю сопряжёнными двойными связями, обуславливающими глубокую окраску каротиноидов. В периферийных частях молекул находятся по два изопреновых фрагмента, обычно циклических, содержащих дополнительные двойные связи, а в молекулах ксантофиллов ещё и кислородосодержащие группы. По расположению двойных связей в этих фрагментах различают  $\beta$  и  $\epsilon$ -кольца, а ациклический фрагмент обозначается буквой  $\psi$ .

Наиболее значимым и распространённым является  **$\beta$ -каротин** (более строго  $\beta$ - $\beta$ -каротин). Он содержится в листьях и совместно с хлорофиллом участвует в процессе фотосинтеза (см. раздел 3.1.1). Другие каротины обычно сопутствуют ему, но содержатся в меньших количествах, это

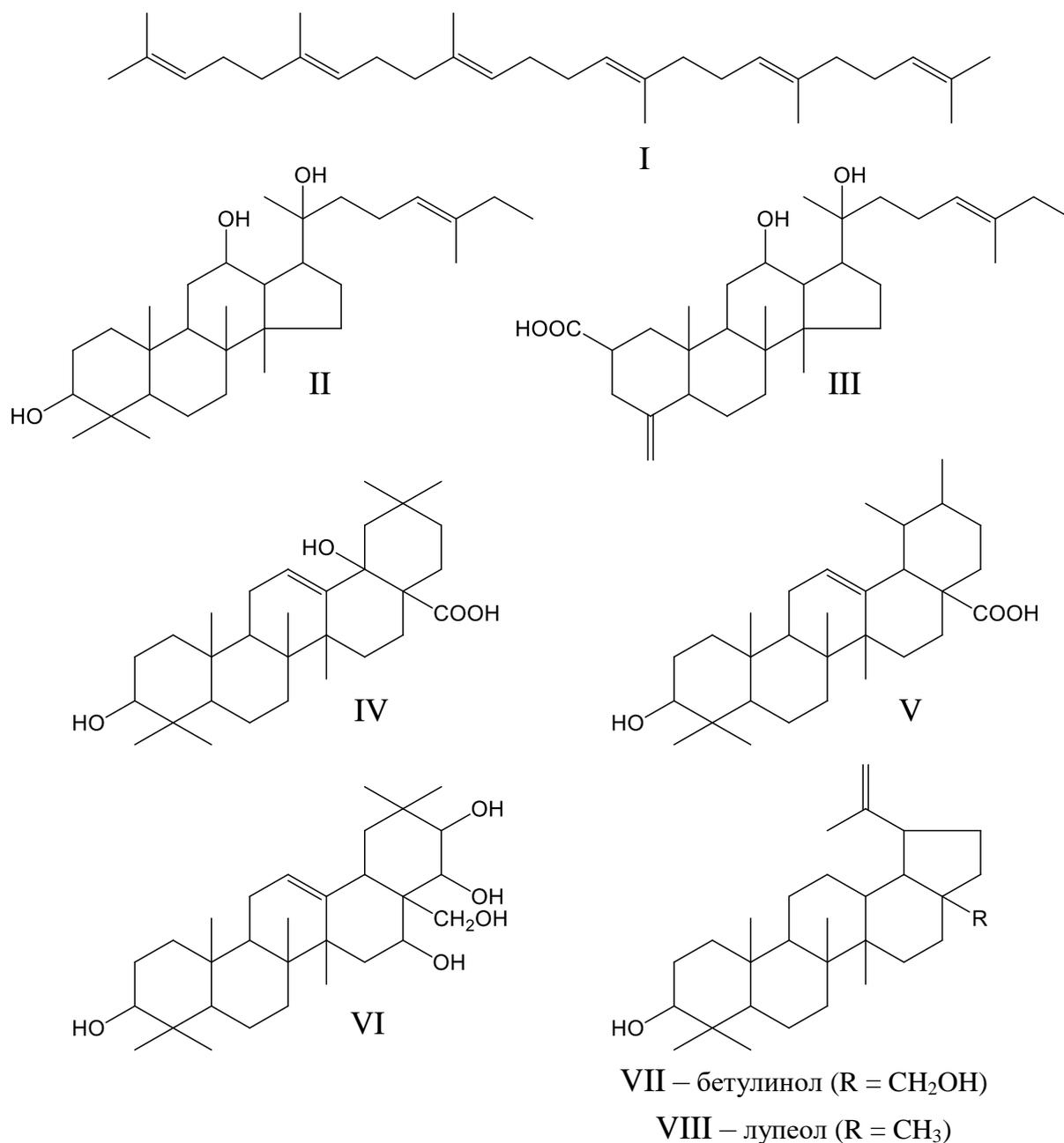


Рисунок 148. Тритерпеноиды:

Ациклические: I – сквален;

Тетрациклические: II – бетулафолиентриол, III – алнусовая кислота;

Пентациклические: IV – олеановая кислота, V – урсоловая кислота,

VI – баррингтогенол С, VII – бетулинол, VIII – лупеол.

**α-каротин** (β,ε – каротин), **γ-каротин** (β,ψ-каротин) и **ε-каротин** (ε,ε-каротин) (рис. 149).

Все каротины представляют собой кристаллические вещества от жёлтого до ярко-красного цвета, на воздухе довольно быстро окисляющиеся в неокрашенные соединения. Каротины имеющие в своём составе β-кольцо являются предшественниками **витамина А** (см. раздел 5.4.3.4).

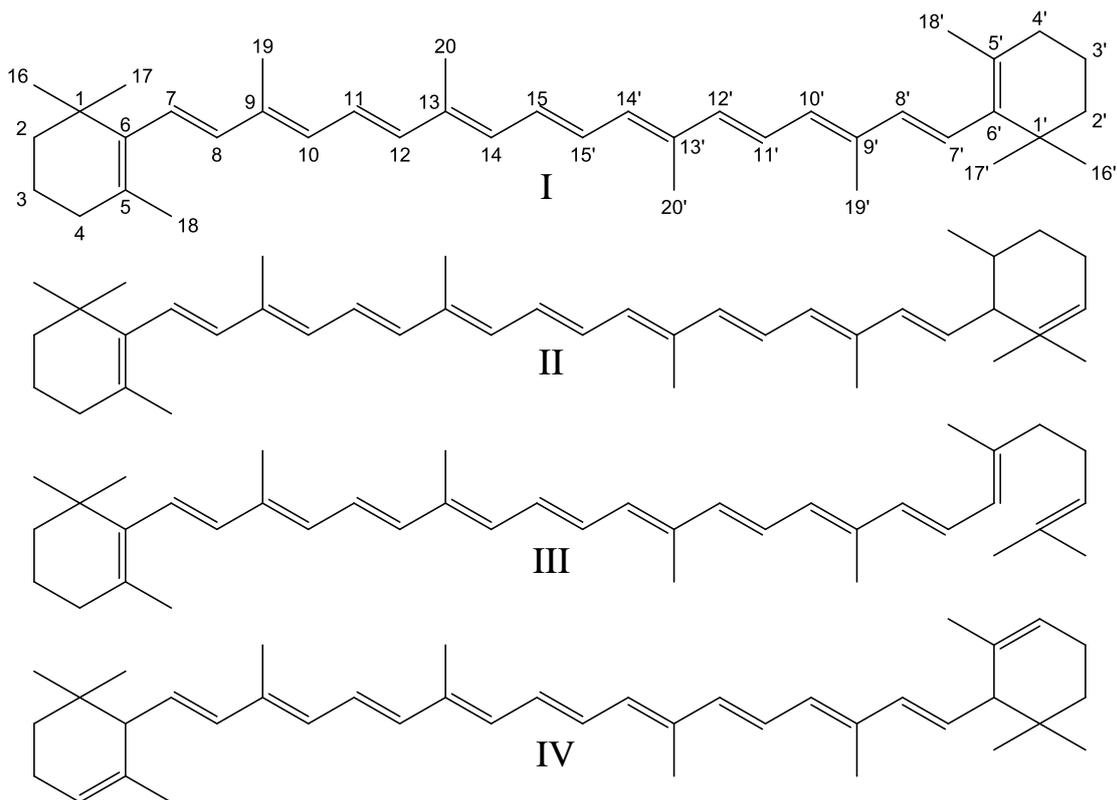


Рисунок 149. Каротины:  
 I –  $\beta$ -каротин, II –  $\alpha$ -каротин, III –  $\gamma$ -каротин, IV –  $\epsilon$ -каротин.

**Ксантофиллы** сопровождают каротины в зелёных частях растения и содержатся в жёлтых, оранжевых и красных плодах. Они гораздо более многочисленны и разнообразны по строению, чем каротины. Наиболее распространёнными среди них являются **виолаксантин** и **лютеин** (рис. 150).

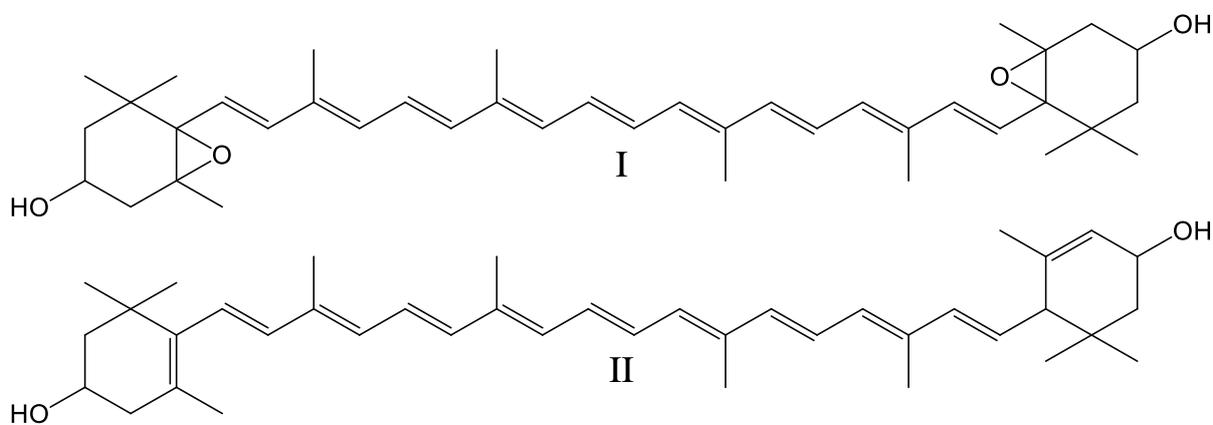


Рисунок 150. Ксантофиллы:  
 I – виолаксантин, II – лютеин.

**Полипренолы** представляют собой ациклические одноатомные спирты, углеродный скелет которых построен из 10-24 изопреновых звеньев. В растительных организмах они осуществляют транспорт углеводов через клеточные мембраны. В их молекуле  $\alpha$ -звено изопрена насыщенное, несколько концевых звеньев имеет транс-конфигурацию, остальные цис-.

К **полипреноидам** относятся **гуттаперча (гутта)** и **каучук**. Для **гутты** характерны сравнительно короткие цепочки (около 100 остатков изопрена) для каучука гораздо более длинные (от 500 до 2500). Элементарные звенья макромолекулы гутты имеют транс-конфигурацию, а каучука-цис-конфигурацию. Каучук при комнатной температуре эластичен, а гутта – пластична и пластичность сильно возрастает при нагревании до 60°C.

Каучук накапливается в млечном соке (**латексе**), которым заполнены млечные трубки, пронизывающие ткани стволов, ветвей и корней каучуконосных растений. Гутта кроме этого может накапливается в особых замкнутых вместилищах в паренхиме листьев коры и корней. Кроме млечного сока полипреноиды могут находиться в форме эластичных тяжей и нитей, легко обнаруживаемых при надломе частей древесного растения.

Основными продуцентами гутты являются **палаквиум гуттоносный, эвкомия вязолистная, китайское гуттаперчивое дерево** и некоторые виды **бересклета (бородавчатый и европейский)**. Основными каучуконосами являются: **гевея бразильская, фикус каучуконосный, фикус бенгальский** и древесные растения семейства **тутовых**.

#### 5.4.2.1.2. Стероиды

**Стероиды** являются производными тетрациклических тритерпеноидов с углеродным скелетом гонана (пергидроциклопентана  $\alpha$ -фенантрена). К стероидам растительного происхождения относятся **фитостерины, агликаны сердечных гликозидов, и стероидных сапонинов, стероидные алкалоиды, и некоторые фитогормоны**.

Среди **фитостеринов** наиболее распространенным является  **$\beta$ -ситостерин**, входящий в состав клеточных мембран высших растений. **Стигмастерин и браССикастерин** в значительных количествах содержатся в жирных маслах, например в **соевом и рапсовом**. **Эргостерин** содержится в грибах и являясь предшественником витамина D<sub>2</sub> и переходит в него в результате фотохимической изомеризации (см. раздел 5.4.3.4). Некоторые стерины водорослей, например **антеридиол** выполняют функцию половых фитогормонов (рис. 151).

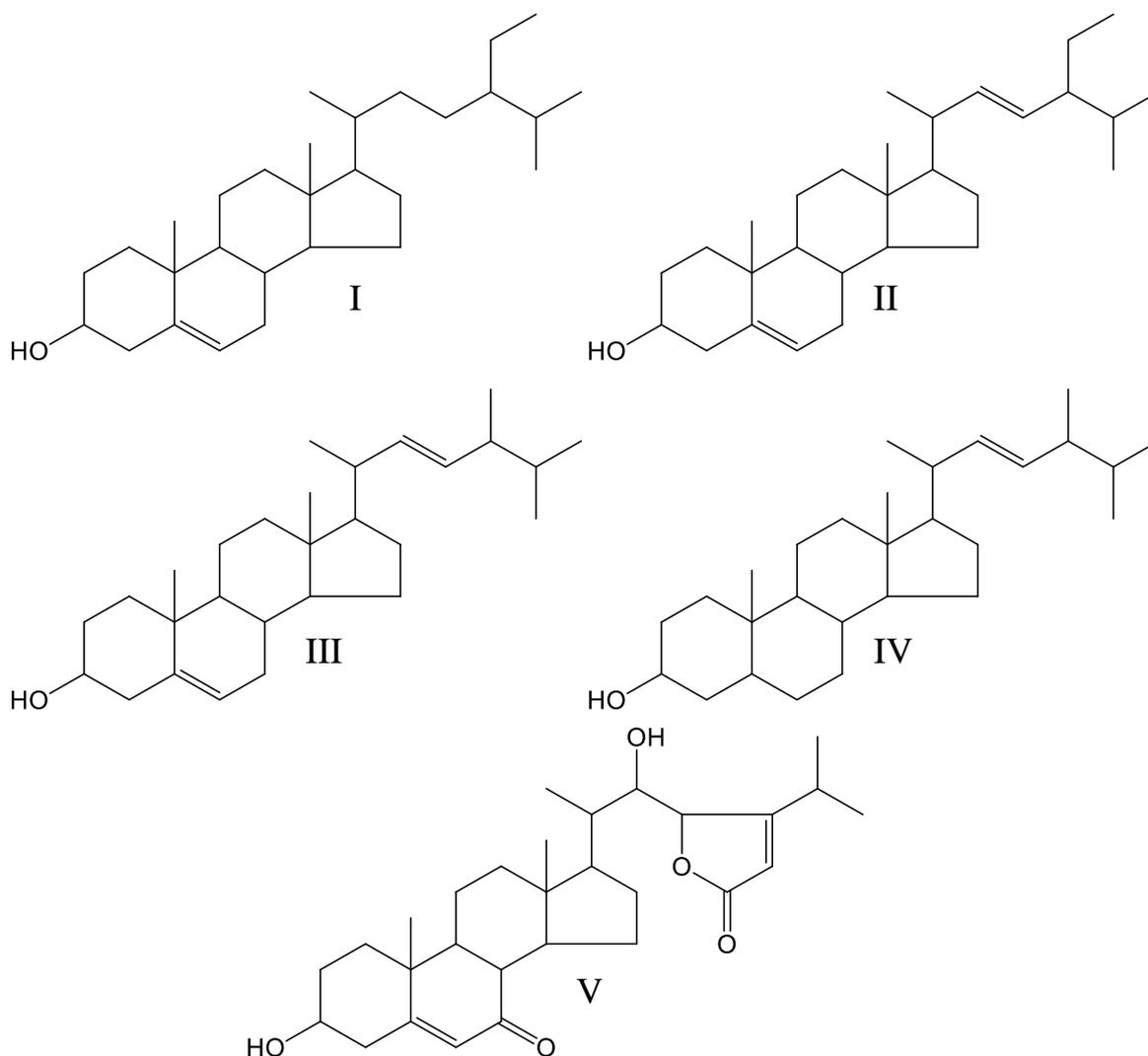


Рисунок 151. Стерины:  
 I – β-ситостерин, II – стигмастерин, III – брассикастерин, IV – эргостерин,  
 V – антеридиол.

К стероидам относятся агликоны сердечных гликозидов – **генины**. В настоящее время известно более 500 соединений этого класса, выделенных из различных растений, принадлежащих к 20 семействам. Генины бывают двух основных типов: **карденолиды**, содержащие пятичленный лактоновый цикл и **буфадиенолиды** – с шестичленным лактоновым циклом. Так листья **олеандра обыкновенного** содержат гликозид **адинерин**, генином которого является **адинеригенин**, относящийся к карденолидам, а некоторые многолетние травянистые растений содержат гликозиды в состав которых входят **геллебригенин** и **сциллирозидин**, относящийся к буфадиенолидам (рис. 152).

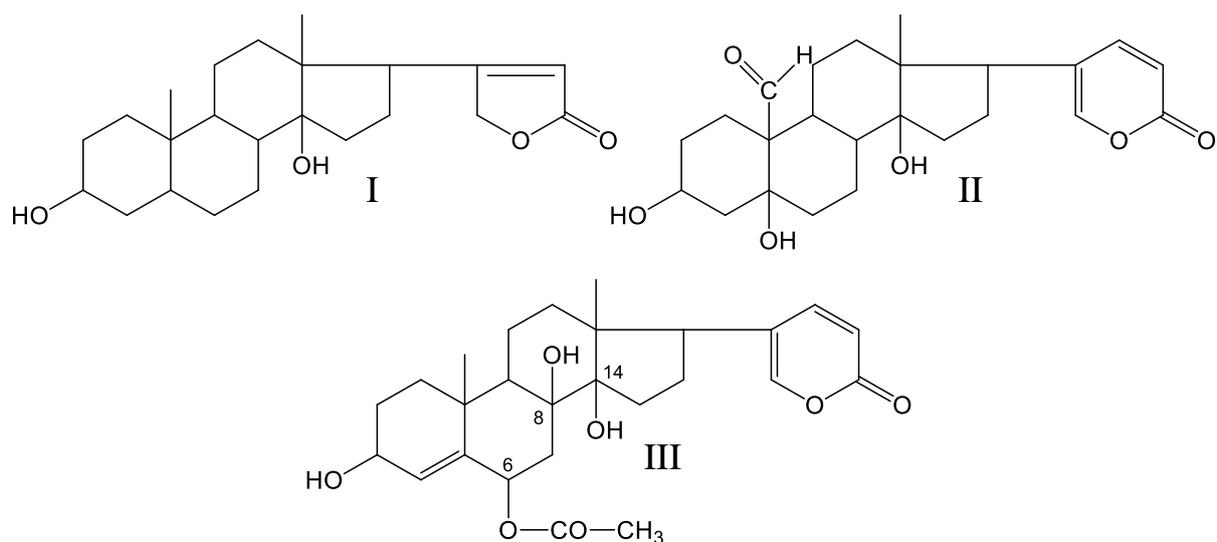


Рисунок 152. Генины сердечных гликозидов:  
I – адонигерин, II – геллебригерин, III – сциллизидин.

**Стероидные сапонины** – большая группа растительных гликозидов, агликонами которых – **сапогенинами** являются стероидные структуры.

В настоящее время известно около 200 соединений этого класса, выделенных из растений относящихся к различным семействам (рис. 153).

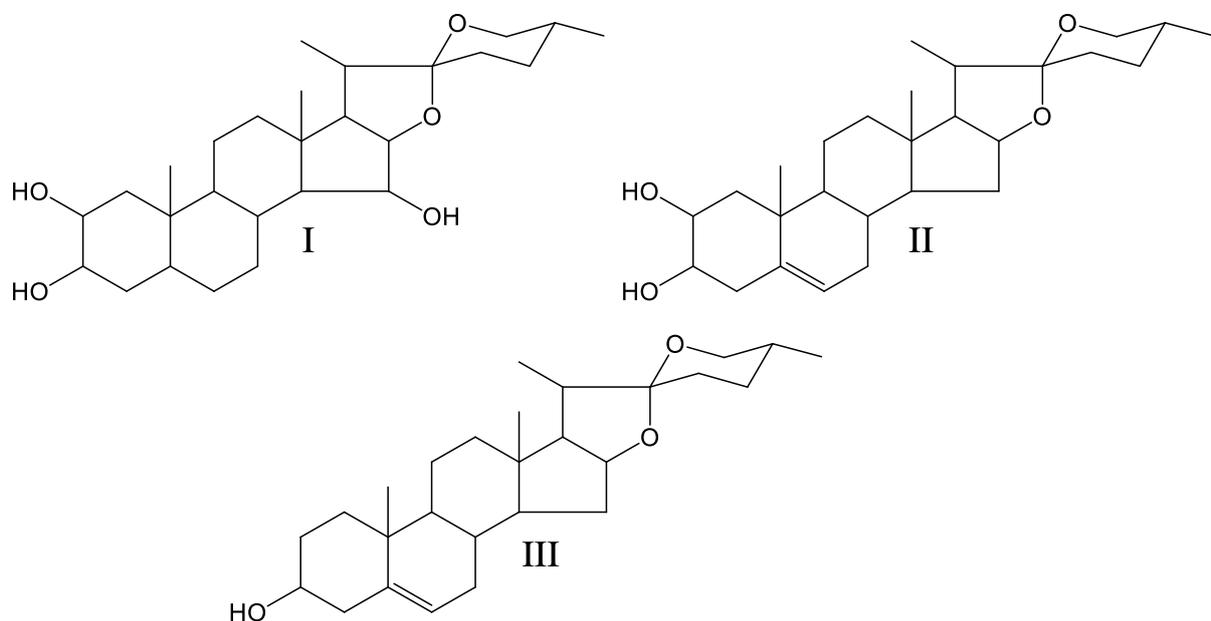


Рисунок 153. Сапогенины стероидных сапонинов:  
I – дигитогенин, II – юккагенин, III – диосгенин.

К **стероидным алкалоидам** относятся соединения, в которых стероидный скелет, соединён с одним или несколькими атомами гетероциклического или ациклического азота. В некоторых случаях они

содержатся в растениях в виде гликозидов. Так алкалоид **соланидин** содержится в позеленевших клубнях картофеля в виде высокотоксичного гликозида **соланина**, предохраняющего их от грибковых заболеваний и поедания насекомыми, а в растениях семейства **самшитовых** найден алкалоид **конессин** (рис. 154).

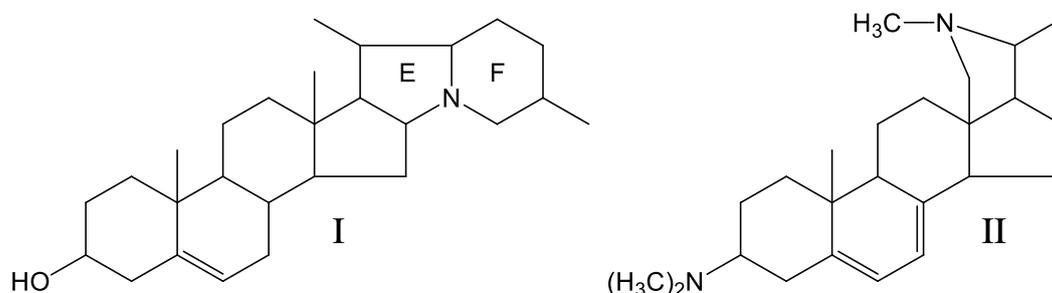


Рисунок 154. Стероидные алкалоиды:

I – соланидин, II – конессин.

#### 5.4.2.2. Высшие спирты, летучие и жирные кислоты, эфиры, жиры, воска, липиды

**Высшие спирты** входят в состав восковых налётов на поверхности стволов, стеблей и листьев, цветов и плодов древесных растений, как в чистом виде, так и в составе сложных эфиров с высшими жирными кислотами (**восков**). Природные воска содержат также некоторое количество свободных жирных кислот и парафиновых углеводородов. Восковой налёт на плодах **винограда, яблок, груш, слив** и пр. предохраняет их от смачивания водой, высыхания и поражения микроорганизмами. В состав восков входят одноатомные спирты жирного ряда и высшие одноосновные кислоты, как характерные для жиров – **пальмитиновая, стеариновая, олеиновая**, так и более высокомолекулярные (табл. 89).

Так восковой налёт поверхности виноградных ягод содержит **пальмитиновую кислоту**, её сложные эфиры, **церотиновую кислоту, цериловый и мирициловый спирты**. Восковой налёт кожица яблок состоит из твёрдого воска содержащего 43% парафинов, 20% высших спиртов, 20% жирных кислот и 17% оксикислот, растворённого в жидком воске, содержащим 24% парафинов, 18% высших спиртов и 58% жирных кислот. **Парафины** в основном представлены **нонакозаном** (C<sub>29</sub>H<sub>60</sub>), высшие спирты – **тетракозаноном** (17,2%), **гексакозаноном** (37%), **октакозаноном** (34%) и **триаконтаноном** (11,8%), а жирные кислоты – **пальмитиновой** (31,1%), **стеариновой** (27,7%), **арахиновой** (10%),

Таблица 89

## Спирты и кислоты растительных восков

	Название	Формула
Спирты	Цетиловый	$C_{16}H_{33}OH$
	тетракозанол	$C_{24}H_{49}OH$
	Цериловый (гексакозанол)	$C_{26}H_{53}OH$
	октакозанол	$C_{28}H_{57}OH$
	триаконтанол	$C_{30}H_{61}OH$
	Мирициловый	$C_{31}H_{63}OH$
	Кислоты	Арахидиновая
Бегеновая		$C_{21}H_{45}COOH$
Лигноцериновая		$C_{23}H_{47}COOH$
Церотиновая		$C_{26}H_{53}COOH$
Мантановая		$C_{28}H_{57}COOH$

**бегеновой** (11,6%) и некоторыми другими. Пальмовый воск, покрывающий листья «восковой пальмы» представляет собой **мирициловый эфир церотиновой кислоты**.

Летучие кислоты в растениях представлены большим разнообразием соединений (табл. 90).

Таблица 90

## Летучие кислоты растительных тканей

Название	Формула
Муравьиная	$HCOOH$
Уксусная	$CH_3COOH$
Молочная	$CH_3-CH(OH)-COOH$
Щавелевая	$HOOC-COOH$
Малоновая	$HOOC-CH_2-COOH$
Янтарная	$HOOC-CH_2-CH_2-COOH$
L-яблочная	$HOOC-CH_2-CH(OH)-COOH$
Винная	$HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH$
Лимонная	$HOOC-C(OH)(COOH)-COOH$

Эти кислоты в основном содержатся в листьях и плодах древесных растений в свободном состоянии или в виде сложных эфиров и солей.

Так **муравьиная кислота** найдена в **малине**, а в виде сложных эфиров вместе с **уксусной** содержится в **яблоках**. Заметное количество **молочной кислоты** содержится в листьях **малины**. **Щавелевая кислота** чрезвычайно распространена в растениях как в свободном виде, так и в виде солей, в основном **оксалата кальция**. **Малоновая кислота** содержится в плодах **лимона**, **янтарная** – в ягодах **красной смородины**, **крыжовника**, **винограда**, незрелой **вишне**, **черешне** и **яблоках**. **Л-яблочная кислота** преобладает в **рябине**, **барбарисе**, **кизиле** и других косточковых, но она полностью отсутствует в плодах **цитрусовых**. **Винная кислота** содержится в **винограде** и при выдержке виноградных вин образует «**винный камень**» – в гидротартрат калия. **Лимонная кислота** очень широко распространена в растениях, она содержится в ягодах **смородины**, **малины**, в плодах **цитрусовых**, в **лимоне** её до 9% (табл. 91).

Таблица 91

Содержание летучих кислот в плодах древесных растений, % на сырую массу, в пересчёте на яблочную кислоту

Древесное растение	Влажность, %	Содержание летучих кислот	Древесное растение	Влажность, %	Содержание летучих кислот
Абрикос	86,6	1,3	Кизил	85,0	3,0
Айва	87,5	0,9–2,0	Крыжовник	85,0	1,3–2,9
Алыча	89,0	2,4–4,0	Можжевельник	55,5	2,6
Барбарис	64,0	5,4–6,7	Облепиха	75,0	1,0–3,5
Боярышник	68,0	0,4–0,9	Рябина	81,0	0,5–3,5
Виноград	80,0	0,6	Смородина чёрная	85,0	1,1
Вишня	85,5	0,4–2,7	Терн	83,0	1,5
Груша	87,0	0,3–1,3	Черёмуха	45,8	0,5–1,2
Ирга	83,0	0,5	Шиповник	660	2,0
Калина	80,0	1,7–3,0	Яблоня	86,5	0,3–3,0

Кроме перечисленных кислот в растениях содержится и многие другие, например продукты окисления сахаров: **глюконовая**, **глюкуроновая**, **аскорбиновая** и т.д.

Высшие жирные кислоты содержатся в растениях в основном в виде **жиров** («**жирных масел**») (табл. 92).

## Жирные кислоты, входящие в состав растительных жиров

	Название	Формула
Насыщенные кислота	Капроновая	$C_5H_{11}COOH$
	Каприловая	$C_7H_{15}COOH$
	Каприновая	$C_9H_{19}COOH$
	Лауриновая	$C_{11}H_{23}COOH$
	Миристиновая	$C_{13}H_{27}COOH$
	Пальмитиновая	$C_{15}H_{31}COOH$
	Стеариновая	$C_{17}H_{35}COOH$
	Арахидиновая	$C_{19}H_{39}COOH$
	Бегеновая	$C_{21}H_{43}COOH$
	Лигноцериновая	$C_{23}H_{47}COOH$
Ненасыщенные кислоты	Олеиновая	$C_{17}H_{33}COOH$
	Линолевая	$C_{17}H_{31}COOH$
	Линоленовая	$C_{17}H_{29}COOH$
	Рициноленовая	$C_{17}H_{32}(OH)COOH$
	Эйкозеновая	$C_{20}H_{39}COOH$
	Эруковая	$C_{21}H_{41}COOH$

**Линолевая и линоленовая кислоты** синтезируются только растениями, но являются незаменимыми в организме животных и человека, поэтому их иногда относят к витаминам (**витамин F**) (см. раздел 5.4.3.4).

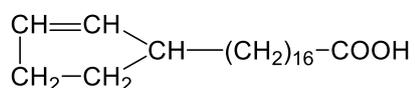
В настоящее время известно свыше 1300 растительных жиров, различающихся по составу жирных кислот и образуемых ими глицеридов. В состав большинства жиров входят по 5-6 различных жирных кислот образующихся по несколько десятков триглицеридов.

«**Жирные масла**» не являются индивидуальными веществами, а представляют собой смеси **триглицеридов**, которые могут быть **однокислотными** и **разнокислотными**. **Однокислотные триглицериды** в составе растительных жиров встречаются достаточно редко. В качестве близких к ним можно привести **миндальное** и **оливковое масло**, в которых соответственно 85% и 80% жирных кислот приходится на **олеиновую**, масло плодов **тунгового дерева**, содержащего около 80% **олеостеариновой кислоты** (изомер линоленовой) **пальмовое масло**, с содержанием до 80% **пальмитиновой кислоты** и **кокосовое масло** с 50% **лауриновой кислоты**. Примером разнокислотных триглицеридов является миристинопальмитиноолеин глицерид **масла какао** (табл. 93).

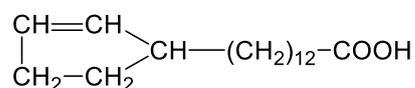
Содержание и состав некоторых жиров, семян и плодов  
древесных растений

«Жирное масло»	Содержание	Состав кислот
Оливковое (деревянное)	50–70% (мякоть) 20% (семена)	Олеиновая (80%) и насыщенные кислоты (13–25%)
Миндальное	20–60% (семена)	Олеиновая (85%), линолевая (12–13%), насыщенные кислоты (3%)
«Персиковое» (персик, абрикос, алыча)	55%; 30–50%; 30–40% (семена)	Олеиновая (85%), линолевая (12–13%), насыщенные кислоты (3%)
Масло какао	45–55% (семена)	Олеиновая (43%), стеариновая (34%), лауриновая и пальмитиновая (около 2%), линолевая (2%)
Пальмовое	45–65% (мякоть околоплодника)	Пальмитиновая (80%), олеиновая (20%)
	45–55% (ядро плода)	Лауриновая (50–55%), миристиновая (12–16%), пальмитиновая (7–9%), линолевая (1%), прочие кислоты: олеиновая, капроновая, каприловая, каприновая (до 10%)
Кокосовое	60–65% (копра)	Лауриновая (50%), миристиновая (20%), олеиновая (2–10%), прочие кислоты (до 10%)

Плоды некоторых тропических деревьев и кустарников, принадлежащих к семейству *Flacourtiaceae* содержат масла в состав которых входят две ненасыщенные жирные кислоты, имеющие циклическое строение: **гиднокарповая (I)** и **хаульмуговая (II)**, оказывающие угнетающее действие на возбудителей проказы и туберкулёза.



I



II

При действии ряда ферментов (**липаз**) жиры омыляются до свободных кислот, придающих им неприятный запах и вкус. Под действием кислорода жиры «**прогорают**» за счёт образования перекисей по месту двойной связи или гидроперекисей по атому углерода, соседнему с двойной связью. Образующиеся перекиси и гидроперекиси подвергаясь дальнейшему разложению дают альдегиды и кетоны, обладающие горьким вкусом и неприятным запахом.

Растительные жиры не образующие эластичную плёнку при соприкосновении с воздухом называются **невысыхающими маслами**.

Главной составной частью таких масел является **триглицериды олеиновой кислоты**. Масла образуются мягкую плёнку называются **полувысыхающими** и содержат главным образом триглицериды **линолевой кислоты**. А масла, образующие твёрдую эластичную плёнку и содержащие триглицериды как линоленовой, так и других сильноненасыщенных кислот – **высыхающими**. Процесс «высыхания» заключается в окислении метиленовых групп соседних с кратными связями с последующей полимеризацией и сшивкой полимерных цепей при каталитическом воздействии кислорода.

Жиры содержащие большое количество насыщенных кислот (**масло какао, пальмовое, кокосовое**) при нормальных условиях твёрдые, а ненасыщенных (**оливковое, миндальное, персиковое**) – жидкие. Первые в основном используются в качестве продуктов питания, в производстве маргарина, и шоколада, а также в технических целях (мыловарение). Вторые в фармацевтики и парфюмерии для растворения жирорастворимых препаратов и в качестве основы для различных мазей и кремов. Жиры образованные сильноненасыщенными кислотами (**тунговое масло**) используют в качестве «высыхающих» в лакокрасочных композициях, в связи с возможностью их полимеризации под действием кислорода воздуха.

Кроме жиров (простых липидов) к глицеридам – сложным эфирам глицерина относят также **фосфо- глико- и сульфолипиды**.

Первые отличаются от жиров, тем, что в их состав входит остаток фосфорной кислоты, образующий сложноэфирную связь по одному из гидроксильных глицерина связанных в свою очередь с другими соединениями, как правило содержащими азот. В зависимости от природы этих соединений различают: **холинфосфолипиды** или **лецитины**, содержащие **холин**, **коламинфосфолипиды** – **кефалины**, содержащие **коламин**, **серинфосфолипиды** – содержащие **серин** и **инозитфосфолипиды** – содержащие – **инозит** (рис. 155).

Фосфолипиды имеющие остаток фосфорной кислоты не связанный с азотистым заместителем (**фосфатидные кислоты**) найдены в соке каучуконоса **гивеи** в виде кальциевых, магниевых и калиевых солей.

**Гликолипиды** содержат в молекуле один или несколько остатков сахаров соединённых простой эфирной связью по одному из гидроксильных глицерина, при этом два других гидроксильных образуют сложноэфирную связь с остатком жирных кислот. В случае присутствия сульфопроизводных сахаров образуются **сульфолипиды** (рис. 156).

Кроме запасующих тканей плодов и семян липиды содержатся в развивающихся тканях **почек, камбии** и **лубе** древесных растений (табл. 94).

Кислотный состав жиров развивающихся тканей сильно зависит как от типа ткани так и от древесной породы, к которой она относится. Так,

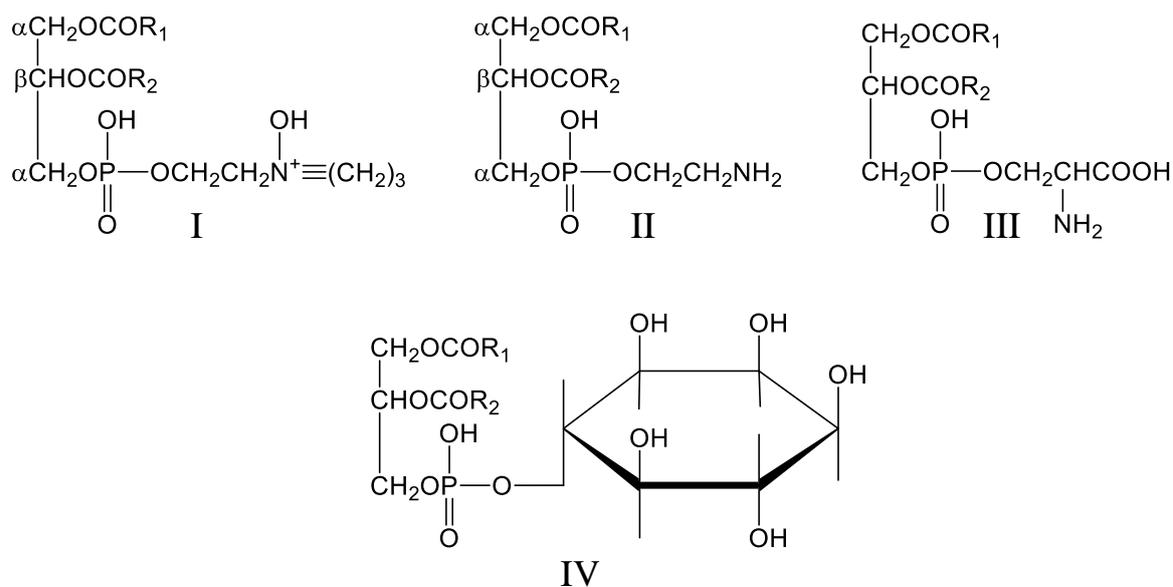


Рисунок 155. Фосфолипиды растений:  
 I – лецитины, II – кефалины, III – серинфосфолипиды, IV – инозитфосфолипиды.

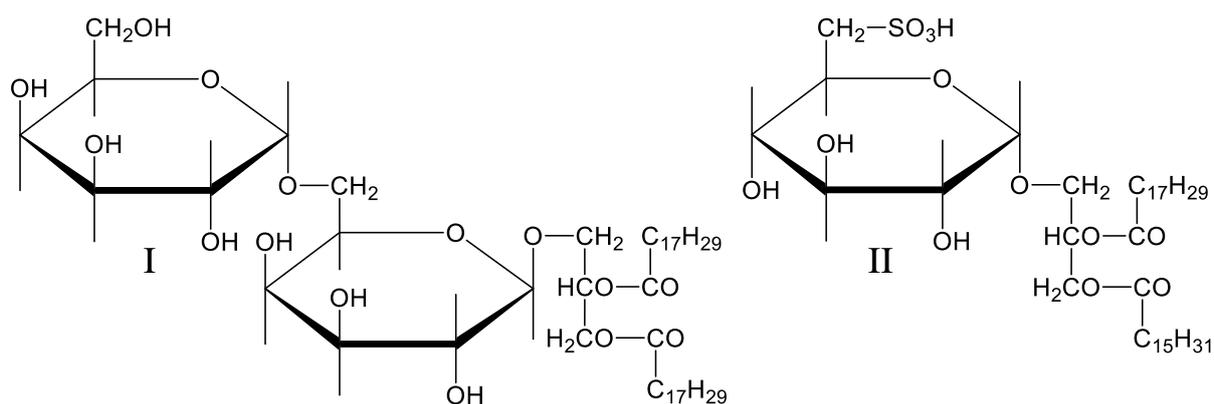


Рисунок 156. Глико- и сульфоллипиды растений:  
 I – дигалактозилмоноглицерид, II – сульфоглюкозилмоноглицерид.

Таблица 94

Состав липидов развивающихся тканей древесных растений, %

Древесная порода	Жиры	Фосфолипиды	Гликолипиды
Листвинница:			
- почки	10,0–11,5	0,3–1,8	3,0–3,5
- камбий	3,2–6,4	0,1–1,9	2,9–5,5
- луб	0,3–3,5	0,03–0,3	0,1–0,3
Тополь:			
- почки	3,3–6,0	0,2–0,9	6,5–9,3
Берёза:			
- почки	1,5–4,2	0,2–0,6	1,3–5,5

если для хвойных пород преобладающими кислотами являются **олеиновая** и **пальмитиновая** то для лиственных – **линолевая** и **линоленовая** (табл. 95).

Таблица 95

Кислотный состав липидов развивающихся тканей древесных растений

Кислоты	Лиственница		Берёза
	Камбий	Луб	Почки
Лауриновая	3,4–7,0	0,4–0,8	–
Миристиновая	–	0,4–0,7	0,1–0,6
Пальмитиновая	12,0–15,0	7,1–15,3	0,1–1,7
Линоленовая	5,0–8,3	2,0–15,0	89,4–94,1*
Линолевая	3,0–8,7	3,0–10,0	
Олеиновая	40,0–51,0	52,0–61,0	0,1–0,5
Стеариновая	2,2–10,1	3,0–7,0	–
Эйкозеновая	5,3–7,2	2,1–6,0	–
Арахиновая	3,2–7,8	1,6–9,1	–
Бегеновая	2,0–4,8	0,4–0,8	–
Лигноцериновая	–	0,3–0,7	0,8–1,7

\* – суммарное содержание линолевой и линоленовой кислот

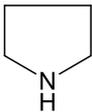
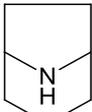
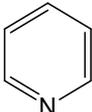
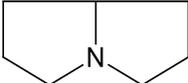
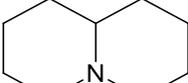
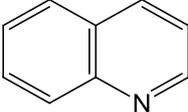
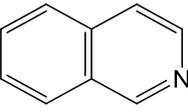
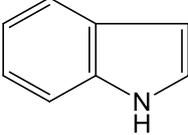
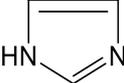
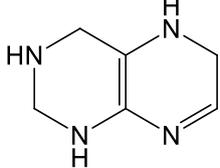
### 5.4.2.3. Алкалоиды

К **алкалоидам** относятся вторичные метаболиты, включающие в свои молекулы азотсодержащие гетероциклы. Впервые алкалоиды были выделены из растений в начале XIX века. В 1806 г. Немецкий аптекарь Сертюрнер получил из опийного мака **морфин**, в 1816 году – русский учёный Ф.И. Гизе выделил из коры **хинного дерева хинин**, а в 1828 году был открыт **никотин**. В 1819 году немецкий фармаколог Мейеснер предложил называть эти соединения алкалоидами (от лат. *Alkali* – щелочь), в связи с проявлением ими щелочных свойств. В настоящее время известно более 12000 различных алкалоидов, найденных у 20% видов сосудистых растений. В свободном виде они как правило не растворимы в воде, но находясь в растениях в виде **солей яблочной, лимонной, щавелевой и янтарной кислот** обладают растворимостью. В алкалоидоносных растениях они как правило содержатся группами родственных соединений. Так в коре **хинного дерева** кроме **хинина** содержится ещё около 30 различных алкалоидов близкого строения. Как правило содержание алкалоидов в растениях невелико и не превышает 1-2%, однако некоторые растения способны накапливать их в значительных количествах, до 10% (**хинное дерево, барбарис** и др.).

Классификация алкалоидов основана на строении гетероциклов, входящих в состав их молекул (табл. 96).

Таблица 96

Основные группы алкалоидов и их представители

Группа	Строение гетероцикла	Алкалоид и алкалоидонос
Ациклическая	Гетероцикл отсутствует	<b>Эфидрин</b> (тис ягодный) <b>Метилэфедрин</b> (эфедра)
Пирролидина		<b>Гигрин</b> (кока) <b>Кускгигрин</b> (кока)
Тропана		<b>Кокаин</b> (кока)
Пиридина		<b>Пиперин</b> (чёрный перец) <b>Ареколин</b> (арека катеху)
Пироллизидина		<b>Платифиллин</b> (крестовник)
Хинолизидина		<b>Секуренин</b> (секурунега) <b>Ксилостозидин</b> (жимолость)
Хинолина		<b>Хинин</b> (хинное дерево) <b>Цинхонин</b> (цинхона)
Изохинолина		<b>Сальсолин</b> (солянка Рихтера) <b>Сальсоледин</b> (солянка Рихтера) <b>Барберин</b> (барбарис) <b>Цефалеин</b> (эпикакуана) <b>Эметин</b> (эпикакуана)
Индола		<b>Физостигмин</b> (физостигма) <b>Стрихнин</b> (челибуха) <b>Бруцин</b> (физостигма)
Имидазола		<b>Пилокарлин</b> (пилокарпус)
Пурина		<b>Кофеин</b> (чай, кофе, кола, какао) <b>Теобромин</b> (чай, кофе, кола, какао)
Стероидная	Гетероциклы разного строения	<b>Кондурангомин</b> (конгуранго) <b>Конессин</b> (холерена)

В основном к алкалоидоносам относятся травянистые растения, накапливающие алкалоиды преимущественно в листьях, семенах и клубнях, но встречаются и древесные растения продуцирующие различные группы алкалоидов насыщая ими кору и даже древесину.

Так представители ациклической группы алкалоидов содержатся во всех тканях **тиса ягодного** (**эфедрин**) и кустарника **эфедры** (**метилэфедрин** и др. 0,5-3,2%) (рис. 157).

Кустарник **кока** содержит большую группу алкалоидов, относящихся к группе пиромидина и тропана, основным из которых является **кокаин**, составляющий до 70% всех алкалоидов растения, а также **гигрин**, **кускгигрин** и др. Общее содержание алкалоидов достигает 1,5% (рис. 157).

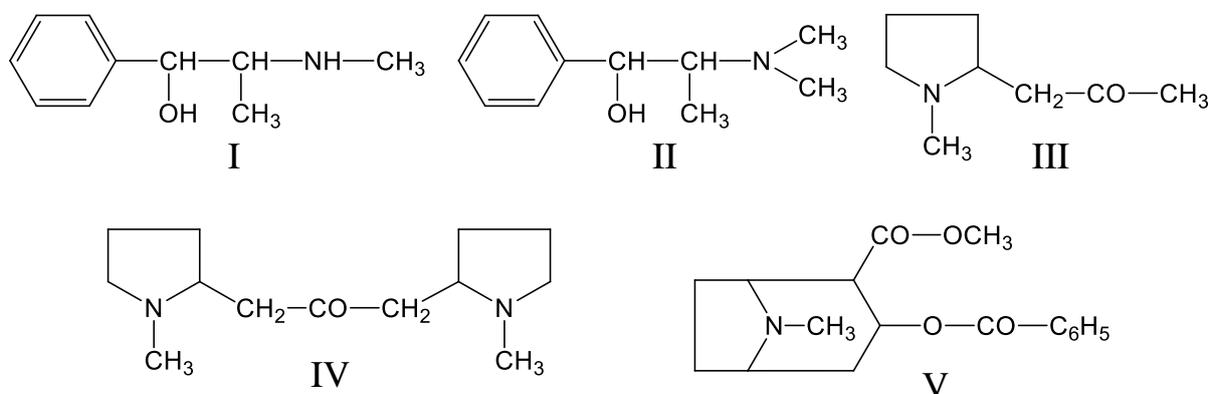


Рисунок 157. Алаколоиды **ациклической группы**:

I – эфидрин, II – метилэфедрин;

**группы пирролидина:**

III – гигрин, IV – кускгигрин,

**группы тропана:**

V – кокаин.

Алкалоиды группы пиридина содержатся в семенах кустарниковой лианы – **чёрного перца** (**пиперин** 5,0-9,0%), и пальмы **катеху** (**арекоин**) (рис. 158).

Пирролизидиновые алкалоиды содержатся в травянистом растении крестовник (**платифиллин** и др.), а хинолизидиновые в побегах, цветах и плодах кустарника **секуринага** (**секуринин** 0,1%) и плодах **жимолости** (**ксилостозидин** и др.) (рис.158).

Большое разнообразие алкалоидов группы хинолина содержатся в коре лиственного дерева **цинхоны** (**хинное дерево**), основным из которых является **хинин** (2,0-20,0%) и **цинхонин** (до 4,5%), другое древесное растение **ремиджия** содержит в коре только **хинин** (до 3,0%) (рис. 159).

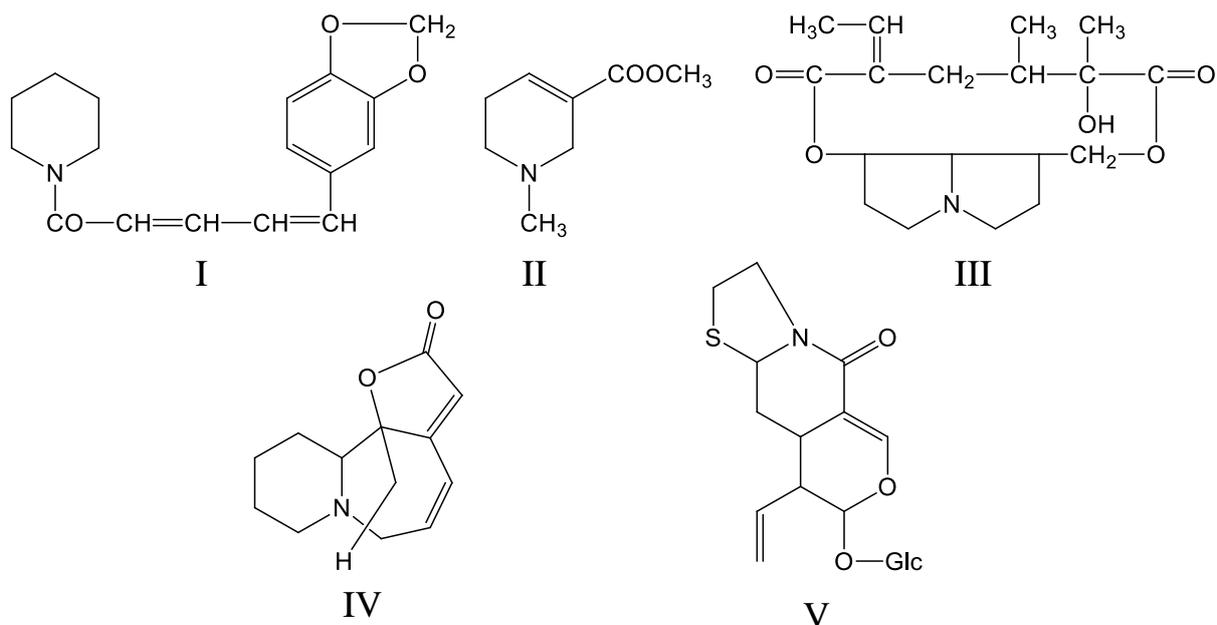


Рисунок 158. Алкалоиды **группы пиридина:**

I – Пиперин, II – Ареколин;

**группы пироллидина:**

III – Платифиллин;

**группы хинолидина:**

IV – Секуренин, V – Ксилостозидин.

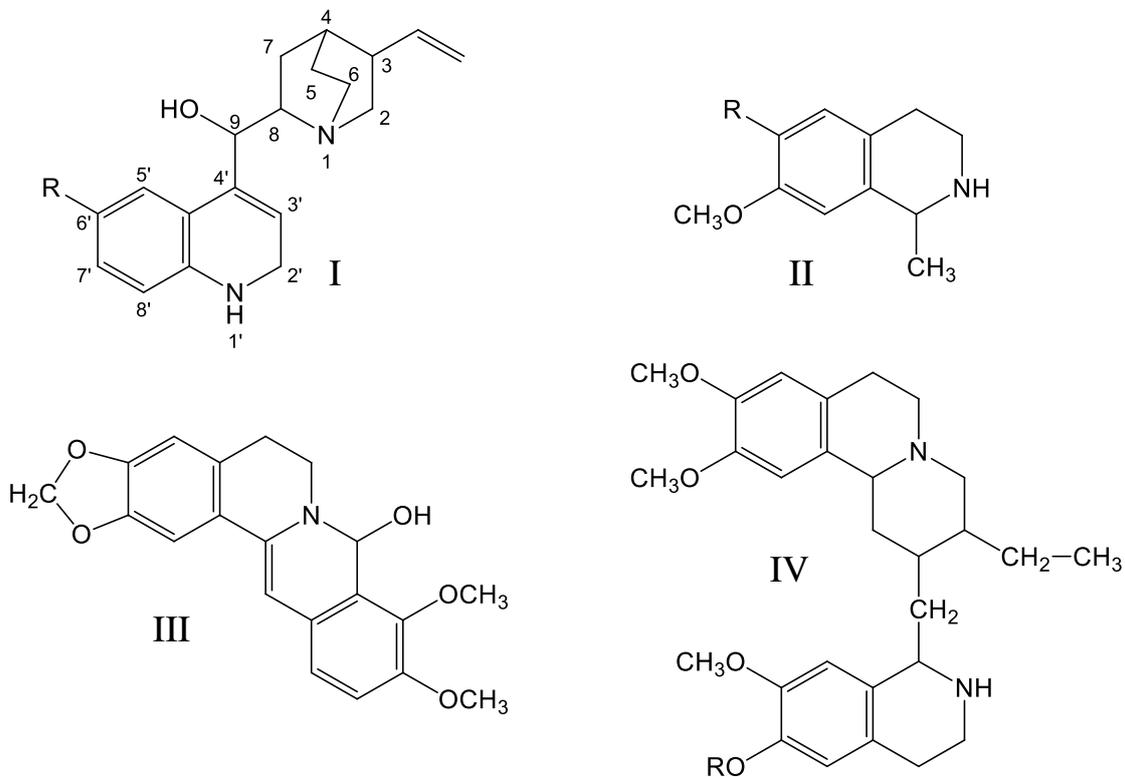


Рисунок 159. Алкалоиды **группы хинолина:**

I – R-OCH<sub>3</sub> – хинин; R-H – цинхонин;

**группы изохинолина:**

II – R-OH – сальсолин, R-OCH<sub>3</sub> – сальсоледин, III – барберин,

IV – R-H – цефалеин, R-CH<sub>3</sub> – эметин.

Изохинолиновые алкалоиды присутствуют в плодах кустарника – **солянка Рихтера** (**сальсолин** и **сальсолидин** – 1,1%), листьях и корнях **барбариса** (**барберин** и др. 0,15-0,4%) и корнях кустарника **ипеакакуаны** (**цефалеин** и **эметин**, до 3,0%) (рис. 159).

Индольные алкалоиды содержатся в семенах деревянистой лианы **физостигмы** – **калабарских бабах** (**физостигмин** и **бруцин** – 2,0-3,0%) (рис. 160).

Производные имидазола найдены в листьях древесных растениях рода **пилокарпус** (**пилокарпин**), а многочисленные пуриновые алкалоиды (**кофеин**, **теобромин**, **теофеллин** и др.) в листьях **чая** (1,5-3,5%) и семенах **кофе** (0,65-2,7%), **колы** (1,2-2,4%) и **какао** (0,4-1,0%) (рис. 160).

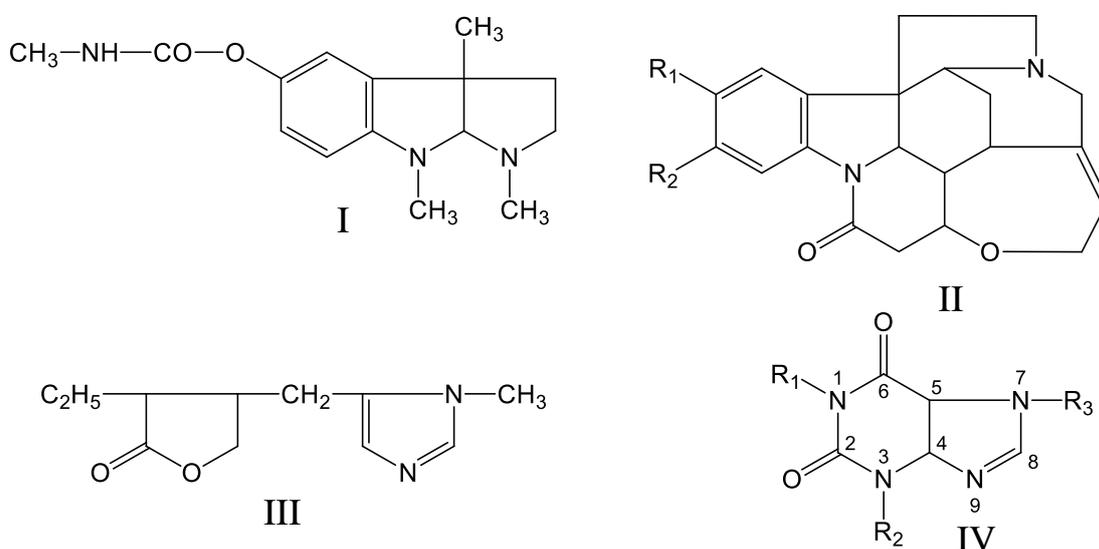


Рисунок 160. Алкалоиды **группы индола**:

I – Физостигмин; II – R<sub>1</sub>; R<sub>2</sub> – H – сирихнин, R<sub>1</sub>; R<sub>2</sub> – OCH<sub>3</sub> – бруцин;

**группы имидазола:**

III – Пилокарлин;

**группы пурина:**

IV – R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> – CH<sub>3</sub> – кофеин; R<sub>1</sub> – H; R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> – CH<sub>3</sub> – теобромин;

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> – CH<sub>3</sub>, R<sub>3</sub> – H – теофеллин.

Стероидная группа алкалоидов представлена большим разнообразием соединений в молекулах которых циклопентапергидрофенантроновый скелет соединён с азотсодержащим гетероцикломи различного строения. Так в коре кустарниковой лианы – **кондуранго**, содержится алкалоид **кондурангомин**, а в коре, корнях и семенах древесного растения – **холерена** – алкалоид **конессин** (2,0%) (рис. 161).

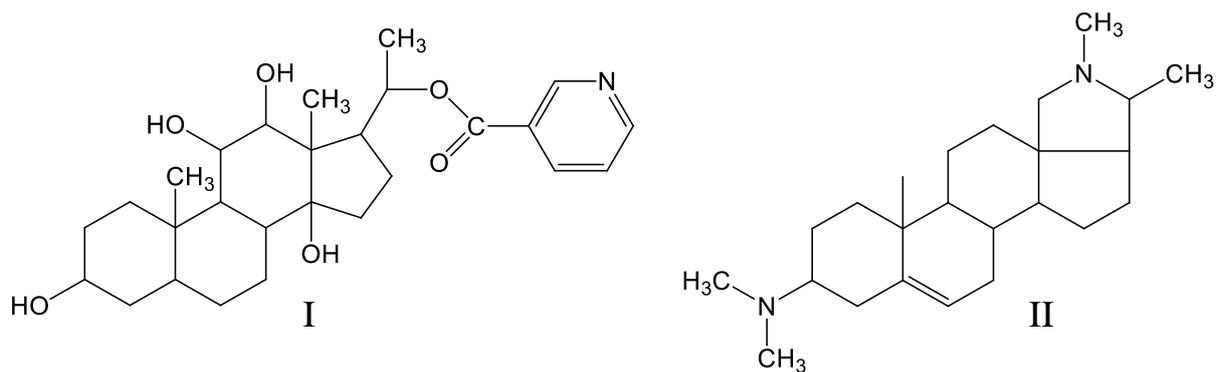


Рисунок 161. Алкалоиды стероидной группы:  
I – кондурангомин, II – конессин.

Содержание алкалоидов повышается в процессе развития растения, достигая максимума в период цветения, затем их количество резко снижается, они распадаются и продукты распада вовлекаются в общий обмен веществ. Поэтому алкалоиды вероятно играют роль **растительных гормонов**, вызывающих усиление процессов обмена веществ на определённых фазах развития растения. Кроме этого являясь в большинстве случаев ядовитыми веществами они могут выполнять защитную функцию против воздействия различных патогенных организмов.

Некоторые алкалоиды содержатся в продуктах питания, используемых в качестве тонизирующих средств (кофеин). Многие алкалоиды оказывают сильное физиологическое воздействие и используются при лечении сердечнососудистых, нервных, желудочно-кишечных и других заболеваний (эфедрин, кокаин, хинин и пр.). Другие же, благодаря своей токсичности используются для химической защиты растений (стрихнин и др.).

#### 5.4.3. Вещества относящиеся к различным группам и их смеси

В органах и тканях древесных растений содержатся экстрактивные вещества относящиеся к различным классам органических соединений, которые могут быть объединены в группа по определённым признакам присущим этим, соединениям. Среди этих групп могут быть выделены: **красители, ароматизаторы, усилители вкуса, витамины, гормоны, антибиотики, фитоциды** и т.д. С другой стороны различные соединения содержащиеся в древесных растениях могут образовывать устойчивые комплексы и смеси, такие как **эфирные масла, смолы, бальзамы, латексы, кино, манна, камеди, слизи** и пр.

Некоторые представители из этих групп и смесей описаны ранее: **гормоны** (см. раздел 5.4.2.1.2; 5.4.2.4), **антибиотики** (см. раздел 5.4.2.2), **пектины** и **слизи** (см. раздел 5.4.1.2), **фитоциды** (см. раздел 6.3.1), а некоторые будут рассмотрены ниже.

### 5.4.3.1. Красящие вещества

Для некоторых пород древесины характерно достаточно высокое содержание красящих веществ. Одно время некоторые из них даже использовались в качестве природных красителей. К ним можно отнести красители красного цвета: **хиноны** – **дезоксисанталин** древесины **сандалового дерева** и **раментон**, древесины **тикового дерева**, а также **хромон гематеин**, выделенный из сердцевины **кампешового дерева**, который с солями  $\text{Cr}^{3+}$  образует координационное соединение чёрного цвета («**кампешевый чёрный**»). Большая группа красителей оранжево-жёлтого цвета представлена ненасыщенными углеводородами с сопряжёнными связями – **каротинами** (см. раздел 5.4.2.1.1), ароматическими кетонами – **маклюрином** выделенным из древесины **маклюры оранжевой**, хинонами – **лапахолом** из древесины **гринхарта суринамского** и **лаусоном** выделенном из листьев **лавсонии** («**хна**») и многочисленными **флавонами** и **флавонолами** (см. раздел 5.4.1.1.1), в том числе широко распространённым **кверцетином** («**кверцитрон**»). К красителям синего цвета можно отнести ненасыщенный циклический углеводород **азулен** из древесины **розового дерева** и используемый до настоящего времени **N-глюкозид индикан**, содержащийся в различном растительном сырье, в том числе в листьях **индигоферы красящей**, превращающийся после гидролиза и окисления в димер агликона **индоксила – индиготин** («**индиго**»).

При смешивании «кверцетрона» и «индиго» получается краситель зелёного цвета («**Линкольн зелёный**»), а при смешивании измельчённых листьев индигоферы («**басма**») и «**хны**» получается чёрный краситель.

К красящим веществам сине-зелёного цвета можно отнести **ксиллиндеин** – соединение с эмпирической формулой  $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{O}_{11}$ , образующееся при жизнедеятельности деревоокрашивающего гриба *Chlorosplenium*, и окрашивающее преимущественно древесину **берёзы** в цвет, называемый «**ярь-медянкой**» (рис. 162).

### 5.4.3.2. Душистые вещества

Основными веществами, определяющими запах цветов, плодов, различного рода экстрактов древесных растений являются соединения изопреноидной природы, в основном моно- и сесквитерпеноиды (см. раздел 5.4.2.1.1). однако, существуют и другие соединения, содержащиеся

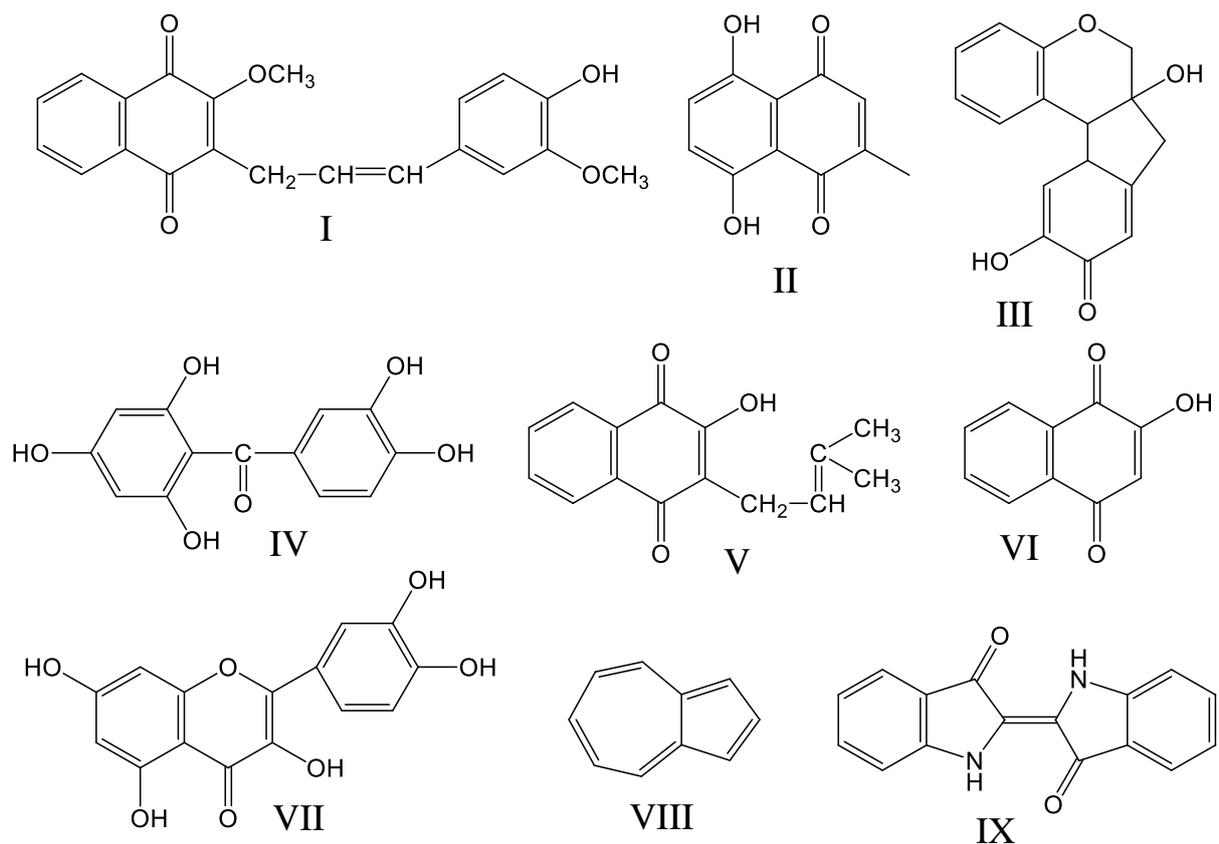


Рисунок 162. **Красители:**

Красные: I – дезоксисанталин, II – раментон, III – гемсатеин;

Желто-оранжевые: IV – маклюрин, V – лапахол, VI – лаусон, VII – кверцетин;

Синие: VIII – азулен, IX – индиготин.

в различных органах и тканях древесных растений (хвоя, листва, древесина, кора), которые усиливают или даже определяют их запах. Это в основном кислородосодержащие ароматические соединения. К ним относятся ароматические спирты, фенолы и фенолоспирты со свободным и этерифицированным гидроксилами и многочисленные альдегиды и кетоны, в том числе с ненасыщенными связями содержащиеся в эфирных маслах (см. раздел 5.4.3.3) тропических древесных растений.

Так **фенилэтанол** содержится в цветах **казанлокской розы**, а **тимол** и **карвакрол** в масле **тимiana ползучего-чебреце** (до 40%). Наиболее распространённый фенол – **эвгенол** содержится во многих маслах эфиромасляных растений: **эвгенольной камелии** (96%), **гвоздичного дерева** (70-85%), **эвгенольного базилика** (80%), **ямайского душистого перца** (65-80) и др. Реже встречается простые и сложные эфиры этого фенола – **метилэвгенол** в **ямайском душистом перце** (до 10%) и **ацетилэвгенол** в **гвоздичном дереве** (3%). Из других феноло-эфиров

можно назвать **анетол** в звёзчатом анисе – бадьяне (более 90%) и **эстрагол** в эвнегольном базилике.

Ароматические альдегиды представлены **коричным альдегидом** – основным компонентом (90%) эфирного масла выделенного из коры **коричника китайского**, **ванилином**, содержащимся в виде глюкозида в плодах **ванили** и **сиреневого альдегида**, обуславливающего запах цветов **сирени**.

**Метилловый эфир** **салициловой кислоты** после ферментации гликозида **гаултерина** составляет основу (90-99%) эфирного масла, выделяемого из цветов кустарника семейства вересковых – **гаултерии** (рис. 163).

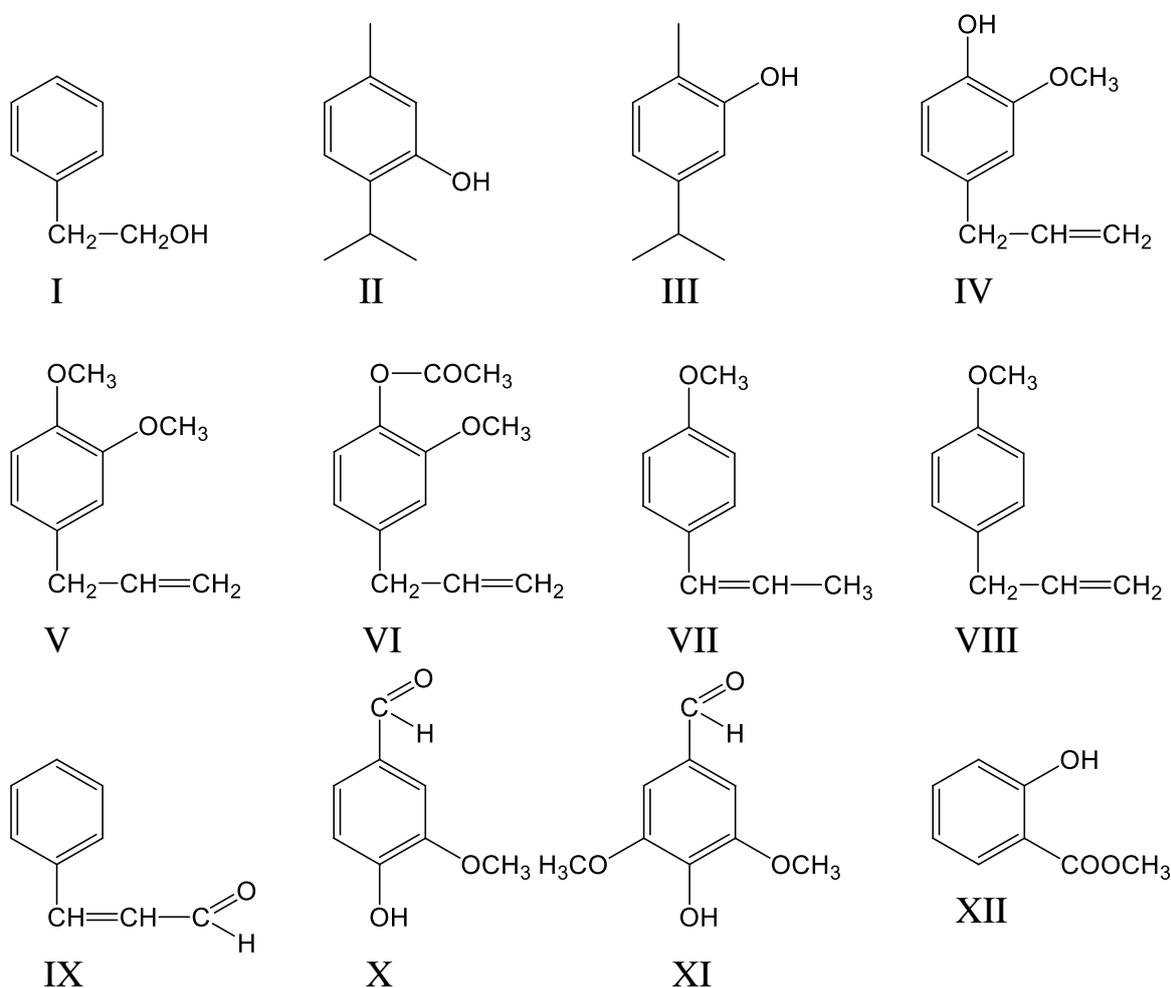


Рисунок 163. Душистые вещества:

I – фенолэтанол, II – тимол, III – карвакрол, IV – эвгенол, V – метилэвгенол, VI – ацетилэвгенол, VII – анетол, VIII – эстрагол, IX – коричный альдегид, X – ванилин, XI – сиреневый альдегид, XII – метилсалицилат.

### 5.4.3.3. Усилители вкуса

Многие экстрактивные вещества древесных растений обладают ярко выраженным вкусом.

Так кислые вкусом обладают низшие одноосновные кислоты (**муравьиная, уксусная**), двухосновные (**щавелевая, малоновая, янтарная**), а также оксикислоты, как одноосновные (**молочная**), так и многоосновные (**яблочная, винная, лимонная**), а также их кислые соли и неполные эфиры. Они содержатся в цветах, плодах, листьях, коре молодых побегов и других органах и тканях древесных растений (см. раздел 5.4.2.2).

Горький вкус присущ многим соединениям различной химической природы. Это в первую очередь т.н. «**горечи**» - гликозиды природных монотерпеноидов, сесквитерпеноидов гваянового ряда и некоторых дитерпеноидов (см. раздел 5.4.2.1.1.), а также производные стероидов (см. раздел 5.4.2.1.2), фенольных соединений (см. раздел 5.4.1.1.1), некоторые сердечные гликозиды (см. раздел 5.4.1.3) и алкалоиды (хинин и стрихнин) (см. раздел 5.4.2.3).

«Горечи» применяют в качестве средств и вкусовых добавок стимулирующих аппетит. Их качество оценивается по «показанию горечи» - наименьшей концентрации водного раствора, при которой вкус аналогичен вкусу стандартного раствора хинина (1:200000).

Другие соединения с горьким вкусом, как правило, ядовиты и применяются в качестве различных лекарственных средств.

Горькие вещества часто сопутствуют в растениях эфирным маслам (см. раздел 5.4.3.5) и слизям (см. раздел 5.4.1.2).

Так в плодах тропической лианы **кукольван** содержится горькие сесквитерпеновый лактон – **пикротоксинин** (1,5%), используемым в качестве противоядия при отравлении барбитуратами, а древесина некоторых видов **квассии** содержит очень горькое вещество дитерпеновой природы – **квассин** (показатель горечи 1:50000).

В коре деревянистой лианы **кондуранго** содержатся гликозид стероидной природы с генином **кондурангином** (2,5%), предложенные в качестве антионкологического средства.

Отечественная лиана – **хмель** в своих соплодиях – «**шишках**» содержит горькие вещества, относящиеся к **ацилфлороглюцидам** – производные **гумулона** и **лупуллона**, обладающие антибиотическим и эстрогенным действием и придающие горьковатый вкус пиву.

Незрелые плоды **померанца** содержат горький гликозид флавонолового ряда – **гесперидин**, а в кожуре спелых плодов кроме него присутствует гликозид – **нарингин** – относящиеся к витаминам группы Р. В коре **писцидии** содержащий горький гликозид – **ямаицын**, относящийся к изофлавонам, обладающий обезболивающим действием (рис. 164).

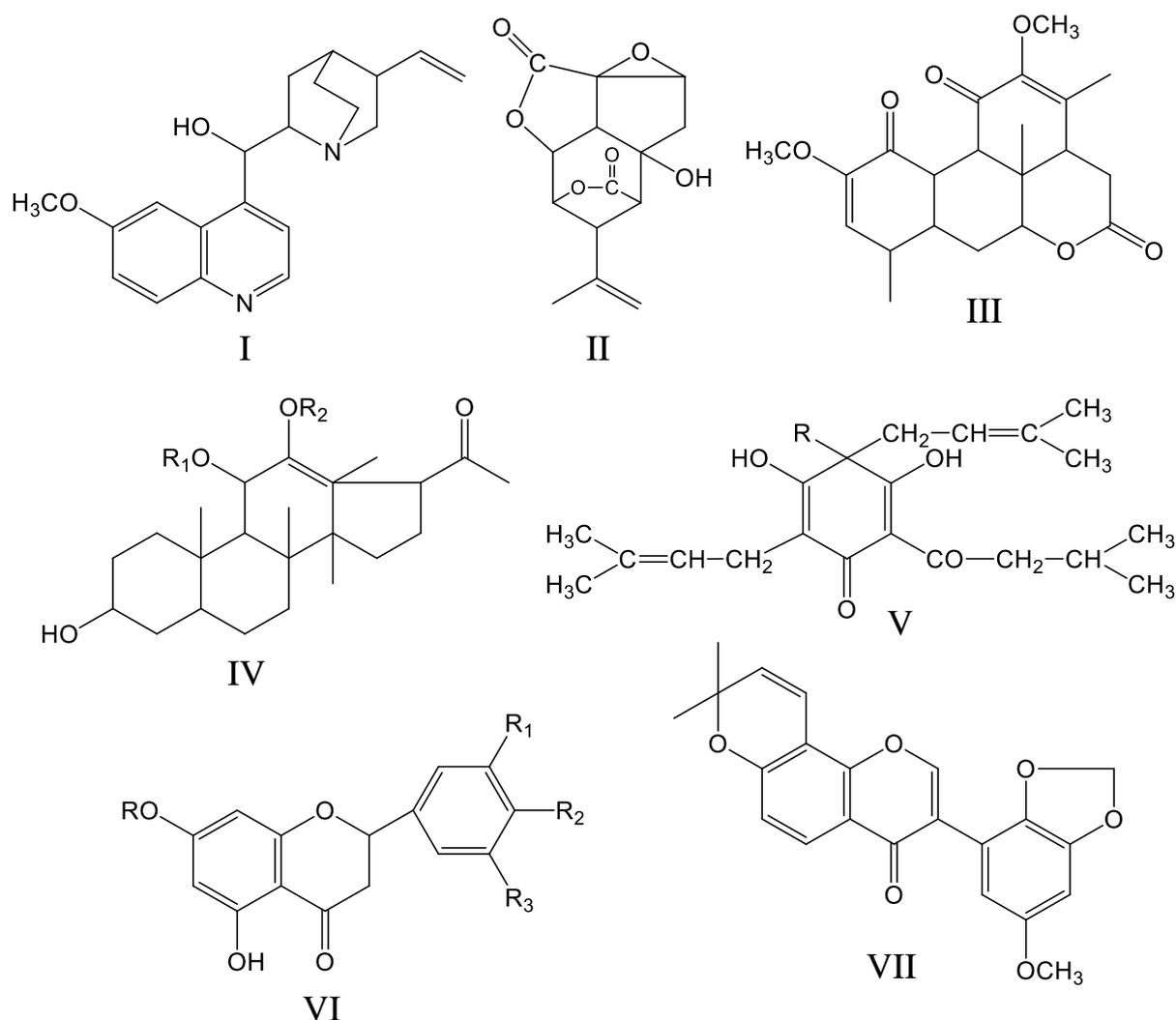


Рисунок 164. Экстрактивные вещества с горьким вкусом:

- I – хинин; II – пикротоксинин; III – квассинин;  
 IV – кондурангин ( $R_1$  – остаток коричной кислоты,  $R_2$  – остаток уксусной кислоты);  
 V – гумулон ( $R$  – OH), лупулол ( $R$  –  $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ ); VI – гесперидин ( $R_1$  – OH,  
 $R_2$  –  $\text{OCH}_3$ ,  $R_3$  – H), нарингин ( $R_1$  – H,  $R_2$  – OH,  $R_3$  – H) ( $R$  – остаток рутинозы);  
 VII – ямаидин.

Сладким вкусом обладают большинство низкомолекулярных углеводов D-ряда (см. раздел 5.4.1.2), некоторые гликозиды и ряд соединений неуглеводного характера, содержащихся в клетках и тканях древесных растений.

Так в корнях древовидной лианы – **хекверити**, произрастающей в Индии содержится в виде солей  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  гликозид – **глицирризиновая кислота** (до 10%), представляющий тритерпеновую **глицирритиновую кислоту**, соединённую с двумя остатками глюконовой кислоты. Это соединение в 100 раз слаще сахарозы.

В **тимьяне ползучем** найден моноциклический дитерпеноид – **эрнандульцин**, описанный ещё в конце XVI века испанским врачом

Эрнанденсом, обладающий сильно сладким вкусом – в 1000 раз слаще сахарозы.

Из **сосновой живицы** выделена трициклическая двухосновная кислота с 17 атомами углерода, являющаяся продуктом деструкции дитерпеноидов – в 1800 раз слаще сахарозы.

Ещё более сладкое вещество выделено из папоротника обыкновенного – гликозилированный экидистероид **осладин**, он в 3000 раз слаще сахарозы.

И, наконец, самое сладкое вещества растительного происхождения – сложный эфир бициклического монотерпенового спирта **фенхола** и дипептида **аспарагиновой** и **аминомалоновой** кислот, содержащийся в некоторых эфирных маслах. Его сладкий вкус превосходит вкус сахарозы в 33000 раз (рис. 165).

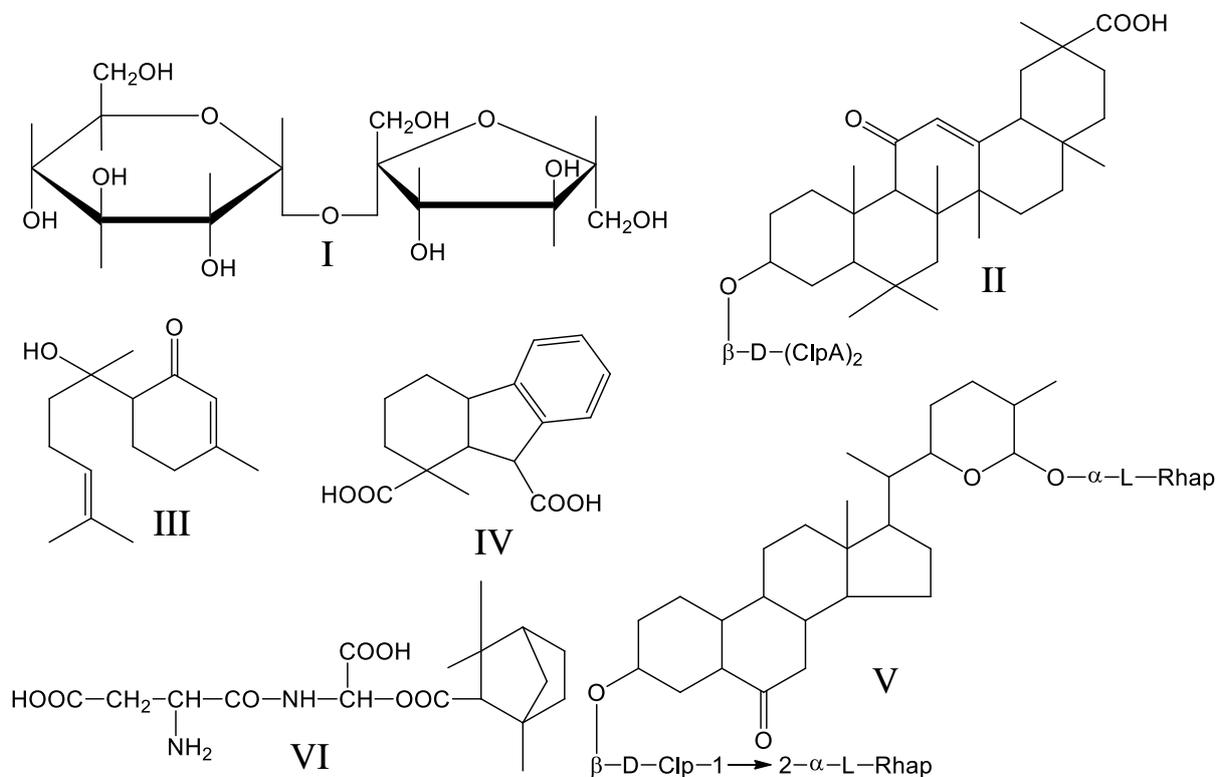


Рисунок 165. Экстрактивные вещества со сладким вкусом:  
 I – сахароза, II – глицирризиновая кислота, III – эрнандульцин,  
 IV – трициклическая кислота, V – осладин, VI – фенхильовый эфир.

#### 5.4.3.4. Витамины

**Витамины** (дословно «амины жизни») соединения различной химической природы, выполняющие специфические каталитические функции, иногда входящие в состав ферментов (см. раздел. 5.4.1.4) являясь

их **простетическими группами – коферментами**. Приоритет открытия витаминов принадлежит русскому учёному Н.И. Лунину (1880 г.), а название предложено позднее польским учёным К. Функом.

По физиологическому действию витамины делятся на группы, а по растворимости на **жирорастворимые** и **водорастворимые**. К жирорастворимым относятся витамины групп **А, D, E, K** и **F**, а водорастворимым – **B** и **C**. Отсутствие витаминов приводит к различного рода заболеваниям – авитаминозам.

Одной из наиболее обширной группой жирорастворимых витаминов (более 70 веществ) являются **витамины группы А** – каротиноиды. Каротиноиды по своей химической природе являются тетратерпенами (см. раздел 5.4.2.1.1.) Они находятся в хромопластах плодов цветов и других органов растений в виде частиц водно-белковых эмульсий или капель масла, окрашенных в жёлто-оранжевый цвет.

Предшественниками **витаминов группы А** – **провитаминами** являются каротины, основными из которых является  $\beta$ -каротин – составляющий около 85% всех каротинов в растениях. При симметричном гидролитическом расщеплении  $\beta$ -каротина образуются две молекулы витамина А (**ретинола**).

Наиболее богаты витаминами А корнеплоды (морковь), плоды (тыква) и цветы травянистых растений. Из древесных можно назвать ягоды **рябины** (18 мг %) и плоды **облепихи** (около 10 мг %). Его отсутствие приводит к нарушению роста и снижению защитных функций организма.

**Провитаминами группы D** являются стерины (см. раздел 5.4.2.1.2). При облучении ультрафиолетовыми лучами они образуют витамины группы D. Так **эргостерины** при таком воздействии в организме человека образует **витамин D<sub>2</sub>**.

**Витамины E** представляет собой смесь высокомолекулярных спиртов – **токоферолов**, основным из которых является  **$\alpha$ -токоферол**, содержащийся в **хлопковом** и **пальмовом маслах**. Являясь природными **антиоксидантами** они препятствуют их окислению и прогорканию, а в организме животных и человека – обеспечивают нормальную половую функцию.

**Витамин F** представляют собой смесь высоконепредельных жирных кислот типа **линолевой** и **линоленовой** (см. раздел 5.4.2.3), содержатся в жирных маслах и применяется при дерматологических заболеваниях.

**Витамины группы K** по химической природе представляют производные **2-метил-1,4-нафтохинона**. В высших растениях содержится только **филлохинон** – **витамин K<sub>1</sub>**. Длинная боковая цепь витамина K<sub>1</sub> является остатком высокомолекулярного алифатического спирта **фитола**, входящего в состав хлорофилла. Витамин K<sub>1</sub> содержится в цветах кустарника **зайцегуба опьяняющего** и коре **калины** (28–31 мг %).

Присутствие этого витамина в организме необходимо для нормального свертывания крови (рис. 166).

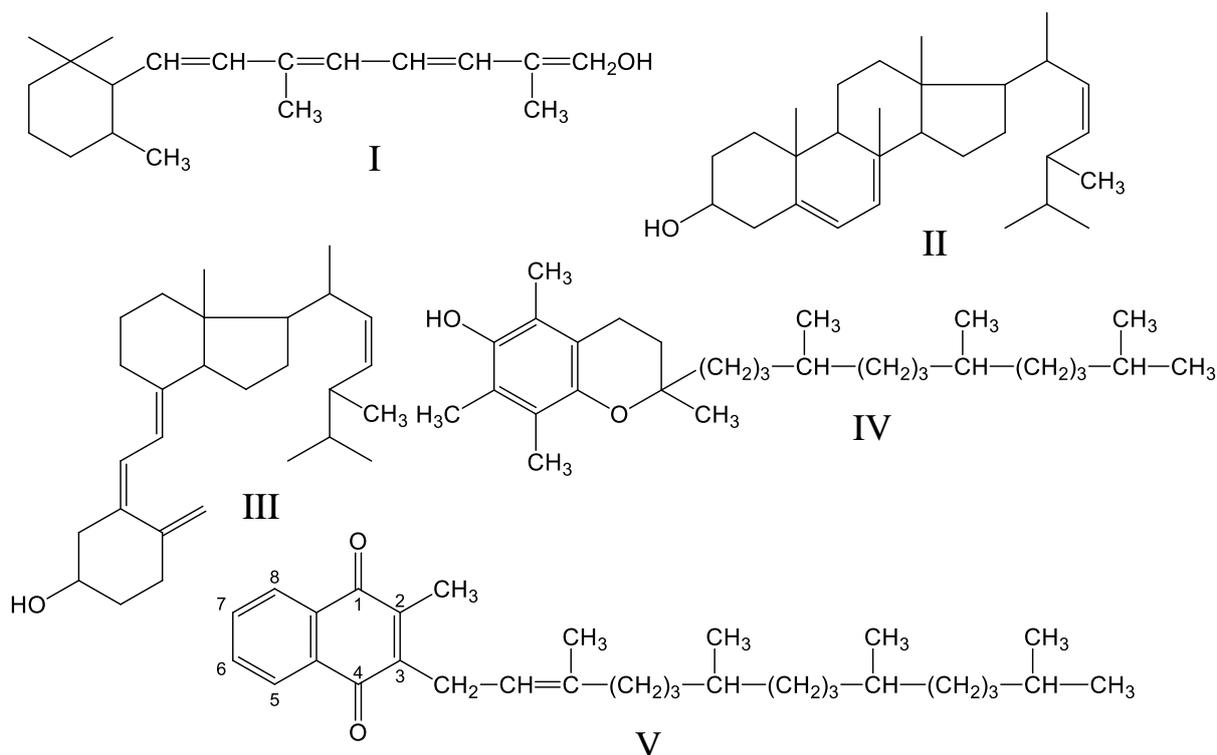


Рисунок 166. Жирорастворимые витамины:  
 I – витамин А, II – эргостерин, III – витамин D<sub>2</sub>, IV – α-токоферол – витамин Е,  
 V – витамин К<sub>1</sub>.

**Витамин В<sub>1</sub> – тиаин** – является составной частью фермента кокарбоксылазы, представляет собой четвертичное аммониевое основание состоящее из тиозолового и пиримидинового циклов, соединённых метиленовой группой.

**Витамин В<sub>2</sub> – рибофлавин**, представляет собой азотистое основание **6,7-диметилизоаллоксазин** соединённое с остатком многоатомного спирта **D-рибита**.

**Витамин В<sub>3</sub> – пантотеновая кислота** – входит в состав кофермента **А** и содержит остаток **β-аланина**.

**Витамин В<sub>5</sub> (РР) – никотиновая кислота** (пиридин-3-карбоновая), в виде амида входит в состав ферментов **НАД** и **НАДФ** (см. раздел 3.1.3).

**Витамин В<sub>6</sub> – пиридоксин**, в виде фосфорнокислого эфира входит в состав ферментов белкового обмена.

**Витамин В<sub>9</sub> – фолиевая кислота**, состоит из остатков **глутаминовой, p-аминобензойной кислот** и **2-амино-4-окси-6-метил-терина** – является коферментом некоторых ферментов катализирующих обмен соединений с одним атомом углерода.

**Витамин В<sub>15</sub>** – пангамовая кислота, представляет собой эфир глюконовой кислоты и диметилглицина.

**Витамин С** – аскорбиновая кислота («скорбут» - цинга). Этот витамин существует в двух формах: **аскорбиновой** и **дегидроаскорбиновой кислот** взаимопревращающихся друг в друга при окислительно-восстановительных процессах. Обе формы одинаково активны в качестве привоцинготного витамина, содержащегося в большом количестве наряду с другими перечисленными витаминами в поливитаминных продуктах (плоды **шиповника**, незрелого **грецкого ореха**, **чёрной смородины** и т.д.) (рис. 167).

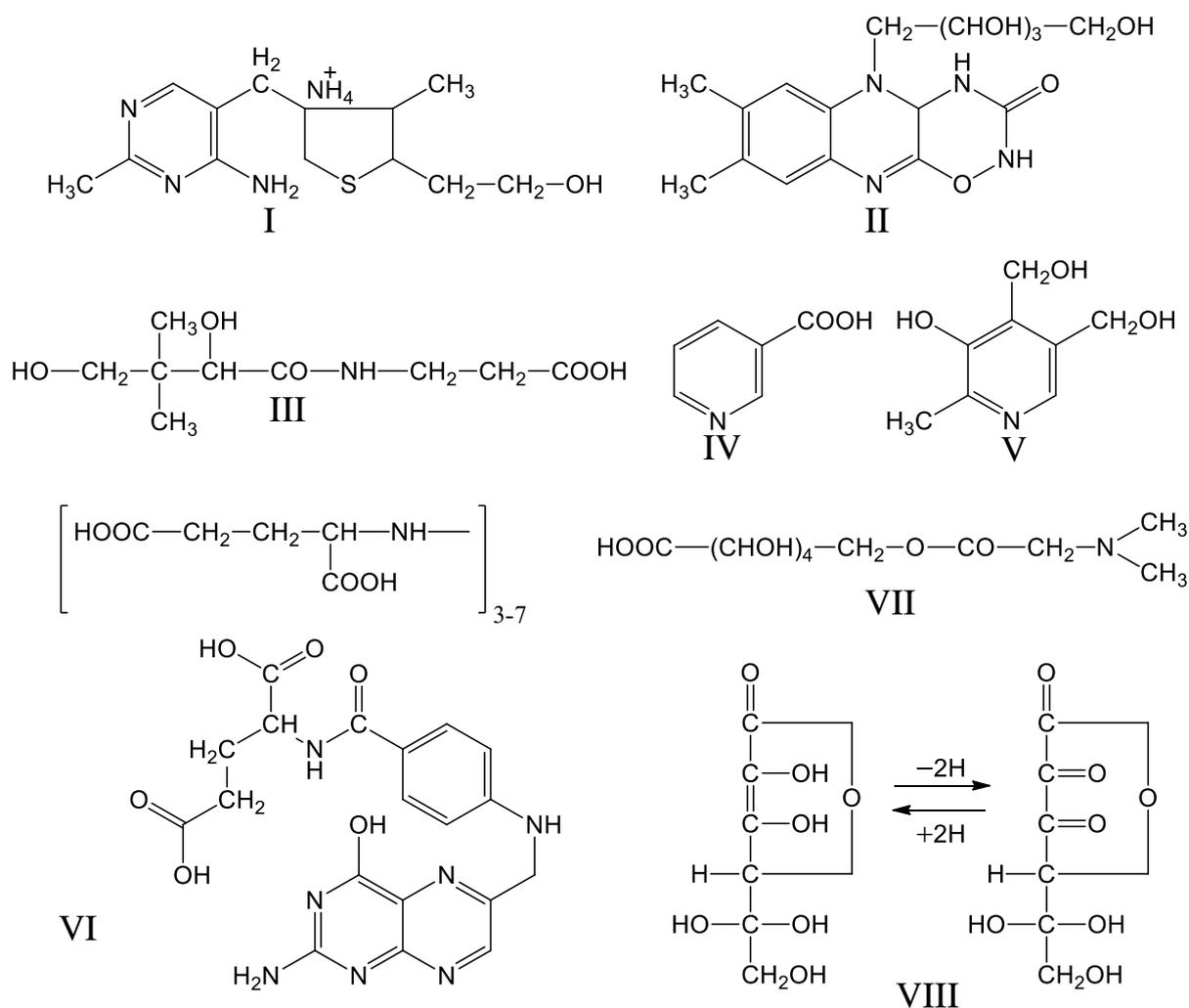


Рисунок 167. **Водорастворимые витамины:**

- I – тиамин – витамин В<sub>1</sub>; II – рибофлавин – витамин В<sub>2</sub>;
- III – пантатеновая кислота – витамин В<sub>3</sub>; IV – никотиновая кислота – витамин В<sub>5</sub>;
- V – пиридоксин – витамин В<sub>6</sub>; VI – фолиевая кислота – витамин В<sub>9</sub>;
- VII – пангамовая кислота – витамин В<sub>15</sub>;
- VIII – аскорбиновая и дегидроаскорбиновая кислот – витамин С.

В основном витаминами богаты древесная зелень, плоды и семена древесных растений (табл. 97), но небольшое их количество содержится также в коре древесных растений (табл. 98).

Таблица 97

Содержание витаминов в плодах древесных растений,  
мг % на сырую массу

Древесная порода	Влажность, %	Витамины						
		А	В <sub>1</sub>	В <sub>2</sub>	В <sub>9</sub>	С	Е	К <sub>1</sub>
Абрикос	86	1,6	0,03	0,06	–	10,0	–	–
Айва	87,5	0,4	0,02	0,04	–	23,0	–	–
Алыча	89,0	0,16	0,02	0,03	–	13,0	–	–
Барбарис	64,0	–	–	–	–	100,0– 500,0	1,0– 2,0	0,2– 0,8
Боярышник	68,0	0,2– 14,0	–	–	0,4	50,0– 90,0	6,0	0,1– 0,7
Виноград	80,0	–	0,05	0,02	–	6,0	–	–
Вишня	85,5	0,1	0,03	0,04	0,04– 0,30	15,0– 30,0	1,0	–
Груша	87,0	0,01	0,05	0,03	–	11,0– 21,0	1,0	0,1– 0,7
Ирга	83,0	0,2– 5,6	–	7,5– 12,0	0,03	12,0– 40,0	–	0,4– 0,5
Калина	80,0	1,4– 2,5	–	–	0,03	30,0– 82,0	2,0	–
Кизил	75,0	–	–	–	–	25,0– 60,0	–	–
Крыжовник	85,0	0,2– 0,9	0,01	0,02	0,03	30,0– 75,0	1,0	0,3– 1,0
Облепиха	75,0	10,0	0,1– 0,3	0,05	0,05– 0,80	200,0– 1000,0	3,0– 18,0	0,8– 1,2
Рябина	81,0	3,0– 15,0	0,05	0,02	0,06– 0,30	100,0– 200,0	0,5– 2,0	0,7– 1,1
Смородина чёрная	85,0	0,3	0,05	0,3	0,05– 0,60	100,0– 400,0	1,0	0,7– 1,2
Терн	83,0	1,4	0,04	0,05	–	17,0	–	–
Черёмуха	45,8	0,1– 0,2	–	–	–	5,0– 37,0	–	–
Шиповник	66,0	0,7– 9,6	0,05	0,07– 0,60	0,1– 0,4	470– 1840	1,3– 4,9	0,6– 1,2
Яблоня	86,5	0,03	0,01	0,03	0,01– 0,04	13,0– 65,0	1,0	0,3– 0,5

Содержание витаминов в коре древесных растений, мг % на сырую массу\*

Древесная порода	Витамины			
	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>5</sub>	C
Ель	0,08–0,11	–	0,10–2,00	17,1–35,1
Сосна	0,01–0,05	–	0,10–2,80	0,10–5,00
Лиственница	0,10–0,12	–	0,10–2,00	13,80–17,60
Дуб	0,06–0,07	0,06–0,11	0,87–2,15	14,80–32,00
Берёза	0,03–0,09	0,03–0,70	0,66–0,96	0,10–2,40
Бук	0,17–0,22	0,07–0,16	0,33–2,10	3,40–5,60

\*при влажности 8-12%

#### 5.4.3.5. Эфирные масла, смолы и латексы

**Эфирные масла** являются сложными смесями различных легколетучих органических соединений, обуславливающих специфический запах тех или иных органов и тканей древесных растений. Эфирные масла выполняют различные функции в растении: служат для защиты от болезней и вредителей, для привлечения насекомых-опылителей, для образования теплозащитного газообразного слоя, препятствующего чрезмерному нагреванию или охлаждению растения и т.д.

Основными компонентами эфирных масел являются **моно-** и **сесквитерпеноиды** (см. раздел 5.4.2.1.1). Наряду с ними во многих эфирных маслах присутствуют (иногда в значительных количествах) многочисленные соединения алифатического и ароматического ряда.

Из алифатических углеводородов встречаются **гептан** и **нонан**, из спиртов – **изоамиловый** и **ундециловый**, из альдегидов и кетонов – **ацетальдегид**, **изовалериановый альдегид**, **метилгептил кетон** из кислот жирного ряда – от **муравьиной** до **капроновой**, из непредельных – **ангеликовая кислота**, а из сложных эфиров – **бутилбутират**.

Ароматические соединения эфирных масел в основном представлены кислородосодержащими производными (см. раздел 5.4.3.2). Из углеводородов чаще всего встречается **п-цимол**, из спиртов – **куминовый спирт**. Особенно разнообразны ароматические альдегиды, кетоны, фенолы, фенолоспирты и фенолоэфиры, а также ароматические кислоты, в свободном и этерифицированном виде и фенилпропановые дериваты – **миристицин** и **сафрол** (семена **мускатного ореха**) (рис. 168).

Наиболее известными **эфирные маслами** полученными из древесных растений являются: **камфорное**, **эвкалиптовое**, **кедровое**, **розовое**, **неролиевое** (цитрус китайский), **бергамотное**, **лимонное**, **можжевельниковое**, **сандаловое**, **апельсиновое**, **лимештовое** (цитрус медицинский) и др. (см. раздел 5.4.3.5)



Основными представителями этих природных композиций являются:

- собственно смолы – твёрдые смеси дитерпеноидов различного состава и строения (см. раздел 5.4.2.1.1);
- **масло-смолы (бальзамы)** – естественные растворы смол в эфирных маслах;
- **камедо-смолы** – смеси камеди и смолы растворённые в эфирном масле.

Среди дитерпеноидов входящих в состав смол различают углеводороды – **резены**, резеновые спирты – **резинолы** и **смоляные кислоты**. Кроме них в смолах содержатся фенолы, фенолоспирты, сложные эфиры и некоторые другие соединения.

Так при подсочке тропического дерева **стиракс** выделяется т.н. «бензойная смола» содержащая 60-70% **кониферилбензоата**, 10-15% **п-кумарилбензоата**, до 12% **бензойной** и до 6% **сиарезиноловой кислоты**.

Смола «**мастикс**» добывается из **фисташки масличной** и содержит резены (**пимарадиен** и др.) и **мастикодизенонкислоту**.

Смола «**сандарак**», выделяется из смолоносных вместилищ коры **сандаракowego** дерева из семейства **кипарисовых** и состоит преимущественно из **пимаровой кислоты**.

Типичным представителем масло-смол (бальзамов) является физиологическая смола хвойных древесных пород умеренного климатического пояса, выделяющаяся при ранении дерева в виде «**живицы**» (**терпентина**) и превращающаяся в твёрдый «**баррас**» при высыхании. Она представляет собой раствор смолы («**канифоли**» 75%) в терентинном масле («**скипидаре**» – 25%). Канифоль сосны обыкновенной состоит на 95% из смоляных кислот (**левопимаровой**, **абиетиновой**, **полюстровой** и др.) и 5% резенов (**пимарадиен** и др.). **Пихтовый бальзам** (живица) содержит смолу (канифоль) в количестве до 70%, состоящую на 80% из смоляных кислот и на 20% из резенов (см. табл. 88).

Бальзам тропического дерева **мироксилон** состоит из смеси **бензиловых эфиров бензойной** и **коричной кислот**, **стирацина** – **коричного эфира коричной кислоты** (56-64%), **коричной кислоты** (5-10%) и **эфира коричной кислоты** и **перувиола** (около 28%).

Бальзам «**стиракс**» из субтропического древесного растения **ликвидамбар** содержит 1-7% эфирного масла и смолы состоящей на 50% из резинолов –  **$\alpha$ -** и  **$\beta$ -сторезинов** ( $C_{35}H_{55}(OH)_3$ ) этерифицированных **коричной кислотой**, **фенилпропилового эфира коричной кислоты** (10%) и **стироцина** (5-10%). Приятный запах бальзама обусловлен наличием **стирола** (до 5%).

Тропическое дерево **копаифера** содержит в смоляных ходах бальзам, содержащий 40-60% смолы, называемой **копалом**, состоящее из **копаевой** ( $C_{20}H_{30}O_2$ ) и **метакопаевой** ( $C_{23}H_{34}O_4$ ) кислот.

**Гваяковое (баксутовое) дерево** является источником бальзама, содержащего до 70% «гваяковой смоляной» кислоты.

Камедо-смола – «мирра» (арабск – «горький») получается при подсочке африканского дерева **коммифора** и состоит из 50-60% камеди, 2-10% эфирного масла и 25-40% смолы. В смоле содержится смесь резенов и эфиров смоляных кислот.

Камедо-смола – «ладан» из **ладанного дерева** – содержит камедь (30-47%), эфирное масло (3-8%) и смолу (50-70%) состоящую из тритерпеновых  **$\alpha$ -** и  **$\beta$ -босвеллисовых кислот** ( $C_{30}H_{48}O_3$ ).

Камедо-смола – **гуммигут** из тропического древесного растения – **гарциния** состоит из смоляных кислот в т.ч. **гарциноловой** (70-80%) и камеди (15-20%) (рис. 169).

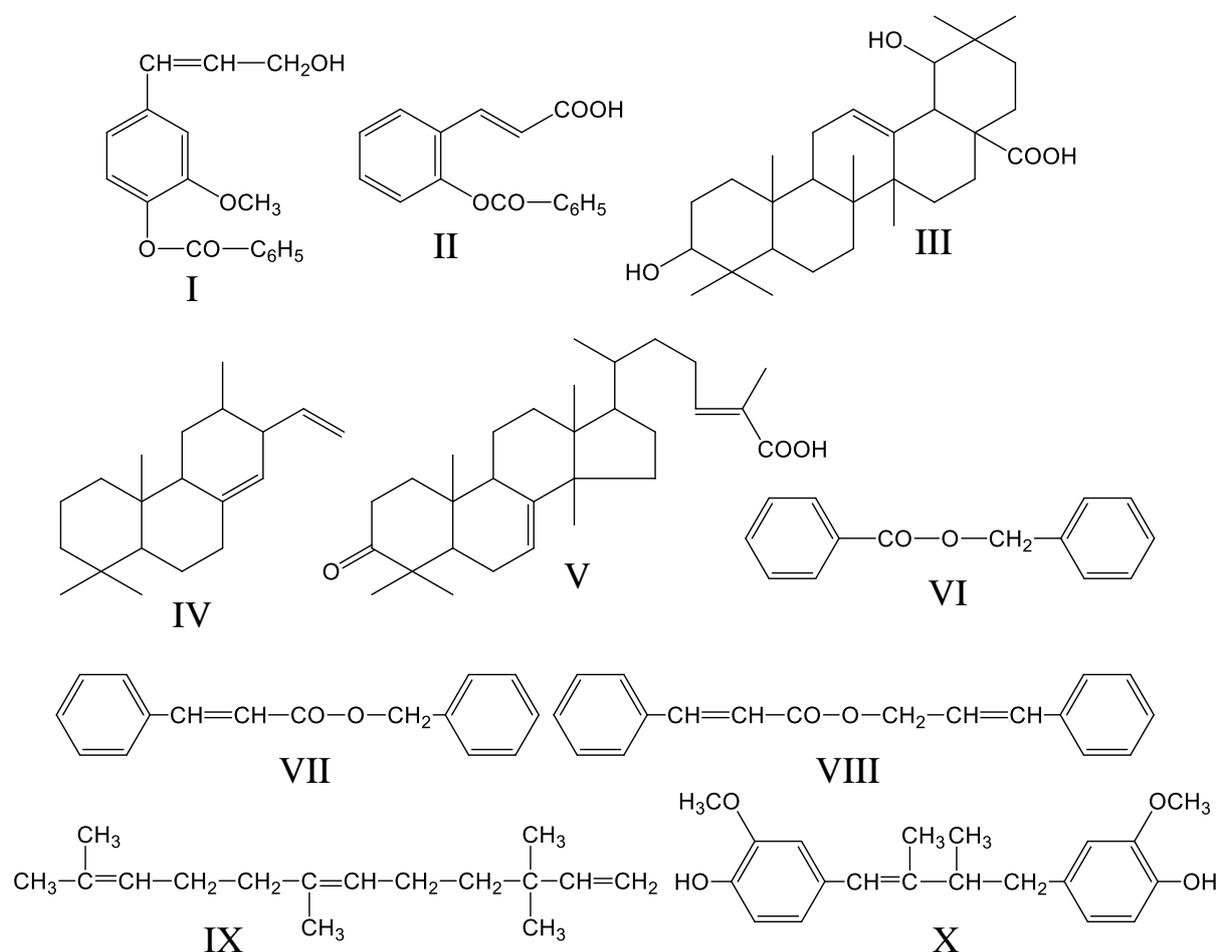


Рисунок 169. Компоненты смол:

- I – кониферилбензоат, II – п-кумарилбензоат, III – сиаризиновая кислота,  
 IV – пимарадиен, V – мастинадиэнонкислота,  
 VI – бензиловый эфир бензойной кислоты, VII – бензиловый эфир коричной кислоты,  
 VIII – стирацин, IX – перувиол, X – «гваяковая смоляная» кислота.

Некоторые смолы (**стиракс, гуммигут**) содержатся в смолоносной системе древесного растения в виде водных эмульсий, но особенно это характерно, для высокомолекулярных терпеноидов (см. раздел 5.4.2.1.1), таких как **гуттаперча** и **каучук**, эмульсии которых называются **латексами**.

Каучук накапливается в млечных трубках, пронизывающих ткани стволов, ветвей, стеблей и корней каучуконосов. Гуттаперча, кроме этого, может содержаться в особых замкнутых вместилищах – в паренхиме листьев, коры и корней и в виде эластичных тяжей и нитей в листьях и корнях.

Наряду с каучуком и гуттаперчей в латексе, содержатся белки, аминокислоты, фосфолипиды, низкомолекулярные сахара, крахмал, фенолы, некоторые ферменты (протеолитические и окислительные), и **оксалат кальция**. Каучук и гуттаперча находятся в латексе в виде глобул, окружённых тонким белковым слоем.

Наиболее известными каучуконосами являются **гевея бразильская, фикус эластичный** и **бадьян**.

Каучук полученный из латекса гевея называется **пара-каучуком**, а из каучуконосных **фикусов** – **ассам-каучуком**. Качество последнего несколько ниже из-за большого содержания сопутствующей смолы, состоящей из низкомолекулярных терпеноидов.

Сырьём для получения гуттаперчи является кора ветвей и ствола **эвкомии вязолистной** (8-10%) и кора корней **бересклета** (9-15%). Полученная разными методами гуттаперча содержит от 8 до 18% смолы.

#### 5.4.3.6. Камеди, манна, кино

**Камеди (гумми)** – сиропообразные продукты выделяемые древесными растениями, находящимися в неблагоприятных условиях роста: холод, жара, недостаток влаги, заражённость микроорганизмами, грибами, повреждение насекомыми и т.д. Высыхая они образуют прозрачные стекловидные массы от светло-жёлтого до коричневого цвета. Состоят они главным образом из полисахаридов с примесью олиго- и моносахаров (см. раздел 5.4.1.2). Камеди обладают ограниченной растворимостью в воде и нерастворимы в спирте. Образуются эти углеводные композиции при повреждении меристематических тканей вызывающем гидролитические и окислительные процессы, происходящие с углеводами, содержащимися в живых клетках и их стенках. Так, крахмал, содержащийся в лучевой паренхиме начинает превращаться в камедь в течении 6 часов с момента повреждения, после чего переходит в камедные ходы, иногда образуя экссудаты с танинами (**танно-камеди**). Гумми выделяются такими древесными растениями как **слива, яблоня, вишня, абрикос** и рядом тропических деревьев, относящихся к родам **афцения**,

**альбизия, берлиния, цезальпиния, цебрела, хлопковое дерево, цератония, атласное дерево, ферония, фландерсия, финдерсия, гаруга, гревиллея, кайея, лагерстремия, мелия, питеколобиум, стеркулия, тарриетия, терминалия.**

В отличие от камедоносов некоторые древесные виды (**платан восточный, маслина европейская** и некоторые виды **ясеня**) при повреждении коры до камбия выделяют жидкие композиции, при высыхании которых образуются мягкие непрозрачные светлоокрашенные массы, называемые **манной**. Основным компонентом манны является **манит**, а в местах её выделения снижается содержание крахмала в паренхиме и накапливается таннины.

Ещё одним видом древесных экссудатов является «**кино**» (индийск 1757 г.), выделяющиеся через кору некоторых видов тропических древесных растений в весенне-летний период в виде густой жидкости коричнево-красного цвета. После высыхания образуется хрупкий полупрозрачный продукт, имеющий слабокислую реакцию, растворяющийся в воде и спирте. Кино содержится в сосудах древесины, иногда коры, и может образовывать карманы объёмом до 45 литров!

Выделение кино интенсифицируется при повреждении дерева. Основной составной частью кино являются мономерные и полимеризованные лейкоантоцианины (**лейкопеларгонидин, лейкоцианидин и лейкодельфинидин**) и многоатомные фенолы (**дигидрокамферол, афзелехин, катехин, галлокатехин, нарингенин, камферол, эллаговая кислота, п-оксикоричная кислота, пирогаллол** и др. (рис. 170). Затвердевание кино на воздухе и превращение в тёмноокрашенный лак происходит в результате энзиматического окисления под действием фермента лакказы.

Киноносами являются древесные растения относящиеся к следующим родам: **акация, ангофора, берлиния, бомбакс, брахистедия, казуарина, цералотеталум, кокколоба, кротон, эвкалипт, евгения, лонхокарпус, миллетия, восковница, мускатное дерево, прозопис, птерокарпус, мангровое дерево, схинопсис, ксилая.**

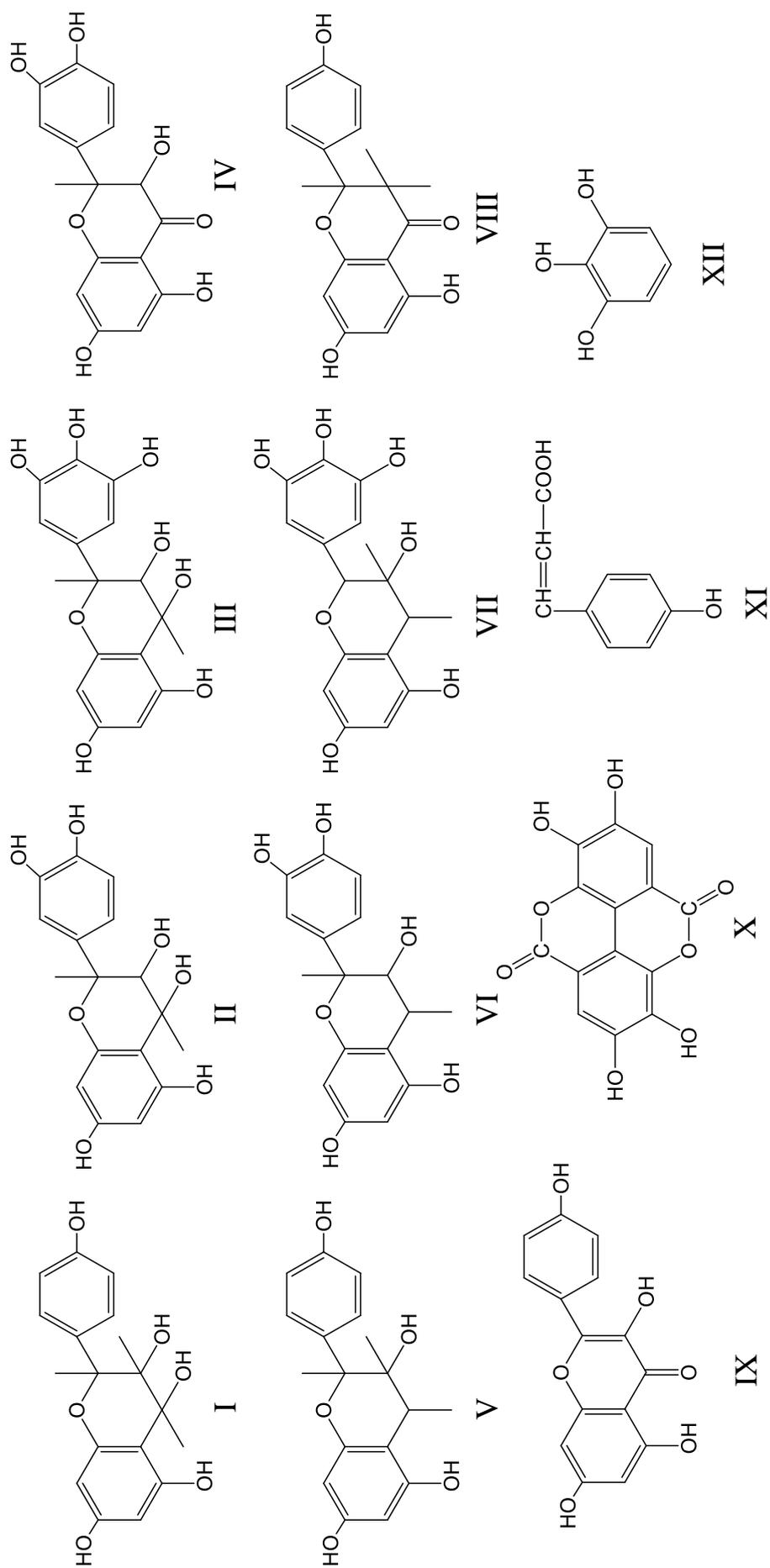


Рисунок 170. Компоненты кино:

I – лейкопеларгонин, II – лейкоцианидин, III – лейкодельфинидин, IV – дигидрокамферол, V – афзелехин, VI – катехин, VII – галлокатехин, VIII – камферол, IX – эллаговая кислота, X – п-оксибензойная кислота, XI – п-оксибензойная кислота, XII – п-оксибензойная кислота.

**Г.Н. КОНОНОВ**

**ДЕНДРОХИМИЯ**

**(ХИМИЯ, НАНОХИМИЯ И БИОГЕОХИМИЯ  
КОМПОНЕНТОВ КЛЕТОК, ТКАНЕЙ И  
ОРГАНОВ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ)**

**G. N. KONONOV**

# **DENDROCHEMISTRY**

**(CHEMISTRY, NANOCHEMISTRY II BIOGEOCHEMISTRY  
OF CELL COMPONENTS, TISSUES AND ORGANS OF  
WOODY PLANTS)**

**MONOGRAPH**

**VOLUME II**

**2015**

**Г.Н. КОНОНОВ**

# **ДЕНДРОХИМИЯ**

**(ХИМИЯ, НАНОХИМИЯ И БИОГЕОХИМИЯ  
КОМПОНЕНТОВ КЛЕТОК, ТКАНЕЙ И ОРГАНОВ  
ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ)**

**МОНОГРАФИЯ**

**ТОМ II**

**2015**

Подписано в печать \_\_. \_\_.2015. Формат 60×90 1/16. Бумага 80 г/м<sup>2</sup>  
Гарнитура «Таймс». Ризография. Том II: усл. печ. л. 40.  
Тираж 100 экз. Заказ № \_\_\_\_\_.

Издательство Московского государственного университета леса.  
141005, Мытищи-5, Московская обл., 1-я Институтская, 1, МГУЛ.  
E-mail: izdat@mgul.ac.ru

## ГЛАВА 6. ХИМИЧЕСКИЕ, БИОХИМИЧЕСКИЕ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ БИОМАССЫ ДРЕВЕСИННЫХ РАСТЕНИЙ [822-1236]

Данная глава посвящена рассмотрению химизма многообразных природных и технологических процессов происходящих с компонентами различных тканей древесных растений. Это в первую очередь относится к древесине, но в некоторых случаях исходными материалами являются кора и древесная зелень.

К **технологическим процессам** относятся различные виды **физического и химического модифицирования**, использующие древесину в целом с целью улучшения её свойств, а также методы её **химической переработки**, основанные на химических свойствах её компонентов.

Так **делигнификационные процессы**, используемые для получения «технических целлюлоз» - композитов углеводного характера, основаны на способности лигнина к фрагментации под действием различных реагентов до низкомолекулярных растворимых продуктов, а **гидролитические процессы** используют способность углеводной части древесины – целлюлозы и гемицеллюлоз к различным видам гидролиза с целью получения низкомолекулярных сахаров и других соединений.

**Термолитические процессы** используют весь лигно-углеводный комплекс древесины для получения высокоуглеродистых твёрдых продуктов, а также жидких и газообразных композиций различного состава, а **экстракционные процессы** – весь комплекс экстрактивных веществ древесины.

К **природным процессам** можно отнести процессы **биогенного воздействия, процессы почвообразования** и различные **биогеохимические процессы** превращения компонентов биомассы древесных растений в различных условиях природной среды.

Все перечисленные процессы сопровождаются химическим превращением тех или иных компонентов растительной биомассы, многообразие которых может быть изучено как прямыми химическими или физико-химическими методами, так и опосредственно – по изменению тех или иных свойств полученных материалов. Косвенный подход иногда является единственно возможным для объяснения химизма процессов происходящих при получении тех или иных материалов на основе растительного сырья. Это в первую очередь относится к разнообразным методам модифицирования древесины.

## 6.1. Процессы модифицирования древесины

Модифицирование древесины подразумевает улучшение тех или иных ее свойств, таких как прочностные характеристики, и водостойкость, бистойкость, термо- и огнестойкость, стойкость к агрессивным средам, долговечность и т.д.

Процессы модифицирования древесины можно условно разделить на две группы – **физического** и **химического модифицирования**. Условность этого разделения заключается в том что, любое физическое воздействием (гидротермическое, пьезотермическое, радиационное и пр.) сопровождаются протеканием тех или иных химических реакций с образованием новых соединений не свойственных древесной ткани, и как следствие внутреннему химическому модифицированию (**самомодифицированию**) древесины под воздействием этих факторов.

Химическое же модифицирование подразумевает введение в древесину тех или иных химических ингредиентов, и благодаря их взаимодействию с компонентами древесины, улучшению ее свойств.

Изучение химических процессов происходящих как при физическом, так и при химическом модифицировании в большинстве случаев затруднено вследствие их многообразия и быстродействия, многокомпонентности и гетерогенности древесины, а также отсутствия, в некоторых случаях, адекватных методов исследования.

Поэтому оценка характера и глубины химических процессов в большинстве случаев осуществляется косвенно, по изменению свойств полученного, в результате модифицирования, материала: плотности, прочности, водостойкости, биостойкости и пр., и сравнению этих характеристик с аналогичным и для исходной древесины.

### 6.1.1. Физическое модифицирование

В некоторых случаях получения древесных материалов, древесина является самодостаточной вследствие наличия в ней легкогидролизуемых (гемицеллюлозы) и термолабильных (низкомолекулярные фракции лигнина) компонентов, которые могут выполнять роль модификаторов образующихся при гидротермической и пьезотермической обработке. Целлюлоза и высокомолекулярные фракции лигнина при этом будут выполнять роль сетчатого каркаса (наполнителя), а некоторые экстрактивные вещества, такие как терпены, смоляные кислоты и танины будут выступать в роли пластификаторов и гидрофобизаторов.

К таким древесным материалам, получаемым без применения связующего относятся прессованная древесина, лигноуглеводные пластики, древесноволокнистые плиты полученные по классическому мокрому способу и в какой-то степени некоторые сорта картона. При их

получении используются массивная древесина, шпон, специально подготовленные опилки и древесная масса, при этом в древесине происходит ряд физико-химических и химических процессов.

Если при химическом модифицировании древесины высокомолекулярными соединениями происходит увеличение её объёма (**остаточное разбухание**), за счёт проникновения их в клеточную стенку и заполнению полостей клеток, а при модифицировании низкомолекулярными соединениями – уменьшение объёма (**химическое уплотнение**) за счёт разрыхления надмолекулярной структуры компонентов древесины и образования новых межмолекулярных связей, то при физическом модифицировании изменение объёма исходной древесины происходит под действием физических факторов, влекущих за собой в том числе и химические процессы. Так, увеличение объёма происходит при гидротермической обработке древесины за счёт частичного гидролитического разрушения лигноуглеводной матрицы и образования более длинных межмолекулярных водородных связей, за счёт включения в них молекул воды, а уменьшение объёма при пьезотермической обработке за счёт удаления связанной воды, уплотнения анатомической структуры и пластификации основных компонентов древесины продуктами их частичного гидролиза, с образованием новых надмолекулярных структур.

#### **6.1.1.1. Гидро-пьезотермическое модифицирование массивной древесины**

Первые изобретения в области пьезотермического модифицирования массивной древесины относятся к концу XIX века. Так в 1893 году был предложен способ нанесения рисунка на поверхность заготовок путём прокатки цельной древесины между двумя валиками. В 1903 году во Франции таким способом было предложено уплотнять железнодорожные подкладки.

Началом применения всестороннего гидростатического уплотнения в вязкой среде можно считать 1915 год. Целью этого способа было изготовить из мягких пород древесины материал, со свойствами твёрдых пород. Полученный таким способом материал был назван **«лигностоном»** (**«каменным деревом»**).

В 1922 году был предложен способ контурного уплотнения, а в 1929 году способ уплотнения древесины в пресс-формах.

Способность древесины изменять свои пластические свойства с увеличением влажности и повышением температуры лежит в основе её модифицирования гидро-пьезотермическим методом. Уплотнение древесины при этом достигается прессованием, уплотнением в жидкости, или продавливанием. При прессовании достигается **одноосное** или

**двухосное** уплотнение, при уплотнении в жидкости – **всестороннее**, а при продавливании – **контурное** уплотнение.

Для уплотнения древесины в пределах несколько превышающих её естественную усушку при высыхании не требуется никаких пластифицирующих воздействий, кроме механического. При этом древесину твёрдых пород можно уплотнить на 10-15%, а мягких на 20-25% от их первоначальных размеров. Дополнительную пластификацию древесины осуществляют нагреванием, пропариванием и провариванием. Наибольшая пластичность древесины достигается при температуре 80-95°C.

При пьезотермической обработке древесины применяют большие удельные давления до 45 МПа и температуры нагреваемых поверхностей 150-160 °С. В результате такого воздействия происходит значительное изменение анатомического строения древесины и её химического состава, что позволяет снизить её неоднородность и придать ей новые свойства.

При **одноосном** и **двухосном** уплотнении **поперёк** волокон древесина рассеяносудистых пород уплотняется более или менее равномерно по каждому годичному слою, а у хвойных и кольцесудистых лиственных пород большему уплотнению подвергается ранняя древесина. Древесная паренхима, полости клеток которой обычно заполнены, больше сопротивляется уплотнению чем трахеиды, сосуды и волокна либриформа, сердцевинные лучи, при этом не уплотняясь изгибаются образуя складки. Сосуды и ранние трахеиды косо сминаются до исчезновения полостей, а волокна либриформа и поздние трахеиды перекашиваются сохраняя щелевидные полости. Смоляные ходы сплющиваются до исчезновения полостей.

При **одноосном** уплотнении **вдоль волокон** волокнистые клеточные элементы сохраняют исходное расположение на глубину 5-7 мм, далее они изгибаются, образуя дуги вокруг центральной зоны образца, годичные кольца при этом складываются в завитки, создавая новое строение древесины.

При **всестороннем** уплотнении в жидкости структура древесины подвергается меньшим изменениям чем при механическом уплотнении. Серцевинные лучи приобретают небольшую волнистость с округлыми очертаниями, так как уплотнение идёт в большей степени в тангенциальном, а не в радиальном направлении, в продольном направлении уплотнение минимально.

При **контурном** уплотнении за счёт вдавливания цилиндрической заготовки в пресс-форму с меньшим внутренним диаметром, наибольшее смыкание клеточных стенок волокнистых клеточных элементов наблюдается в наружных слоях древесины.

Древесина подвергнутая уплотнению без последующего закрепления приданной формы, после снятия нагрузки стремится возвратиться к

прежнему состоянию, что объясняется её упругостью. Упругая деформация часто сопровождается разрушением, которого тем больше, чем выше влажность и степень уплотнения. Разрушение древесины хвойных пород происходит, главным образом, по границе годичных слоёв, а лиственных по сердцевинным лучам. Давление, возникающее при обратной деформации составляет около 60% давления прессования.

При **гидростатическом всестороннем уплотнении** древесина влажностью 10-12% пластифицируется в автоклаве с расплавленной канифолью или серой или другими легкоплавкими теплоносителями при температуре 80-100°C и давлении 7,5 МПа, а затем прессуется при температуре 170-180°C и давлении 10-30 МПа в течении 5-7 часов. При этом происходит интенсивное уплотнение древесины (табл. 99)

Таблица 99

Плотность гидравлически прессованной древесины

Древесина	Плотность природной древесины, кг/м <sup>3</sup>	Плотность прессованной древесины кг/м <sup>3</sup> при давлении прессования		
		10 МПа	20 МПа	30 МПа
Сосна	505	850	1000	1080
Пихта	375	860	1040	1120
Лиственница	655	1060	1130	1170

При **одноосном и двухосном** прессовании применяют предварительный **нагрев** древесины. Нагрев осуществляется при помещении заготовок влажностью 5-10% в предварительно нагретую до 140-160°C (пресс-форму), выдержки в ней до достижения температуры внутри заготовки 90-95°C с последующим прессованием при давлении 15-17,5 МПа, в течение 3-4 часов. В процессе прессования температура внутри заготовки поднимается до 120-140°C и происходит пластификация древесины, её уплотнение и реализация гидролитически-конденсационных процессов внутри древесинного вещества.

Предварительно **пропаривание** древесины влажностью около 30% осуществляют при давлении пара 0,1-0,15 МПа в течении 1-2,5 часов с последующим прессованием, подсушкой при температуре 70-90°C и закалкой при температуре 180-200°C. Древесина уплотнённая таким способом имеет пониженные физико-механические показатели не достаточную водостойкость и стабильность, что объясняется экстракцией низкомолекулярных компонентов древесины и продуктов деструкции, выполняющих функцию связующих при пропарке древесины. Эта технология используется при контурном прессовании, производстве гнупрессованных изделий и нанесении рисунков на поверхность древесины путём выдавливания с уплотнением.

Резкое нарастание необходимого для уплотнения древесины давления начинается с плотности 1200 кг/м<sup>3</sup>, что объясняется непропорциональным ростом плотности древесины при её уплотнении. Так при начальных 60% упрессовки древесины ели её плотность возрастает на 660 кг/м<sup>3</sup>, а при последующих 9% - на 330 кг/м<sup>3</sup>. Затем упрессовка практически прекращается, даже при увеличении давления до 200 МПа. Это связано с тем, что при удельном давлении прессования, около 150 МПа, достигается предельная плотность **прессованной древесины** данной породы, а в некоторых случаях (для твёрдых пород) **плотность древесинного вещества** – 1540 кг/м<sup>3</sup> (табл. 100).

Таблица 100

Плотность прессованной древесины при разных давлениях прессования

Древесина	Плотность натуральной древесины кг/м <sup>3</sup>	Плотность прессованной древесины кг/м <sup>3</sup> при давлении прессования			
		50 МПа	100 МПа	150 МПа	200 МПа
Ель	440	1230	1250	1260	1260
Сосна	530	1326	1350	1360	1360
Берёза	620	1510	1520	1530	1530
Бук	640	1520	1530	1540	1540

Уплотнение древесины рассеянососудистых пород происходит равномерно, в отличие от древесины хвойных и кольцесосудистых лиственных пород. Так при прессовании древесины лиственницы плотностью 520 кг/м<sup>3</sup> при достижении плотности 1280 кг/м<sup>3</sup> уплотнение по толщине ранней древесины составляет 70%, а поздней около 6%.

Пьезо-термическая обработка древесины изменяет не только её плотность, но и текстуру с той или иной степенью свилеватости у рассеянососудистых пород и появлением своеобразного блеска, подчёркивающего глубину рисунка. Также меняется цвет, наиболее ярко окрашивается поздняя зона годовичных слоёв. Так из древесины берёзы, меняя условия обработки, можно получить материал от серого до бурого цвета.

Поведение прессованной древесины в переменных влажных условиях отличается от поведения натуральной древесины. Равновесная влажность у неё обычно ниже, чем у натуральной и уменьшается с увеличением плотности (табл. 101).

Прослеживаемая закономерность может быть объяснена появлением определённого количества дополнительных межмолекулярных связей, как ковалентных так и водородных.

Однако при погружении в воду прессованная древесина насыщается в два раза быстрее чем натуральная, а при выдержки её в горячей воде или

Таблица 101

## Равновесная влажность прессованной древесины берёзы

Относительная влажность воздуха, %	Натуральная древесина		Прессованная древесина			
	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Равновесная влажность, %	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Равновесная влажность, %	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Равновесная влажность, %
60	618	10,2	789	7,7	1254	6,9
80	687	16,9	830	13,8	1222	11,9
90	603	18,9	818	16,3	1258	14,4

пропаривании она может полностью восстановить свою форму и размеры. Эта способность определяет её применение в качестве уплотняющего материала. Максимальные значения давления разбухания прессованной древесины берёзы плотностью 1140-1150 кг/м<sup>3</sup> в направлении прессования составит – 12,0-12,5 МПа, а перпендикулярном направлении – 11,0-11,3 МПа, а при плотности 1250 кг/м<sup>3</sup> они возрастают соответственно до 22,2-22,5 МПа и 20,0-20,5 МПа соответственно, что в 3-7 раз выше аналогичных показателей для натуральной древесины.

При отсутствии капельножидкой влаги и невысокой равновесной влажности прессованная древесина обладает высокими прочностными характеристиками (табл. 102).

Таблица 102

## Прочностные характеристики прессованной древесины разных пород

Древесина	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Равновесная влажность, %	Предел прочности при сжатии вдоль волокон, МПа	Предел прочности при статическом изгибе, МПа
Берёза	950	8,8	95	131
	1150	8,0	132	185
	1350	10,0	140	360
Бук	950	6,0	114	115
	1140	9,3	125	190
	1340	10,7	149	240
Ель	950	7,0	98	130
	1150	6,5	129	140
	1250	9,5	141	200
Пихта	940	6,8	110	115
	1180	6,6	133	164
	1250	8,5	138	180
Сосна	900	9,0	87	128
	1140	8,3	123	210
	1240	8,9	130	250
Лиственница	1180	10,0	115	187
	1130	12,5	122	194

Возможно также получение прессованной древесины с высокой прочностью и водостойкостью. Эта технология подразумевает прессование тонких заготовок до 30 мм из древесины влажностью 12-15% при температуре 150°C без предварительного нагрева, или с пропариванием, приводящим к пластификации лигнина, с быстрым подъёмом давления до 5 МПа и последующим медленным до 9 МПа, и выдержкой в течении 1,5 часа (табл. 103).

Таблица 103

Физико-механические характеристики прессованной древесины повышенной водостойкости

Древесина	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Равновесная влажность, %	Водопоглощение за 24 часа, %	Разбухание за 24 часа, %	Предел прочности при сжатии, МПа	Предел прочности при статическом изгибе, МПа
Пихта	1240-1270	13	9	6	97	187
Осина	1260-1290	6	8,5	7,5	170	270

Впитывание воды при погружении этой прессованной древесины в неё прекращается по достижению влажности 46%, при этом разбухание составляет 20,8%. В аналогичных условиях прессованная древесина полученная традиционными способами уже бы полностью распрессовалась.

По этой технологии возможно получить **древеснослоистый пластик** с параллельным расположением листов шпона без применения связующего со свойствами представленные в таблице 104.

Таблица 104

Физико-механические показатели древеснослоистого пластика из берёзового шпона без связующего

Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Водопоглощение за 24 часа, %	Разбухание за 24 часа, %	Предел прочности при сжатии, МПа	Предел прочности при статическом изгибе, МПа
1350	8,1	10,6	178	240

Прессованная древесина обладает высокой биостойкостью, так при заражении её культурами пленчатого домового гриба (*Coniophora cerebella*) мицелий появляется только на 25 сутки, а на природной древесины – через 15 суток, а через 345 суток потеря массы составляет 10%, а природная древесина теряет при этом 26,3% массы.

Эффект быстрого подъёма давления и нарастания температуры в уже значительно уплотнённом материале по сравнению с традиционным прогревом или пропариванием неуплотнённой древесины, по видимому приводит не только к пластификации лигнина, но и превалированию в его низкомолекулярных фракциях процессов взаимодействия с углеводами над процессами внутренней конденсации с образованием более структурированного гидрофобного лигноуглеводного комплекса устойчивого к влажностным воздействиям.

### 6.1.1.2. Пьезотермическое модифицирование измельчённой древесины

Первые попытки технологического решения этого вида модифицирования древесины были предприняты в 30-е годы XX века Г.Е. Баркалаем, в результате которых был получен лигноуглеводный пластик из древесного порошка при давлении 60-80 МПа и температуры 240-250 °С, названный «баркалаитом».

При пьезотермическом воздействии на измельчённую древесину в процессе получения лигно-углеводного пластика в физико-химических процессах происходящих в ней участвуют все компоненты древесины: целлюлоза, гемицеллюлозы, лигнин, экстрактивные вещества (в первую очередь водорастворимые), а также вода, как связанная так и свободная.

Вода проникая в древесину адсорбируется высокомолекулярными компонентами, входящими в состав клеточных стенок и связываясь с ним приводит к изменению их надмолекулярной структуры, разрыхляя кристаллические участки целлюлозы, действуя на лигноуглеводные связи и разрушая макромолекулы гемицеллюлоз. Поэтому от влажности исходного материала зависят многие свойства лигноуглеводных пластиков, полученных из него (табл. 105).

Таблица 105

Влияние влажности исходного материала на физико-механические свойства лигноуглеводных пластиков из сосновых опилок

Влажность исходного материала, %	Физико-механические свойства ЛУП		
	Предел прочности при статическом изгибе, МПа	Разбухание по толщине, %	Плотность, кг/м <sup>3</sup>
6	8,5	–	920
8	13,7	–	1010
9	20,9	33,1	1230
15	19,0	8,7	1260
22	13,6	9,8	1200
24	11,0	8,7	1170

Резкое изменение свойств лигноуглеводных пластик в интервале влажности 9-15% связано с тем, что при этой влажности влага содержащаяся в древесине начинает интенсивно выступать в роли пластификатора древесинного вещества, что приводит к более плотному контакту частиц и реализации при этом разнообразных физико-химических процессов.

Количество влаги, при котором обеспечиваются химические превращения компонентов лигноуглеводного комплекса достаточные для образования пластика колеблется от 9% до 12% для хвойных. Для лиственных пород этот эффект наблюдается при обработке древесины и другими пластификаторами, не вызывающим снижения прочностных характеристик. Для этих целей могут быть использованы вещества которые вызывают набухание древесины, но не взаимодействуют с её основными компонентами (табл. 106).

Таблица 106

Набухание древесины берёзы в различных жидкостях

Жидкость	Разбухание, %	Жидкость	Разбухание, %
Вода	13,6	Диэтиловый эфир	4,4
Глицерин	13,1	Хлороформ	4,2
Этанол	9,5	Скипидар	1,8
Пропанол	9,4	Сероуглерод	0,8
Ацетон	9,1	Бензол	0,7

Как следует из данных таблицы 8, в качестве такого вещества с успехом может быть использован глицерин. Его суммарное с водой содержание в лиственной древесине в количестве 18% приводит к существенному повышению прочностных характеристик и снижению водопоглощения и разбухания полученного лигноуглеводного пластика (табл. 107).

Таблица 107

Физико-механические свойства лигно-углеводных пластиков из древесины берёзы пластифицированной глицерином

Древесина	Физико-механические свойств ЛУП					
	Влажность, %	Содержание глицерина, %	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Предел прочности при статическом изгибе, МПа	Водопоглощение, %	Разбухание, %
Ель	7	11	1160	13,6	18,0	12,3
	9	9	1150	14,6	16,0	9,2
	18	0	1140	14,8	17,1	8,0
Осина	7	11	1060	13,4	35,8	27,1
	9	9	1070	15,3	29,0	19,8
	18	0	1130	20,2	17,2	12,1

Большое значение при получении лигноуглеводных пластиков из хвойной древесины имеют водоэкстрактивные вещества, удалёние которых приводит к значительному снижению прочности и водостойкости. При использовании лиственной древесины их удаление не оказывает существенного влияния на свойства пластиков, так как в этом случае основную роль играют легкогидролизуемые полисахариды гемицеллюлоз, главным образом пентозаны.

Гемицеллюлозы древесины лиственных пород дают при гидролизе главным образом ксилозу, а гемицеллюлозы хвойных – маннозу. Скорость растворения гемицеллюлоз, обычно выше скорости их гидролиза до моносахаридов. Значительную часть легкогидролизуемых гемицеллюлоз можно перевести в раствор неполным гидролизом при 140-180°C, процесс при этом катализируют органические кислоты, в основном уксусная, образующаяся за счёт отщепления от гемицеллюлоз ацетильных групп. Качественные изменения древесины лиственных пород в процессе прессования более заметны чем хвойных, так рН водной вытяжки в первом случае падает с 5,35 до 4,35, а во втором только с 4,42 до 4,12. Образующиеся в кислой среде олигосахариды сильно влияют на физические свойства лигноуглеводных пластиков (табл. 108).

Таблица 108

Влияние рН на физико-механические свойства ЛУП из берёзовых опилок

рН	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Предел прочности при статическом изгибе, МПа	Водопоглощение, %	Разбухание, %
7,0	1210	12,5	48,7	44,2
4,2	1220	19,2	19,9	16,8

Увеличения содержания олигосахаридных фрагментов гемицеллюлоз можно достигнуть предварительным гидролизом прессуемого материала. Так при обработке древесных опилок перегретым паром при температуре 180-190°C и давлении 0,8-1,2 МПа в течении 1 часа с последующим их прессованием при давлении 15-25 МПа и температуре 165±5°C получается лигноуглеводный пластик с очень высокими физико-механическими показателями (табл. 109).

Водорастворимые олигосахариды, не только образуются при частичном гидролизе гемицеллюлоз при получении пластика, но и содержатся в самой древесине. В этом отношении уникальной является древесина лиственницы, содержащая в своём составе от 12 до 30 % водорастворимого **арабогалактана**, в выделенном состоянии называемого **лиственничной камедью**. Гидролизат арабогалактана из ядровой древесины лиственниц содержат 87,9% **галактозы**, и 12,1% **арабинозы**, в состав арабогалактана из заболони ещё выходят незначительно количество

Таблица 109

Физико-механические свойства лигно-углеводного пластика из  
предварительно гидролизированных опилок

Показатели	Древесина лиственных пород	Древесина хвойных пород
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1400	1340
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	47,0	27,0
Предел прочности при сжатии, МПа	70,7	35,0
Водопоглощение за 24 часа, %	2,0	6,0
Разбухание за 24 часа, %	1,0	6,0

остатков **маннозы, ксилозы и глюкозы**. Из лиственных опилок целиком отмытых от камеди не удаётся получить пластик с удовлетворительными свойствами, а добавление лиственной камеди к опилкам других хвойных пород улучшают свойства пластиков. Оптимальное количество камеди составляет около 5% (табл. 110).

Таблица 110

Физико-механические свойства лигноуглеводных пластиков из сырья с  
добавлением лиственной камеди

Показатель	Опилки древесных пород					
	Ель		Пихта		Сосна	
	При добавлении в них камеди, %					
	5	0	5	0	5	0
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1250	1150	1200	1170	1230	1190
Влажность, %	12,5	12,6	10,8	12,7	7,6	6,8
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	14,5	8,3	19,3	13,9	17,7	8,7
Водопоглощение, %	19,7	64,2	10,0	21,7	14,3	25,8
Разбухание, %	22,1	61,5	8,2	16,4	13,4	21,3

Частичный гидролиз легкогидролизуемых гемицеллюлоз в процессе пресования хвойной древесины приводит к образованию дополнительных водозэкстрактивных углеводных олигомеров в дополнение к арабогалактану. В лиственных породах процесс протекает аналогично, но количество водозэкстрактивных олигосахаридов значительно меньше, т.к. оно определяется только гидролизом нерастворимых легкогидролизуемых гемицеллюлоз (табл. 111).

Таблица 111

Изменение химического состава древесины разных пород при получении лигноуглеводных пластиков, %

Древесная порода		Химический анализ		
		Легкогидролизуемые полисахариды	Вещества экстрагируемые горячей водой	Вещества экстрагируемые спирто-бензолом
Лиственница*	Д	13,58	11,90	2,35
	П	11,92	12,30	3,96
Сосна	Д	19,09	3,91	7,01
	П	16,47	5,58	8,45
Ель	Д	12,65	1,60	2,95
	П	11,48	3,22	4,58
Кедр	Д	22,11	3,01	9,21
	П	19,99	4,04	9,09
Осина	Д	24,95	2,70	2,10
	П	21,80	8,08	4,20
Берёза	Д	28,65	3,06	2,55
	П	20,02	13,02	6,84

\*Д – древесина, П – пластик

В водной вытяжке измельчённого пластика появляются такие моносахариды как: арабиноза, галактоза, манноза, глюкоза, ксилоза (табл. 112).

Увеличение содержания глюкозы и маннозы, а также появления ксилозы в гидролизатах водорастворимых полисахаридов пластика по сравнению с древесиной свидетельствует о частичной деструкции

Таблица 112

Состав водорастворимых поли- и моносахаридов древесины сосны и ЛУП из неё

Водные экстракты	Содержание, %	Состав моносахаридов, %				
		Галактоза	Арабиноза	Глюкоза	Манноза	Ксилоза
Водорастворимые вещества:						
– древесины	3,83	–	–	–	–	–
– пластика	4,33	0,609	0,035	0,069	0,155	–
Гидролизат водорастворимых полисахаридов:						
– древесины	1,25	0,300	0,041	0,020	0,039	–
– пластика	1,43	0,463	0,310	0,022	0,073	0,018

водорастворимого **4-о-метилглюкуронарабаксилана** с образованием олигомерных продуктов растворимых в воде.

В гидролизатах водорастворимых полисахаридов пластика из лиственных пород увеличивается содержание галактозы, глюкозы, арабинозы и появляется ксилоза.

При увеличении времени прессования с 10 до 25 минут количество моносахаридов в пластике возрастает в 2 раза, а прочность падает на 40%. Это свидетельствует о том что основное структурообразование лигноуглеводного пластика принадлежит водорастворимым олигосахаридам, а не моносахарам. Этот факт подтверждается изучением физико-механических свойств лигноуглеводных пластиков полученных из хвойных и лиственной древесины с добавлением в прессовочную композицию не гидролизованной лиственничной камеди (НК) и гидролизованной до моносахаридов (ГК) (табл. 113).

*Таблица 113*

Физико-механические свойства пластиков из древесины сосны и осины с добавлением негидролизованной (НК) и гидролизованной лиственничной камеди (ГК)

Показатель	Сосновые опилки			Осиновые опилки		
	Без камеди	С добав-лением НК	С добав-лением ГК	Без камеди	С добав-лением НК	С добав-лением ГК
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1210	1250	1220	1240	1220	1200
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	13,8	19,1	14,8	18,1	21,7	18,5
Водопоглощение, %	13,9	9,4	12,0	13,7	12,8	13,7
Разбухание %	13,8	19,1	14,8	18,1	21,7	18,5

Структурирующий эффект действия олигосахаридов в процессе получения лигноуглеводных пластиков заключается, по-видимому в том, что одна макромолекулы олигосахарида может взаимодействовать с несколькими фрагментами низкомолекулярных фракций лигнина, образуя прочные и водостойкие связи. При получении пластиков из прессматериала с избыточным содержанием моносахаридов, каждая их молекула реагирует только с одной структурно единицей лигнина. Естественно, что такая связь не может способствовать образованию сетчатого молекулярного каркаса, а только влечёт за собой дезактивацию фрагментов макромолекулы лигнина.

Целлюлоза в условиях получения лигноуглеводных пластиков является достаточно пассивным компонентом древесины и подвергается

незначительным как качественным так и количественным изменениям. При этом несколько снижается её содержание, степень кристалличности без изменения параметров кристаллической решётки и повышается полидисперсность вследствие незначительной гидролитической деструкции (табл. 114).

Таблица 114

Содержание целлюлозы в древесине лиственницы и лигнотуговодном пластике полученных из неё

Древесина	Содержание целлюлозы, %	
	В древесине	В пластике
Ель	48,38	47,24
Сосна	49,40	48,00
Ольха	45,74	43,22

В отличие от целлюлозы, лигнин отличаюсь высокой лабильностью претерпевает глубокие как деструктивные так и конденсационные изменения.

Так нагревание древесины в водной слабокислой среде приводит к снижению её способности к делигнификации, вследствие конденсационных процессов в лигнотуговодном комплексе за счёт реакционноспособных групп лигнина и как следствие его инактивации. Аналогичные процессы протекают и при получении лигнотуговодных пластиков при предварительном инактивирующем воздействии на древесину (пропарка при повышенном давлении), активность лигнина падает и прочностные характеристики лигнотуговодного пластика ухудшается (табл. 115).

Снижение водопоглощения и разбухания также свидетельствует об уменьшении количества гидрофильных групп полисахаридов за счёт их блокирования реакционноспособными группами лигнина.

Таблица 115

Влияние инактивирующей обработки лиственных опилок на свойства лигнотуговодного пластика из них

Исходный материал	Физические показатели ЛУП			
	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Предел прочности при статическом изгибе, МПа	Водопоглощение, %	Разбухание, %
Исходные опилки	1150	16,4	23,0	13,5
Опилки, обработанные паром	1200	9,1	12,0	6,7

Факт взаимодействия протолигнина в древесине с углеводами (в первую очередь с гемицеллюлозами) подтверждается и тем фактом, что дополнительно введение гемицеллюлозных олигосахаридов ( в виде листовенничной камеди) в исходный материал перед прессованием улучшает все характеристики пластика, а из измельчённого пластика, в котором уже прошли все химические процессы конденсации лигнина с углеводами, получить пластик не удаётся (табл. 116).

Таблица 116

Физико-механические свойства лигноуглеводных пластиков из специально подготовленного сырья (сосна)

Исходный материал	Предел прочности при статическом изгибе, МПа	Водопоглощение, %	Разбухание, %
Исходные опилки	11,6	23,8	17,6
Опилки, обработанные 5% листовенничной камеди	16,7	8,4	9,2
Измельчённые частицы пластика	2,2	Полное разрушение в воде	

В результате деструктивно-конденсационных процессов при получении лигноуглеводных пластиков изменяется функциональный состав лигнина. Причём с введением в исходную композицию природной листовенничной камеди и полностью гидролизованной до моносахаридов эти изменения значительно отличаются друг от друга (табл. 117).

Гемицеллюлозы, в первую очередь водорастворимые (арабогалактаны), играют важную роль в конденсационных процессах лигнина. Причём определённая их часть в условиях получения лигноуглеводного пластика может подвергаться полному гидролизу до моносахаридов и дезактивировать лигнин, приводя к снижению физико-механических свойств готового пластика, но с другой стороны моносахариды могут вступать в реакции взаимодействия с низкомолекулярными продуктами деструкции лигнина с образованием соединений выполняющих роль пластификаторов, и таким образом способствовать улучшению свойств пластика.

Процессы, происходящие при получении лигноуглеводных пластиков приводят к изменению всего компонентного состава древесины.

При этом его изменения зависят от многих факторов определяющих свойства пластика, даже от местоположения образца взятого для анализа (табл. 118).

Цвет краевой зоны пластика мало отличается от цвета исходной древесины, по мере приближения к центральной зоне пластика густота его

Таблица 117

Содержание функциональных групп в лигнине исходной древесины и пластиков из неё

Функциональные группы	Сосна				Осина			
	Исходные опилки	Пластик из них	Пластик из опилок с добавлением		Исходные опилки	Пластик из них	Пластик из опилок с добавлением	
			5% не гидролизованной камеди	5% гидролизованной камеди			5% не гидролизованной камеди	5% гидролизованной камеди
Метоксильные	14,96	13,91	13,78	14,67	18,62	19,34	23,75	20,59
Общие гидроксильные	7,29	7,87	8,37	8,94	7,43	7,35	7,56	7,62
Фенольные	5,22	5,39	5,52	5,71	4,63	4,84	4,74	5,03
Спиритовые	2,07	2,48	2,85	3,23	2,80	2,51	2,82	2,59
Карбоксильные	0,69	0,69	1,04	0,95	0,49	0,58	0,51	0,55

Таблица 118

Химический состав разных зон лигноуглеводного пластика из лиственницы

Компонент	Исходные опилки	Краевая зона пластика	Центральная зона пластика
Целлюлоза	45,66	43,78	40,47
Пентозаны	9,36	9,06	8,80
Уроновые кислоты	1,80	1,74	1,85
Лигнин	25,05	25,61	26,61
Вещества экстрагируемые спирто-бензолом	2,68	3,33	3,70
Вещества экстрагируемые водой (% арабагалактана)	10,68 (91,1)	11,02 (92,2)	15,4 (93,3)

цвета нарастает от светло- до темно-коричневого, что свидетельствует о высокой степени конденсации лигнина.

Свойства лигноуглеводных пластиков напрямую зависит от степени дисперсности исходного сырья (табл. 119).

Таблица 119

**Фракционный состав опилок используемых при изготовлении  
лигноуглеводных пластиков**

Размеры, мм	Удельная поверхность, см <sup>2</sup> /г	Содержание, %
6-4	–	3,3
4-2	100	31,4
2-1	170	26,0
1-0,5	230	30,0
0,5-0,25	360	7,2
0,25-0	–	2,1

При этом увеличение мелкой фракции ведёт к возрастанию прочности и снижению гидрофобности пластика за счёт большей площади контакта частиц и лучшей реализации химических процессов (табл. 120).

Таблица 120

**Зависимость физико-механических свойств лигноуглеводных пластиков от  
фракционного состава сосновых опилок**

Показатель	Удельная поверхность частиц, см <sup>2</sup> /г			
	360	230	170	100
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1280	1290	1250	1220
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	29,1	22,4	16,4	12,7
Водопоглощение, %	7,1	8,2	10,0	12,3
Разбухание, %	8,2	9,5	11,7	13,9

Основными факторами влияющими на глубину физико-химических процессов происходящих при получении лигноуглеводных пластиков и как следствие на их свойства являются: температура, продолжительность и давление прессования, а также влажность сырья. Толщина пластика как правило составляет 10 мм(табл. 121 и 122).

Из приведённых данных следует, что оптимальной температурой прессования является интервал 165-170°С, а время прессования 1,0-1,5 мин/мм. Более низкие температуры и меньшее время прессования недостаточно для реализации физико-химических процессов в теле пластика, а более высокие температуры и увеличение времени прессования приводят к деструкции компонентов лигноуглеводного комплекса и снижению качества пластика.

Таблица 121

Влияние температуры и продолжительности прессования на физико-механические свойства лигноуглеводных пластиков из древесины лиственницы

Температура, °С	Продолжительность прессования мин/мм	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Предел прочности при статическом изгибе, МПа	Разбухание по толщине за 24 часа, %	Водопоглощение за 24 часа, %
150	3	1200	19,5	22,0	20,5
	1,5	1230	21,6	34,6	35,3
	1,0	1220	20,0	36,6	40,1
160	1,5	1240	20,3	16,7	17,9
	1,0	1240	23,4	23,5	21,7
	0,5	1230	20,6	30,8	29,0
170	1,5	1230	17,9	6,9	9,8
	0,8	1290	31,3	11,5	11,1
	0,2	1260	24,8	18,3	18,6

Таблица 122

Влияние давления прессования и влажности исходного материала на свойства лигноуглеводных пластиков

Древесина	Давление прессования, МПа	Оптимальная влажность исходного материала, %	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Прочность при статическом изгибе, МПа	Водопоглощение за 24 часа, %	Разбухание по толщине за 24 часа, %
Лиственница	5,0	13	1370	28,5	12,1	10,0
	2,5	24	1210	19,2	12,0	8,2
Осина	5,0	12	1300	20,7	7,6	8,7
	2,5	17	1270	19,3	6,0	8,1
Берёза	5,0	11	1360	22,0	8,0	13,0
	2,5	19	1260	15,7	11,0	9,0
Осина	5,0	14	1300	21,0	12,5	15,0
	2,5	18	1210	17,0	13,5	11,0

В большинстве случаев применение повышенного давления нецелесообразно, а оптимальное находится в интервале 2,5-3,5 МПа, при котором обеспечивается высокая прочность и хорошие гидрофобные свойства. Снижение давления ниже указанных пределов может привести к

снижению плотности пластика до критического значения 1000кг/м<sup>3</sup> при которой он не формируется.

После прессования возможно кондиционировании пластика, так как у пластиков из хвойных пород при этом происходит некоторое нарастание прочности, для пластиков из лиственных пород это не характерно. Это может быть связано с процессами окислительной полимеризации терпенов входящих в состав древесины хвойных пород.

Дополнительную гидрофобизацию пластиков можно осуществлять их закалкой при повышенной температуре 200-210°С при которой завершаются конденсационные процессы в теле пластика. Оптимальным временем закаливания можно считать 3-4 часа. При его увеличении гидрофобность нарастает незначительно, но при этом снижается прочность вследствие деструктивных процессов при такой высокой температуре (табл. 123).

Таблица 123

Влияние продолжительности закаливания на гидрофобность пластика

Показатель	Время термообработки, ч				
	0	2	4	6	8
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	57,5	58,0	59,4	58,3	52,1
Водопоглощение за 24 часа, %	13,5	6,2	3,1	3,0	2,5

Лигноуглеводные пластики обладают высокой биостойкостью в связи с изменением анатомического строения свойственной древесине не способствующим распространению гифов дереворазрушающих грибов, и по видимому изменением химической природы полученного материала вследствие реализации физико-химических процессов при пьезотермической обработке. Так биостойкость пластиков из сосновых опилок, возрастает в 4,8 раза, из лиственных – в 4 раза, а берёзовых и осиновых – в 3,5 и 4,9 раза соответственно (см раздел 6.3.2.2).

Ещё одной группой материалов, которые можно считать гидропьезотермически модифицированной измельчённой древесиной являются материалы получаемые из древесных волокон (**древесной массы**). К ним относятся **твёрдые древесноволокнистые плиты и некоторые виды картона и бумаги**. Сырьё для получения этих материалов может быть получено различными способами: истиранием древесины на дефибрерах и размолотом древесной щепы на рафинерах (**белая механическая древесная масса - ММ**); размолотом предварительно пропаренной щепы при температуре 100-130°С и давлении 100-300КПа на дисковых мельницах (**бурая термомеханическая древесная масса - ТММ**); истиранием древесины или размолотом щепы предварительно пропитанной и проваренной в присутствии гидросульфита и бикарбоната

натрия на дефибрёрах и рафинёрах (**химико-термомеханическая древесная масса - ХТММ**).

Бурая древесная масса используется для производства древесноволокнистых плит, картона и обёрточных видов бумаги, белая – при производстве газетной бумаги, химическая – в качестве добавки к целлюлозе при производстве различных видов бумаги и картона.

Свойства этих видов древесной массы различны (табл. 124).

*Таблица 124*

**Характеристика некоторых видов древесной массы**

Вид древесины	Степени помола, °ШР	Разрывная длина, м	Сопротивление излому, число двойных перегибов	Сопротивление раздиранию
Белая древесная масса (хвойная)	60-80	2000-3600	1-3	30-40
Бурая древесная масса (лиственнная)	35-50	1700-2500	4-15	35-45
Химическая древесная масса (лиственнная)	35-40	4000-5000	100-250	50-60

Древесная масса представляет собой смесь длинных (1-2 мм) и коротких (около 0,5 мм) расщеплённых фрагментов клеточных элементов древесины, а также их пучков и большого количества тонких и мелких волокон, приближающихся по размерам (диаметр 0,4 мк и длина 10-200 мк) к фибриллам. Химический состав древесной массы из древесины лиственных пород приведены в таблице 125.

*Таблица 125*

**Химический состав древесной массы из древесины лиственных пород**

Выход к древесине, %	Целлюлоза	Лигнин	Глюкоманнан	Глюкуроноксилан
95,0	42,0	27,0	19,0	12,0

**Твёрдые волокнистые плиты** получают по мокрому способу прессования при давлении 4,2-5,5 МПа, температуре плит пресса 200-215°C и внутри прессуемой плиты 160-180°C с исходной влажностью 68-72%. Продолжительность прессования в зависимости от толщины плиты колеблется от 8 до 12 мин, в результате влажность падает до 0,8-1,6%. Для завершения всех физико-химических процессов внутри плиты её подвергают после прессования дополнительной термообработке (закалке) при температуре 160-170°C в течении 3,5-5 часов.

В результате происходящих физико-химических процессов между компонентами древесины плита приобретает высокую прочность и водостойкость (табл. 126).

Таблица 126

Физико-механические свойства древесноволокнистых твёрдых плит из еловой древесной массы

Режим термообработки		Предел прочности при статическом изгибе	Набухание, %		Водопоглощение, за 60 суток, %
Температура, °С	Время, час		В толщину	Объёмное	
Без термообработки		254-297	124,13	128,71	159,90
160	4	359	50,00	51,79	83,34
160	6	373	42,12	44,21	78,19
160	8	365	43,11	44,19	76,11
170	4	366	39,16	41,22	72,33
170	6	372	33,63	35,39	66,37
170	8	376	31,39	32,92	66,91
180	4	409	31,65	33,27	63,43
180	6	395	31,44	31,09	63,80
180	8	335	29,43	31,23	59,54

При термообработке наряду с повышенной водостойкости в первый период происходит нарастание механической прочности, но в дальнейшем, из-за термолитической деструкции под действием выделяющихся летучих кислот она несколько снижается.

Увеличение водостойкости плит связано с процессами внутри- и межмолекулярного взаимодействия компонентов древесины в условиях термообработки приводящими к снижению гигроскопичности компонентов древесины (табл. 127).

Приведённые результаты, свидетельствуют о том, что в результате термообработки гигроскопичность целлюлозы и лигнина снижается вследствие межмолекулярного взаимодействия и сокращения количества гидрофильных групп, а гигроскопичность ксилана повышается, по видимому, вследствие окислительной, деструкции с появлением новых групп гидрофильного характера, но суммарный эффект всё же является положительным.

Для производства некоторых видов **бумаги** и **картона** в основном используется два вида древесной массы ТММ и ХТММ в количествах от 15 до 100% в волокнистой композиции (табл. 128)

Таблица 127

Гигроскопичность древесины и её компонентов в условиях термообработки

Компонент	Режим термообработки		Гигроскопичность (влагопоглощение), при 98% относительной влажности воздуха, %
	Температура, °С	Время, час	
Древесноволокнистая плита	Без термообработки		29,07
	160	8	25,96
	170	8	25,22
	180	8	22,31
Целлюлоза	Без термообработки		23,12
	160	8	20,00
	170	8	17,73
	180	8	16,62
Лигнин Фрейденберга	Без термообработки		12,58
	170	8	10,80
Ксилан	Без термообработки		106,31
	170	8	133,48

Таблица 128

Содержание ТММ и ХТММ в композициях различных видов бумаги и картона, %

Вид бумаги и картона	Вид древесной массы		
	ТММ из древесины хвойных пород	ХТММ из древесины	
		Хвойных пород	Лиственных пород
Газетная бумага	95-100	80-100	70-80
Санитарно-гигиеническая бумага	–	20-40	20-40
Сплошной картон	20-40	20-40	20-40
Коробочный картон	20-25	25-35	15-20

Использование в композициях бумаги и картона ХТММ вместо целлюлозы хотя и снижает белизну, но на физико-механические характеристики оказывает положительное влияние, вследствие малого разрушения структуры древесного волокна и дополнительного «склеивающего» эффекта несколько деструктурированного и пластифицированного лигнина истиной срединной пластинки и продуктов фрагментации гемицеллюлоз, образующихся при термохимическом воздействии на древесину (табл. 129).

Свойства бумаги и картона с использованием ХТММ в их композициях

Показатель	Газетная бумага	Санитарно-гигиеническая бумага	Сплошной картон
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	395	365	340
Прочность на разрыв, Н·м/г	45	35	36
Сопротивление раздиранию, мН·м <sup>2</sup> /г	8,0	8,0	9,5
Белизна, %	61	78	58

### 6.1.1.3. Пьезотермическое модифицирование частично деструктированной древесины и коры

Получение лигноуглеводных пластиков из **биоразрушенной (гнилой)** древесины на первый взгляд является не перспективным, однако этот вывод ошибочен.

При энзиматического разрушении древесинного вещества под действием дереворазрушающих грибов, протекают процессы частичной деструкции основных компонентов древесины с образованием низкомолекулярных реакционноспособных соединений (см. раздел 6.3.2.2.). Происходит расщепление лигноуглеводных связей и протекают процессы конденсации частично деструктированных высокомолекулярных компонентов древесины с низкомолекулярными продуктами их деструкции. Эти процессы ускоряются при повышении температуры и влажности и могут быть реализованы при получении лигноуглеводных пластиков из древесины в той или иной степени разрушения гнилями.

При пьезотермической обработке древесины ели пораженной **пёстрой ситовой гнилью** и древесины осины пораженной **белой гнилью** измельчённой до частиц размером не более 3 мм получается лигноуглеводный пластик с высокими физико-механическими показателями (табл. 130).

Возрастание прочности ЛУП в 2,5-3 раза с увеличением содержания гнили в древесине подтверждает возможность реализации химических процессов в частично биоразрушенной древесине. Резкое снижение водопоглощения и разбухания с увеличением содержания древесины осины поражённой белой гнилью свидетельствует о большой интенсивности блокирования гидрофильных групп углеводов древесины, которыми она микологически обогащена, при её пьезотермической обработке. Эти показатели для пёстрой гнили ели более стабильны, по видимому, в следствии большего содержания лигнина, которым обогащена древесина и наличием гидрофобных веществ физиологической смолы.

Таблица 130

Физико-механические свойства лигноуглеводных пластиков из гнилой древесины ( $P = 2,5 \text{ МПа}$ ;  $t = 170-180^\circ\text{C}$ )

Древесина	Содержание гнили, %	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Влажность, %	Предел прочности при статическом изгибе, МПа	Водопоглощение за 24 часа, %	Разбухание за 24 часа, %
Ель	0	1170	8,7	15,1	9,8	6,6
	25	1190	9,5	20,1	8,8	7,4
	50	1190	9,6	24,6	8,5	7,6
	75	1200	9,7	29,9	8,4	7,6
	100	1230	9,8	44,0	8,4	7,8
Осина	0	1090	4,9	15,0	21,4	17,7
	25	110	5,1	17,8	20,8	13,8
	50	1130	5,6	22,1	20,2	13,7
	75	1150	6,0	30,5	15,6	13,1
	100	1170	7,1	38,2	11,8	8,7

При использовании в качестве сырья для получения лигноуглеводных пластиков древесины в виде опилок выдержанных в течении определённого времени в условиях складского или открытого хранения не подвергнутых биоразрушению («старой» древесины) наблюдается тенденция возрастания прочности и улучшения физических свойств с увеличением их возраста, но до определённого предела (табл.131).

Таблица 131

Физико-механические свойства лигноуглеводных пластиков из «старой» древесины сосны ( $P = 3,0 \text{ МПа}$ ;  $t = 170-180^\circ\text{C}$ )

Вид сырья	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Предел прочности при статическом изгибе, МПа	Разбухание за 24 часа, %	Водопоглощение за 24 часа, %	Влажность пластика, %
Свежие опилки	1200	11,0	10,6	13,0	7,9
Жёлтые опилки	1190	15,8	15,5	22,9	8,5
Жёлтые опилки отсеянные до 2 мм и менее	1240	33,1	9,0	9,5	6,8
Жёлтые опилки дополнительно выдержанные 1 год	1210	25,7	8,9	13,4	6,1
Каштановые опилки	1230	23,7	7,2	9,7	7,2
Каштановые опилки дополнительно выдержанные 1 год	1210	27,3	5,3	8,2	9,0
Чёрные опилки	1220	12,4	13,0	20,6	7,3

Из приведённых данных следует, что определяющими факторами влияющими на прочность ЛУП является возраст сырья и его дисперсность, при их увеличении она закономерно растёт. При этих условиях водопоглощение и разбухание сначала возрастает, по видимому, за счёт появления дополнительных гидрофильных групп в углеводной части древесины за счёт окислительных процессов при её хранении на воздухе, а затем равномерно падает, вследствие превалирования процессов гидрофобизации за счёт конденсационных процессов в лигнине (об этом свидетельствует нарастание густоты окраски) над процессами окисления углеводных компонентов. Резкое снижение водопоглощения и разбухания ЛУП при увеличении дисперсности связано скорее всего с образованием более плотной структуры и большей реализации химических процессов внутри ЛУП, о чём свидетельствует и повышение его плотности. Что же касается резкого ухудшения всех показателей ЛУП при использовании очень старого сырья (чёрные опилки), то это связано с увеличением содержания гидрофильных групп из-за окислительных процессов, что приводит к повышению водопоглощения и набухания с одной стороны, и процессами окислительной деструкции всех компонентов древесины и в первую очередь целлюлозы, что приводит к снижению прочности даже при достаточно высоких показателях плотности.

Явное пожелтение сосновых опилок начинается по видимому, через 6 месяцев так как при детальном изучении зависимости прочности на изгиб ЛУП от времени хранения опилок выяснилось, что при исходной прочности – 11,2 МПа через 6 месяцев она составила 16,9 МПа, а через год – 19,1 МПа. Аналогичные данные для берёзовых опилок составляют при начальной прочности ЛУП из свежих опилок – 7,8 МПа, через 6 месяцев она составила величину 11,6 МПа, и через год 17,3 МПа, а общее влагосодержание после 24 часового вымачивания составило соответственно – 28,2%; 26,5% и 15,7%.

При попытках использования в качестве сырья для получения ЛУП **коры** разных древесных пород (кроме берёзы) выяснилось, что они обладают высокой хрупкостью и не пригодны для использования в качестве конструкционных материалов.

Кору целесообразнее применять в смеси с измельчённой древесиной, т.к. не имея достаточной волокнистой структуры она будет упрочняться последней. Высокое содержание экстрактивных веществ в коре может способствовать пластификации компонентов древесины, а наличие суберина в ней гидрофобизации готового пластика (табл. 132).

Приведённые данные говорят о сильном влиянии пластифицирующего действия воды на все свойства ЛУП. Повышение плотности, прочности и снижения разбухания и водопоглощения свидетельствует о более глубоком межмолекулярном взаимодействии пластифицированных компонентов древесины при повышенной влажности

Таблица 132

Физико-механические свойства лигноуглеводных пластиков из древесного сырья, содержащего кору (P = 2,5 МПа; t = 170-180°С)

Древесная порода	Содержание коры, %	Влажность прессматериала, %	Влажность пластика, %	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Предел прочности при статическом изгибе, МПа	Разбухание за 24 часа, %	Водопоглощение за 24 часа, %
Сосна	0	19	5,1	1150	15,1	13,0	16,8
	0	10	4,0	990	10,0	122,5	208,4
	20	10	6,4	1080	15,2	47,8	44,8
	40	10	8,6	1150	18,6	22,2	22,7
	50	10	8,3	1160	17,8	21,0	22,3
	60	10	8,1	1200	17,6	16,4	15,9
	80	10	8,5	1230	19,5	14,9	12,7
	100	10	6,5	1300	15,4	12,2	9,1
Лиственница	0	22	8,7	1240	18,9	10,2	11,8
	0	10	6,9	1010	11,0	Разрушились в воде	
	20	10	6,1	1060	12,9	65,0	111,3
	40	10	5,0	1030	16,8	18,1	24,5
	60	10	5,8	1200	19,3	16,6	10,5
	80	10	8,8	1120	19,0	14,2	11,2
	100	10	9,8	1250	19,7	5,2	4,9
	Осина	0	18	4,9	1090	15,0	17,7
0		10	7,2	1030	9,6	12,1	124,0
30		10	7,0	1120	18,0	12,0	19,3
50		10	8,1	1130	16,7	13,6	20,5
100		10	4,1	1140	14,0	15,0	19,2

исходного сырья. Подобный результат пластификации достигается при пониженной влажности для показателей разбухания и водопоглощения при ведении в исходное сырьё 70-80% коры, а прочность при этом возрастает на 10-30%. Это важно в связи с тем что при пониженной влажности исходного сырья чрезвычайно низка водостойкость готового пластика, а в некоторых случаях вообще не удаётся получить водостойкие материал (лиственница). Несколько меньший эффект гидрофобизации пластика наблюдается в случае использования коры осины, что связано, по видимому с очень низким содержанием (около 1%) суберина в ней.

А вот кора другой лиственной породы – берёзы наоборот содержит максимальное (более 40%) количество суберина, что позволяет получать пластики со 100% её содержанием. В наружном слое коры берёзы (бересте), кроме суберина содержится бетулин придающий бересте белый цвет.

И бетулин и суберин (см. раздел 3.8.1 и 5.4.2.1.1) при соответствующей термообработке способны переходить в пластическое состояние и выполнять функцию связующего при получении ЛУП из бересты и берёзовой коры в целом.

Наилучшими свойствами обладают ЛУП из бересты (табл. 133).

Таблица 133

Физико-механические свойства лигноуглеводных пластиков из коры берёзы (P = 2,5 МПа; t = 180°C)

Вид сырья	Влажность прессматериала, %	Влажность пластика, %	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Предел прочности при статическом изгибе, МПа	Разбухание за 24 часа, %	Водопоглощение за 24 часа, %
Береста	4	0,5-1,5	1000-1100	25	0	0
Луб	16	9-10	1250-1300	9	18-20	18-20
Кора в целом	12	6-8	1200-1250	19	5-8	2-4

Наилучшими гидрофобными свойствами обладают ЛУП из бересты, вследствие высокой гидрофобности самого исходного сырья и её повышения вследствие процессов поликонденсации низкомолекулярных компонентов с образованием сетчатых полиэфирных структур, обеспечивающих и высокую прочность пластика. Аналогичные показатели пластика из коры в целом несколько ниже, вследствие повышенной гидрофильности компонентов луба, качество пластика из которого значительно ниже.

Пластики из бересты обладают очень высокой атмосферостойкостью, так за пять лет климатических испытаний они практически не изменили свои физико-механические свойства (см. раздел 6.5.2).

Высокая биостойкость бересты реализуется и при получении пластика из неё, который абсолютно стоек к действию **домового гриба**. Пластики из коры в целом тоже высоко биостойки. Так под действием домового гриба на них в течении 40 суток, они теряют в массе всего 5,4 %.

### 6.1.2. Химическое модифицирование

Под химической модифицированием древесины понимается ее обработка как низкомолекулярными, так и высокомолекулярными соединениями путём пропитки или поверхностного нанесения без полного

изменения анатомического строения древесины и надмолекулярной структуры ее компонентов.

Низкомолекулярные соединения применяются в виде пропиточных растворов. Высокомолекулярные, в основном, полимерные соединения используются в виде клеев, связующих, пропиточных и лаковых композиций.

**Низкомолекулярными модификаторами** древесины являются: аммиак, различные соли, формальдегид, уксусный ангидрид, кетен, карбамид, элементоорганические соединения, природные и искусственные смолы, красители и т.д.

**Высокомолекулярные модификаторы** более разнообразны, это в основном олигомеры и полимеры поликонденсационного типа: фенолоформальдегидные, карбамидоформальдегидные, меламиноформальдегидные, карбамидомеламиноформальдегидные, карбамидоформальдегиднофорфуrolные, фенолокарбамидоформальдегидные, карбамидорезорциновые, полиэфирные, метилолполиамидные, эпоксидные и в меньшей степени полимеризационного типа: поливиниловые, карбинольные, полиуретановые, каучуковые. Широко также применяются эфиры целлюлозы и растительные **высыхающие масла**. В исключительных случаях (высокохудожественные изделия и мебель аутентичная реставрация) используются **глитиновые, казеиновые и альбуминовые клеи, шеллачные лаковые композиции, пчелиный воск** и т.д.

Древесину для модифицирования используют в виде массива, шпона, лущеного и строгального различной толщины, специальной стружки различной формы и волокна различной степени помола. В зависимости от вида древесного материала более предпочтительной является либо древесина лиственных, либо хвойных пород.

Материалы получают с помощью следующих видов воздействия на модифицируемую древесину: гидролитического, гидротермического, термического, пьезотермического, электромагнитного и радиационного.

#### **6.1.2.1. Модифицирование фенолформальдегидными олигомерами**

Использование **фенолформальдегидных (ФФ) предконденсатов (фенолспиртов)**, олигомеров и полимеров ведет свою историю с начала XX века. Впервые фенолоформальдегидные конденсаты новолачного типа были получены Байером в 1872 году. В 1891 г. Клеебергу удалось получить **резит**. В 1900 г. Смит, а в 1909 г. Бакеланд после всесторонних исследований выяснили пути синтеза **новолачных** и **резольных** смол и перехода резола через **резитол** в **резит**. Ими же было технически обосновано производство прессовочных композиций содержащих в

качестве наполнителей древесную муку, бумагу или ткань. Промышленное же производство **фенопластов** началось лишь в 1925 году.

В настоящее время эти олигомерно-полимерные продукты не утратили своего значения и используются непосредственно или в смеси с другими модификаторами при получении модифицированной древесины, древесных слоистых пластиков, бакелизированной фанеры, композиционных пластиков, древесностружечных плит специального назначения, древесноволокнистых плит сухого, а иногда и мокрого способа формирования, а также и клеев и лаковых композиций для древесины.

Для получения **модифицированной древесины** в основном применяются спиртовые растворы фенолоспиртов. Пропитка древесины осуществляется путем погружения в пропиточный раствор или автоклавным способом под давлением с предварительным вакуумированием древесины. Пропитанную такими способами, древесину подвергают пьезотермической обработке в пресс-формах при температуре  $145 \pm 5^\circ\text{C}$  и давлении 40 МПа. При этом фенолспирты проникают в клеточную стенку древесной клетки и взаимодействуют с компонентами лигноуглеводного комплекса, прочно связываясь с ними (см. раздел 5.3.9.7) (табл. 134)

*Таблица 134*

Влияние концентрации пропиточного раствора на количество связанного продукта конденсации фенолоспиртов, %

Концентрация пропиточных растворов, %	10	20	30	40	50
Количество прочносвязанного продукта конденсации фенолоспирта	5,45	13,50	15,22	15,11	14,23

Некоторое снижение количества прочносвязанного фенольного конденсата можно объяснить повышением вязкости пропиточного раствора при высоких концентрациях и снижением его пропитывающей способности. В результате модифицирования значительно возрастают прочностные характеристики (табл. 135).

*Таблица 135*

Физико-механические характеристики древесины березы модифицированной фенолспиртами

Материал	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Прочность при сжатии, МПа
Натуральная древесина	0,584	78,0
Фенолспирты	1,246	95,8
Модифицированная древесина	0,820	132,0

Увеличение прочности и стойкости к истертированию модифицированной древесины, как по сравнению с натуральной древесиной, так и с отверженными фенолоспиртами, свидетельствует о глубоком взаимодействии последних с компонентами древесины. Снижение водопоглощения модифицированной древесины в 3 раза свидетельствует об интенсивном блокировании гидроксильных групп как лигнина так и целлюлозы (табл. 136).

Таблица 136

Водопоглощение и набухание древесины сосны модифицированной фенолоспиртами

Содержание смолы в древесине, %	Водопоглощение, %	Набухание в тангенсальном направлении, %	Набухание в радиальном направлении, %
Натуральная древесина	162,2	10,0	5,0
3,3	143,8	6,5	3,7
10,6	134,2	4,7	3,2
16,2	125,4	3,7	2,4
26,2	106,8	3,0	2,2
55,5	67,2	2,1	1,9

При получении фенопластов на основе **массивной древесины** путем ее пропитки водными растворами фенолоспиртов можно использовать нагрев в поле таков высокой частоты (ТВЧ-нагрев). Так при напряженности поля 166 В/см обработка образца продолжительностью до 40 сек даёт непрерывный рост степени отверждения вплоть до 97%. Дальнейшее пребывание образца в поле ТВЧ приводит к частичной деструкции отверждённого полимера и древесинного вещества вследствие чрезмерного повышения температуры.

Влияние влажности древесины при ее модифицировании фенолоспиртами представлены в таблице 137.

Из приведённых данных видно, что при увеличении влажности предел прочности во всех случаях снижается, однако степень снижения этого показателя у модифицированной древесины меньше чем, у натуральной, при значительно больших абсолютных значениях.

При эксплуатации образцов модифицированной древесины в условиях атмосферных температурно-влажностных колебаний в течении 18 месяцев не было обнаружено ни потери массы ни поверхностного разрушения, тогда как у контрольных образцов наблюдалось уменьшение размеров в радиальном направлении на 11,9%, в тангенсальном на 11,3%, а потеря массы составляла 26,2%. При выдержке модифицированной древесины в течении 60 суток в 10% растворе серной кислоты, предел

Таблица 137

Предел прочности древесины разной влажности при ее модифицировании фенолоспиртами

Древесная порода	Содержание полимера, %	Влажность древесины, %	Предел прочности при сжатии в радиальном направлении, МПа
Береза натуральная	–	1,5	11,8
		7,9	7,01
		64,0	2,64
Берёза модифицированная	20	0,2	15,47
		5,5	14,23
		34,1	6,40
Ольха натуральная	–	1,4	10,89
		8,5	6,91
		39,4	4,24
Ольха модифицированная	44,2	1,2	16,77
		6,1	15,00
		21,2	13,42

прочности при сжатии вдоль волокон снижается всего в 1,3 раза, а у контрольного образца – в 4 раза.

Аналогичные зависимости характерны для композиционных и слоистых древесных пластиков, а также в какой-то степени для бакелизированной фанеры.

**Древесные композиционные пластики** получают из древесной пресс-крошки или опилок пропитанных спирторастворимыми, водорастворимыми или водоземльгированными, фенолформальдегидными олигомерами, с содержанием после сушки от 25 до 30% связующего. Прессование пластика осуществляют при температура 140-150°C и давлении 40-70 МПа. Свойства полученного пластика зависят от размера частиц и вида применяемого связующего (табл. 138).

Уменьшение прочности при статическом изгибе с уменьшением длины частиц и увеличением их толщины, говорит о том, что древесина как армирующий материал хорошо работающий на растяжение при изгибе, обладает большой степенью модифицирования в тонких частицах, а пониженная прочность и повышенное водопоглощение и разбухание, в случае применения водорастворимых олигомеров, говорит о меньшей степени блокирования гидрофильных групп компонентов древесины по сравнению со спирторастворимыми олигомерами.

Использование древесины различных пород также влияет на свойства пластиков (табл. 139).

Высокую прочность при сжатии для пластиков из дуба и лиственницы можно объяснить большим содержанием экстрактивных

Таблица 138

Физико-механические свойства композиционного пластика из березовой пресс-крошки и опилок

Показатели	Длина частиц, мм			Толщина частиц, мм			Длина – 25 мм Толщина – 0,5 мм	
	50	25	10	0,5	1,0	1,5	Спирто-растворимый олигомер	Водорастворимый олигомер
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,31	1,32	1,33	1,32	1,32	1,33	1,32	1,33-1,36
Прочность, кг/см <sup>2</sup> : - при сжатии - при статическом изгибе	920 1740	1150 1690	1430 990	1150 1380	1270 1170	1400 1120	1150 1690	1100 1100
Водопоглощение, %	10,0	13,0	14,0	17,0	7,0	7,0	13,0	15,0
Разбухание, %	6,0	12,0	15,0	12,0	5,0	5,0	12,0	17,0

Таблица 139

Физико-механические свойства композиционных пластиков из древесины разных пород

Показатель	Берёза	Осина	Дуб	Ель	Сосна	Лиственница	Кедр
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,32	1,25	1,30	1,30	1,28	1,28	1,25
Прочность, кг/см <sup>2</sup> : – при сжатии – при статическом изгибе	800–1200 800–1200	740 910	1050 840	640 820	650 670	1160 880	700 780

веществ в дубе (таннины), и в лиственнице (арабогалактан), участвующих в процессе структурообразования материала.

**Древесные слоистые пластики (ДСП)** изготавливают из листов лущеного шпона толщиной от 0,25 до 2,0 мм, пропитанных спирторастворёнными фенолоформальдегидными олигомерами, прессованием при температуре 140-150°С и давлении 15-16 МПа.

Прочность пластика зависит от толщины шпона равномерно возрастая с ее уменьшением (табл. 140).

Таблица 140

## Прочностные характеристики древесного слоистого пластика

Толщин шпона, мм	Пределы прочности, кг/см <sup>2</sup>		
	при растяжении	при сжатии	при статическом изгибе
2	800–1350	700–810	1200–1430
0,8	1000–1680	650–915	1350–1610
0,5	1300–1700	800–990	1400–1800
0,35	1350–1770	850–1000	1450–1900
0,2	1400–1800	900–1100	1500–2000

Такую закономерность можно объяснить увеличением гомогенности системы древесина-полимер, при снижении толщины шпона. Древесные слоистые пластики обладают высокой стойкостью к агрессивным средам (табл. 141).

Таблица 141

## Химическая стойкость древесного слоистого пластика\*

Агрессивная среда	Концентрация, %	Температура, °С	Потеря массы через сутки, %	Разбухание по толщине, %	Время полного разрушения, сутки
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,5	20-25	6,6	–	5
HCl	7,8	100	19,4	20	1,5
NaOH	8	100	51	50	1,5

\*Содержание полимера в пластике – 23%

**Бакелизованная фанера** отличается от древесного слоистого пластика температурой 150-155°С и давлением прессования 1,8-2,0 МПа, и тем, что пропитываются в растворе олигомера только внешние слои шпона, а внутренние им только намазываются. Поэтому она обладает значительно меньшей прочностью на растяжение и изгиб от 60 до 110 МПа, но достаточно высокой водостойкостью в 2,5 раза превышающей водостойкость обычной фанеры.

Фенолформальдегидные олигомеры также используются при получении **декоративно-защитных покрытий** на древесине. Новолачные фенолформальдегидные смолы, с молекулярной массой не более 700, хорошо растворимые в спирте ранее использовали в качестве заменителей шеллачных лаков (**смола «идитол»**). Однако они имеют существенный недостаток – покраснение, со временем за счет окисления свободного фенола присутствующего в них.

Резольные смолы с молекулярной массой более 1000 используются в качестве основы **лаковых композиций**, либо в модифицированном виде (бутанолом, высыхающими маслами, канифолью или ее эфирами), либо в

смеси с другими пленкообразователями (нитроцеллюлозными лаками алкидными смолами и т.д.).

В качестве **клеев** для древесины и других материалов используют композиции на основе **ксиленолформальдегидных** и **резорцинформальдегидных** олигомеров, а также фенолформальдегидных олигомеров совмещенных с карбамидоформальдегидными, эпоксидным олигомерами, метилвинилбутиралем и каучуками, что позволяет получать очень прочные клеевые соединения. Однако при склеивании древесины, уже модифицированной фенолоспиртами, фенолформальдегидными клеями, прочность снижается на 23% по сравнению с натуральной древесиной, что связано с уменьшением количества реакционноспособных функциональных групп, как у компонентов древесины, так и в самом модификаторе в следствии процессов, гомо- и гетероконденсации.

Интересной областью применения феноло-спиртов является модифицирование **археологической** и **биологически разрушенной** древесины, и их использование в качестве средства, препятствующего биоразрушению древесины.

Воздействием на древесину климатических, биологических и химических факторов в течении ряда столетий приводит к заметному изменению ее химического состава, в связи с чем не исключается возможность при проведении процесса поликонденсации фенолоспиртов в структуре частично разрушенной древесины появления ряда химических взаимодействий, не наблюдаемых в здоровой древесине.

У археологической древесины наблюдается резкое увеличение усушки в радиальном направлении в 4 раза, а в продольном более чем в 30 раз. Это объясняется и разрушением внутренних слоев клеточной стенки, богатой целлюлозой и обнажением первичной стенки или даже истинной срединной пластинки, богатых лигнином. При этом влагосодержание древесины из влажных культурных слоев составляет 400-700%. Этот факт является основанием применения фенолоспиртов активных по отношению к гидролитически окисленной лигноуглеводной матрице.

Наиболее существенно модифицирование влияет на стабилизацию размеров. После обработки усушка археологической древесины снижается в 5-10 раз, а влагосодержание до 200-100%, и при последующей сушке не происходит существенного изменения размеров. Это свидетельствует о том, что образовавшийся полимер отложился не только в полостях клеток, но и в клеточных стенках древесины, создав в них достаточно прочный каркас, способный надежно укрепить структуру археологической древесины (табл. 142).

Фенолоспирты с успехом используются для модифицирования **микологически разрушенной** древесины сосновой корневой губки и древесины разрушенной термитами.

Таблица 142

Свойства археологической древесины до и после модифицирования

Свойства	Липа	Берёза	Ольха	Клён
Содержание полимера, %	$\frac{-}{73,90}$	$\frac{-}{76,02}$	$\frac{-}{72,66}$	$\frac{-}{54,39}$
Влагосодержание, %	$\frac{931}{214}$	$\frac{720}{178}$	$\frac{834}{162}$	$\frac{456}{158}$
Усушка в радиальном направлении, %	$\frac{30,25}{1,24}$	$\frac{31,50}{2,30}$	$\frac{10,12}{2,23}$	$\frac{14,42}{4,28}$
Усушка в тангенсальном направлении, %	$\frac{76,20}{4,97}$	$\frac{66,70}{5,05}$	$\frac{34,69}{4,21}$	$\frac{39,72}{8,89}$
Усушка в продольном направлении, %	$\frac{13,63}{0,92}$	$\frac{10,40}{6,71}$	$\frac{5,25}{0,49}$	$\frac{9,92}{1,62}$
Объёмная усушка, %	$\frac{83,53}{7,86}$	$\frac{80,04}{10,40}$	$\frac{41,02}{7,75}$	$\frac{54,47}{13,72}$

\*В числителе – показатель до модифицирования, в знаменателе – после

Для предотвращения воздействия дереворазрушающих грибов также применяется пропитка древесины водными растворами фенолоспиртов, с последующей их термополиконденсацией. В связи с тем, что фенолоспирты проникают не только в полости клеток, но и пропитывают клеточную стенку, их присутствие в отвержденном виде в древесине резко повышает ее биостойкость, снижая потерю массы и прочности после микологического воздействия (табл. 143).

При модифицировании древесины фенолоспиртами с целью повышения ее **термитостойкости** выяснено, что хотя модифицированная древесина не является полностью устойчивой к действию термитов, всё же по потере массы она в 5-6 раз превосходит природную. Так потери массы природной и модифицированной древесины березы составляют соответственно 15,6% и 3,0%, а древесины ольхи – 20,0% и 3,7%.

Таблица 143

Биостойкость древесины березы, модифицированной фенолоспиртами, по отношению к грибу *Coniophora cerebella*

Концентрация фенолоспиртов, %	Потеря массы, %	Остаточная влажность, %	Предел прочности при ударном изгибе, МПа
0,1	30,3/24,9*	55,7/44,0	3,17/2,88
1,0	47,0/5,7	66,7/50,09	1,09/1,98
5,0	46,8/2,9	72,7/37,0	0,88/43,5
10,0	44,0/2,8	78,4/40,8	1,22/34,68

\*В числителе приведены показатели до обработки, в знаменателе – после обработки аналогичного образца

При производстве **твердых и сверхтвердых древесноволокнистых плит (ДВП)** по мокрому способу в массу вводится 1,0%-1,3% **фенолформальдегидного олигомера**, а **изоляционных** по сухому способу 1,5-8%.

Образование ДВП происходит благодаря пьезотермическому воздействию на компоненты лигноуглеводной матрицы при горячем прессовании. Под действием температуры и давления парогазовой смеси начинаются превращения древесинного вещества сопровождающиеся углублением процесса, конденсации введенного в композицию фенолформальдегидного олигомера. В результате разложения легкогидролизуемых полисахаридов и окислительных процессов у компонентов древесины образуются дополнительные реакционноспособные функциональные группы, в основном карбоксильные, взаимодействующие с образованием водородных и сложноэфирных связей. Древесные волокна пластифицируются, сближаются, создавая возможность межмолекулярного взаимодействия. Фенолформальдегидный олигомер взаимодействуя с лигноуглеводной матрицей отверждается. При этом физико-механические показатели плит определяются не столько когезионной прочностью, самих волокон, сколько адгезионной прочностью, обусловленной водородными и ковалентными связями между ними (табл. 144).

Таблица 144

Физико-механические показатели древесноволокнистых плит

Показатель	Изоляционные, плотностью, кг/м <sup>3</sup>		Твёрдые и сверхтвёрдые, плотностью, кг/см <sup>3</sup>		
	150	350	400–800	850	950
Прочность при статическом изгибе, МПа	0,2	1,2–2,0	10–25	35–40	50
Водопоглощение, %	–	–	40	30	15
Разбухание, %	–	–	30–20	20	12

Заключительная стадия прессования твердых ДВП («закалка») протекает при давлении 4,2-5,5 МПа при температуре 190-210°C в течение 3 минут. В этом диапазоне температур реализуются процессы взаимодействия ФФС с компонентами лигно-углеводного комплекса, при этом предел прочности при изгибе повышается с 30,0 до 37,5 МПа, водопоглощение снижается с 50 до 40 %, а разбухание с 40 до 30%.

Плиты из лиственных пород более гигроскопичны, чем из хвойных, по этому их закалку проводят в более жестких условиях, но начинают при меньшей влажности, менее 7% во избежание **карамелизации** сахаров образующихся из легкогидролизуемых полисахаридов.

В производстве **древесностружечных плит (ДСтП)** специального назначения в качестве связующего также используются фенолоформальдегидные олигомеры. Для интенсификации процессов происходящих на границе олигомер – древесина в их состав вводятся различные соединения, например сульфат алюминия. Поскольку ион алюминия  $Al^{+3}$  обладает координационными свойствами, а фенолформальдегидный олигомер значительным количеством метилольных групп, можно предположить, что ионы алюминия могут принимать участие в образовании дополнительных связей между олигомером и компонентами древесины. Увеличение взаимодействия между связующими и древесиной способствует образованию более прочного клеевого контакта, и как следствие упрочнению структуры древесностружечных плит (табл. 145).

Таблица 145

Прочностные показатели древесностружечных плит

Температура прессования, °С	Предел прочности при сдвиге, МПа	
	12% ФФ олигомера	12% ФФ олигомера + 1% $Al_2(SO_4)_3$
100	4,18	5,67
160	7,39	8,44
180	8,40	8,76
220	8,14	9,69

При любых температурных режимах горячего прессования прочность ДСтП с применением связующего, содержащего сульфат алюминия выше, и равномерно нарастает с увеличением температуры, чего нельзя сказать о чистом ФФ олигомере, частично деструктурирующимся при повышенных температурах, что снижает прочность клеевого контакта.

Участие ионов алюминия в образовании координационных связей не только с функциональными группами олигомера, но и с компонентами древесины подтверждается увеличением количества отвержденного полимера связанного с ними в присутствии сульфата алюминия (табл. 146)

Изменения элементарно-функционального состава лигнина древесины березы при ее обработке ФФ олигомерами представлено в таблице 147.

Приведенные данные указывают на значительную интенсификацию процесса взаимодействия ФФ олигомера в большей степени с лигнином нежели с целлюлозой. При этом происходит, по-видимому, увеличение количества конденсированных структур в лигнине, о чем свидетельствует повышенное содержание углерода, являющееся следствием, отщепления метоксильных групп, а также образования простых эфирных, и углерод-углеродных связей, как за счет фенольных, так и алифатических гидроксидов.

Таблица 146

Содержании ФФ полимера химически связанного с компонентами  
древесины

Древесина	Связующее	Содержание связанного полимера, %	
		с целлюлозой	с лигнином
Ель	12% ФФ олигомера	11,40	3,38
	12% ФФ олигомера + 1% $Al_2(SO_4)_3$	14,08	10,66
Берёза	12% ФФ олигомера	5,50	5,58
	12% ФФ олигомера + 1% $Al_2(SO_4)_3$	10,41	14,50
Осина	12% ФФ олигомера	8,90	6,76
	12% ФФ олигомера + 1% $Al_2(SO_4)_3$	12,41	11,6

Таблица 147

Элементно-функциональный состав лигнина березы

Образец лигнина	Содержание, %			
	С	–ОНЗ	–ОН общее	–ОН фенольные
Древесина:				
- исходная				
- обработанная 12% ФФ олигомера	64,91	20,63	10,11	2,00
- обработанная 12% ФФ олигомера + 1% $Al_2(SO_4)_3$	65,88	19,37	10,46	2,12
	67,18	17,95	10,86	2,26

При оклеивании древесины фенолформальдегидным клеями и при отделке **бакелитовым лаком** наблюдаются те же закономерности, что и в производстве древесностружечных плит. На границе адгезионного контакта возникают силы химического взаимодействия активных групп ФФ олигомера с активными группами лигноуглеводной матрицы. При этом наблюдается обратная зависимость между толщиной клеевого шва и прочностными характеристиками клеевого соединения, объясняемая, по видимому, наличием дальнего порядка в расположении макромолекул полимера в тонких клеевых слоях и его отсутствия в толстых.

Интересен тот факт, что в то время когда ФФ предконденсаты были впервые предположены для получения древесных материалов еще не была известна точная формула одного из основных компонентов древесины – лигнина очень похожая на формулу отвержденного ФФ полимера. В данном случае явно проявилось научное предвидение в том, что «подобное совмещается с подобными».

Изменения прочностных характеристик и физико-химических свойств древесины при получении из нее древесных материалов с

применением фенолформальдегидных предконденсатов и олигомеров свидетельствует о том, что в условиях, заданных технологическими режимами могут реализовываться химические реакции изученные на изолированных компонентах древесины – целлюлозе и лигнине и его модельных соединениях. К ним можно отнести:

- реакции сшивания макромолекул целлюлозы альдегидами (см. раздел 5.1.9.11);
- реакции фенолирования лигнина (см. раздел 5.3.9.7).
- реакции лигнина с альдегидами и метилольными производными фенола (см. раздел 5.3.9.8).

### 6.1.2.2. Модифицирование аминокальдегидными олигомерами

Первые продукты конденсации карбамида с формальдегидом были получены в 1896 году, производство же карбамидоформальдегидных смол было начато лишь в 1920-1921 г.г. В 1929 году было налажено производство пресспорошков с использованием целлюлозного волокна, а в 1934-1936 г.г. слоистых пластиков на основе бумаги. Меламиноформальдегидные смолы получили промышленное применение лишь в 1939 году, после того как был освоен промышленный способ производства меламина.

**Аминокальдегидные (АА) (карбамидоформальдегидные, меламиноформальдегидные, аниноформальдегидные)** олигомеры в настоящее время применяются в производстве древесностружечных плит, фанеры и фанерных изделий, столярных плит, клеев и лаковых композиций.

Методы производства, классификации, требования предъявляемые к свойствам древесностружечных плит были определены на Международном совещании, прошедшем в Женеве в 1957 году. **Древесностружечные плиты** на карбамидоформальдегидном связующем изготавливают путем горячего прессования ковра из специально изготовленных частиц смешанных со связующим. Чем меньше плотность древесины, тем большее количество древесных частиц приходится на единицу ее массы. Это в свою очередь отражается на количестве связующего, приходящегося на единицу площади древесных частиц (табл. 148).

С уменьшением плотности древесины возрастает площадь поверхности древесных частиц и как следствие уменьшает количество связующего на единицу площади при одинаковом его расходе. Однако не большое количество связующего, а его распределение по большей площади приводит к увеличению прочности плит (табл. 149).

Таблица 148

Площадь поверхности древесинных частиц и количество связующего наносимого на них

Толщина частиц, мм	Площадь поверхности 100 г частиц, м <sup>2</sup> при плотности древесины, г/см <sup>3</sup>				Количество связующего наносимого на частицы, г/м <sup>2</sup> , при расходе, %			
	Тополь 0,35	Ель 0,43	Берёза 0,60	Бук 0,68	Тополь 0,35	Ель 0,43	Берёза 0,60	Бук 0,68
1,0	0,55	0,47	0,33	0,29	14,4	17,2	24,0	27,2
0,5	1,1	0,94	0,66	0,59	6,2	8,6	12,0	13,6
0,25	2,2	1,88	1,32	1,18	3,6	4,3	6,0	6,8
0,1	5,5	4,7	3,2	2,9	1,44	2,72	2,4	2,72
0,01	11,0	9,4	6,6	5,9	0,72	0,86	1,2	1,36

Таблица 149

Предел прочности при статическом изгибе древесностружечных плит разной плотности

Плотность плит, г/см <sup>3</sup>	Предел прочности при изгибе кг/см <sup>2</sup> , при расходе смолы 8% и толщине частиц, мм					
	0,1–0,2			0,2–0,3		
	ель	берёза	бук	ель	берёза	бук
0,45	170	100	40	150	80	25
0,50	200	140	60	180	130	45
0,60	260	220	160	240	200	140
0,70	350	320	280	340	290	240
0,80	480	440	380	430	420	350

Приведенные данные свидетельствуют о том, что при прочих равных условиях прочность плит из менее плотной древесины выше, чем из более плотной.

Фактом, подтверждающим прямую зависимость прочности плит от площади поверхности частиц и равномерности распределения связующего по ней, является увеличение прочности плит с переходом от простого смешивания частиц со связующим к равномерному их осмолению при распылении (табл. 150).

При более интенсивном смешивании древесных частиц с водными растворами карбаминоформальдегидных олигомеров наблюдается их более равномерное осмоление, а снижение концентрации связующего, и как следствие вязкости раствора этому способствует, что ведет к увеличению площади соприкосновения осмоленных частиц, и как следствие увеличению прочности готовых плит.

Таблица 150

Предел прочности плит при статическом изгибе в зависимости от способа смешивания и концентрации связующего

Концентрация связующего, %	Предел прочности при статическом изгибе, кг/см <sup>2</sup>	
	обычное смешивание	распыление
60	60	185
55	117	247
50	136	340
45	188	372
35	218	388

Повышение температуры прессования от 100°С до 140°С приводит к увеличению прочности примерно в 1,8 раза. Дальнейшее повышение температуры до 160°С приводит к снижению прочности примерно в 1,5 раза, что объясняется начинающейся деструкцией связующего и некоторых компонентов древесины вступающих во взаимодействие с ним.

С повышением температуры прессования от 100°С до 140°С уменьшается водопоглощение и разбухание плит в воде. На каждые 10°С повышения температуры водопоглощение снижается на 6-7%, а максимальное разбухание на 5% по толщине.

Влагопоглощение также как разбухание плит в среде повышенной влажности в меньшей степени зависит от температуры прессования и на каждые ее 10°С подъёма соответственно возрастает на 1-15% и 1%. При увеличении времени прессования с 0,4 мин/мм до 1,5 мин/мм толщины плиты разбухание плит по толщине в воде снижается с 65,3 до 38%, а в среде с повышенной влажностью с 6,6 до 4,4%. Изменение размеров плит по длине и ширине после 30-суточного пребывания в воде незначительно и составляет 1,4-1,9%, а в среде с повышенной влажностью 0,4-0,5% и практически не зависит от времени прессования.

Удельное давление прессования также влияет на влажностные показатели плит, так при его увеличении с 1,0 до 2,5 МПа водопоглощение снижается на 30%, а при дальнейшем увеличении до 5,0 МПа - на 15%.

По мере возрастания давления прессования до 2,5 МПа площадь контакта между осмоленными древесными частицами увеличивается, что приводит к повышению прочности пропорционально, повышению давления. Дальнейшее же повышение давления очень незначительно влияет на прочность.

Увеличение содержания связующего в плите с 8 до 20% приводит к снижению водопоглощения почти в 2 раза. Разбухание в воде и в среде с повышенной влажностью снижается с увеличением содержания связующего особенно в интервале от 4% до 16% (на 55%). Дальнейшее

повышение содержания связующего до 20% приводит лишь к незначительному снижению разбухания, не более чем на 1%.

Возрастание этих показателей связано с углублением как процесса поликонденсации связующего, так и его взаимодействия с компонентами древесины, и как следствие снижением количества гидрофильных групп на границе контакта древесина-связующее, а чрезмерное увеличение содержания связующего приводит лишь к увеличению толщины клеевого шва между частицами древесины, что практически не влияет на прочность контакта.

На глубину химического взаимодействия на границе раздела фаз сильно влияет время выдержки древесностружечных плит при повышенной температуре после прессования («закалки»). Его увеличение углубляет химические процессы и приводит к релаксации внутренних напряжений возникающих при прессовании, что в свою очередь приводит к улучшению физико-механических свойств плит (табл. 151).

Таблица 151

Влияние термической обработки на физико-механические показатели древесностружечных плит

Показатель	Без «закалки»	Длительность «закалки», час				
		2	4	6	8	12
Водопоглощение за 24 часа, %:						
- закалка при 160 °С	59,0	42,0	30,0	22,0	17,0	16,6
- закалка при 170 °С	59,0	48,0	30,0	28,3	19,0	15,4
Набухание за 24 часа, %:						
- закалка при 160 °С	40,0	32,0	24,2	19,2	12,9	11,3
- закалка при 170 °С	40,0	28,4	20,2	14,9	11,5	10,4
Предел прочности при статическом изгибе, МПа:						
- закалка при 160 °С	13,0	15,3	17,2	13,7	12,3	11,0
- закалка при 170 °С	13,0	14,3	14,8	13,0	11,2	9,9

Из приведенных данных следует, что такие показатели, как водопоглощение и разбухание закономерно снижаются с увеличением температуры и времени закалки, прочность плит сначала возрастает, а затем падает при увеличении температуры выше 160°С и времени закалки более 4 часов. Этот факт говорит о том, что при этих условиях начинаются необратимые процессы деструкции древесины с превращением ее компонентов в более гидрофобные, но менее прочные вещества.

С целью улучшения прочностных характеристик древесностружечных плит в основном работающих на статический изгиб увеличивают площадь соприкосновения древесных частиц в наружных слоях плиты за счет уменьшения их размеров путем предварительного

измельчения. При этом предел прочности на растяжение перпендикулярно пласти несколько снижается для многослойных плит, по сравнению с однослойным. Также при этом снижается водопоглощение и разбухание (табл. 152).

Таблица 152

Физико-механические показатели древесностружечных плит на карбамидоформальдегидных связующих

Показатель	Плотность плит кг/см <sup>3</sup>				
	550–750		650–800		750–850
	многослойные	трёхслойные	трёхслойные	однослойные	трёхслойные
Предел прочности: - при статистическом изгибе, МПа	20–25,4	13–20	15–27	13,5–18,6	24,5–32,0
- при растяжении перпендикулярно пласти, МПа	0,4–0,66	0,28–0,52	0,3–0,8	0,45–0,60	0,39–0,90
Водопоглощение, %	70–90	70–90	55–70	65–90	15
Разбухание за 24 часа, %	11,4–17,5	–	10,0–25,0	30,0–35,0	10,0–15,0

Карбамидоформальдегидные олигомеры иногда используются в незначительных количествах для упрочнения лигноуглеводных пластиков (табл. 153).

Биостойкость древесностружечных плит к действию дереворазрушающих грибов выше, чем у соответствующей древесины. При этом биостойкость древесностружечных плит специального назначения на фенолформальдегидном связующем в большинстве случаев выше чем плит на карбамидоформальдегидном связующем (табл. 154)

**Фанеры и фанерные изделия** (фанерные плиты, фанерные трубы, гнукотклеённые изделия) изготавливаются путем горячего или холодного прессования пакетов состоящих из нечетного количества листов шпона разной толщины с нанесенным на их поверхность карбамидоформальдегидным связующим.

При горячем сухом способе прессования используется шпон влажностью 8-12% и температура прессования 130-135 °С.

При горячем сыром способе влажность шпона составляет 50-80% при той же температуре, с последующим кондиционированием в течении 15-30 минут и сушкой в горячем прессе.

При холодном сухом – влажность – 4-8%, температура 12-18°С. Давление прессования по перечисленным способам соответствуют данным таблицы 155.

Таблица 153

Физико-механические показатели лигноуглеводных пластиков с добавлением карбамидоформальдегидной смолы ( $P_{\text{прес}} = 2,5 \text{ МПа}$ )

Температура прессования, %	Влажность опилок, %	Количество вводимой смолы, %	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Предел прочности при статическом изгибе, МПа	Разбухание по толщине за 24 часа, %	Водопоглощение за 24 часа, %
Сосна						
140	23	–	1170	7,1	21,2	25,7
	18	5	1190	19,7	14,1	16,1
150	18	3	1210	17,0	14,2	15,6
	19	5	1210	17,5	13,9	15,1
	21	–	1190	8,3	19,0	26,6
160	20	5	1210	16,9	12,8	14,1
	20	–	1180	11,3	22,1	30,5
170	19	–	1210	13,6	15,5	22,7
Берёза						
140	20	2	1030	5,2	75,2	92,5
	23	5	1100	1,2	37,2	49,5
	18	8	1120	19,1	14,0	14,0
	23	8	1090	17,4	17,5	25,4
	29	–	1000	2,9	66,9	82,9
160	16	2	1030	3,6	76,6	127,4
	14	8	1120	20,5	17,1	21,6
	12	8	1120	21,8	15,6	18,1
	25	–	990	4,7	40,3	80,1
180	21	–	1110	8,5	29,1	34,2

Таблица 154

Биостойкость древесностружечных плит

Связующие	Вид дереворазрушающего гриба	Потеря массы после 3 месяцев, %
Карбамидо-формальдегидное	<i>Coniophora cerebella</i>	52-56
	<i>Poria vaporaria</i>	2-15
	<i>Merulius lacrymans</i>	39
Феноло-формальдегидное	<i>Coniophora cerebella</i>	18-26
	<i>Poria vaporaria</i>	7-19

Таблица 155

Давления прессования фанеры при разных способах получения, МПа

Древесная порода	Сухой горячий способ	Сырой горячий способ	Сухой холодный способ
Берёза	1,7–2,3	2,0–3,0	0,6–1,6
Ольха	1,5–2,3	1,8–3,0	0,6–1,6

При производстве фанеры сырым горячим способом используются модифицированные карбамидоформальдегидные олигомеры, например эпоксисоединениями.

Время прессования зависит от толщины пакета, его слойности и температуры прессования (табл. 156).

Таблица 156

Время прессования березовой фанеры по сухому горячему способу, мин

Толщина пакета до прессования	Трёхслойный при 120-130 °С	Пятислойный при 115-120 °С	Семислойный и более при 110-115 °С
8	2,0	–	–
9	2,3	–	–
10	2,5	5,0	6,5
11	2,8	5,5	7,0
12	3,2	6,0	7,5
13	3,5	6,5	8,1
14	3,8	7,0	8,7
15	4,2	7,6	9,3
16	4,6	8,2	10,0
17	5,1	–	10,5
18	5,6	–	11,0

Время дополнительной сушки фанеры произведенной по сырому горячему способу после кондиционирования приведено в таблице 157.

Таблица 157

Продолжительность сушки фанеры, полученной по сырому горячему способу, мин

Древесная порода	Толщина пакета, мм						
	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0	6,0
Берёза	1,25	1,75	2,25	3,25	4,25	5,75	8,0
Ольха	–	–	–	3,75	5,0	6,25	7,5

Время выдержки под давлением при производстве фанеры по сухому холодному способу составляет от 2 до 4 часов с применением связующих холодного отверждения.

В процессе склеивания фанеры происходит уплотнение шпона за счет изменения его анатомических структуры и пластификации древесинного вещества из-за пьезотермического воздействия и проникновения связующего в приграничные с клеевым швом слои шпона.

Величина уплотнения (упрессовки) зависит от толщины фанеры, и количества слоев шпона (табл. 158).

Таблица 158

Упрессовка березовой фанеры и фанерных плит из шпона одной толщины

Толщина фанеры и плит, мм	Упрессовка фанеры, %	Упрессовка фанерных плит, %
3	11–13	–
4	10–11	–
6	9–10	–
12	8–9	–
20	–	10–14
30	–	10–14
40	–	10–14

Упрессовка также зависит от толщины шпона, так для трехслойной березовой фанеры, при толщине шпона 0,4 мм она составляет 16,7%, а при толщине 2,2 мм только 9%. Этот факт подтверждает пластифицирующее действия олигомера почти полностью пропитывающего тонкий шпон, по сравнению с толстым.

Влияние количества слоев шпона при одинаковой толщине фанеры на упрессовку менее значительно, так при толщине фанеры 5 мм при трехслойном пакете упрессовка составляет 9%, а при пятислойном 12,3%.

Кроме этого упрессовка зависит от древесной породы, пористости шпона, полученного из разных зон ствола (ядро и заболонь), и местонахождения листов шпона (табл. 159)

Таблица 159

Упрессовка березовой и сосновой фанеры

Древесная порода	Упрессовка, %		
	крайних листов	средних листов	пакетов в целом
Берёза	13,0	6,0	9,5
Сосна (ядро)	13,0	11,0	12,0
Сосна (заболонь)	21,0	17,0	19,0

Более интенсивно уплотнение листов шпона из ядровой древесины сосны по сравнению с березой связано, по-видимому, с большим содержанием термопластичных (смоляные кислоты) и летучих (терпены) компонентов интенсивно пластифицирующих все слои шпона в пакете при прессовании. Значительно большая упрессовка заболонной древесины сосны по сравнению с ядровой объясняется меньшей плотностью древесины заболони и большим содержанием в нем паренхимных клеток с плазменным содержимым, обладающим пластифицирующим действием.

Прочностные характеристики фанеры зависят от толщины клеевого слоя, которая в свою очередь зависит от концентрации связующего и его вязкости, которую можно повысить вспениванием (табл. 160).

Таблица 160

Расход клея и толщина клеевого слоя между листами шпона

Вид КФ связующего	Концентрация, %	Расход г/м <sup>2</sup>	Толщина клеевого слоя
Вспененное	40–60	90–130	0,013–0,018
Невспененное	50–70	90–130	0,02–0,03

Одной из главных прочностных характеристик фанеры является предел прочности при окаливании по клеевому шву (табл. 161).

Таблица 161

Предел прочности берёзовой фанеры при скалывании по клеевому шву, МПа

Толщина фанеры	В сухом виде	После вымачивания, 24 часа
1,5–4,0	2,2	1,8
5,0	2,5	1,6
6,0	2,6	1,6
8,0–12,0	2,7	1,5

Предел прочности при скалывании по клеевому шву зависит от продолжительности и давления прессования. Так при давлении 2,0 МПа увеличение времени склеивания с 1 мин до 20 мин. прочность возрастает на 32%, а при давлении 2,5 МПа на 92%.

Ещё одной характеристикой прочности фанеры является предел прочности при растяжении вдоль, поперёк и под углом 45° волокон верхних слоев шпона. Эти показатели зависят от древесной породы, толщины фанеры, количества листов шпона при одинаковой толщине, и вида шпона (табл. 162).

Таблица 162

Предел прочности при растяжении берёзовой и сосновой фанеры, МПа

Древесная порода	Вдоль волокон	Поперёк волокон	Под углом 45°
Берёза	117,0	61,0	31,0
Сосна (ядро)	80,0	62,5	31,5
Сосна (забалонь)	104,0	63,5	32,0

Повышенная прочность сосновой фанеры из древесины заболони является следствием, как отмечалось ранее, повышенной упрессовки этой древесины по сравнению с древесиной ядра.

Прочность фанеры также зависит от степени разрушения ее анатомического строения при различных способах получения шпона (табл. 163).

Таблица 163

Влияние способа получения шпона на предел прочности при растяжении трёхслойной березовой фанеры

Тип шпона	Предел прочности при растяжении, МПа	
	Вдоль волокон	Поперёк волокон
Пилёный	60,5	46,3
Строганный	64,9	40,5
Лущёный	117,0	61,0

Значительное превышение предела прочности при растяжении фанеры из пущенного шпона, по сравнению с пилёным и в особенности строганных поперек волокон, говорит о меньшей степени разрушения древесины при лущении.

Снижение прочности фанеры при увеличении ее толщины, и как следствие, при одинаковом количестве листов шпона, с увеличением его толщины можно объяснить неравномерностью уплотнения внешних слоев шпона повышенной толщины, и неоднородностью его пропитки связующим (табл. 164).

Таблица 164

Влияние толщины трёхслойной березовой фанеры из шпона разной толщины на предел прочности при растяжении, МПа

Толщина фанеры, мм	Вдоль волокон	Поперёк волокон	Под углом 45°
1,5	125,5	73,1	41,2
2,0	113,9	72,3	40,4
2,5	107,5	71,7	35,9
3,0	101,6	65,9	30,7
4,0	101,1	61,8	28,5

С увеличением количества слоев шпона в фанере одинаковой толщины возрастает прочность фанеры и резко снижается анизотропия показателей прочности, так предел прочности вдоль волокон и под углом 45° 5-ти слойной фанеры отличаются друг от друга почти в 2,5 раза, а у 11-слойно всего на 25%. Это связано с увеличением равномерной пропитки

тонкого шпона связующим и превращением такой фанеры в подобие древеснослоистого пластика (табл. 165).

Таблица 165

Влияние количества слоев шпона буковой фанеры толщиной 1,2 мм на прочность при растяжении, МПа

Характеристика фанеры	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Вдоль волокон	Поперёк волокон	Под углом 45°
5-слойная фанера и шпона толщиной 0,24 мм	830	112,0	93,5	46,5
11-слойная фанера и шпона толщиной 0,1 мм	940	108,2	109,1	80,5

Анизотропию прочностных свойств можно снизить и способом набора пакета листов шпона под определённым углом в зависимости от количества листов. Анизотропность у такой «**равнопрочной**» фанеры по сравнению с массивной древесиной снижается в 20-40 раз.

Важной характеристикой фанеры является влагопоглощение, и разбухание при вымачивании.

Если влагопоглощение фанеры является значительно, меньшим чем у массивной древесины, так при 30% влажности воздуха она составляет 6,6%, при 50% - 9,3%, а при 100% не превышает 24%, то набухание при выдержке в воде превышает аналогичный показатель для древесины (табл. 166).

Таблица 166

Набухание березовой фанеры в воде, %

Способ прессования	Толщина, мм	Набухание за 10 суток, %	Набухание за 20 суток, %
Сухой горячий	3	90	157
	4	78	172
Холодный	2	91	140
	4	77	122

Фанера изготовленная на карбамидоформольдегидном связующем не является водостойкой, следствием этого являются значительные показатели разбухания. Интересно, что для холодного способа получения этот показатель при длительном пребывании в воде ниже чем горячего, по видимому из-за высокой начальной влажности фанеры уже достаточно увеличенной в размерах по толщине в исходном состоянии и в меньшей степени прессованной.

Кроме использования аминокальдегидных олигомеров в качестве связующего при получении древесностружечных плит и фанерных изделий они используются в **клеевых, пропиточных и лаковых** композициях для древесины.

Обладая высокой адгезией к древесине и высокой скоростью отверждения карбомимодформальдегидные **клеи** могут отверждаться в поле токов высокой частоты или без нагревания с применением соответствующих катализаторов отверждения. Они должны иметь концентрацию не ниже 40-50% во избежание проникновения клея в глубь древесины и истощения клеевого шва. Применяемые для холодного склеивания отвердители-органические и минеральные кислоты более разрушающе действуют на древесину, чем отвердители горячего склеивания (хлорид аммония). Это часто приводит к снижению прочности клеевого соединения. Расход клея при холодном склеивании составляет 180-300 г/м<sup>2</sup>, при горячем 120-150 г/м<sup>2</sup>. давление при склеивании зависит от породы древесины и составляет 0,5-1,0 МПа для мягких пород и 1,0-2,5 МПа для твердых.

Модифицированные карбаминоформальдегидные олигомеры совместной конденсацией с **меламином**, и **эпихлоргидрином** используют для получения **пресскомпозиций** с использованием в качестве наполнителей древесной муки. Такие пресскомпозиции обладают повышенной водостойкостью и термостойкостью и используются для изготовления полупрозрачных и непрозрачных изделий, устойчивых к действию, слабых кислот и щелочей, масел и растворителей.

Карбаминоформальдегидные олигомеры модифицированные одноатомными и многоатомными спиртами (особенно **бутанолом**) хорошо совмещаются с различными полимерами, образуя качественные **лаковые покрытия на древесине**. При сочетании с алкидными полимерами и меламиноформальдегидными олигомерами в количестве до 35% КФО используют в качестве лаковых композиций для древесины, обладающих большой водостойкостью, атмосферостойкостью и стабильностью цвета при нагревании.

Хорошая адгезия карбаминоформальдегидных олигомеров к древесине и высокие прочностные характеристики древесных материалов полученных с их использованием можно объяснить высокой реакционной способностью метилольных групп олигомеров к гидроксильным группам, компонентов древесины, в основном углеводов. Кроме этого присутствие свободного формальдегида и формальдегида образующегося при отверждении КФО так же даёт возможность его взаимодействия не только с углеводами, но и с лигнином.

При образовании клеевого контакта между древесиной и КФО возможно протекание следующих реакций:

- сшивание макромолекул целлюлозы альдегидами (см. раздел 5.1.9.11)
- взаимодействие целлюлозы и гемицеллюлоз с метилольными производными карбамида, меламина и других амидов (см. раздел 5.1.9.11)
- взаимодействие лигнина с формальдегидом и амидами кислот и их производным (см. раздел 5.3.9.8 и 5.3.9.11)

Возможность перечисленных реакций подтверждена их изучением на изолированных препаратах углеводов древесины и лигнина, а также их модельных соединениях (табл. 167, 168).

Таблица 167

Кинетические характеристики реакции формальдегида с модельными соединениями компонентов древесины (при концентрации формальдегида 0,6 моль/л)

Компонент древесины	Модельное соединение	Условия реакции		К·10 <sup>2</sup> , л/(моль·мин)
		pH	температура, °C	
Целлюлоза	глюкоза	2,0	140	56,71
		3,0	140	10,72
			90	1,76
			70	1,41
		5,0	140	2,13
		7,0	140	1,76
	9,0	140	1,05	
	целлобиоза	2,0	140	16,0
Гемицеллюлозы	манноза	2,0	140	22,46
	рамноза			14,83
	арабиноза			7,54
	галактоза			8,39
Лигнин	гваякол	3,0	140	16,6
		5,0	140	28,0
		7,0	140	9,6
			140	48,0
			130	5,45
		9,0	110	1,87
	ацетогваякол	7,0	140	17,25
	ванилиновый спирт			4,58
бензиловый эфир ванилинового спирта	1,31			

Кинетические характеристики реакции диметилкарбамида  
 (\*монометилкарбамида) с модельными соединениями  
 компонентов древесины

Компонент древесины	Модельное соединение	Условия реакции			К · 10 <sup>2</sup> , л/(моль · мин)
		рН	температура, °С	концентрация, моль/л	
Целлюлоза	глюкоза	3,0	100	0,08	105
		5,0			48
		7,0			34,5
		9,0			29,0
		5,0	90	0,08	40
			80		29
			70		24
		5,0	100	0,04	35
	0,08			48	
	0,16			54	
	0,32			65	
	глюкоза*	5,0	100	0,08	109,5
			80		97,5
60			54		
целлобиоза	5,0	100	0,08	46,50	
Гемицеллю- лозы	манноза	5,0	100	0,08	87
	рамноза				48
	арабиноза				79,5
	галактоза				40,5
Лигнин	гваякол	3,0	100	0,32	0,99
		7,0			0,63
		9,0			3,01
		9,0	90	0,32	1,3
	80		0,56		
	гваякол*	9,0	100	0,32	5,3
	ванилиновый спирт	9,0	100	0,32	4,14
	бензиловый эфир ванилина	9,0	100	0,32	0,93

Из приведенных данных следует, что для компонентов углеводной части наблюдаются: резкое возрастание скорости реакции при снижении рН, а для лигнинной части древесины ускорение реакции имеет место и в кислой и в щелочной среде, однако наибольшая активность проявляется все же в щелочной среде.

Данные приведенные в таблице свидетельствуют о том, что скорость реакции диметилкарбамида с углеводами древесины существенно возрастает при снижении рН. В случае лигнина вероятность реакции метилольных групп с фенольными гидроксилами возрастает с

повышением рН, причем их активность значительно выше активности алифатических гидроксидов.

Сравнительная активность хвойной и лиственной древесины и выделенных из них компонентов представлена в таблице 169.

Таблица 169

Сравнительная активность древесины и ее компонентов к составляющим карбамидоформальдегидных олигомеров (в %)

Древесный препарат	Формальдегид	Диметилкарбамид
Древесина:		
- сосны	26,1	27,2
- берёзы	34,4	8,9
Древесина проэкстрагированная:		
- сосны	38,3	21,8
- берёзы	25,2	33,6
Холоцеллюлоза из берёзы	25,3	46,4
Целлюлоза	36,3	18,7
Ксилан из берёзы	12,5	56,8
Лигнин:		
- сосны	139,5	2,01
- берёзы	50,7	1,56
Экстрактивные вещества:		
- сосны	Не взаимодействуют	78,7
- берёзы		417,0

### 6.1.2.3. Модифицирование другими синтетическими полимерами поликонденсационного типа

Кроме фенолоформальдегидных и аминокальдегидных олигомеров и полимеров для модифицирования древесины используются олигомеры и полимеры других типов. К ним относятся **насыщенные полиэфиры, полиэпоксиды, полиуретаны, полиамиды, фурановые олигомеры** и ряд других. В основном они используются в качестве компонентов лаковых и клеевых композиций, реже в качестве пропиточных растворов.

**Насыщенные полиэфиры (алкидные смолы)** представляют собой продукты неполной полиэтерификации многоатомных спиртов и многоосновных кислот или их ангидридов. Чаще всего в качестве многоатомных спиртов используют глицерин и пентаэритрит, а в качестве кислотного компонента – фталевый и малеиновый ангидрид и изофталевую кислоту. Глифталевая смола была впервые получена Смитом в 1901 году.

Полученные в результате этерификации предконденсаты совмещают с **«высыхающими» маслами** и в таком виде используют в качестве основ лаков для древесины. Наличие определенного количества свободных

гидроксильных групп из-за не полной этерификации многоатомных спиртов даёт возможность этим предконденсатам обладать достаточной адгезией к древесинным подложкам, а присутствие «высыхающих» масел за счет аутоокислительной полимеризации последних приводит к образованию сетчатой структуры декоративно-защитного покрытия уже при комнатной температуре.

**Полиэпоксидами** наиболее часто применяемыми в качестве основ клеевых композиций являются продукты поликонденсации дифенилол пропана (диметилди п-оксифенилметана) с эпихлоргидрином. В лаковых композициях часто применяются эпоксицированные растительные масла. Отверждение полиэпоксидов происходит под действием полиаминов, низкомолекулярных полиамидов, или ангидридов кислот. Наличие большого количества сильнополярных и реакционноспособных групп, гидроксильных, иминных и в особенности эпоксидных обуславливает очень высокую адгезию клеев и лаковых покрытий к древесине. Механизмы возможных реакций эпоксицирования основных компонентов древесины рассмотрены в разделах 5.1.9.11 и 5.3.9.9, а кинетические характеристики процессов, полученные на модельных соединениях и активность компонентов древесины представлены в таблицах 170 и 171.

Таблица 170

Кинетические характеристики реакции эпихлоргидрина с модельными соединениями компонентов древесины

Компонент древесины	Модельное соединение	Условия реакции			K·10 <sup>2</sup> , л/(моль·мин)
		pH	Температура, °C	Концентрация эпихлоргидрина, моль/л	
Целлюлоза	глюкоза	3,0	100	0,32	37,7
		7,0			16,0
		9,0			13,5
	целлобиоза	3,0	110	0,32	18,0
			90		30,0
		3,0	100	0,16 0,64	34,7 43,5
Геммицеллюлозы	манноза рамноза арабиноза галактоза	3,0	100	0,32	153,9
					6,0
					107,0
					55,5
Лигнин	Гваякол	Реакция протекает при комнатной температуре мгновенно			
	бензиловый эфир ванилинового спирта	3,0	150	0,32	9,3
		7,0			0,87
		9,0			75,3
бензиловый эфир ванилина	Протекание реакции не обнаружено				

## Сравнительная активность компонентов древесины к эпоксисоединениям

Древесный препарат	Сравнительная активность, %
Древесина сосны	7,56
Древесина берёзы	55,58
Проекстрагированная древесина сосны	3,78
Проекстрагированная древесина берёзы	2,33
Холоцеллюлоза из берёзы	15,12
Целлюлоза	10,08
Ксилан из берёзы	25,62
Лигнин сосны	7,4
Лигнин берёзы	2,87
Экстрактивные вещества сосны	5,02
Экстрактивные вещества берёзы	19,6

Из приведенных данных следует, что наибольшую активность к эпоксисоединениям проявляют углеводные компоненты древесины, а также экстрактивные вещества лиственной древесины, содержащие большое количество соединений с подвижными атомами водорода (олигосахариды, танины, спирты и стеринны).

**Полиуретановые** композиции используются в основном для получения высококачественных декоративно-защитных покрытий на древесине. Получают полиуретаны ступенчатой полимеризацией изоцианатов с первичными аминами, первичными, вторичными и третичными спиртами, карбоновыми кислотами и их амидами и другими соединениями содержащими подвижные атомы водорода. Гидроксилсодержащими соединениями могут также быть насыщенные полиэферы, полученные при избытке многоатомного спирта, переэтерифицированные природные масла и эпоксидные смолы. При взаимодействии изоцианатов с аминами образуются производные карбамида. Наличие в отвержденном полимере карбамидных группировок повышает адгезию к древесным подложкам (см. раздел 5.3.9.11). По стойкости к различным агрессивным средам покрытия на основе полиуретанов превосходят покрытия на основе других полимеров.

Ещё одним видом поликонденсационных олигомеров используемых при получении древесных материалов является **фурановые смолы**. Большое значение среди них имеют продукты конденсации фурфурола и ацетона. Эти предконденсаты, содержащие большое количество гидроксильных групп и двойных связей могут отверждаться в кислой среде, превращаясь в неплавкие и нерастворимые сетчатые полимеры. При модифицировании массивной древесины фурфурольно-ацетоновым мономером процессы взаимодействия его активных функциональных групп с функциональными группами компонентов древесины и прививка полимера составляет около 20%. Подтверждением этого факта является

достаточно большое увеличение объёма абсолютно сухой модифицированной древесины, которое при степенях наполнения 10-60% составляет 2,5-5,6%, что свидетельствует о проникании олигомера в клеточную стенку и прочном связывании его с древесинным веществом. Оптимальной степенью наполнения является величина в 30%, которой соответствует снижение набухания модифицированной древесины березы в воде по сравнению с природной более чем 2,5 раза, дальнейшее увеличение степени наполнения приводит лишь к незначительному снижению степени набухания.

#### **6.1.2.4. Модифицирование синтетическими полимерами полимеризационного типа**

К полимерам полимеризационного типа используемым в качестве модификаторов древесины можно отнести: **полистирол (ПС), поливинилацетат (ПВА), полиметилметакрилат (ПММА), некоторые каучуки, полиакрилонитрил (ПАН), поливинилиденхлорид (ПВДХ) и ненасыщенные полиэферы (ПЭ)**. Все перечисленные полимеры используются для модифицирования массивной древесины, а ненасыщенные полиэферы и в качестве лаковых композиций, для получения декоративно-защитных покрытий по древесине и древесным материалам.

Модифицирование массивной древесины позволяет улучшить формостабильность и повысить механические свойства натуральной древесины. Улучшение формостабильности древесины достигается за счет образования полимера в ее клеточных стенках, а повышение механических и некоторых эксплуатационных свойств – за счет образования полимера в полостях ее клеток. Из перечисленных полимеров в клеточных стенках, проникая в них в виде мономеров, могут образовываться поливинилацетат, полиакрилонитрил, полиметилметакрилат и полистирол, остальные могут только заполнять полости клеток. Некоторые свойства применяемых для модифицирования древесины мономеров и полимеров представлены в таблице 172.

Наиболее перспективные для объемного модифицирования полимеризационными полимерами являются древесина **березы, осины, ольхи** и некоторых других лиственных пород.

Для полимеризации мономера, после пропитки им древесины, применяют **термохимические и радиационнохимические** способы, последний является более перспективным.

Так как полимер может находиться как в клеточных стенках так и в полостях клеток, общая степень наполнения им древесины может быть разделена на две части  $S_1$  и  $S_2$  соответственно, что является относительным содержанием полимера к древесинному веществу. Максимальное

## Некоторые свойства мономеров и полимеров

Обозначение полимера	Свойства мономера		Свойства полимера				
	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Температура, °С	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Температура, °С	Предел прочности при растяжении, МПа	Предел прочности при сжатии, МПа	Предел прочности при статическом изгибе, МПа
ПАН	806	77,3	1140-1150	319	–	–	–
ПВА	932	75	1190	–	35	–	–
ПВДХ	1212	31,7	1875	190	40	–	100-110
ПММА	936	100	1180-1200	60-160	40-100	70	100-120
ПС	906	145	1050	120	30-70	80-100	80-100
ПЭ	1000-1400	–	1100-1500	–	20-100	80-140	25-130

значение  $S_1$  и  $S_2$  зависит от плотности древесины, ее пористости, и могут достигать  $S_1$  – 15-30%, а  $S_2$  – 200% и более. Полимер может быть частично привит к компонентам древесины как внутри клеточной стенки, так и в пограничных слоях с ней. В большинстве своем непривитой полимер может быть удален методами экстракции.

Пропитку древесины мономером осуществляют путем погружения в пропиточный раствор при повышенном давлении в автоклаве с предварительным вакуумированием, а для малополярных мономеров используют метод замены растворителя. Этот метод подразумевает перевод древесины в разбухшее состояние полярной жидкостью (вода, диоксан, диметилформамид, диметилацетамид, спирты) с последующим их замещением не полярными мономерами. Скорость проникновения мономеров в клеточную стенку древесины падает с уменьшением их полярности в следующем порядке: ВА, АН, ММА и Ст. Процесс пропитки интенсифицируют с помощью снижения вязкости пропиточного раствора путем его нагревания, действия ультразвука или добавления ПАВ.

Скорость конверсии мономера зависит от режимов полимеризации. Одним из факторов лимитирующим интенсификацию процесса является температура, т.к. она значительно повышается из-за экзотермичности процессов полимеризации. У влажных заготовок с повышением температуры интенсифицируется сушка древесины, что может привести к образованию трещин и короблению древесины. При пониженной влажности максимальную допустимую температуру ограничивает термическое разложение древесины и модифицирующего полимера, что может снизить физико-механические характеристики получаемого

материала. Поэтому процесс модифицирования проводят при влажности 6-10% и температуре 150-160°C.

Присутствие кислорода при полимеризации **акрилатов** и **винилацетата** в древесине заметно ингибирует процесс снижая скорость полимеризации в 2-3 раза., поэтому автоклавное вакуумирование целесообразно проводить в среде азота.

**Стирол**\* же одинаково эффективно полимеризуется как в присутствии, так и в отсутствии кислорода, однако скорость полимеризации несколько снижается в начальном периоде процесса.

Присутствие воды и низших спиртов также может оказывать ингибирующие действия на процесс полимеризации.

Источниками излучения при **радиационнохимическом** способе модифицирования могут служить стандартные препараты  $Co^{60}$ . Скорость конверсии мономера зависит от дозы облучения. Так полимеризация **акрилонитрила** происходит при дозах 1-10 кГр, метилметакрилата – 5 кГр, а для стирола – 350 кГр.

Доза необходимая для полной конверсии стирола вызывает существенное изменение свойств древесины, поэтому более целесообразно применять сополимеры стирола. Модификация стирола такими многофункциональными мономерами как **диметилакрилатэтиленгликоль** или **триаллилцианурат** вызывает снижение дозы облучения в 2-6 раз.

Предварительное облучение  $\gamma$  лучами древесины до пропитки ее мономером увеличивает степень прививки **полистирола** и **полиметилметакрилата** к древесине.

**Винилиденхлорид** и **акрилонитрил** не дают монолитного блока, поэтому незначительно улучшают свойства древесины.

Модифицирование древесины **полистиролом** («лигномер») и **поливинилацетатом** по радиационнохимическому методу приводит к значительному повышению механической прочности древесины в радиальном и тангенсальном направлениях при этом она возрастает с увеличением степени наполнения древесины полимером (табл. 173, 174).

Предел прочности при статическом изгибе возрастает гораздо значительней при модифицировании древесины полистиролом, а предел прочности при скалывании несколько выше при модифицировании полистиролом, но абсолютные значения этого показателя незначительно отличается от природной древесины как в случае полистирола, так и в случае поливинилацетата. Обратная зависимость наблюдается в изменении статической твердости материала (табл. 175).

---

\* Стирол впервые был получен в 1831 г., а полистирол несколько лет спустя, случайно в результате самопроизвольной полимеризации мономера при хранении.

Таблица 173

Предел прочности при статическом изгибе модифицированной древесины  
**березы**

Материал	Степень наполнения, %	Предел прочности в радиальном направлении, МПа	Предел прочности в тангенсальном направлении, МПа
Берёза природная	–	77,0	76,7
Берёза модифицированная ПСТ	55	114,5	109,5
Берёза модифицированная ПВА	20	81,6	80
	40	85,5	84,6
	55	86,7	85,7

Таблица 174

Предел прочности при скалывании модифицированной древесины **березы**

Материал	Степень наполнения, %	Предел прочности в радиальном направлении, МПа	Предел прочности в тангенсальном направлении, МПа
Берёза природная	–	8,3	10,0
Берёза модифицированная ПСТ	20	9,2	10,3
	40	10,8	11,2
Берёза модифицированная ПВА	70	10,8	11,2
	70	8,6	10,9

Таблица 175

Изменение статической твердости модифицированной древесины **березы**

Материал	Степень наполнения, %	Статическая твёрдость в продольном направлении, МПа	Статическая твёрдость в радиальном направлении, МПа	Статическая твёрдость в тангенсальном направлении, МПа
Берёза природная	–	189	97	98
Берёза модифицированная ПСТ	20	187	201	217
	40	210	223	273
	65	261	303	338
Берёза модифицированная ПВА	40	–	172	170
	80	–	200	193

Меньшая твердость древесины модифицированной полистиролом связана, по-видимому, с его большей хрупкостью по сравнению с поливинилацетатом.

**Радиационнохимическое** модифицирование малоценных пород дает возможность повысить их физикомеханические показатели до уровня ценных твердолиственных пород (табл. 176)

Таблица 176

Свойства древесины **березы** и **осины**, модифицированной полиметилметакрилатом

Показатель	Дуб натур.	Берёза		Осина	
		натур.	модиф.	натур.	модиф.
Содержание полимера, %	-	-	80	-	120
Предел прочности, МПа:					
- на изгиб	130	120	220	75	150
- на скалывание	8,5	13	21	5	15
- на сжатие вдоль волокон	60	65	120	40	120
Твёрдость в тангенсальном направлении, МПа	46	30	180	18	130
Водопоглощение, %	60	80	15	95	75

Приведенные данные свидетельствуют о том, что даже такая малоценная мягколиственная порода как осина после модифицирования приобретает механические свойства превышающие аналогичные для древесины **дуба**, а водопоглощение снижается многократно. Испытания древесины модифицированной **полиметилметакрилатом** показали следующее:

- при выдержке в атмосферных условиях в течении двух лет прочность снизилась на 20%;
- при выдержке при температуре 90°C в течение года предел прочности при статическом изгибе и скалывании изменились незначительно, но ударная вязкость снизилась на 30%.

Модифицированная древесина склеенная водостойкими клеями проявляет повышенную водостойкость и атмосферостойкость с незначительной потерей прочности. Но при циклических температуровлажностных испытаниях прочность клеевого шва снижается значительно и тем больше, чем больше степень наполнения древесины полимером. Так для древесины модифицированной **полиметилметакрилатом** за 40 циклов испытания прочность снизилась, при степени наполнения 50%, на 35 %, а при степени наполнении 80%, на 60%.

При модифицировании древесины **полиакрилонитрилом** повышается ее огнестойкость.

При модифицировании древесины **сосны** **бутадиен-стирольным каучуком** при температуре до 140°C, с увеличением его содержания, с 10 до 30%, влагопоглощение уменьшается в 2,0-4,9 раза, водопоглощение в 3,0-5,5 раза, набухание в радиальном направлении в 2,4-3,4 раза, в тангенциальном – в 2,4-3,2 раза. При этом предел прочности при сжатии вдоль волокон возрастает в 2,1 раза, а при статическом изгибе в 1,7 раза.

При **термохимическом** способе модифицирования древесины, также как и при радиационнохимическом, значительно повышаются ее механические свойства. Это наблюдается при модифицировании **ненасыщенными полиэфирами** как при комнатной, так и при повышенной температуре (табл. 177).

Таблица 177

Механические характеристики модифицированной древесины **березы**

Материал	Предел прочности при		
	сжатии вдоль волокон, МПа	статическом изгибе, МПа	ударном изгибе, кг·м/см <sup>3</sup>
Древесина природная	$\frac{93,8^*}{100}$	$\frac{166,9}{1,0}$	$\frac{0,47}{100}$
Древесина модифицированная полималеинатом	$\frac{153}{163}$	$\frac{191,8}{115}$	$\frac{0,70}{149}$
Древесина модифицированная полиэфиракрилатом	$\frac{112,9}{120}$	$\frac{136,8}{82}$	$\frac{0,30}{63,5}$

\*В числителе приводятся значения показателя, в знаменателе его изменения в %

При таком способе модифицирования предпочтительным является **полималеинат**, значительно повышающий все прочностные показатели древесины.

Термохимическое модифицирование предполагает использование инициаторов полимеризации, активность которых различна при разных температурах (табл. 178).

Из приведенных данных видно, что в случае применения **перекиси бензоила**, в качестве инициатора, прочность модифицированной древесины закономерно возрастает как с увеличением его количества, так и с повышением температуры, но прочностные характеристики в случае применения гидроперекиси **изопропилбензола** значительно выше даже при умеренных температурах и низких концентрациях инициатора.

**Биостойкость** по отношению к дереворазрушающим грибам модифицированной древесины возрастает в несколько раз (табл. 179).

Таблица 178

Влияние вида инициатора при модифицировании древесины  
**березы** полималеинатом

Инициатор	Содержание инициатора в полимере, %	Температура полимеризации, °С	Предел прочности при сжатии вдоль волокон, кг/см <sup>2</sup>	Увеличение прочности, %
Без инициатора Перекись бензоила	–	70	914	–
	0,2	70	1470	61
	0,5	70	1668	83
	1,0	70	1726	89
	0,2	85	1696	86
	0,5	85	1743	91
	1,0	85	1781	95
	0,2	100	1792	96
	0,5	100	1821	99
	1,0	100	1827	100
Без инициатора Гидроперекись изопропил-бензола	–	85	1117	–
	0,2	85	1891	69
	0,5	85	1900	70
	1,0	85	1962	76
	0,2	100	1975	77
	0,5	100	1922	72
	1,0	100	2017	81
	0,2	120	1998	79
	0,5	120	1978	77
	1,0	120	1813	62

Таблица 179

Потеря массы модифицированной древесины **березы** при воздействии на неё культуры гриба *Coniophora cerebella*

Материал	Степень наполнения	Потери массы, %	
Берёза:			
- природная	–	75,7	
- модифицированная полистиролом	0,44	18,3	
	0,45	16,0	
	0,49	15,9	
	0,67	15,5	
	0,68	11,7	
	- модифицированная поливинилацетатом	0,72	10,6
		0,43	17,9
		0,71	16,1
0,74		15,3	

Исходя из приведенных данных более эффективным модификатором древесины является **полистирол**, но ещё более значимые результаты дает модифицирование древесины **полиэфирами** (табл. 180).

Таблица 180

Биостойкость\* древесины **березы** модифицированной смолой ПН-1

Материал	Потери массы, %	Остаточная влажность, %
Берёза:		
- природная	43,9	55,89
- модифицированная полиэфиром	4,19	19,19

\*гриб *Coniophora cerebella*

Ещё одним виниловым мономером предложенным для повышения биостойкости древесины является **винилфуран**, так при степени наполнении 23% потери массы модифицированной им древесины составляет всего лишь 3%, в то время как природная древесина при тех же условиях теряет 45% массы, кроме этого при модифицировании древесины поливинилфураном ее влагопоглощение снижается в два раза, а водопоглощение в 1,5 раза.

Кроме модифицирования препятствующего биоразрушению древесины полимеры могут упрочнять биоразрушенную древесину. Так при пропитке древесины березы, пораженной белой гнилью, **метилметакрилатом** с последующим облучением  $\gamma$  лучами количество полимера в древесине первой стадии гниения составило 75%, а в древесине второй и третьей стадии гниения 90 и 170% соответственно. В результате модифицирования происходит выравнивание плотности древесины. Если плотность у древесины третьей стадии гниения была на 37%, а второй на 15% ниже чем у древесины первой стадии, то после модифицирования снижение составило 14,5% и 8%. Естественно, модифицирование также приводит к уменьшению анизотропии древесины. Если различие прочности при сжатии вдоль и поперек волокон у древесины до модифицирования составляли: в первой стадии гниения 14 раз, второй – 15, третьей – 18, то после модифицирования они снизились во всех случаях до 6 раз. Прочность после модифицирования возросла у древесины первой стадии гниения на 121%, у второй 140% и у третьей на 198%. По абсолютной величине прочность модифицированной древесины берёзы первой стадии гниения в 2,5 раза превышает прочность древесины дуба.

Кроме пропиточных составов при модифицировании массивной древесины некоторые полимеры полимеризационного типа используются в качестве пленкообразователей декоративно-защитных покрытий для древесины и древесных материалов. В первой очередь это относится к **ненасыщенным полиэфирам**. Хотя эти полимеры являются

поликонденсационными, их отверждение протекает по полимеризационному механизму.

Ненасыщенные полиэфирные всесторонние начали изучаться в 1937 г. Брендлеем и Винсентом, было выяснено, что продукты конденсации этиленгликоля и **малеиновой, фумаровой и цитраконовой кислот** могут подвергаться сшивке виниловыми соединениями, например стиролом через их двойные связи. Среди них наибольшее применение нашли **полиэфирмалеинаты** с молекулярной массой 2000-3000, являющиеся продуктами поликонденсации этиленгликоля и ангидрида малеиновой кислоты, растворенные в стироле с добавлением парафина и **полиэфирмалеинаты** в смеси низкомолекулярными **полиэфиракрилатами** в качестве сшивающих агентов.

Стирол выполняет и функцию растворителя и функцию сшивающего агента, а парафин всплывая на поверхность отверждающегося полимера препятствует испарению стирола при экзотермическом процессе приводящим к повышению температуры во внутренних слоях до 100°C и выше, а также защищает свободные радикалы образующиеся при распаде инициатора (**перекись бензоила-нафтенат кобальта**) от действия кислорода воздуха. Действие последнего приводит к инаktivации свободных радикалов и как следствие к недоотверждению полиэфира в поверхностных слоях покрытия. Полиэфирмалеинаты отверждающиеся стиролом используются в качестве лаковых композиций холодного отверждения. Они обладают высокой твердостью, термостойкостью, устойчивостью к действию воды, органических растворителей, разбавленных кислот и щелочей, но очень низкой адгезией и плохой отверждаемостью на поверхности древесины, содержащих большое количество экстрактивных веществ.

Этих недостатков лишены полиэфирмалеинаты модифицированные низкомолекулярными полиэфиракрилатами с молекулярной массой 350-700 (например **диметакриловый эфир триэтиленгликоля**  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_3-\text{OC}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ). Подобного рода мономеры являющиеся сшивающими агентами линейных молекул полиэфирмалеинатов менее реакционноспособны чем стирол, но не летучи и лучше совместимы с полиэфиром. Инициатором отверждения таких систем как правило является **гидроперекись изопропилбензола**, а ускорителем **нафтенат кобальта**. Отверждение может происходить как при комнатной температуре так и при нагревании, причем кислород воздуха не оказывает ингибирующего действия, поэтому добавок парафина не требуется. В результате отверждения получают покрытия с лучшими физико-механическими свойствами и большей адгезией к древесным подложкам в следствии наличия в сшивающих агентах двух кратных связей, а не одной как в стироле, возможно частично

участвующих в процессах взаимодействия с компонентами древесины, например по кратным связям лигнина (см. раздел 5.3.2.5).

Еще одной группой полимеров полимеризационного типа, используемого для поверхностного модифицирования древесины, являются производные **поливинилового спирта**. Сам поливиниловый спирт ограниченно используется в составе клеев, эмульгаторов, загустителей и т.д. Широкое применение нашли его уксуснокислый эфир и различные ацетали. **Поливинилацетат** обладает хорошей адгезией к древесине и широко используется в качестве клея в виде водной эмульсии (**клей ПВА**). Декоративно-защитные покрытия получаемые с применением водоэмульсионных красок на основе поливинилового спирта обладают рядом недостатков к которым относят невысокая морозостойкость, теплостойкость и повышенная влагопроницаемость.

Этих недостатков лишены декоративно-защитные покрытия на основе **поливинилацеталей**. Обычно ацеталирование протекает не полностью и поливинилацеталь содержит свободные гидроксилы. При использовании различных альдегидов для ацеталирования с увеличением их молекулярной массы возрастает водостойкость, морозостойкость и эластичность, но несколько снижается твердость и прочность покрытия. **Поливинилбутираль** в сочетании с фенольными олигомерами используется для изготовления универсальных клеев (**клеи БФ**). Растворы поливинилбутираля используют в качестве грунтовочных лаков перед нанесением на древесину нитроцеллюлозных и полиуретановых покрытий. **Поливинилэтинал** обладает хорошей совместимостью с нитратами целлюлозы алкидными и фенолформальдегидными олигомерами используемыми для изготовления лаков и политуры, как заменитель шеллака.

Полистирол обладая плохой адгезией к древесине не используется для её отделки, но его сополимеры-**бутадиен-стирольные каучуки** применяются для изготовления водоэмульсионных красок и в качестве связующего в грунтовках для древесины.

Совмещенные **полиакрилаты** также используются для изготовления лаковых композиций обладающих рядом полезных свойств. Так ведение **акриловой** и **метакриловой кислот** при полимеризации метилметакрилата улучшает адгезию полимера к древесине, а добавление **акриламида** повышает твердость покрытия, **акрилонитрил** же повышает его маслостойкость. При введении в полимеризационную среду **малеинового ангидрида** получают карбоксилсодержащие полимеры, а введение **метакрилового эфира этиленгликоля** приводит к образованию гидроксилсодержащих полимеров обладающих повышенной адгезией к древесине.

Наличие сильно полярных групп: гидроксильных, в частично этерифицированных и ацетелированных поливинилацетате и

поливинилацетатах, а также карбоксильных в модифицированных полиакрилатах способствует протекаю физико-химических и химических процессов на границе полимер-древесина с образованием водородных, а возможно и ковалентных сложноэфирных связей с компонентами древесины, что приводит к повышению прочности адгезионного контакта, водостойкости клеевого соединения или защитно-декоративного покрытия. Эти процессы характерны в большинстве случаев для термического и электромагнитного (ТВЧ) способов отверждения клеев и лаков. При радиационном же способе отверждения протекают другие процессы.

При облучении древесины пропитанной мономером в ней образуются радикалы углеводов и лигнина, причем интенсивность образования последних значительно выше. Считается что прививка полимера идет по метоксильным группам лигнина, хотя в этом процессе могут участвовать и  $\alpha$ -углеродные атомы пропановых цепей фенилпропановых структурных единиц. Так при метилировании фенольных гидроокислов лигнина степень прививки полиметилметакрилата возрастает с 14% до 31,5%, при этом молекулярная масса привитого полимера практически не изменяется.

На начальной стадии прививка полимера протекает в основном в углеводной части древесины, но затем макрорадикал лигнина блокирует активные центры углеводов и интенсивность прививки снижается.

Процессы происходящие при прививке виниловых и диеновых соединений радикальной привитой полимеризацией при радиационнохимическом, фотохимическом и химическом способе инициирования образования свободных радикалов углеводных компонентов древесины приведены в разделе 5.1.9.12

Выяснено, что присутствие в пропиточном растворе агентов вызывающих набухание древесины увеличивает степень прививки. Так в случае прививки полистирола при отсутствии этанола в пропиточной смеси, степень прививки составляет 4,5%, а при его наличии возрастает до 21%.

На степень прививки также влияет химическая активность мономера. Так увеличение степени прививки полистирола наблюдается при добавлении в стирол 10% винилацетата и при этом в 2,5 раза снижается необходимая доза облучения.

В некоторых случаях привитая и гомополимеризация тормозится присутствием в древесине некоторых соединений. Например, полиэфирные лаки с перекисными инициаторами практически не пригодны для отделки **палисандра** и некоторых других тропических пород. Замедление отверждения при этом составляет несколько месяцев. Причиной этому является ингибирующее действие на процесс отверждения экстрактивных веществ **хиноидной** природы, содержащихся

в этих древесных породах и блокирующих свободные радикалы образующиеся при распаде инициаторов. Замедление процесса отверждения полиэфирных лаков также наблюдается и на древесине отечественных пород, таких как **сосна, ель, лиственница**, в зонах большого содержания **физиологической смолы**.

#### **6.1.2.5. Модифицирование искусственными и природными полимерами**

В большинстве случаев природные полимеры и синтетические на их основе уступают своё место в качестве модификаторов древесины синтетическим, но некоторые из них, такие как нитроцеллюлоза, «высыхающие» масла, некоторые белки, шеллак и пр. в той или иной степени используются в составе лаков, красок, эмалей и клеев для древесины.

Хотя впервые **нитраты целлюлозы** были получены в 1884 году П. Вьельеном они до сих пор не потеряли своего значения в качестве пленкообразователя. Технические нитраты целлюлозы используемые в качестве красок, эмалей и лаков для древесных подложек содержат от 10,7 до 12,0% азота что соответствует  $\gamma=216-243$  (см. раздел 5.1.9.9) и называются **лаковым коллоксилином**.

Чистые растворы коллоксилина в органических растворителях образуют твердые, но хрупкие покрытия со слабой адгезией к древесине. Добавление к раствору пластификаторов (чаще всего дибутилфталата и касторового масла) устраняет хрупкость, а синтетических смол (фталевых, карбамидо-формальдегидных и др.) повышает адгезию. По физико-механическим свойствам покрытия из нитролаков превосходят покрытия из спирторастворимого шеллака, но уступают покрытиями из модифицированных фенолформальдегидных, меламиноформальдегидных, полиуретановых и полиэфирных смол. Но их отличают от последних высокая адгезия к древесным подложкам обеспечиваемая большим количеством неэтерифицированных гидроокислов способных образовывать водородные связи с углеводами древесины. Недостатками нитроцеллюлозных покрытий является низкая атмосферостойкость и огнеопасность.

Другие эфиры целлюлозы (метилцеллюлозу, карбоксиметилцеллюлозу и прочие) используют в качестве водорастворимых загустителей и защитных коллоидов при изготовлении водоэмульсионных красок.

Природными пленкообразователями являются так называемые «высыхающие» масла. Они представляют собой сложные эфиры глицерина и высших ненасыщенных кислот. К ним относятся: **льняное, подсолнечное, соевое, хлопковое** и другие масла. Эти растительные масла

используют для изготовления **олиф**, а также модифицированных алкидных смол. Так присутствие ненасыщенных кислот в высыхающих маслах даёт способность полимеризоваться по месту двойных связей («высыхать») в присутствии кислорода воздуха с образованием сетчатой структуры. Масла с большим содержанием двойных связей в кислотных остатках (две, три связи) называют «**высыхающими**» (**льняное, конопляное, древесное** или **тунговое**), они образуют на древесине твердые покрытия. Масла с одной или двумя двойными связями (**подсолнечное, хлопковое, соевое** и др.) называют «**полувысыхающими**». А масла с одной двойной связью в кислотном остатке (**касторовое масло**) «**невысыхающим**». Высыхание сырых масел при комнатной температуре протекает очень медленно (для льняного масла до 7 суток) и образующиеся покрытия имеют низкую твердость из-за незавершенного процесса полимеризации. Путем предварительного нагревания, в присутствии катализаторов полимеризации, (**сиккативов**) полувысыхающие и даже невысыхающие масла превращают в **олифы** – частично полимеризованные продукты способные достаточно быстро отверждаться на воздухе с образованием твердых покрытий. В качестве сиккативов как правило используют соли жирных и смоляных кислот кобальта, свинца или марганца. Нагревание проводят при 275°C (**натуральная олифа**), либо при 100-120°C с продувкой воздуха через масло (**окисленная олифа**). При разбавлении натуральной олифы, для снижения вязкости, уайт-спиритом получают полунатуральную олифу («**оксоль**»). Используются для защитно-декоративной отделки также олифы модифицированные **глифталевыми** и **пентафталевыми смолами** замещающими до 50% натурального масла.

Все перечисленные олифы имеют адгезию к древесине за счет протекающих параллельно с процессами полимеризации процессов сополимеризации с компонентами древесины на границе раздела фаз. Это подтверждается в какой-то степени замедлением отверждения масляных лаков до 30 суток на поверхности древесины некоторых тропических пород (**палисандров**), содержащих экстрактивные вещества ингибирующие процесс полимеризации.

Используются олифы при изготовлении лаков красок и эмалей для древесины, в качестве пропиточных составов для получения **сверхтвёрдых ДВП** и при многослойной навивке для изготовления **папье-маше**. А раньше они применялись ещё как связующее для измельчённой древесной коры при производстве **линолеума** на тканевой основе.

Ещё одной группой природных полимеров являются **белки** в основном животного происхождения **глютин, казеин** и **альбумин**. Они ограничено использовались в качестве связующих, клеёв и плёнкообразователей.

**Глютин** продукта частичного гидролиза коллагена (от лат. *kolla* – клей, *genes* – рождающий), белка животных соединительных тканей.

Являясь глюкопротеином он содержит до 8% моносахаридных и дисахаридных остатков, в основном глюкозных и галактозных, связанных с пептидной цепью. Глютин набухает в холодной и растворяется в горячей воде. При охлаждении раствора он желатинизируется и образует растворимые хрупкие плёнки. Применяется глютин в качестве клея («столярный» клей) и для изготовления шпаклёвок для древесины. Высокая адгезия глютиновых клеев объясняется присутствием в макромолекуле большого количества гидроксильных групп в остатках моно- и дисахаридов, способных образовывать водородную связь с углеводами древесины.

**Казеин** (от лат. – *caseus* – сыр) белок молока, содержащий в макромолекуле остатки аминокислоты серина связанные сложноэфирной связью с ортофосфорной кислотой и поэтому обладающий ярковыраженными кислотными свойствами. Технический казеин имеет молекулярную массу 9000 Da. Он растворим в присутствии щелочей и солей щелочных металлов (аммиачная вода, кальцинированная и каустическая сода) и при pH = 9,0 образует наиболее вязкие растворы обладающие максимальной адгезией и твёрдостью, получаемых растворимых плёнок на древесине. При бóльших значениях pH эти показатели снижаются вследствие химической деструкции белка. При растворении казеина в известковой воде после высыхания раствора образуются нерастворимые плёнки содержащие казеинат кальция. Казеиновые растворы используются в качестве добавок в краски и грунтовки, а также в качестве клея для древесины, при этом высокая адгезионная прочность объясняется наличием кислотных групп в остатках ортофосфорной кислоты не занятых солеобразованием, а также подвижных атомов водорода в иминных группах пептидных связей, что может приводить к химическому взаимодействию с активными группами, как углеводов компонентов древесины так и лигнина.

**Альбумин** (от лат. *albumen* – белок) белок содержащийся в плазме крови животных. В отличие от казеина и калогена, альбумин подвержен процессу **денатурации** – переходу в нерастворимое состояние за счёт наличия меркапто групп в макромолекуле, способных к образованию межмолекулярных связей, интенсифицированному введением **денатуратов** – аммиака, формальдегида и пр. Клеи на основе альбумина отверждаются при нагревании до 100-120°C, а при введении денатуратов при комнатной температуре, альбуминовые клеи образуют более водостойкие малорастворимые клеевые швы, чем казеиновые за счёт сетчатой структуры денатурированного белка. Альбуминовый клей с 40% формалина и извести иногда используют в качестве связующего при получении мягких ДВП по мокрому способу в количестве 0,7-1,0% от древесного волокна. Адгезионный контакт на границе древесина-белок, в процессе формирования клевого шва образуется, по видимому, в том

числе за счёт дополнительного действия танинов древесины в прилегающих к ней слоях клея.

Комбинированные **казеиноальбуминовые** клеи обладают более высокой клеящей способностью чем отдельные их составляющие по причине повышенной адгезии. Ранее они широко использовались при производстве фанеры, но с расширением производства синтетических феноло-формальдегидные и карбамидоформальдегидных клеев они полностью вытеснены из фанерного производства и заменены более водостойкими, биостойкими и дешёвыми синтетическими клеями.

К природным олигомерам животного происхождения относятся «шеллак» – продукт очистки смолы «штоклак» или «стиклак» вырабатываемой некоторыми видами насекомых на некоторых видах тропических древесных пород (см. раздел 6.3.2.4). В состав этой природной смолы входит несколько насыщенных и ненасыщенных алифатических и ароматических оксикислот как в свободном виде так и в виде эфиров, лактонов и лактидов, также небольшое количество спирторастворимого воска. Шеллак обладает высокой твердостью, износостойкостью и хорошей адгезией к древесине. При нагревании до 50-60°C он размягчается а при 200°C переходит в неплавкое и нерастворимое состояние. Процессы, происходящие при этом по видимому аналогичны процессу получения и отверждения ненасыщенных полиэфиров в отсутствии сшивающих агентов, а высокая адгезия свидетельствует о том, что в приграничных с древесиной слоях этот процесс идёт не до конца, а остаточное присутствие гидроксильных, крабокислых групп, и кратных связей способно реализовывать химическое взаимодействие с компонентами древесины. На основе шеллаков изготавливают спиртовые лаки (содержание смолы 30-40%) и **политуры** (содержание смолы 8-15%) используемые при высококачественной отделке мебели музыкальных инструментов и в реставрационных работах.

Для поверхностной обработки антикварной мебели и паркета иногда используют также **пчелиный воск** (см. раздел 6.3.2.4)

#### **6.1.2.6. Модифицирование низкомолекулярными соединениями**

Низкомолекулярные модификаторы древесины чрезвычайно разнообразны: это модификаторы массивной древесины (**уксусный ангидрид, аммиак, карбамид**, некоторые элементоорганические и неорганические соединения), плёнкообразователи (**природные и искусственные смолы и воски**), минеральные вяжущие, красители, протравы, и т.д.

Наиболее глубокие как химические, так и физико-химические изменения в древесине наблюдается при ее **ацетилировании**. В качестве ацетилирующих агентов применяется в основном **уксусный ангидрид**,

реже кетен. При ацетилировании древесины увеличивается ее объем, вследствие замещения гидроксильных групп в компонентах древесины более объемными ацетильными (см. раздел 5.1.9.9). При этом снижается относительная степень набухания древесины за счет снижения количества гидрофильных гидроксидов (табл. 181).

Таблица 181

Изменение объема древесины сосны после ацетилирования\* и последующего набухания в воде

Препарат	Объем древесины, см <sup>3</sup>		Изменение объема после набухания, %	
	до ацетилирования	после ацетилирования	до ацетилирования	после ацетилирования
Натуральная древесина	5,71	–	13,0	–
Ацетилированная древесина	5,71	6,23	–	3,9

\*степень ацетилирования 28,6%

Ацетилированию уксусным ангидридом поддается древесина практически всех отечественных пород как в жидкой так и в паровой фазе. При этом степень ацетилирования составляет 20-30%. В присутствии катализаторов – кристаллогидрата перхлората магния –  $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  скорость ацетилирования возрастает в 5-6 раз.

При ацетилировании древесины кетеном не происходит выделение побочных продуктов,



как в случае с уксусным ангидридом



Поэтому нет необходимости удаления образующейся во втором случае уксусной кислоты. Кроме этого при ацетилировании кетеном, степень ацетилирования древесины лиственных пород более высока, чем древесины хвойных пород. Степень ацетилирования основных компонентов древесины представлены в таблице 182.

Исходя из приведенных данных основную лепту в процесс ацетилирования (при степени 24,5%) вносит лигнин как носитель более активных фенольных гидроксидов, далее гемицеллюлозы и целлюлоза, причем с увеличением степени ацетилирования древесины относительная степень ацетилирования лигнина и целлюлозы несколько снижается, а

Таблица 182

Относительное распределение содержания ацетильных групп по основным компонентам ацетилюрованной\* древесины **сосны**

Компоненты древесины	Относительное распределение ацетилюрованных групп, %	Прирост массы каждого изкомпонентов, %
Лигнин	$\frac{52,1}{43,9}$	$\frac{7,0}{10,7}$
Целлюлоза	$\frac{26,5}{37,1}$	$\frac{3,6}{9,4}$
Гемицеллюлозы	$\frac{21,4}{19,0}$	$\frac{2,9}{4,4}$

\*В числителе степень ацетилювания древесины – 13,5%, в знаменателе – 24,5%

гемицеллюлоз возрастает. Это по видимому связано с уменьшением количества доступных гидроксильных групп в более высококонденсированных структурах лигнина и в кристаллитах целлюлозы, и сохранением доступности гидроксильных групп гемицеллюлоз в аморфных участках фибрилл. При указанных степенях ацетилювания древесины в 13,5 и 24,5% степень ацетилювания лигнина составляет соответственно – 86,4% и 100%, гемицеллюлоз – 21,6% и 32,8% и целлюлозы 9,3% и 24,0%.

При ацетилювании уксусным ангидридом цвет древесины практически не меняется, а при использовании кетена, особенно при температурах выше 70°C древесина приобретает разные оттенки коричневого цвета, что свидетельствует о протекании конденсационных процессов в лигнине, параллельно с его ацетилюванием.

Разбухание и усушка ацетилюрованной древесины зависит не только от степени ацетилювания, но и начальной влажности перед ацетилюванием (табл. 183)

Таблица 183

Линейное разбухание и усушка ацетилюрованной древесины **сосны**, %

Начальная влажность, %	Степень ацетилювания, %	Разбухание в радиальном направлении, %	Разбухание в тангенсальном направлении, %	Усушка в радиальном направлении, %	Усушка в тангенсальном направлении, %
0	0	9,51	6,15	2,94	4,17
0	17,2	2,37	2,24	0,49	0,62
5	22,4	2,48	2,29	0,52	0,62
8	27,2	2,72	2,56	0,61	0,65
10	29,9	2,53	2,42	0,56	0,78
12	27,6	3,12	2,72	0,61	0,82
15	23,1	3,56	2,90	0,76	0,96
18	21,2	3,63	2,93	0,98	1,30

Увеличение исходной влажности выше 10% снижает степень ацелирования древесины, вследствие, по-видимому, гидратирующего действия свободной влаги на уксусный ангидрид и снижения его концентрации и как следствие приводит к повышению разбухания и усушки древесины.

Снижение водо- и влагопоглощения модифицированной древесины пропорционально степени ацелирования (табл. 184)

Таблица 184

Водо- и влагопоглощение ацелированной древесины сосны

Продолжительность ацелирования, час	Степень ацелирования, %	Водопоглощение, %	Влагопоглощение, %
0	0	163	19,2
0,17	3,3	158	17,0
0,25	6,1	150	15,3
0,5	10,1	147	12,7
1,0	15,4	143	10,7
2,5	19,6	133	8,3
7,0	24,3	129	7,0
24,0	27,6	119	6,5
48,0	33,3	98	5,8

При этом независимо от степени ацелировании водопоглощение при всех равных условиях выше на 30% в случае проведение процесса в жидкой фазе по сравнению с паровой.

Водопоглощение, влагопоглощение и разбухание ацелированной древесины зависит от её принадлежности к той или иной древесной породе, что связано, по-видимому, как с компонентным составом, так и с особенностям анатомического строения (табл. 185).

Таблица 185

Водо-, влагопоглощение и разбухание ацелированной древесины разных пород

Древесная порода	Степень ацелирования, %	Водопоглощение, %	Разбухание в радиальном направлении, %	Разбухание в тангенсальном направлении, %	Влагопоглощение, %
Берёза	0	163	5,7	10,6	17,8
	18,0	98,9	2,8	3,9	8,0
	23,1	87,5	2,1	2,8	6,0
Осина	0	228,7	4,6	10,3	17,5
	17,2	156,1	2,5	4,4	7,9
	24,3	135,1	2,2	4,2	6,3
Липа	0	249,5	7,1	11,8	20,9
	13,9	196,9	2,8	4,3	9,3
	17,7	163,3	2,0	3,4	8,1

Зависимость прочностных характеристик модифицированной древесины от степени ее ацелирования и исходной влажности представлена в таблице 186.

Таблица 186

Механические свойства ацелированной древесины

Начальная влажность, %	Степень ацелирования, %	Предел прочности, МПа		
		при растяжении вдоль волокон	при сжатии вдоль волокон	при статическом изгибе
0	0	76,0	37,7	71,8
0	17,2	71,5	45,6	83,2
5	22,4	71,2	42,5	85,1
8	27,2	73,7	42,6	76,2
10	29,9	71,5	44,3	76,0
12	27,6	64,4	42,8	67,6
15	23,1	64,9	42,9	64,8
18	21,2	58,0	42,3	60,2

Как видно из данных представленных в таблице 186 с возрастанием исходной влажности до 8-10% пропорционально возрастает степень ацелирования и как правило предел прочности при сжатии и статическом изгибе, абсолютная величина которых значительно выше прочности исходной древесины. Предел прочности при растяжении в этих условиях постоянно снижается, по-видимому, вследствие уменьшения содержания гидроксильных групп определяющих количество водородных связей и как следствие прочности.

Ацелированная древесины чрезвычайно устойчива к действию биологических факторов. Так при обработке такой древесины культурой гриба *Coniophora cerebella* потеря массы составляет доли процента (табл. 187).

Таблица 187

Биостойкость ацелированной древесины к действию гриба *Coniophora cerebella*

Берёза		Осина		Липа	
Степень ацелирования, %	Потеря массы, %	Степень ацелирования, %	Потеря массы, %	Степень ацелирования, %	Потеря массы, %
0	72,1	0	71,0	0	67,8
15,3	0,3	17,1	0,3	13,3	0,5
16,7	0,2	18,2	0,1	15,4	0,3
17,5	0,1	19,2	0,0	16,2	0,2

Повышенная гидрофобность ацетилизованной древесины приводит к некоторому снижению прочности склеивания на 16-24%, но все же позволяет использовать для её отделки основные лаковые композиции.

Модифицирование древесины **аммиаком** преследует следующие цели: повышение декоративности древесины при пьезотермической обработке, самоуплотнение при сушке и возможность сквозного окрашивания. Обработка древесины жидким аммиаком вызывает нарушение водородных связей даже в кристаллитах целлюлозы, отщепление ацетильных групп и солеобразование по карбоксильным группам гемицеллюлоз, что повышает экстрактивность древесины за счет образования низкомолекулярных продуктов (табл. 188) и ее разбухание за счет разрушения водородных связей и введения более объемных групп (табл. 189).

Таблица 188

Экстрактивность природной и обработанной аммиаком древесины

Древесина	Содержание водозэкстрактивных веществ, %	
	природная древесина	древесина обработанная аммиаком
Сосна	2,3	13,0
Осина	2,3	8,1
Берёза	2,2	7,1

Таблица 189

Разбухание древесины **бука** в аммиаке

Модифицирующий агент, NH <sub>3</sub>	Разбухание, %		
	радиальное	тангенсальное	объёмное
Газообразный	2,5	12,6	15,5
Жидкий	6,6	21,5	28,9
Водный раствор	6,8	17,9	26,2

Последующее удаление аммиака и сушка древесины приводит к удалению образовавшихся низкомолекулярных продуктов и воды, и образованию новых водородных связей, что ведет к уплотнению модифицированной древесины (табл. 188).

Объемное химическое уплотнение древесины различных хвойных пород может составлять 5-31%, а лиственных 20-35%. Кроме уплотнения обработка древесины аммиаком приводит к улучшению ее деформативности, важной при последующей пьезотермической обработке прессованием или гнутьем. Так, при сжатии поперек волокон для достижения 30% деформации к модифицированной древесине необходимо приложить усилия в три раза меньше, чем к натуральной.

Таблица 190

Химическое уплотнение **буковой** древесины обработанной аммиаком, %

Модифицирующий агент	До сушки			После сушки до W=11-12%			После сушки W=0		
	Радиальное	Тангенсальное	Объёмное	Радиальное	Тангенсальное	Объёмное	Радиальное	Тангенсальное	Объёмное
Газообразный	3,1	1,4	4,5	7,7	3,4	10,8	8,9	4,2	12,7
Жидкий	3,4	2,5	6,8	10,0	3,8	13,4	11,0	4,5	15,0
Водный раствор	2,4	6,2	8,8	6,7	10,9	16,9	7,0	11,7	17,9

Наиболее глубокое воздействие на древесину оказывает ее обработка концентрированными водными растворами аммиака. При таком воздействии в древесине создается сильно щелочная среда с  $pH=11-12$ , что приводит к гидролизу сложноэфирных связей в ацетильных группах и лигноуглеводных структурах. При этом также возможна частичная деструкция гемицеллюлоз с образованием низкомолекулярных фрагментов, приводящая к разделению элементарных фибрилл целлюлозы и увеличению объёма субмикроскопических капилляров (табл. 191).

Таблица 191

Изменение физико-химических свойств древесины **березы** обработанной 25% водным раствором аммиака

Продолжительность обработки, час	Экстрактивность древесины, %	Содержание ацетильных групп, %	Содержание карбоксильных групп, %	Объём субмикроскопических капилляров, $mm^3/g$
0	4,3	3,89	1,92	0
0,	7,2	1,85	0,39	0
2,0	8,1	0,89	0,36	0
8,0	9,8	0,85	0,34	12
24,0	10,3	0,81	0,27	44
72,0	11,4	0,66	0,26	56

Целлюлоза под действием даже жидкого аммиака химически не изменяется, происходит лишь изменение ее кристаллической решетки (см. раздел 5.1.9.5). В результате этого образуется кристаллическая модификация – целлюлоза-III, но при последующей обработке модифицированной древесины водой и сушке, она переходит в исходную целлюлозу-I.

В макромолекуле лигнина при воздействии аммиака освобождается некоторое количество реакционноспособных групп, следствием чего является частичное разрушение лигнина с одной стороны, и его конденсация с другой. Это подтверждается повышением экстрагируемости лигнина Бьёркмана после аммонизации, и увеличением густоты окраски модифицированной древесины вплоть до почти черной, свидетельствующей о конденсации лигнина (см. раздел 5.3.8).

Химические процессы происходящие при модифицировании древесины аммиаком приводит к изменению её внешнего вида. Так модифицированная древесина дуба практически не отличается от мореной древесины дуба, по видимому вследствие аналогичности происходящих процессов, но их большей интенсивности при модифицировании, по сравнению с медленными процессами «морения» (см. раздел 4.4.2.3).

Физико-химические свойства модифицированной древесины значительно отличаются от природной и зависит от вида модифицирующего агента (табл. 192).

Таблица 192

Водопоглощение и разбухание древесины **бука**, обработанной аммиаком

Модифицирующий агент, NH <sub>3</sub>	Водопоглощение, %	Разбухание в радиальном направлении, %	Разбухание в тангенсальном направлении, %
Газообразный	107,9	13,4	19,8
Жидкий	109,6	16,4	18,7
Водный раствор	110,4	12,6	29,5
Без обработки	114,0	7,1	16,7

Повышенное разбухание модифицированной древесины связано с дополнительным разбуханием, вызванным химическим сжатием при обработке исходной древесины аммиаком и восстановлением ее прежних размеров при выдержке в воде.

Увеличение прочностных характеристик древесины модифицированной аммиаком по сравнению с природной колеблется от 7% до 54% (табл. 193).

Таблица 193

Изменение прочностных характеристик древесины обработанной аммиаком по отношению к природной

Древесина	Предел прочности, %		
	при растяжении вдоль волокон	при сжатии вдоль волокон	при статическом изгибе
Дуб	154	110	130
Бук	128	117	120
Сосна	132	107	95

На биостойкость древесины модификация её аммиаком действует отрицательно вследствие ее деацетилирования, частичного фибрирования и увеличения внутренней поверхности, что способствует её биоразрушению. Так потери массы модифицированной древесины березы при действии гриба *Coniophora cerebella* на 3-5% выше аналогичного показателя для натуральной древесины.

Повышенное разбухание, невысокие прочностные показатели и пониженная биостойкость древесины модифицированной аммиаком могут быть улучшены путем последующей её пьезотермической обработки при получении «лигнамона». Впервые обработка древесины аммиаком в процессе получения прессованной древесины была использована в 1936 году. Процесс прессования модифицированной древесины проводят при температуре 150-170°C, и давлении 20 МПа. При этом происходит уплотнение древесины на 26-60% в зависимости от древесной породы, а распрессовка после снятия нагрузки не превышает 5%. Водопоглощение, влагопоглощение и разбухание полученного «лигнамона» зависит от его плотности и представлено в таблице 194.

Таблица 194

Водопоглощение, влагопоглощение и разбухание «лигнамона» полученного из древесины **берёзы**, %

Показатель	Плотность, кг/м <sup>3</sup>			
	800	1000	1200	1300
Водопоглощение за 2 часа	15,3	8,1	4,1	2,3
Влагопоглощение за 1 сутки	6,0	4,1	2,2	1,2
Разбухание:				
- при водопоглощении	3,1	2,2	1,5	1,3
- при влагопоглощении	3,2	1,8	0,5	0,2

Прочностные характеристики «лигнамона» в 1,5-5 раз превышают аналогичные для древесины и зависят от породы (табл. 195).

Износостойкость «лигнамона» из березы на 12-15%, а из дуба на 22-24% выше чем у натуральной древесины, при этом прочность возрастает в 2-2,5 раза. «Лигнамон» обладает хорошей адгезией к клеям применяемым в производстве мебели, образуя в полтора раза более прочные соединения, чем натуральная древесина (табл. 196).

При отделке лигнамона возможно применение нитроцеллюлозных лаков, но полиэфирные не обладают достаточной адгезией к нему.

Биостойкость лигнамонов в 2-6 раз выше биостойкости древесины и зависит от вида дереворазрушающего гриба (табл. 197).

Высокая биостойкость лигнамонов по сравнению с природной и модифицированной аммиаком древесиной объясняется увеличением плотности и снижением пористости материала и как следствие

Таблица 195

Прочностные характеристики «лигнамона» из древесины разных пород

Показатель	Древесная порода							
	граб	клён	липа	осина	тополь	ольха	ива	сосна
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	<u>1070*</u>	<u>1050</u>	<u>960</u>	<u>990</u>	<u>1020</u>	<u>680</u>	<u>750</u>	<u>800</u>
	790	620	490	400	410	460	520	490
Уплотнение, %	26	40,7	49	59,7	60	30	31	38,5
Предел прочности, МПа, при:	<u>195</u>	<u>186</u>	<u>224</u>	<u>234</u>	<u>264</u>	<u>151</u>	<u>138</u>	<u>133</u>
	130	117	90	52	55	55	64	85
- статическом изгибе	<u>136</u>	<u>122</u>	<u>110</u>	<u>116</u>	<u>135</u>	<u>76</u>	<u>98</u>	<u>108</u>
- сжатии вдоль волокон	66	55	44	30	30	31	28	47
- растяжение вдоль волокон	<u>146</u>	<u>115</u>	<u>191</u>	<u>165</u>	<u>110</u>	–	<u>110</u>	<u>104</u>
	135	100	104	77	77		64	92

\*В числителе приведены данные для лигнамона в знаменателе для соответствующей древесины

Таблица 196

Предел прочности при скалывании по клеевому шву для поливинилацетатного (ПВА) и глютинового (ГК) клеев

Материал	Клей	Предел прочности, МПа
«Лигнамон» ольхи, плотностью 800 кг/м <sup>3</sup>	ПВА	7,75
	ГК	6,90
«Лигнамон» ольхи, плотностью 1050 кг/м <sup>3</sup>	ПВА	7,32
	ГК	8,75
Натуральная ольха, плотностью 470 кг/м <sup>3</sup>	ПВА	5,37
	ГК	4,98

Таблица 197

Биостойкость лигнамона из древесины **берёзы** при действии на него дереворазрушающих грибов

Материал	Потеря массы, % при действии				
	<i>Coniophora cerebella</i>	<i>Merylius lacrymans</i>	<i>Poria vaporaria</i>	<i>Lentinys squanosus</i>	<i>Lenzites sepiaria</i>
«Лигнамон»	26,22	36,34	14,68	8,47	16,61
Натуральная древесина	54,00	63,15	63,58	59,70	52,29

возникновение препятствий для проникновения гифов дереворазрушающих грибов.

Кроме получения «лигнамона» из древесины модифицированной аммиаком разработаны методы получения прессованной древесины модифицированной карбамидом – «дестама». Эти методы подразумевают пропитку древесины 30% водным раствором карбамида, высушивание до 15-20%, прогрев до 390°C или пропарка при 1,5 атм. в течение 30 минут. После этого обработанная таким образом древесина подвергается прессованию в радиальном направлении до давления 25 МПа, при этом происходит уплотнение древесины (рис. 171)

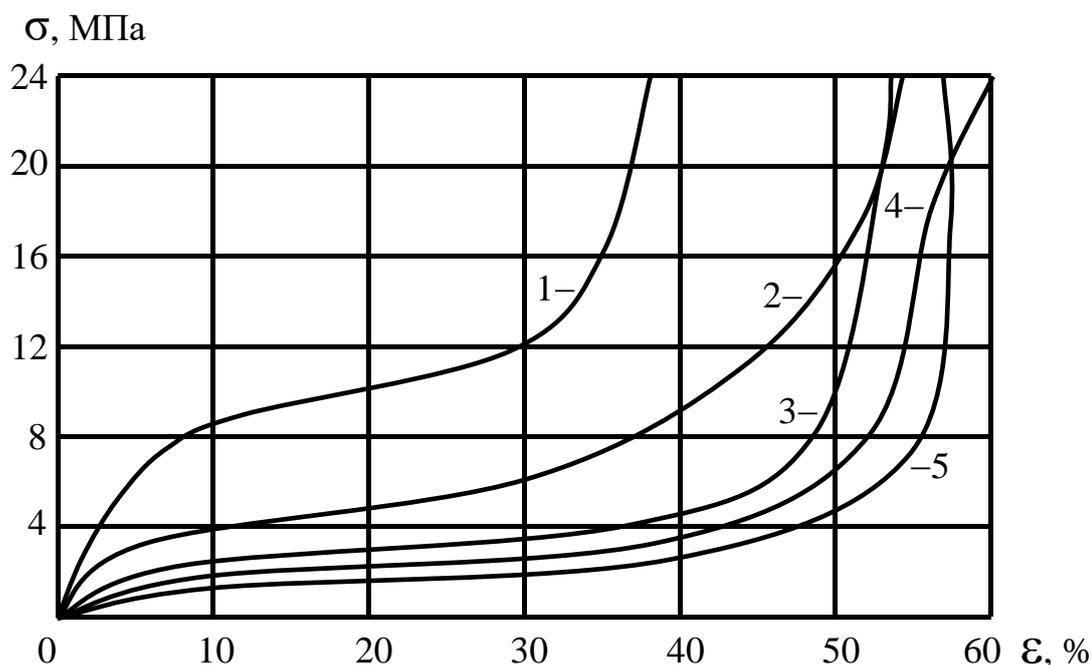


Рисунок 171. Зависимость степени уплотнения ( $\epsilon$ ) древесины сосны пропитанной раствором карбамида от давления прессования:  
1 – натуральная древесина; 2 – пропитанная; 3 – пропаренная; 4 – пропитанная и прогретая; 5 – пропитанная и пропаренная.

Наиболее пластичной является пропитанная и пропаренная древесина, однако спрессовать такую древесину до уплотнения 60% весьма трудно вследствие того, что гигроскопичный карбамид поглощает дополнительное количество воды которое препятствует деформированию древесины. Этого не наблюдается при использовании пропитанной и прогретой древесины, влажность которой близка к 0 и степень её уплотнения может превышать 60% при давлении прессования 25 МПа. Для того чтобы спрессовать натуральную древесину сосны до такого уплотнения даже после её пропарки необходимо давление более 35 МПа.

Процессы пластификации древесины пропитанной карбамидом протекают в ней благодаря частичной декристаллизации целлюлозы и за счёт разрушения части водородных связей вследствие образования эфира

карбаминовой кислоты, а также химическому взаимодействию карбамида с лигнином (см. раздел 5.1.9.11 и 5.3.9.11). Благодаря этим процессам спрессованная таким образом древесина обладает формоустойчивостью и может использоваться для получения изделий методом гнущия, а повышенная огнестойкость, обусловленная выделением продуктов термораспада карбамида, препятствующая процессу горения даёт возможность её использования для изготовления различных изделий, паркетов, панелей и др. огнестойких материалов.

В случае дополнительной обработки древесины модифицированной карбамидом ещё и **формальдегидом** (пропитка в формалине) могут образовываться метилольные производные карбамида выступающие в качестве сшивающих агентов между макромолекулами углеводов в древесине, а процесс этот будет реализовываться при последующим уплотнении древесины. Аналогичным образом может себя вести и формальдегид, хотя пластические свойства древесины по-видимому несколько снизятся по сравнению с совместным применением формальдегида и карбамида (см. раздел 5.1.9.11).

Кроме применения карбамида **антипирирование** древесины можно осуществить её модифицированием **фосфорорганическими соединениями**. Так, например предлагается получение огнестойких материалов путем обработки древесины **трихлорэтилфосфатом**  $((\text{HO})_2\text{OP}-\text{CH}_2-\text{CCl}_3)$ , в среде диметилформамида, тетрагидрофурана и тетрахлорметана в присутствии в качестве катализатора гидроксида натрия. При этом происходит этерификация гидроксильных групп целлюлозы и лигнина с образованием хлорсодержащих фосфорных эфиров. Применение 1%-го раствора NaOH для предварительной обработки древесины увеличивает содержание фосфора в ней в три раза, а 18%-го раствора NaOH в 10 раз. Исходя из этого следует, что кроме каталитического действия гидроксида натрия реализуется его известное свойство снижать степень кристалличность целлюлозы и повышать доступность её гидроксильных групп этерифицирующим агентам. Существует и температурная зависимость фосфорилирования компонентов древесины, так при температуре 40°C содержание фосфора в целлюлозе составляет 1,64%, при 60°C – 3,2%, а при 100°C – 11,0%. Степень фосфорилирования лигнина несколько выше и уже при 40°C составляет 2,9%. Степень фосфорилирования древесины при 40°C – 2,26%, и с ростом температуры изменяется незначительно, но после предварительной мерсеризации 18% NaOH, она возрастает в 4 раза.

Ещё одним фосфорорганическим соединением предложенным в качестве антипирена является **триоксиметилфосфин**, который в присутствии эпокисоединений и альдегидов, может взаимодействовать с карбоксильными группами полиуронидов древесины (рис. 172).

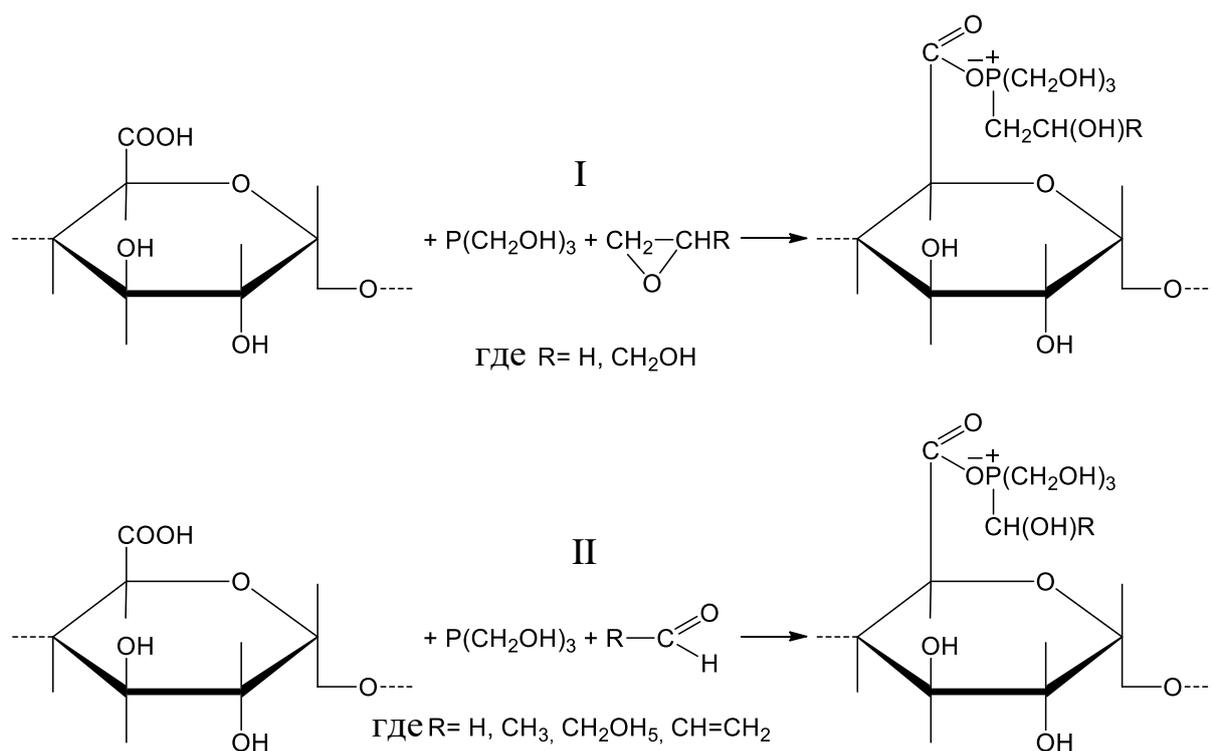


Рисунок 172. Схемы фосфорилировании полиуронидов триоксиметилфосфином: I – в присутствии эпокисоединений; II – в присутствии альдегидов.

На модельных соединениях было показано, что с увеличением содержания эпокисоединения или альдегидного компонента пропорционально возрастает содержание фосфора в оксиалкилфосфониевых производных в плоть до 8,0-9,5%, при этом конверсия карбоксильных групп составляет соответственно 70-98%. Образующиеся соединения являются нерастворимыми ни в воде ни в органических соединениях, поэтому не могут вымываться из древесины. Так даже при кипячении в горячей воде в течении 6 часов содержание фосфора в ней не изменяется.

Введение ортофосфорной кислоты в древесину может также осуществляться её обработкой циклическими амидофосфатами, например **триэтиленамидофосфатом** (см. раздел 5.1.9.11).

Применение растворов и дисперсий **кремнеорганических соединений** в качестве пропиточных растворов приводит не только к повышению термостойкости, но и к частичной гидрофобизации и улучшению фрикционных свойств. Так при пропитке древесины 3-4% влажности **этилгидридсилоксаном** (H<sub>2</sub>Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)O) при температуре 70-75°C в течении 1-3 часов достигается степень наполнения от 20-70%. При последующей термической полимеризации при температуре 140-150°C в течении 18-20 часов или каталитической полимеризации в парах

диэтиламина при температуре 56°C в течении 15-20 минут получается гидрофобный термостабильный материал способный выдерживать температуру до 180 °С, в течении более 200 часов в контакте с отверждающейся полиэфирной смолой. Высокая гидрофобность полученной модифицированной древесины позволяет склеивать её только эпоксидными клеями.

Высокая термостойкость, гидрофобность и антифрикционность приобретает древесиной при её модифицировании **полиэтилгидросилоном** (ГКЖ). Водопоглощение такой модифицированной древесины в 5-6 меньше, а износостойкость в 2 раза меньше, чем у древесины пропитанной минеральными маслами. Повышение гидрофобности объясняется взаимодействием реакционноспособных групп, кремнеорганических соединений с гидроксилами компонентов древесины, в следствии чего на её поверхности образуется слой состоящий из гидрофобных участков макромолекул кремнеорганических полимеров (рис. 173).

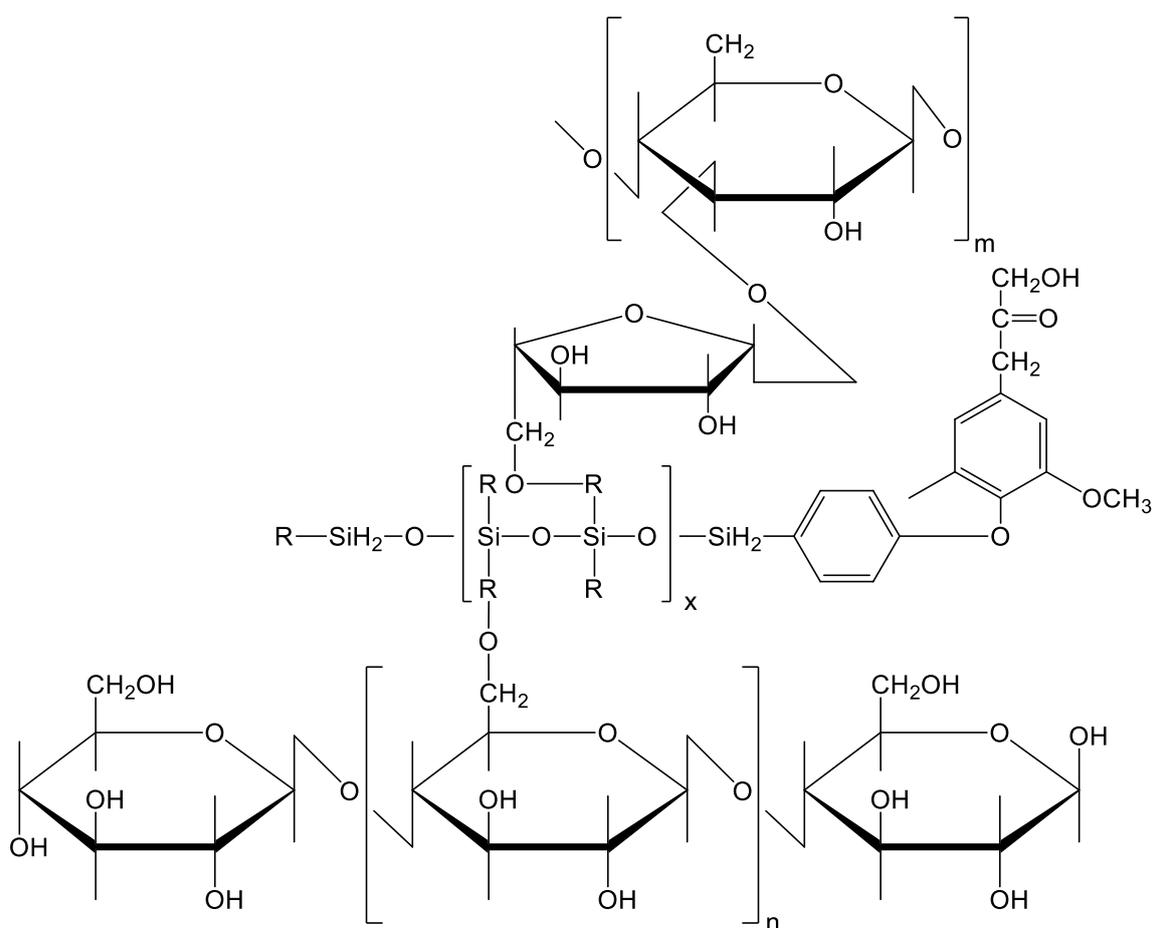


Рисунок 173. Схемы взаимодействия компонентов древесины с кремнеорганическими соединениями

Такая модифицированная древесина может использоваться как самосмазывающий антифрикционный материал. Удовлетворительные результаты получены также при использовании кремнеорганических соединений одновременно в качестве укрепляющих и антисептирующих компонентов для биоразрушенной древесины.

Гидрофобность и повышенную огнестойкость придают древесине и **борорганические соединения**, применяемые для пропитки и поверхностного нанесения. К ним относятся **моноэтиламинборат** и **диэтиламинборат**. Эти модификаторы проникая в глубь древесины и взаимодействуя с гидроксильными группами компонентов лигноуглеводного комплекса, значительно уменьшают их количество, что снижает водопоглощение модифицированной древесины, более чем в 2 раза (рис. 174).

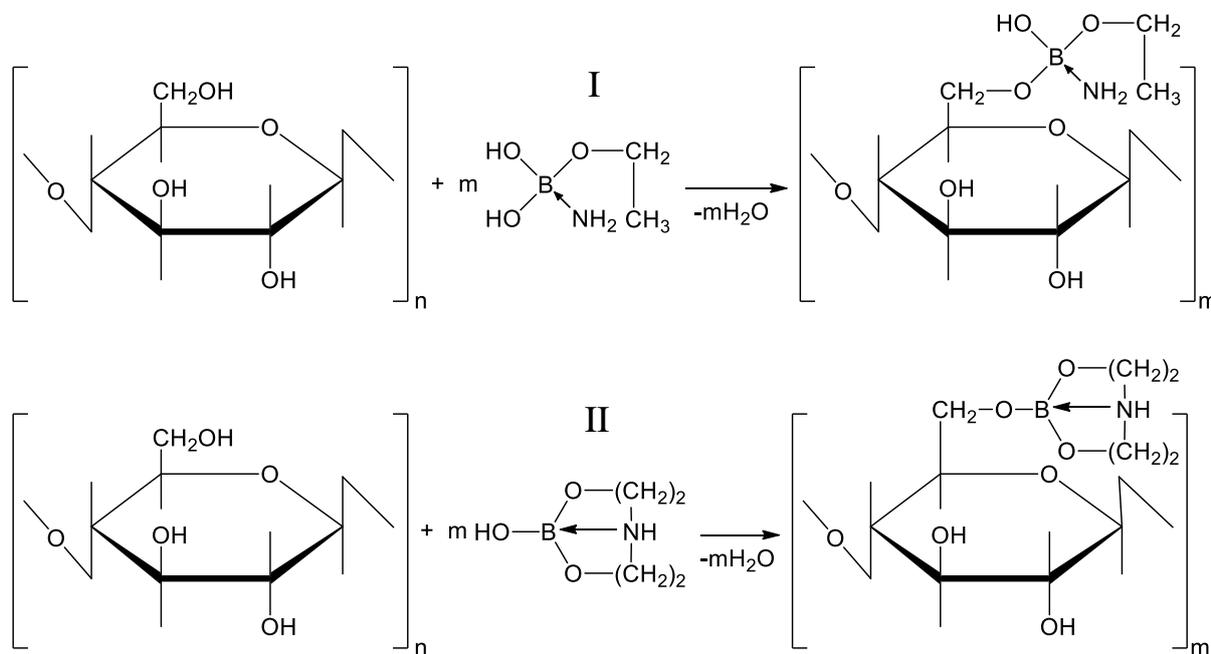


Рисунок 174. Схемы взаимодействия моноэтиламинбората (I) и диэтиламинбората (II) с целлюлозой

Огнезащитная эффективность применения данных соединений заключается в снижении потери массы как на стадии пламенного горения так и последующего окисления кокса в 2 раза по сравнению с необработанной древесиной. Это объясняется образованием внутри и на поверхности древесины продуктов термораспада с высокой термостойкостью. Результаты ускоренных климатических испытаний (совместного действия тепла, влаги и микологических факторов) позволяют предположить долговечность защитного действия данных составов на срок не менее 20 лет.

Из неорганических соединений для модифицирования древесины можно назвать **огнезащитные составы (антипирены)** содержащие **сульфат меди, магния и алюминия, тетраборат натрия, карбонат, моно- и дигидрофосфат аммония, хлорид кальция и аммония, борную кислоту и антисептические составы** содержащие **бихромат натрия, тетраборат аммония, ди- и моногидроарсенаты натрия.**

С применением неорганических вяжущих веществ – **портландцементов, алюмо- и алюмохромофосфатных связок, гипса** и пр. получают такие материалы как **фибролитовые плиты, арболит, королит, гипсостружечных плиты.** Перечисленные древесные материалы отличаются видом древесного наполнителя, так для фибролитовых плит, это так называемая «**древесная шерсть**», для арболита – отходы древесины (стружки, опилки и пр.), для королита – измельчённая кора и т.д. В большинстве случаев древесный наполнитель в этих материалах не является активным с химической точки зрения, а выполняет роль армирующего элемента, придающего определенные физико-механические свойства материалу. Но в некоторых случаях присутствие древесины химически оправдано, например в качестве восстановителя при использовании алюмохромофосфатных связок, в которых при соприкосновении с древесиной  $Cr^{+6}$  переходит в  $Cr^{+3}$  образуя нерастворимые соединения. При использовании портландцементов водоекстрактивные вещества древесины снижают скорость твердения цементного камня. Для интенсификации этого процесса в композицию вводят хлорид кальция переводящий эти соединения в нерастворимое состояние. Прочностные характеристики древесноминеральных материалов не высоки (табл. 98).

*Таблица 98*

Прочностные характеристики фибролитовых плит

Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Предел прочности на изгиб, кг/см <sup>2</sup>	Предел прочности на сжатие, кг/см <sup>2</sup>
290	4	3,5
320	5	3,0
360	7	2,0
420	10	1,5
500	12	1,5

Положительными качествами заметно отличающимися древесноминеральные материалы от композиционных материалов с применением органических соединений является их очень высокая термостойкость и биостойкость. Так фибролитовая плита при воздействии пламени с температурой 1000°С в течение 20 минут теряет в массе лишь 3,2 %, а при заражении культурами дереворазрушающими грибов и

выдержке в течении 3 месяцев обнаруживается незначительная потеря массы при неизменившихся прочностных показателях.

При защитно-декоративной отделке древесины также используются низкомолекулярные соединения как органические так и неорганические, в качестве пленкообразователей, красителей и протрав.

Самыми старыми плёнкообразователями используемыми уже в течение нескольких веков являются **природные смолы** растительного происхождения (см. раздел 5.4.3.5). К ним относятся т.н. «**молодые**» **смолы** содержащиеся в бальзамах, образуемых выделяемой физиологической смолой древесных растений (в основном хвойных), и **ископаемые** продукты жизнедеятельности палеодендрологических видов. К первым относятся **канифоль, сандарак, мастикс** и др. (см. раздел 5.4.3.5). Ко вторым **копалы и янтарь** (см. раздел 6.5.3). По растворимости они разделяются на спирторастворимые (канифоль, сандарак, мастикс и др) и жирорастворимые (копалы, янтарь и продукты модифицирования канифоли). Ценность природных смол тем выше, чем выше их температура плавления и чем светлее окраска (табл. 99).

Таблица 99

Физико-химические свойства некоторых природных смол растительного происхождения

Смола	Цвет	Температура плавления, °С	Кислотное число
Канифоль	от светло-жёлтого до тёмно-коричневого	100–140	140–185
Сандарак	от бесцветного до светло-жёлтого	135–145	117–155
Мастикс	от жёлтого до зелёного	105–120	50–70
Даммара	от бесцветного до чёрного	100–150	24–33
Акароид	от жёлтого до красного	110–134	60–100
Копалы	от жёлтого до тёмно-коричневого	110–300	35–143
Янтарь	жёлтый, зелёный, красный	280–380	15–35

В состав «молодых» смол входят смоляные (**резиноловые**) **кислоты**, одно- и многоатомные спирты (**резинолы**), сложные эфиры резиноловых кислот и резинолов, а также окрашенных одноатомных фенолов (**таннолов**), углеводороды (**резены**) и некоторые другие соединения.

**Канифоль** в чистом виде не используется в качестве плёнкообразователя из-за хрупкости покрытий. Обычно её используют для модифицирования синтетических смол. Важное значения имеют также продукты её химической переработки: соли (**резенаты**), сложные эфиры глицерина (**эфиры гарпиуса**), пентаэритрита, и продукты окисления

(«винсол»), а также аддукты её с малеиновым ангидридом. Все производные канифоли используют в масляных и нитроцеллюлозных лаках. «Винсол» является самостоятельным плёнкообразователем тёмных спиртовых лаков.

**Сандарак** и другие «молодые» смолы тропического происхождения ограничено используются как индивидуальные пленкообразователи в частности при изготовлении дорогих щипковых инструментов.

**Копалы** в виде спиртовых растворов, а **янтарь** в виде растворов в ароматических углеводородах и скипидаре используются в качестве компонентов масляных лаков для получения атмосферостойких покрытий.

К смолообразным продуктам можно также отнести окситерпеновую смолу, и дёготь.

**Окситерпеновая смола** – продукт окисления кислородом скипидара с последующей отгонкой летучих фракций. Она хорошо совмещается с нитроцеллюлозой и обладает фунгицидными свойствами препятствующими микологическому разрушению древесины.

**Дёготь** является по видимому одним из самых древних искусственно полученных продуктов применяемых для поверхностной обработки древесины с целью придания ей гидрофобных, биоцидных и других защитных свойств. Дёготь это жидкий продукт пиролиза (дэгтекурения) бересты или неокоренной березовой древесины содержащий большой спектр соединений: насыщенные и ненасыщенные ароматические и смоляные кислоты, кетоны, альдегиды, спирты, углеводороды, углеводы и пр. (см. раздел 6.2.3.1). Все смолы и смолообразные продукты имеют хорошую адгезию к древесине в следствии присутствия в них непредельных и полифункциональных соединений способных взаимодействовать со многими компонентами древесины.

К модификаторам древесины можно отнести **красители** и **протравы**.

**Прямые** или **субстативные** красители непосредственно окрашивают целлюлозу взаимодействуя с ней. Процесс крашения **основными красителями** заключается в солеобразовании между окрашиваемой субстанцией и молекулами красителя. Эти красители не окрашивают целлюлозу, но хорошо окрашивают древесину за счет наличия карбоксильных групп в макромолекулах гемицеллюлоз и фенольных гидроокислов в лигнине. **Кислотные красители** хорошо окрашивают древесину за счет взаимодействия с лигнином и являются наиболее распространёнными из применяемых.

К природным красителям относятся отвары различных видов интенсивно окрашенных образцов природной древесины или других тканей дерева. Наиболее часто применяют горячие экстракты из опилок окрашенных образцов древесины, зелёной коры **грецкого ореха**, коры **ольхи**, **ивы**, **яблони** и пр. Такие красителя отличаются высокой

светостойкостью равномерностью окрашивания древесины благодаря близости их химической природы природе лигноуглеводного комплекса древесины (см. раздел 5.4.3.1).

К природным относятся также гуминовый краситель («ореховая морилка») коричневого цвета представляющий смесь натриевых солей гуминовых кислот, выделяемую горячей водно-щелочной экстракцией из торфа.

Синтетические красители, применяемые для отделки древесины чрезвычайно разнообразны и подробно рассмотрены в специальных монографиях.

**Протравное крашение** основано на пропитывании древесины водными растворами неорганических солей поливалентных металлов дающих с водозэкстрактивными веществами древесины окрашенные соединения и образующие координационные связи с основными компонентами лигноуглеводного комплекса. При протравном крашении **хлоридом железа (III)** появляется зеленовато-серое окрашивание за счет восстановления  $Fe^{+3}$  в  $Fe^{+2}$ , а при большой концентрации таннинов, чёрное окрашивание за счёт образования молекулярных соединений («галловые чернила»). При протравном крашении **сульфатом меди (II)** появляется жёлтое окрашивание за счёт образования гидроксида меди (I). При протравном крашении **перманганатом калия** появляется коричневое окрашивание за счёт образования оксида марганца (IV) и так далее. Все образующиеся при этом соединения являются нерастворимыми и светостойкими и поэтому дают равномерную свето- и водостойкую окраску древесины.

## 6.2. Процессы химической переработки древесины

В этом разделе рассматриваются химические процессы первичных превращений древесины, т.е. таких в которых исходным материалом является собственно древесина. Поэтому за рамками рассмотрения остаются вопросы химической переработки продуктов делигнификации древесины (технических целлюлоз, лигнинных, углеводных и других компонентов щёлоков, а также газообразных продуктов), пиролитической переработки древесины (древесных углей, жидких и газообразных продуктов), гидролитической переработки древесины (углеводных гидролизатов и гидролизного лигнина) и экстракционной переработки древесины (**канифоли, скипидара, камеди, дубителей, одубины, целлолигнина** и пр.). Рассмотрению этих вопросов посвящены отдельные монографии и научные публикации, но некоторые сведения о химизме этих процессов всё же рассмотрены в главе 5 в контексте изложения химических свойств отдельных компонентов древесины.

### 6.2.1. Делигнификационные процессы

**Делигнификация** – это процесс получения целлюлозы (технической, препаративной, нативной) из древесины (или другой растительной ткани) путём освобождения её от высокомолекулярных спутников различными методами химического и химико-механического воздействия.

Наиболее широко методы делигнификации используются для получения так называемых **технических целлюлоз** – полупродуктов, содержащих в своём составе остаточное количество лигнина, гемицеллюлоз и продуктов их деструкции.

В зависимости от назначения технические целлюлозы получают с различной степенью делигнификации, допустимой загрязненностью гемицеллюлозами, необходимой полидисперсностью, степенью полимеризации и особенностями надмолекулярной структуры.

Так для производства бумаги целлюлоза должна иметь высокую полидисперсность то есть содержать необходимое количество высокомолекулярных фракций придающих бумаге прочность и определённое количество низкомолекулярных, способствующих повышению плотности и снижению пористости бумаги.

Для вязкого производства целлюлоза должна иметь невысокую степень полимеризации, низкую полидисперсность и малое содержание гемицеллюлоз.

Целлюлоза для ацетилирования и нитрования должна быть достаточно высокомолекулярной и не должна содержать примесей пентозанов.

Степень делигнификации древесины – удаление лигнина и гемицеллюлоз и степень разрушения целлюлозы и её потери в результате этого процесса, зависит от способа делигнификации вида и количества делигнифицирующего агента, скорости его диффузии в древесину, продолжительности и температуры делигнификации, а также химизма процесса и возможности воздействия на его кинетику.

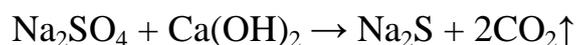
Макромолекула лигнина является очень лабильной – легкоизменяющейся под влиянием химических факторов, которые могут привести как к разрушению лигноуглеводных связей и фрагментации лигнина до низкомолекулярных соединений, так и конденсации природного лигнина в ещё более высокомолекулярные продукты сетчатой структуры. Процесс делигнификации древесины подразумевающей в основном разрушение лигнина до низкомолекулярных фрагментов, может быть осуществлён щелочным, окислительным или восстановительным воздействием, а также действием органических реагентов. Кислотное же воздействие (без окислительного эффекта)

конденсирует лигнин переводя его в нерастворимое состояние. Исходя из этого все методы делигнификации можно разделить на 4 группы:

1. **Щелочные** – натронная и сульфатная варка целлюлозы;
2. **Окислительные** – азотно-кислотные методы промышленного получения и лабораторного определения целлюлозы по **методу Кюршнера и Хоффера**; делигнификация с помощью перманганата калия, пероксида водорода, надуксусной кислоты, нитробензола, оксидов металлов, кислородно-щелочная варка целлюлозы и отбелка древесной массы; хлорно-щелочная варка целлюлозы и аналитическое определение целлюлозы по **методу Кросса и Бивена** и определение лигнина в технических целлюлозах («жесткости») **методом Зиберо**, хлорный метод определения и выделения холоцеллюлозы и **метод Шмидта** (обработка оксидом хлора и пиридина), отбелка технических целлюлоз хлором, диоксидом хлора, гипохлоритами и гипохлоритная отбелка древесной массы и т.д.;
3. **Восстановительные** – сульфитные методы варки целлюлозы и её отбелки, гидротермической обработки древесины при получении химико-термомеханической древесной массы, гидросульфитная сульфоксилатная и боргидридная отбелка древесной массы;
4. **Органогенные** – делигнификация спиртами, фенолами и гидротропными растворами.

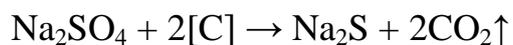
#### 6.2.1.1. Щелочные методы делигнификации

Началом получения целлюлозы щелочной делигнификацией растительного сырья можно считать 1853 год, когда французский исследователь Милье запатентовал во Франции и Англии способ получения целлюлозы из соломы путём её варки с 3% раствором едкого натра при температуре 150°C. Почти одновременно в 1853-1854 годах англичанин Уатт и американец Барджес взяли патенты на получение целлюлозы таким же способом из древесины. Этот способ получил название **натронного**. Следующим шагом щелочного метода стала регенерация едкого натра путём сжигания отходов делигнификации – натриевых солей продуктов деструкции лигнина и оксикислот – продуктов разрушения гемицеллюлоз («чёрных щёлоков»), с последующей каустизацией растворённой золы в основном сульфата натрия известью



В 1878 году немецким инженером Далем вместо соды для восполнения потерь едкого натра было предложено перед сжиганием упаренного «чёрного щёлока» добавлять в него сульфат натрия, который

при сжигании углеродсодержащей органики восстанавливался в сульфид натрия:



Эта разновидность щелочного метода делигнификации получила название **сульфатного**.

Сульфид натрия в составе исходного делигнифицирующего раствора («**белый щёлок**») выполняет функцию резервного соединения образующего дополнительное количество едкого натра при снижении его концентрации за счёт сдвига равновесия реакции его гидролиза в сторону образования щёлочи



В настоящее время в следствии экономической выгоды сульфатный метод вытесняет натронный. Обычно сульфатную делигнификацию осуществляют при температуре 160-170°C и соответствующем давлении, при pH до 12,0 в течении 7-8 часов при сульфидности «белого щёлока» (отношение массы  $\text{Na}_2\text{S}$  к сумме  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{S}$ ) от 15-35% и концентрации  $\text{NaOH}$  2,5–4,0 %. Выход сульфатной целлюлозы зависит от её жёсткости (содержания остаточного лигнина), чем она ниже тем ниже выход технической целлюлозы, так для «**мягкой**» хвойной он составляет всего 40-42% при содержании целлюлозы в древесине более 55%.

В зависимости от условия делигнификации может быть получена «**жёсткая**» или «**мягкая**» целлюлоза отличающаяся содержанием остаточного лигнина, которое может быть снижено её **облагораживанием**. Под облагораживанием подразумевают холодная обработка 11-12% раствором  $\text{NaOH}$  при температуре 15-20 °C или горячая обработка 1%  $\text{NaOH}$  при температуре 100-120°C, в обоих случаях в течении 2-3 часов. Кроме снижения содержания лигнина при облагораживании растворяются низкомолекулярные фракции целлюлозы и значительная часть гемицеллюлоз (табл. 200).

Углеводный состав сульфатной целлюлозы зависит от исходной древесины – сырья для делигнификации (табл. 201).

Сущность делигнификации заключается в разрушении лигноуглеводных связей и деполимеризации лигнина с последующим растворением продуктов в щелочном растворе. Лигноуглеводные связи в основном представлены сложноэфирными достаточно легко разрушаемыми щелочной обработкой, чего нельзя сказать о простых эфирных связях

Таблица 200

## Компонентный состав сульфатной целлюлозы

Вид сульфатной целлюлозы	Содержание, %				
	целлюлозы	лигнина	пентозанов	смолы	зола
Жёсткая	81,80	7,00	8,00	1,00	2,20
Мягкая	90,10	1,50	5,00	0,70	0,15
Облагороженная холодным способом	97,00	0,06	1,50-2,00	0,03	0,05

Таблица 201

## Углеводный состав сульфатной целлюлозы, полученной, из древесины разных пород

Содержание компонентов, %	Ель	Сосна	Пихта	Берёза	Бук
Целлюлоза	82	81	81	72	75
Маннаны	8	8	12	1	1
Ксиланы	10	11	7	27	24

внутри макромолекул **лигнина** и тем более углерод-углеродных, способных разрушаться, по-видимому, только у кето-енольных структур лигнина.

Гидролиз  $\alpha$ -алкил-арильных-простых эфирных связей протекает с образованием промежуточных реакционноспособных структуры типа п-хинонметиды (I), с образованием стильбеновых структур (II) и выделением формальдегида (рис. 175).

Одной из наиболее важных реакций протекающих при щелочной делигнификации является расщепление  $\beta$ -O-4' эфирных связей лигнина. Если рядом с эфирной связей в  $\alpha$  и  $\gamma$  положении находятся свободные гидроксилы или в  $\alpha$ -положении находится карбонил, а в положении 4 бензольного кольца – метоксильная группа, расщепление идёт с образованием эпоксида и фенола (рис. 176).

В случае присутствия гидроксильной группы в 4 положении бензольного кольца реакция протекает по более сложному механизму с образованием стильбеновых (I) меркаптоидных (II), эписульфидных (III) и дитиановых (IV) структур (рис. 177).

Кроме процессов деструкции лигнинов при делигнификации могут протекать и реакции конденсации, низкомолекулярных продуктов деструкции.

Одним из самых активных к электрофильному замещению является пятое положение бензольного кольца фенилпропановых единиц лигнина конденсация по которому может протекать по схеме (рис. 178).

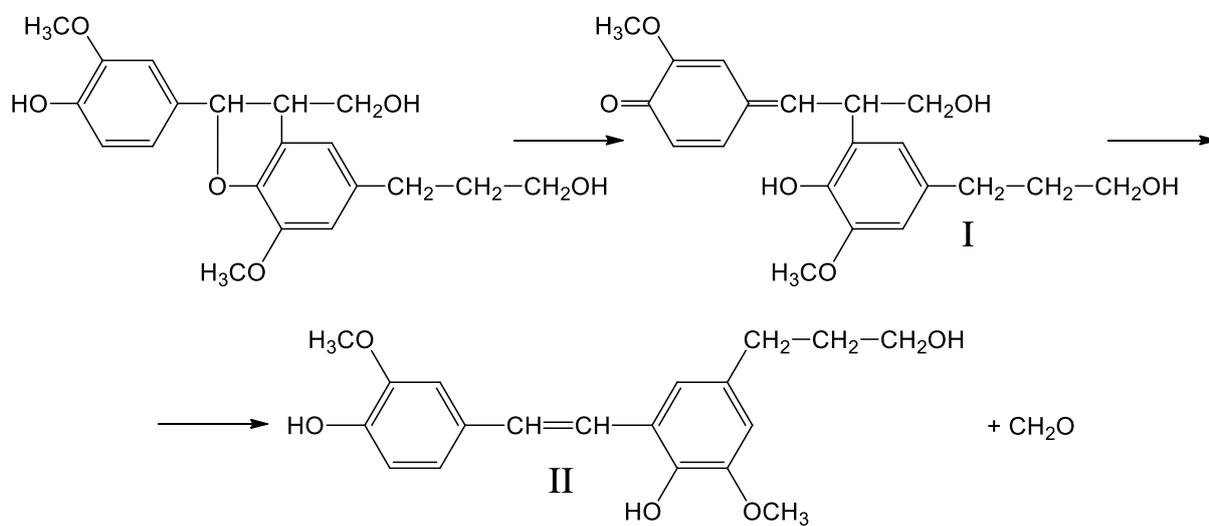


Рисунок 175. Схема гидролиза  $\alpha$ -O-4' алкил-арильной простой эфирной связи

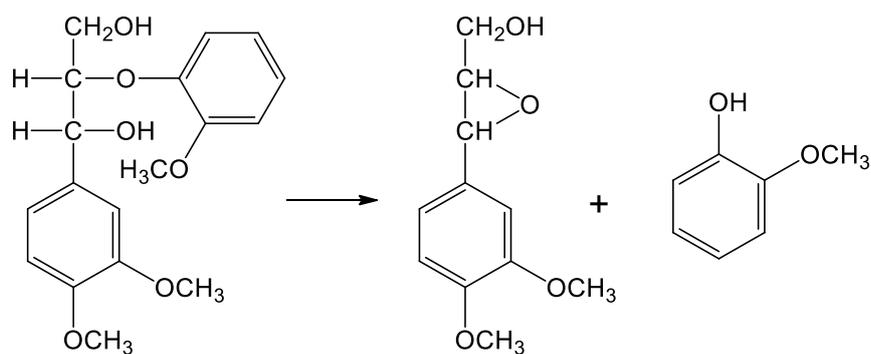


Рисунок 176. Схема гидролиза  $\beta$ -O-4' алкил-арильной простой эфирной связи

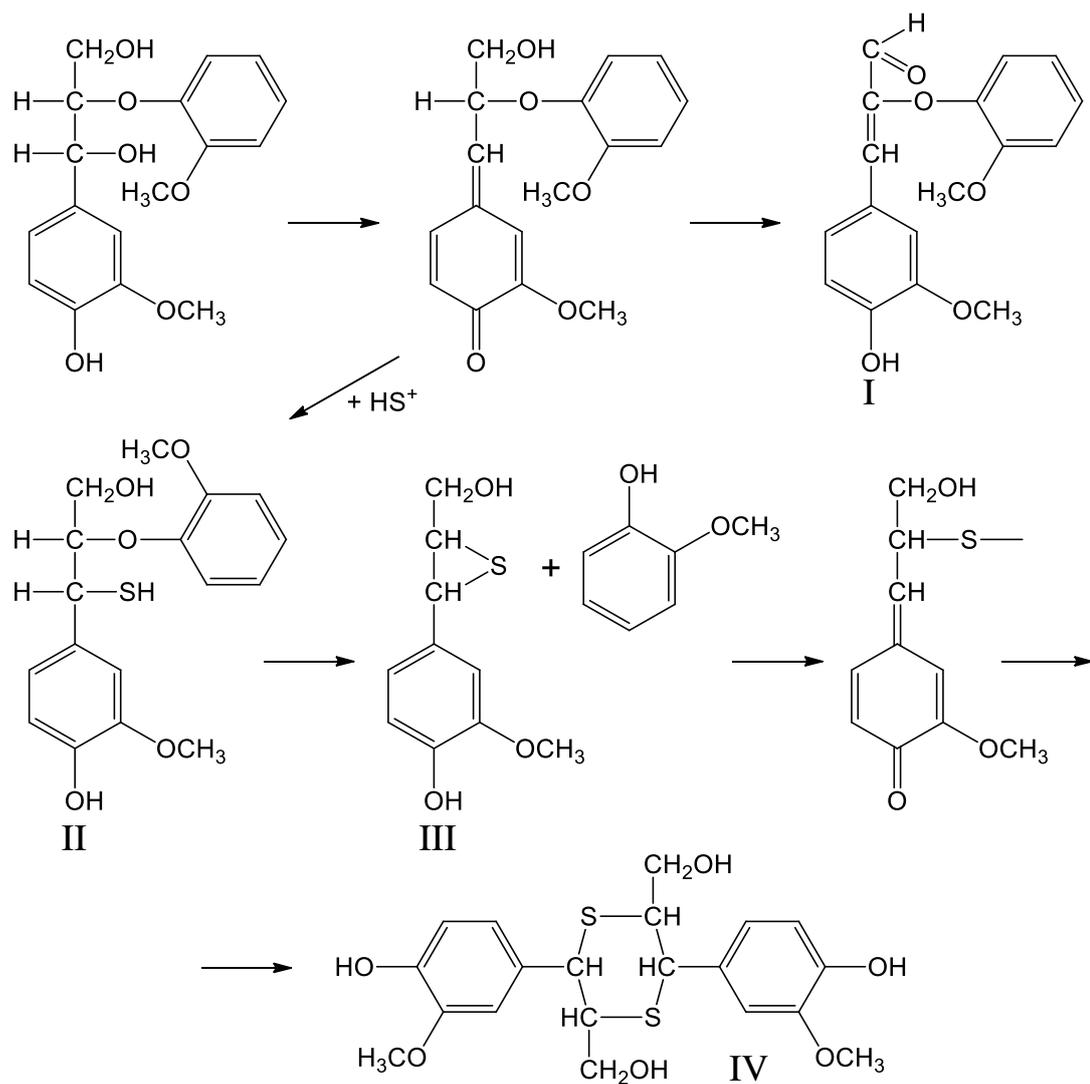


Рисунок 177. Схема фрагментации лигнина при натронной и сульфатной варке

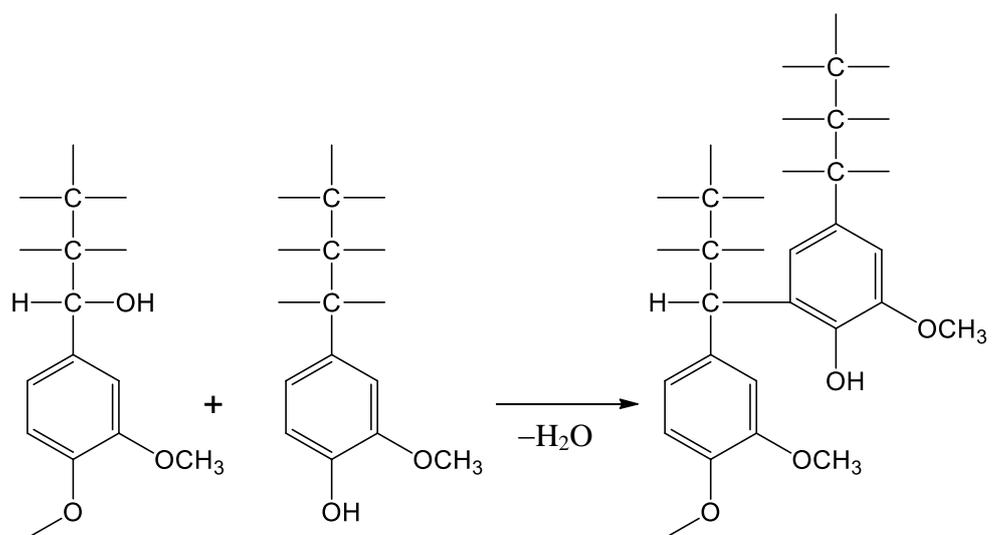


Рисунок 178. Схема конденсации лигнина при натронной и сульфатной варке

Фрагменты лигнина могут также взаимодействовать с формальдегидом – одним из продуктов деструкции лигнина с образованием метилольных производных способных конденсируясь давать продукты типа **резолов** (рис. 179).

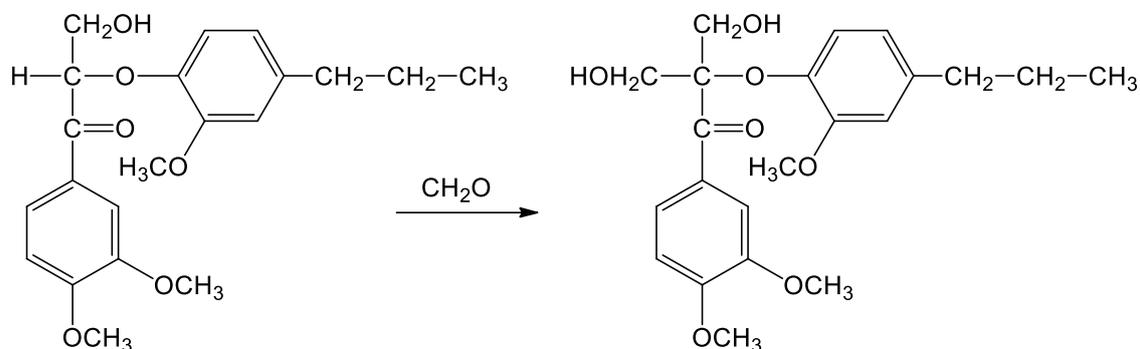


Рисунок 179. Схема образования метилольных производных в лигнине

Кроме этого формальдегид может взаимодействовать с низкомолекулярными фрагментами лигнина с образованием дефенильных структур (рис. 180).

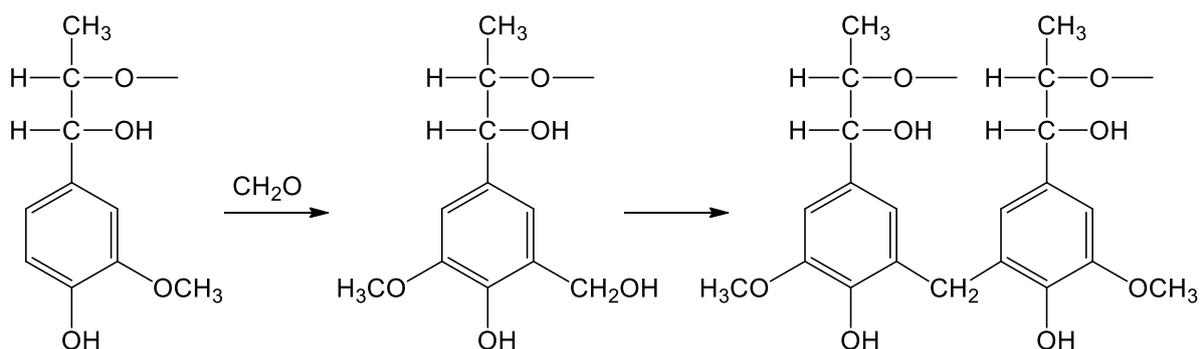


Рисунок 180. Схема образования дефенильных структур в лигнине

Доказано, что в присутствии моносахаридов процессы конденсации лигнина интенсифицируются, поэтому процессы протекающие при сульфатной варке не могут быть охарактеризованы только изменениями лигнина и на них оказывают влияние продукты распада полисахаридов древесины. При этом образуются так называемый **«сульфатный лигнин»** представляющий собой смесь продуктов деструкции природного лигнина и их конденсации с молекулярной массой от 5600 до 25000 Да (рис. 181). Так при подкислении «чёрного щёлоча» выпадают в осадок нерастворимые в воде и кислотах высокомолекулярные продукты хорошо растворяющиеся в растворах щелочей и аммиака, спирте, ацетоне, диоксане и других органических растворителях. В щёлоче же остаётся небольшое количество низкомолекулярных кислоторастворимых продуктов деструкции **«кислоторастворимый лигнин»**.

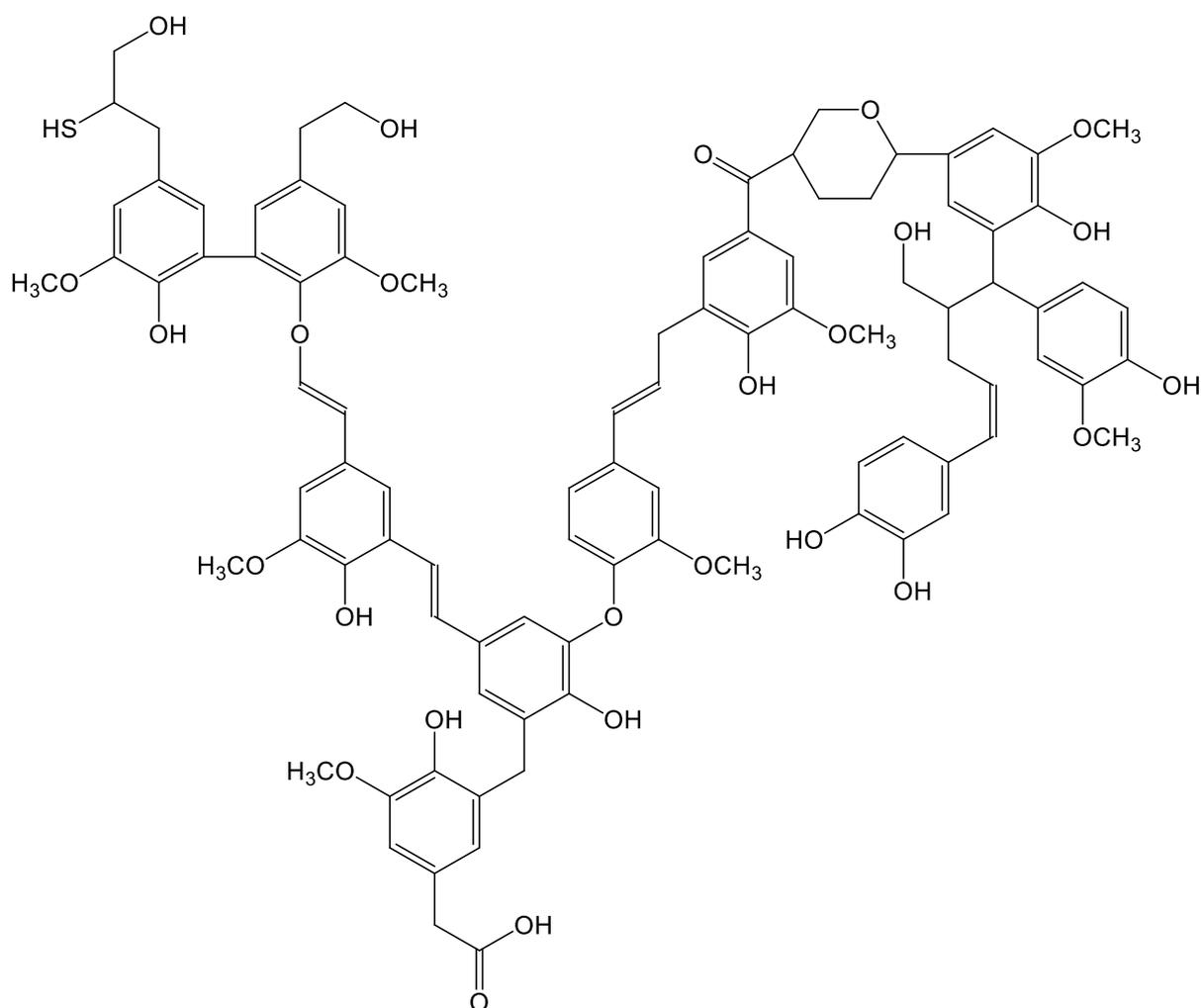


Рисунок 181. Структура фрагмента молекулы «сульфатного лигнина»

Более 70% щелочи расходуется не на процессы деструкции лигнина, а на нейтрализацию веществ углеводного характера образующихся при деструкции полисахаридов, в первую очередь гемицеллюлоз.

Молекулы полисахаридов **гемицеллюлоз** древесины при нагревании с растворами щелочей деполимеризуются по двум механизмам. По первому происходит разрыв макромолекул в наиболее слабых местах с образованием крупных осколков. По второму – постепенное отщепление концевых элементарных звеньев содержащих карбонильную группу. В этом случае происходит эпитимеризация концевых элементарных звеньев с образованием через ряд промежуточных продуктов на последней стадии **изосахаринowych кислот** с последующим превращением их в **лактоны** (рис. 182).

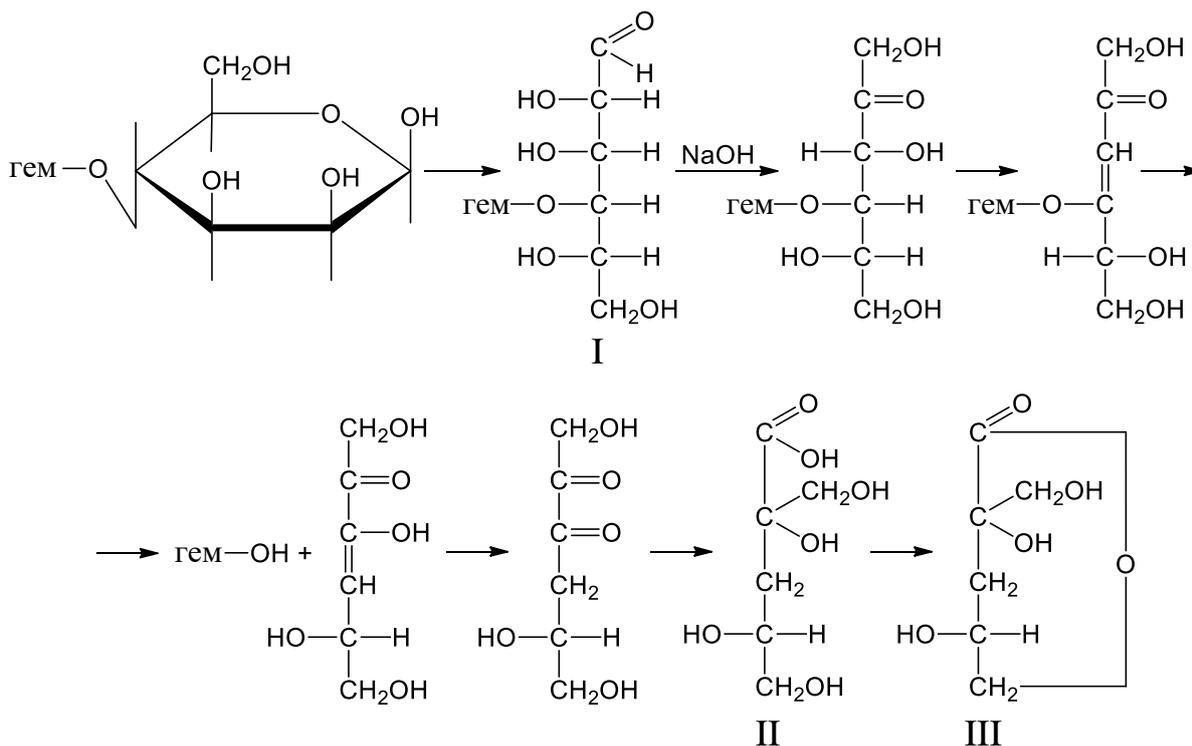


Рисунок 182. Схема деполимеризации полисахаридов гемицеллюлоз:  
 I – звено с карбонильной группой, II – изосахариновая кислота, III –  $\gamma$ -лактон.

Кроме этого в присутствии щелочей могут протекать следующие процессы:

- омыление легкоотщепляемых метоксидов и ацетидов с образованием метанола и уксусной кислоты;
- омыление уроновых кислот;
- нейтрализация уроновых кислот, а также летучих (уксусной и муравьиной), жирных и оксикислот образующихся при деструкции гемицеллюлоз (табл. 202).

Таблица 202

Состав «чёрного щёлока» сульфатной варки целлюлозы

Компоненты	Содержание, %
Сульфатный лигнин	41,0
В том числе кислоторастворимый	8,0
Связанная сера	0,5
Оксикислоты и лактоны	28,0
Уксусная кислота и ацетат натрия	5,0
Муравьиная кислота и формиат натрия	3,0
Метанол	1,0
Сульфид натрия	19,0
Другие соединения	3,0

При щелочной делигнификации **экстрактивные вещества** древесины кислотного характера: полифенолы, в особенности содержащие карбоксильные группы (**лигнанпикатовая кислота**, в древесине **кедра**), трополоны, смоляные кислоты большинства хвойных и незначительное количество свободных карбоновых кислот увеличивают расход щелочи при варке целлюлозы на 10% и более.

Под действием щёлочи на целлюлозу она образует новое соединение – **щелочную целлюлозу** (см. раздел 5.1.9.4). Кроме того происходит изменение кристалличности, надмолекулярной структуры и, по-видимому, конформации глюкопиранозных звеньев. При этом происходит фракционирование целлюлозы с растворением низкомолекулярных фракций и увеличением содержания  $\alpha$ -целлюлозы. На этом принципе фракционирования основано **облагораживание** технической целлюлозы с повышением содержания  $\alpha$ -фракции, но снижением выхода целлюлозы в целом.

Так повышение содержания  **$\alpha$ -целлюлозы** с 87 до 94% приводит к потере 18% целлюлозы в целом, а при доведении содержания  $\alpha$ -фракции до 96%, потери составляют 24-25% от исходной технической необлагороженной целлюлозы. Потери также неизбежны при отбелке целлюлозы (табл. 203).

*Таблица 203*

**Фракционный состав сульфатных целлюлоз**

Вид целлюлозы	Содержание фракций, %		
	$\alpha$ -целлюлоза	$\beta$ -целлюлоза	$\gamma$ -целлюлоза
Небелённая	90,2	–	9,8
Белённая	88,6	3,65	7,75
Белённая высокой прочности	87,6	0,03	12,40

Разрушение **целлюлозы** в щелочной среде происходит в двух направлениях, причём при варке по видимому главным направлением является статическая деструкция, а при облагораживании постепенная деполимеризация методом «**пилинга**» (рис. 183).

**6.2.1.2. Сульфитные методы делигнификации**

**Сульфитный метод** получения целлюлозы из древесины был впервые запатентован американским изобретателем Тильгманом в 1866 году.

Существует несколько методов сульфитной варки, отличающиеся условиями протекания процесса, делигнифицирующими реагентами, значениями рН и как следствие, характеристиками полученных технических целлюлоз (табл. 204).

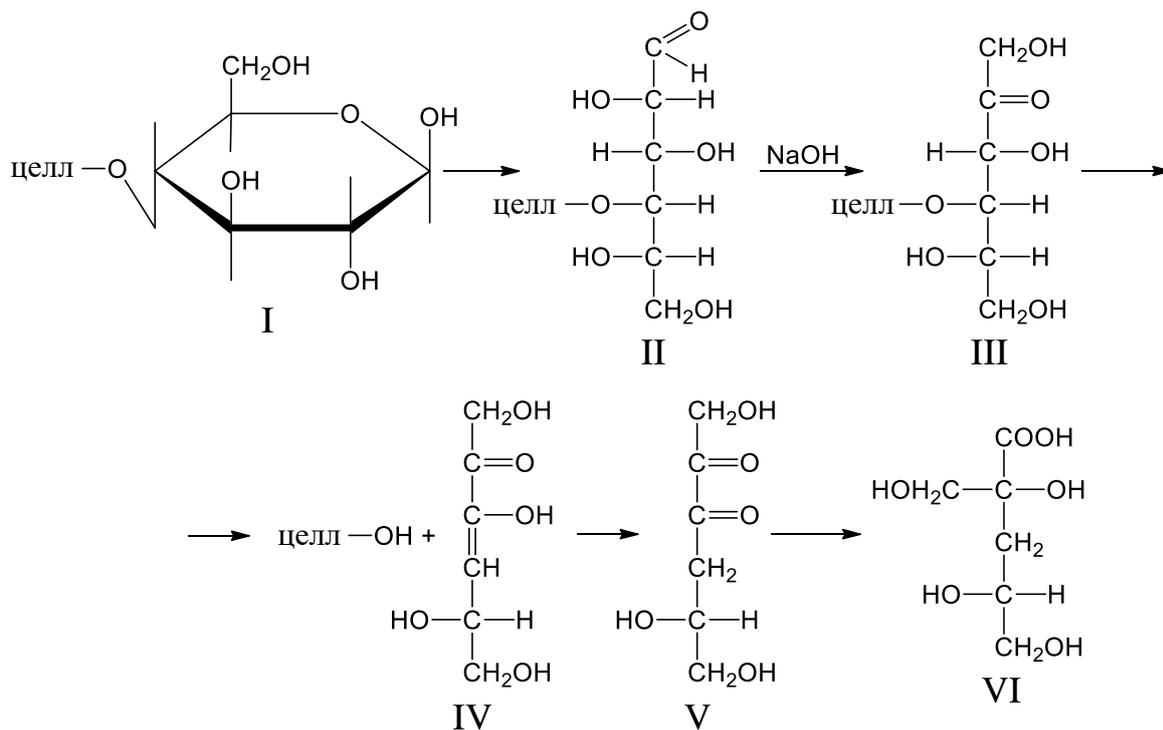


Рисунок 183. Схема «пилинга» целлюлозы при её облагораживании: I – концевое звено макромолекулы целлюлозы (циклическая форма); II – открытая форма; III – эпимерная форма типа D-фруктозы; IV – промежуточное соединение с двойной связью; V – D-дикетоза; VI – D-глюкозосахариновая кислота.

Таблица 204

Параметры процессов сульфитной делигнификации древесины

Наименование процесса	Делигнифицирующий агент	Температура, °C	Массовая доля связанного SO <sub>2</sub> от общего его содержания	pH	Выход целлюлозы, %
Сульфитный	SO <sub>2</sub>	100–120	0	1,0	52–58
Сульфитный	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> и сульфиты Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Ca <sup>++</sup> , Mg <sup>++</sup>	140–150	15–20	1,8–3,0	48–52
Бисульфитный	Бисульфиты Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Ca <sup>++</sup> , Mg <sup>++</sup>	160–165	50	4,3–5,0	до 70
Бисульфит-сульфитный	NaHSO <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	160–165	75	7,0	до 60
Нейтрально-сульфитный	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	160–190	100	9,5	до 60
Сульфит-сульфатный	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> S	140–160	100	2,0–13,0	45–50

Во всех приведённых процессах (кроме последнего) делигнифицирующим агентом является сернистая кислота или её кислые и средние соли. При этом степень делигнификации и качество технической целлюлозы зависит как от природы делигнифицирующего агента, так и от древесного сырья (табл. 205, 206).

Таблица 205

Компонентный состав сульфитной целлюлозы из древесины ели в зависимости от природы делигнификатора

Показатель	Вид делигнификатора			
	CaSO <sub>3</sub>	Mg <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
Выход целлюлозы, %	49,2	53,2	52,0	54,8
Содержание лигнина, %	2,84	2,91	3,05	3,14

Таблица 206

Компонентный состав Na-сульфитной целлюлозы из древесины разных пород

Показатели	Ель	Сосна	Лиственница
Выход целлюлозы, %	55,1–66,1	54,8	52,3
Содержание лигнина, %	3,1–9,3	3,7	10,2
Содержание смол и жиров	–	1,18	0,63

Однако процесс сульфитной делигнификации рассматривать только с точки зрения получения сернистых соединениями лигнина с последующим их растворением нельзя, так как при действии на древесину этих соединений, а также перешедших в раствор лигносульфоновых кислот могут образовываться продукты гидролиза, сульфирования и окисления гемицеллюлоз участвующих во взаимосвязанных между собой реакциях.

Основной реакцией **сульфирования** лигнина является замена  $\alpha$ -гидроксильной группы на сльфогруппы (I, II), однако, возможны реакции сульфирования в  $\gamma$  положение (III) с разрушением простых эфирных связей (IV-VI), замещение у  $\alpha$ -углеродного атома с двойной связью (VIII), взаимодействие с  $\alpha$  и  $\gamma$  карбонилами (IX) и некоторые другие (рис. 184).

Реакция, протекающая по схеме (VIII) лежит в основе бисульфитной отбелки древесной массы, заключающейся в блокировании  $\alpha$ -карбонильной хромофорной группы.

Образующиеся **лигносульфоновые кислоты** являются сильными ( $K_{\text{дисс.}}=10^{-1}$ ).

Кроме сульфирования лигнина при сульфитной делигнификации может происходить процесс **инактивации**, при которой наблюдается снижение реакционной способности лигнина, он становится более

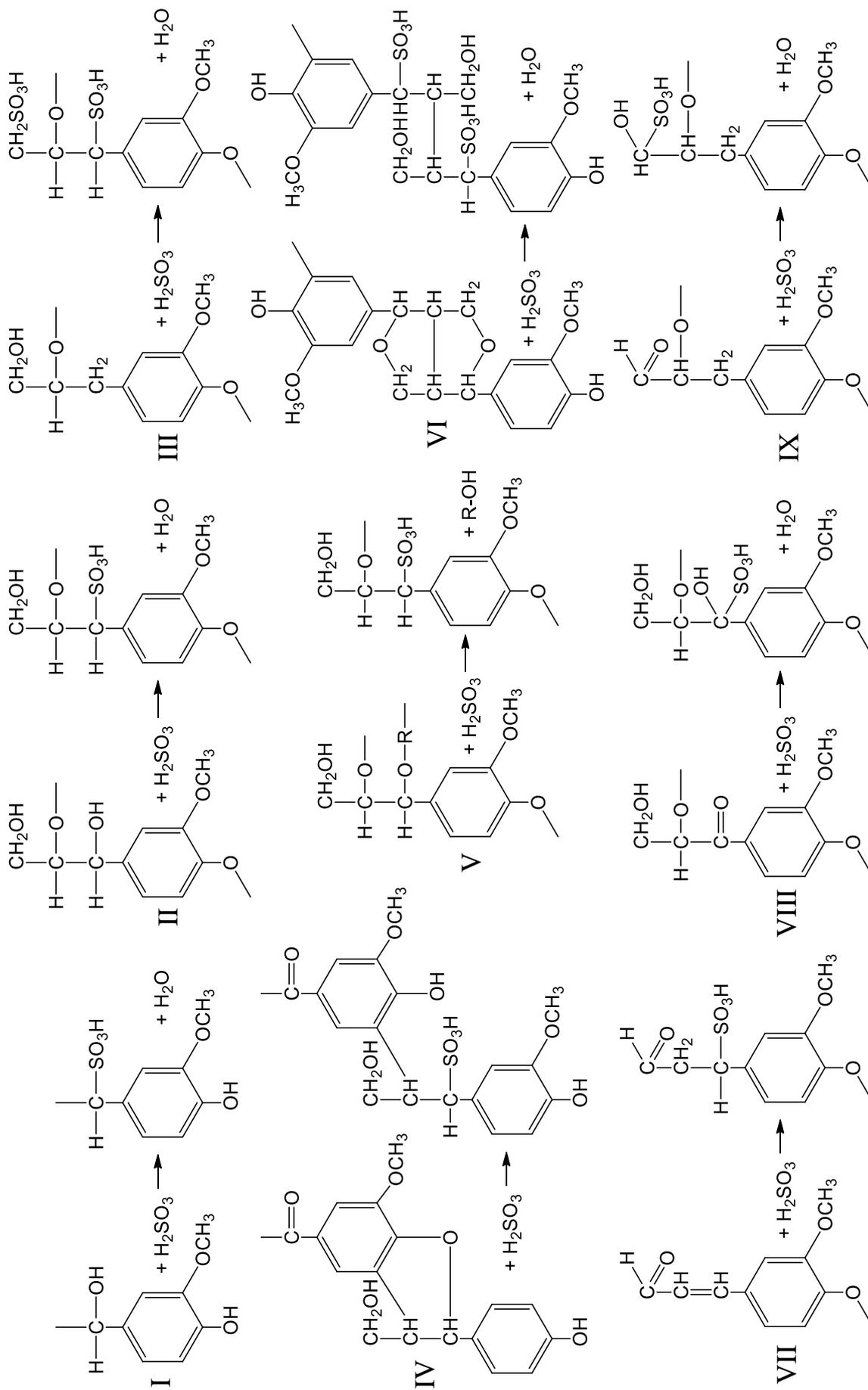


Рисунок 184. Схемы сульфирования структурных единиц лигнина

трудноразлагаемым и процесс сульфирования значительно замедляется, древесина становится тёмной, твёрдой и уже не может быть делигнифицирована в условиях сульфитной варки. Однако инактивированный лигнин может образовывать лигносульфонаты труднорастворимые или вовсе нерастворимые в воде, что указывает на значительное увеличение их молекулярной массы вследствие конденсационных процессов в лигнине (рис. 185).

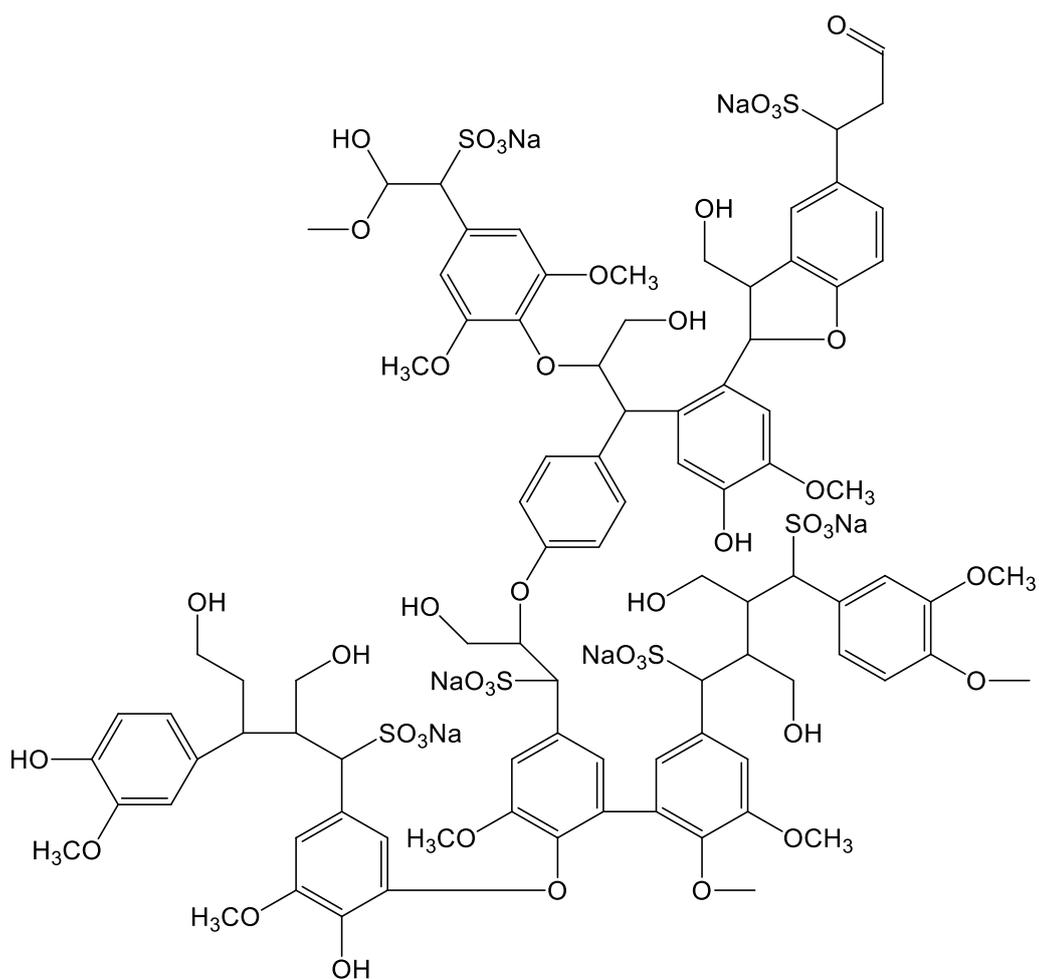


Рисунок 185. Строение фрагмента молекулы лигносульфоната Na

В процессе инактивации лигнина могут участвовать и продукты деградации гемицеллюлоз. Так при слишком быстром и преждевременном подъеме температуры может происходить интенсивный гидролиз полисахаридов, с образованием моноз и последующей их деградацией до фурфурола (из пентоз) или окси-метилфурфурол (из гексоз) (рис. 186).

Фурфурол и его производные в кислой среде могут подвергаться поликонденсации в высокомолекулярные продукты чёрного цвета по

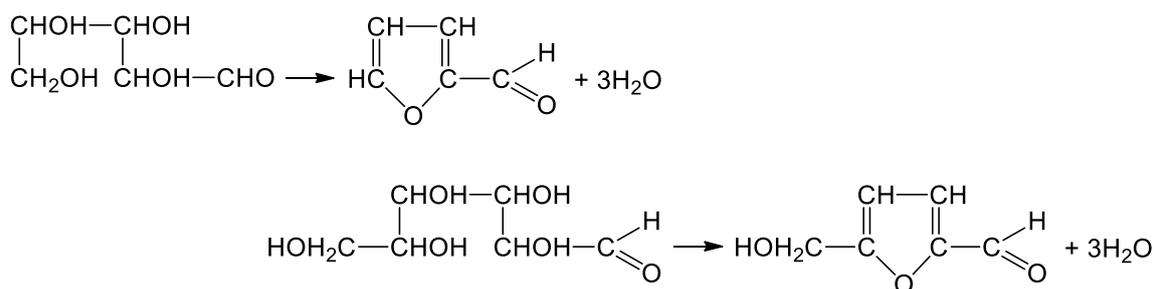


Рисунок 186. Схема деградации продуктов гидролиза гемицеллюлоз при сульфитной делигнификации

внешнему виду и некоторым свойствам (ИК-спектры) похожие на лигнин («псевдолигнин»), которые обволакивая древесные частицы нерастворимой плёнкой препятствуют дальнейшему процессу делигнификации «чёрная варка» (рис. 187).

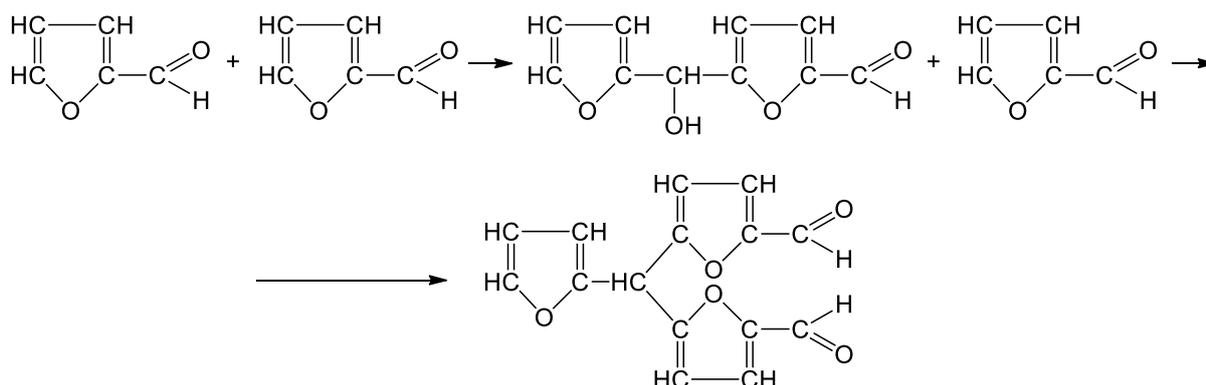


Рисунок 187. Схема поликонденсации фурфуrolа

Кроме того фурфурол может реагировать с лигнином и лигносульфовыми кислотами, в результате чего они сшиваются молекулами фурфуrolа или блоками полимеризованного фурфуrolа в нерастворимые соединения.

Существует также возможность сульфирования лигносульфовых кислот с карбоксилами в  $\gamma$ -положении (рис. 188).

В процессе сульфитной делигнификации древесины значительная часть гемицеллюлоз гидролизуеться до водорастворимых моносахаридов, способных реагировать в открытой форме с сернистой кислотой с образованием альдегидбисульфитов (рис. 189).

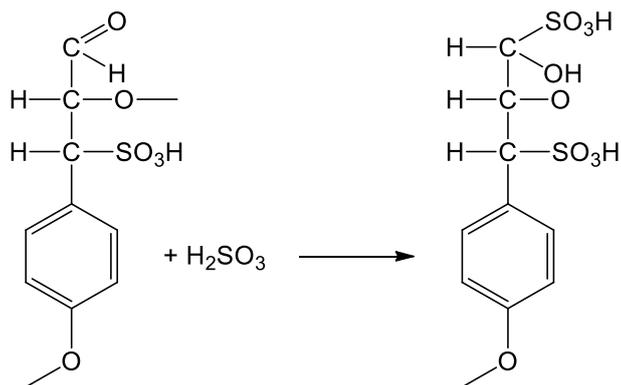


Рисунок 188. Схема сульфирования лигносульфоновых кислот

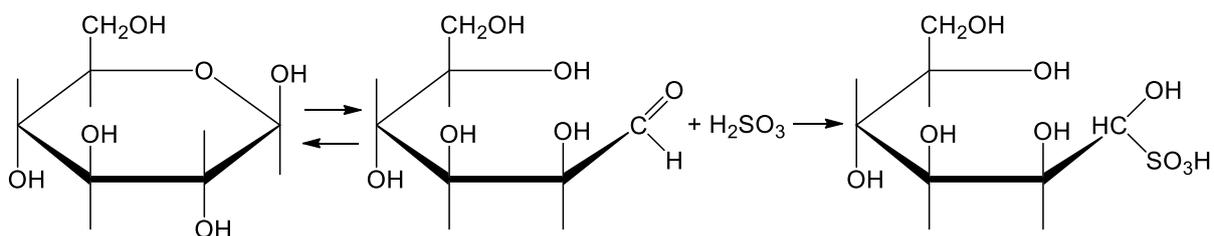


Рисунок 189. Схема образования альдегидбисульфитов моносахаридов (углеводсульфокислот)

Образующиеся углеводсульфокислоты также как и сульфокислоты являются сильными ( $K_{\text{дисс.}} = 10^{-3} - 10^{-1}$ ).

По способности реагировать с сернистой кислотой моносахариды можно расположить в следующий ряд:

Арабиноза > Ксилоза > Манноза > Галактоза > Глюкоза

Важным направлением разрушения моносахаридов сульфитных щёлоков является, их окисление в **альдоновые кислоты** (рис. 190).

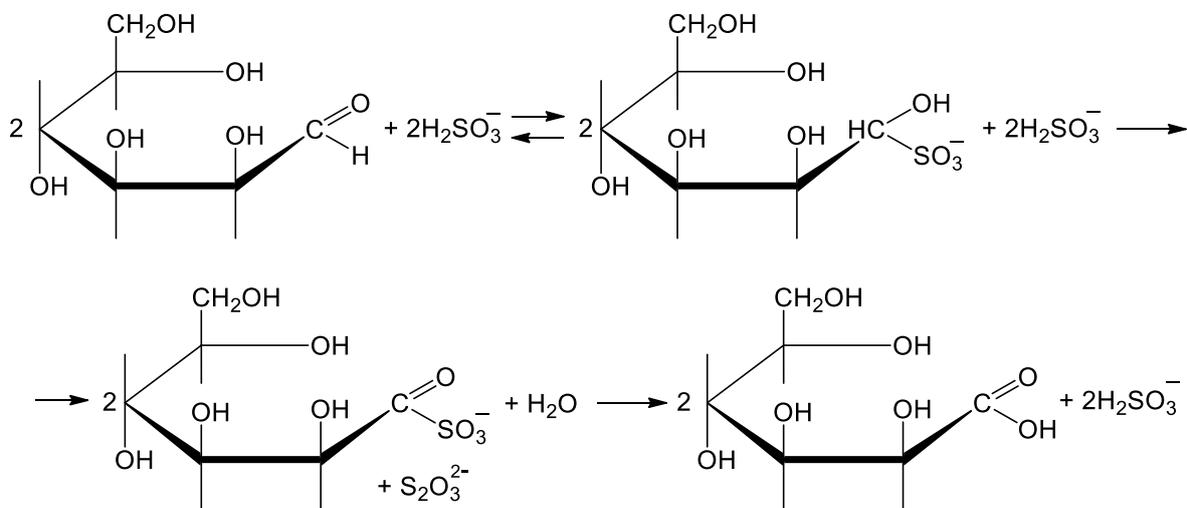


Рисунок 190. Схема образования альдоновых кислот

Альдоновые кислоты относятся к слабым кислотам ( $K_{\text{дисс.}} = 10^{-4}$ ).

В результате рассмотренных превращений лигнина и гемицеллюлоз при сульфитной делигнификации переходит в раствор **сульфитного щёлока** около половины древесинного вещества (табл. 207).

Таблица 207

Химический состав сульфитного щёлока

Соединения	Концентрация в щелоке, %
Полисахариды	0,02-1,0
Моносахариды	1,75-3,0
в том числе:	
- пентозы	0,65-1,2
-гексозы	1,10-2,2
Лигносulфоновые кислоты	3,5-5,5
Таннины	2,9-3,9
Фурфурол	0,02-0,06
Уксусная кислота	0,26-0,42
Смолы и жиры	0,05-0,15
MeO	0,35-1,0
SO <sub>2</sub> (связанный)	0,25-0,45

Кроме перечисленных в таблице соединений в сульфитном щёлоке найдены **муравьиная кислота, цимол, терпены и терпеноиды, оксикислоты, альдоновые кислоты** и другие продукты деградации углеводов и экстрактивных веществ.

Некоторые **экстрактивные вещества** древесины могут участвовать вместе с лигнином в реакциях сульфирования. Так **флаваноны** реагируют с бисульфитами и сернистой кислотой с образованием **сульфоновых кислоты**. Аналогичным образом ведут себя и **лигнаны** и некоторые другие соединения, увеличивая тем самым расход делигнифицирующих агентов.

Другие экстрактивные вещества могут оказывать ингибирующее действия на процесс сульфитной делигнификации. Так **стильбены пиносильвин** и его **монометилловый эфир** при содержании в ядровой древесине **сосны** в количестве не более 1% могут образовывать нерастворимые продукты конденсации с низкомолекулярными фракциями лигнина в кислой среде. Образовавшиеся продукты конденсации хотя и могут быть частично сульфированы, но остаются нерастворимыми, что препятствует дальнейшей делигнификации. Аналогичным действием обладают и другие **полифенолы** содержащиеся в древесине тропических пород: **3,5,4-триоксистильбен (нотифагус бурдит); 3,5-диметокси-4-оксистильбен (птерокарпус крупноплодный); 3,5,2',4'-тетраоксистильбен (шелковица белая), 3,5,3',4'-тетраоксистильбен** и

**3,5,3',4',5'-пентаоксистильбен (воукапойя американская)** (см. раздел 5.4.1.1.1).

Высокомолекулярные фенольные соединения – танины катехинового ряда (**конденсированные танины**) (см. раздел 5.4.1.1.2) за счёт наличия флороглюциновых группировок в них также способны к конденсационным процессам с лигнином, вызывающим его дезактивацию.

Предупредить ингибирующее действие фенольных соединений можно путём проведения процесса делигнификации при более высоких значениях рН и путём предварительной обработки щепы формальдегидом, блокирующим о- и п-положения бензольных ядер фенольных ингибиторов.

Ингибирующее действие на процесс сульфитной делигнификации древесины **дугласовой пихты, японской лиственницы** и других видов оказывает содержащийся в них флавонол – **дигидрокверцетин**, при окислении которого до **кверцетина** (см. раздел 5.4.1.1.1) бисульфиты восстанавливаются до тиосульфитов, а затем до сульфатов. Аналогичным действием обладают растворимые полисахариды (**арабогалактан**), восстанавливающий бисульфиты до тиосульфатов с образованием **альдоновых кислот**, а также **терпены**, окисляющиеся в **п-цимол**. Образующиеся в этих процессах тиосульфаты реагирующие с лигнином с введением в его структуру сульфидных группировок, менее гидрофильных чем сульфоновые группы, тем самым препятствуя растворению продуктов его фрагментации и как следствие замедлению процесса делигнификации.

Исследования влияния на свойства сульфитной целлюлозы содержания в сырье древесины поражённой различными видами «гнилей» (см. раздел 6.3.2.2) свидетельствует о снижении выхода, белизны и прочностных характеристик целлюлозы, а также повышению содержания остаточного лигнина в ней (табл. 208).

Таблица 208

Показатели качества сульфитной небелёной целлюлозы из древесины ели повреждённой гнилями

Вид гнили	Объём древесины с гнилью в сырье, %	Выход целлюлозы, %	Белизна, %	Содержание остаточного лигнина, %	Разрывная длина, км	Сопротивление излому, ч.д.п.
Белая	0	50,0	66,5	5,0	13,3	5500
	10	48,0	63,9	4,6	12,5	3900
	20	45,8	61,6	4,5	12,1	3800
	50	36,4	57,7	3,7	11,5	2450
Бурая	0	50,0	66,5	5,0	13,3	5500
	10	47,3	64,6	5,5	13,0	5400
	20	45,6	63,0	5,7	11,9	4600
	50	36,0	52,0	6,3	11,1	3300

Снижение белезны небелённой целлюлозы связано, по-видимому с низкомолекулярными тёмноокрашенными фракциями лигнина, образующимися вследствие действия ферментов дереворазрушающих грибов на лигнин, что согласуется с данными по его остаточному содержанию. Так при увеличении объёма древесины с белой гнилью в сырье оно снижается, а с увеличением объёма древесины с бурой гнилью оно возрастает.

Снижение же прочностных характеристик свидетельствует о снижении степени полимеризации целлюлозы в исходном сырье.

На свойства сульфитной целлюлозы также оказывает влияние длительное хранение исходного сырья в виде щепы, т.к. при этом оно поражается микроорганизмами, вызывающими уксусно-кислое брожение низкомолекулярных сахаров в древесине, приводящее к частичному кислотному гидролизу высокомолекулярных полисахаридов, что снижает показатели технической целлюлозы (табл. 209).

Таблица 209

Показатели качества целлюлозы из древесины осины подверженной длительному хранению

Показатель целлюлозы	Свежая древесина	Выдержанная древесина
Выход, %	51	41
Содержание остаточного лигнина, %	5,6	5,1
Разрывная длина, км	9700	6600
Сопротивление излому, ч.д.п.	2630	1180

Кроме сульфидных методов получения технических целлюлоз существуют сульфитный ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) и бисульфитный ( $\text{NaHSO}_3$ ) методы получения волокнистого полуфабриката высокого выхода – **химикотермомеханической древесной массы**. Процесс предварительной подготовки древесного сырья по этим методам подразумевает гидротермическую обработку в присутствии указанных солей. При этом процессы делигнификации протекают в незначительной мере, в раствор переходят 10-15% древесинного вещества и экстрактивных веществ, а выход волокнистого полуфабриката составляет 85-90%.

Бисульфитная обработка также применяется для **отбеливания древесной массы**. До 30-х годов XX века она была единственным способом отбеливания. Эффект отбеливания заключается в блокировании хромофорных  $\alpha$ -карбонильных групп лигнина (см. выше), но это сопровождается образованием не очень устойчивых **оксисульфоновых кислот**, которые легко разлагаются под действием света, тепла, кислот и окислителей, что приводит к пожелтению отбеленной массы.

В качестве отбеливающих агентов для древесной массы также используют **гидросульфит натрия** ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) (О. Хиршкинд, 1932 г.) и его органические производные, а также **боргидрид натрия** ( $\text{NaBH}_4$ ) (Д. И. Слудберх, 1963 г.).

Действие гидросульфита натрия основано, по видимому на взаимодействии с хромофорными карбонилами боковых цепей ФПЕ (I), а также его разложении в водной среде с образованием бисульфита (II и III), действие которого на лигнин описано выше (рис. 191).

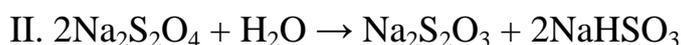
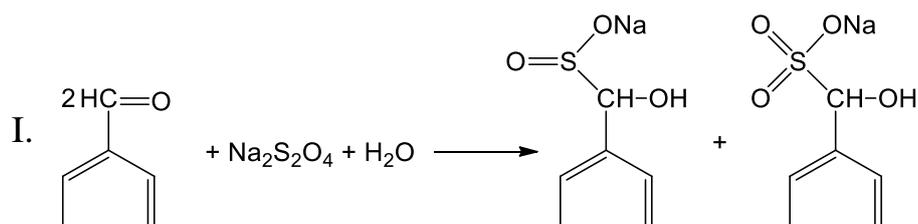


Рисунок 191. Реакции лежащие в основе процесса отбелики древесной массы гидросульфитом натрия

Боргидрид натрия действует на хромофорные карбонильные группы, восстанавливая их до вторичных гидроксидов, а водород, выделяющийся при его разложении при pH выше 9.0 гидрирует сопряженные двойные связи и хинонные группы также являющиеся хромофорами лигнина.

Вторичное пожелтение древесной массы можно устранять предварительным бензолированием **бензоилхлоридом**, метилированием или ацетилизацией фенольных гидроксидов в пара-положении по отношению к пропановой цепи, активизирующих вторичное появление карбонил в  $\alpha$ -положении вследствие разрушения образовавшихся оксисульфоновых кислот.

### 6.2.1.3. Азотнокислотная делигнификация

Первой работой, которая показала, что древесина способна разделяться на отдельные компоненты была работа Пайена, опубликованная в 1838 году. Он установил, что при действии концентрированной азотной кислоты часть древесины растворяется, а оставшаяся часть (целлюлоза) после гидролиза даёт глюкозу, сбраживаемую спиртовыми дрожжами.

Для выделения целлюлозы из древесины наиболее пригодна азотная кислота небольшой концентрации (3-5%). Такая кислота почти не разрушает целлюлозу и действует главным образом на лигнин и гемицеллюлозы. После обработки древесины азотной кислотой указанной концентрации часть образовавшихся продуктов легко переходит в водный раствор, часть же требует более жестких условий растворения – применение водных растворов щелочей, спиртов, диоксана, ацетона и других растворителей. Из щелочного раствора нитролигнин при подкислении выделяясь в виде геля, коагулирующего при нагревании до 80-85°C. Выделенный таким образом нитролигнин легко растворяется в разбавленных щелочах, аммиаке, этаноле, ацетоне, этилацетате, но не растворим в углеводородах. Кроме нитролигнина (20%) в процессе азотнокислотной делигнификации образуются и другие продукты, так из древесины **бука** образуется: 15,64% уксусной и щавелевой кислоты, и 10,2% смеси газов, состоящей из азота (18,3%), закиси азота (9,4%), окиси азота (9,3%), двуокиси азота (33,2%), цианистого водорода (8,3%), двуокиси углерода (17,2%) и окиси углерода (4,3%). Выход целлюлозы при этом составляет 48-52% от древесины. Целлюлоза полученная этим методом мало деструктурирована и содержит незначительное количество примесей, приближаясь по качеству к хлопковой, и пригодна для химической переработки (табл. 210).

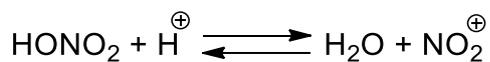
Таблица 210

Свойства азотнокислотной и хлопковой целлюлозы

Показатель	Азотнокислотная целлюлоза	Хлопковая целлюлоза
Массовая доля, %:		
- α-целлюлозы	98,2	98,6
- гемицеллюлоз	1,57	1,68
- смол и жиров	0,58	0,46
- золы	0,11	0,06
Медное число	0,61	0,41
Вязкость раствора, МПа·с	31,0	26,2
Белизна, % белого	88,0	86,0

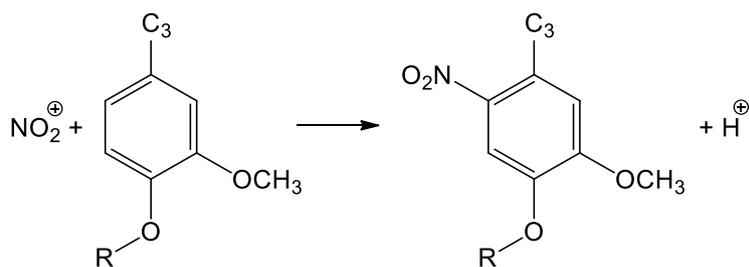
Наиболее легко азотнокислотным методом делигнифицируется древесина лиственных пород, однако в некоторых из них содержатся экстрактивные вещества (таннины, смолы, флобафены и пр.) ингибирующие процесс. Так если древесина **берёзы** и **ели** легко делигнифицируются, то древесина **дуба** и **сосны**, трудно, но после экстрагирования её горячей водой процесс делигнификации идёт легко.

Считается, что нитрующим агентом при обработке древесины азотной кислотой является катион нитрония, образующийся в кислой среде:

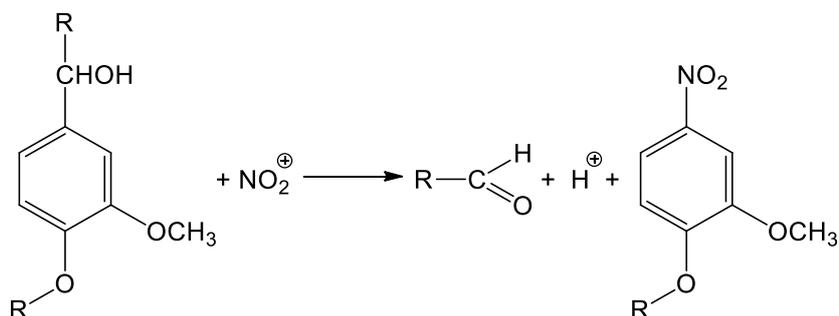


Химические реакции лигнина при его взаимодействии с азотной кислотой могут протекать по следующим направлениям:

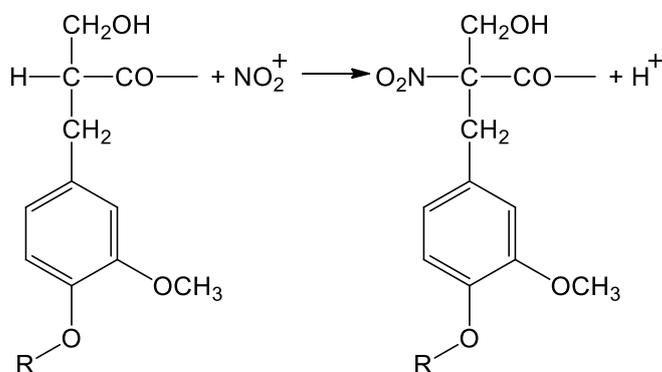
### 1. Ароматическое электрофильное замещение



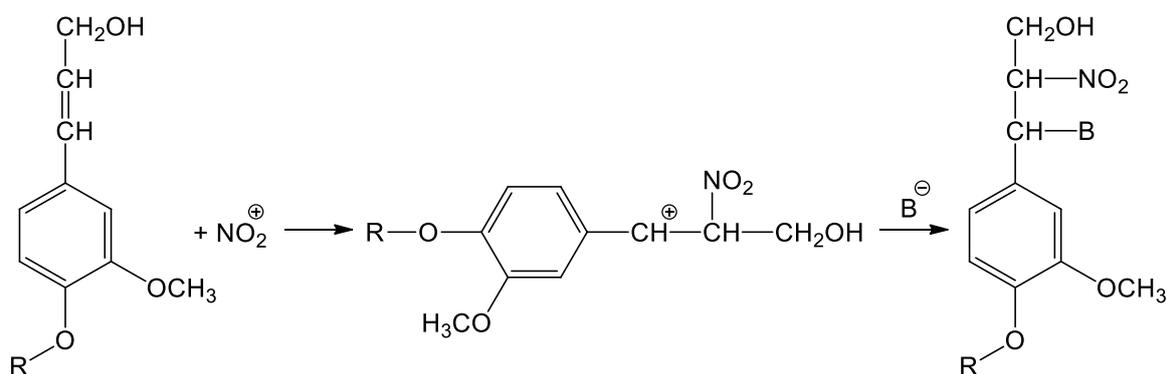
### 2. Электрофильное вытеснение



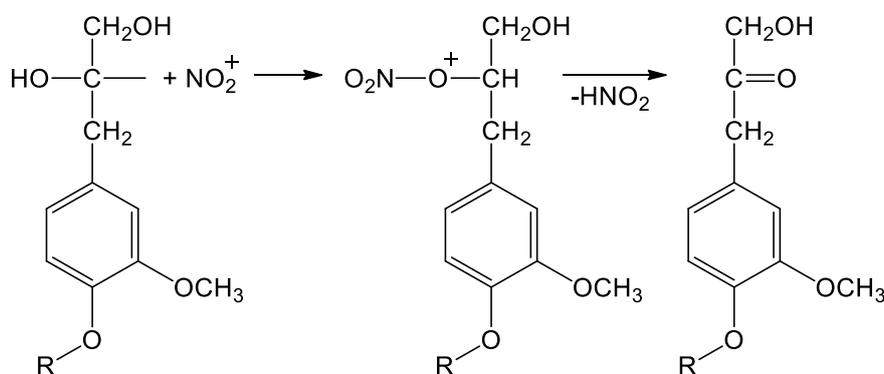
### 3. Алифатическое замещение



#### 4. Присоединение



#### 5. Окисление



Многие реакции лигнина с азотной кислотой изучались на модельных соединениях. Так на рисунке 192 представлены возможные пути электрофильного замещения и вытеснения во фрагментах макромолекулы лигнина с гидроксильной группой в  $\alpha$ -положении боковой цепи фенилпропановой структурной единицы с указанием % выхода соответствующих нитрованных структур при различном мольном соотношении азотной кислоты.

В структурах с метилированным гидроксильной группой реакции протекают более разнообразно (рис. 193).

В структурах  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  триолов процессы идут в основном по пути электрофильного вытеснения с образованием ароматических нитропроизводных (рис. 194).

Так как одним из главных типов связей мономерных звеньев лигнина, является  $\beta$ -арилалкильная простая эфирная связь, изучалось нитрование модельных соединений включающих её (рис. 195).

Несколько иначе протекают процессы нитрования структур с  $\beta$ -O-4' простой эфирной связью в присутствии карбонильной группы в  $\alpha$ -положении (рис. 196).

Реакции окисления лигнина могут протекать в пинорезинольных структурах с образованием дилактонов и в структурах с  $\beta$ -гидроксильными группами в боковой цепи (рис. 197).

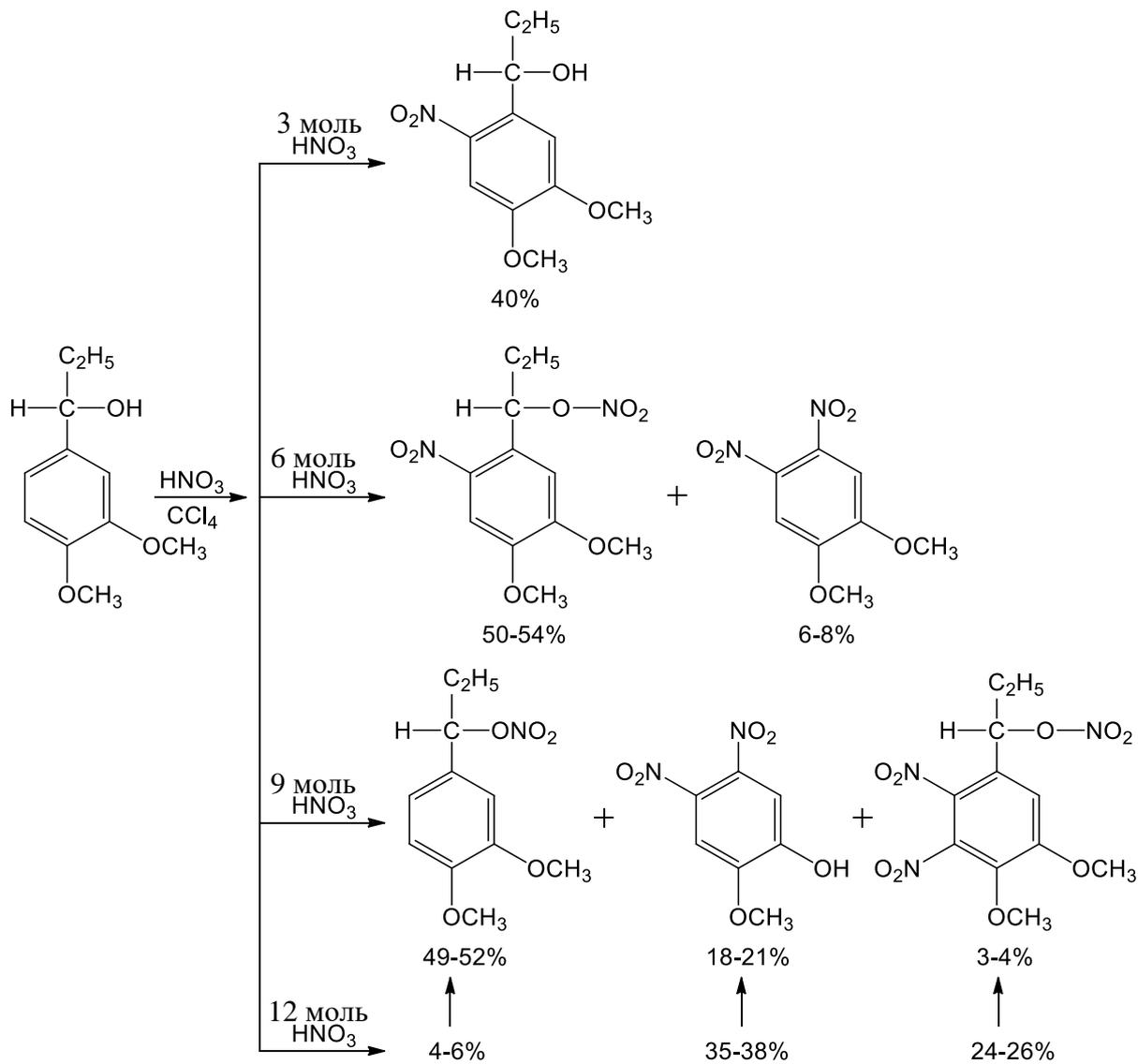


Рисунок 192. Возможные пути нитрования структурных единиц лигнина с гидроксилами в  $\alpha$ -положении

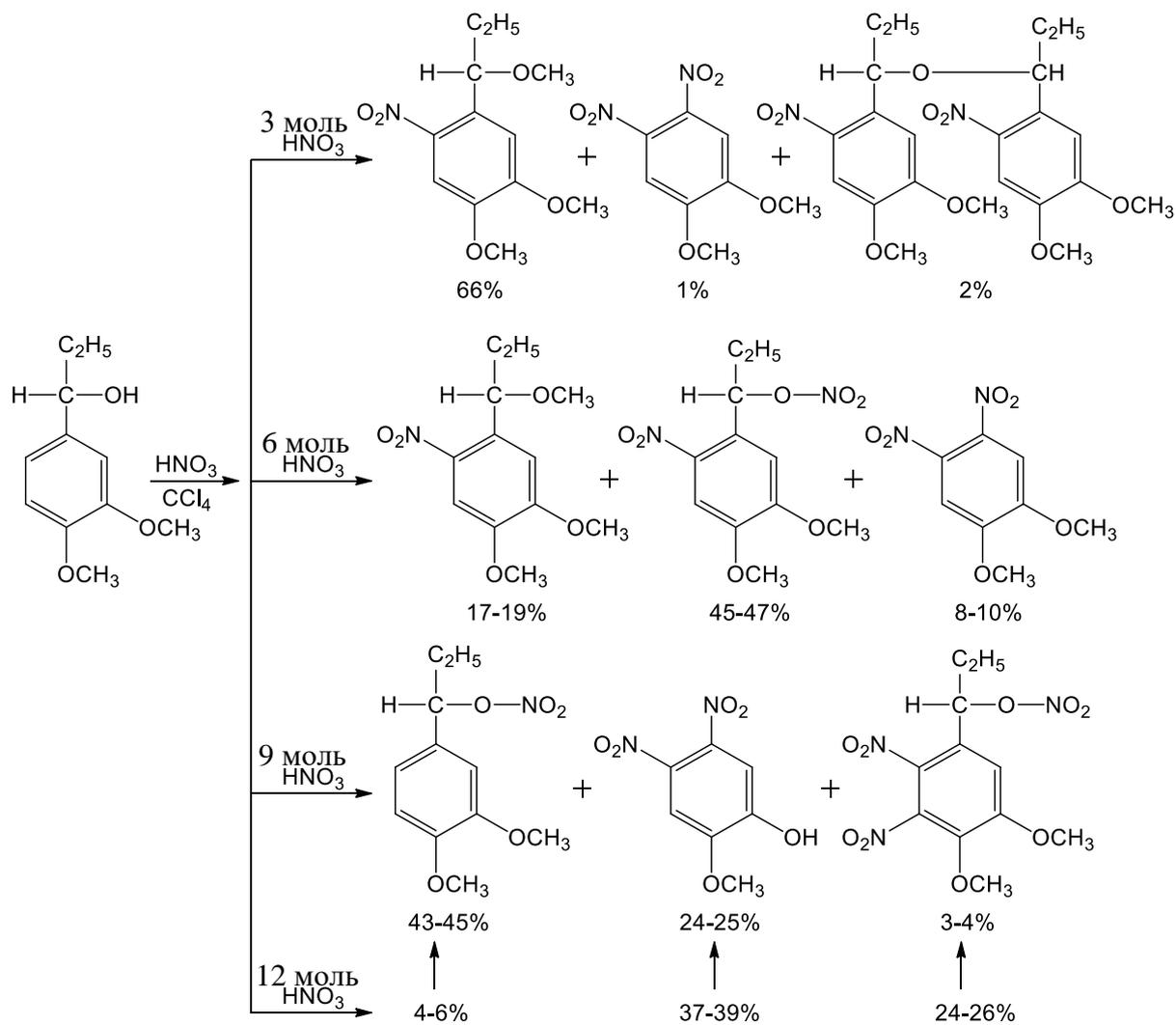


Рисунок 193. Возможные пути нитрования структурных единиц лигнина, с  $\alpha$ -O-CH<sub>3</sub> группами

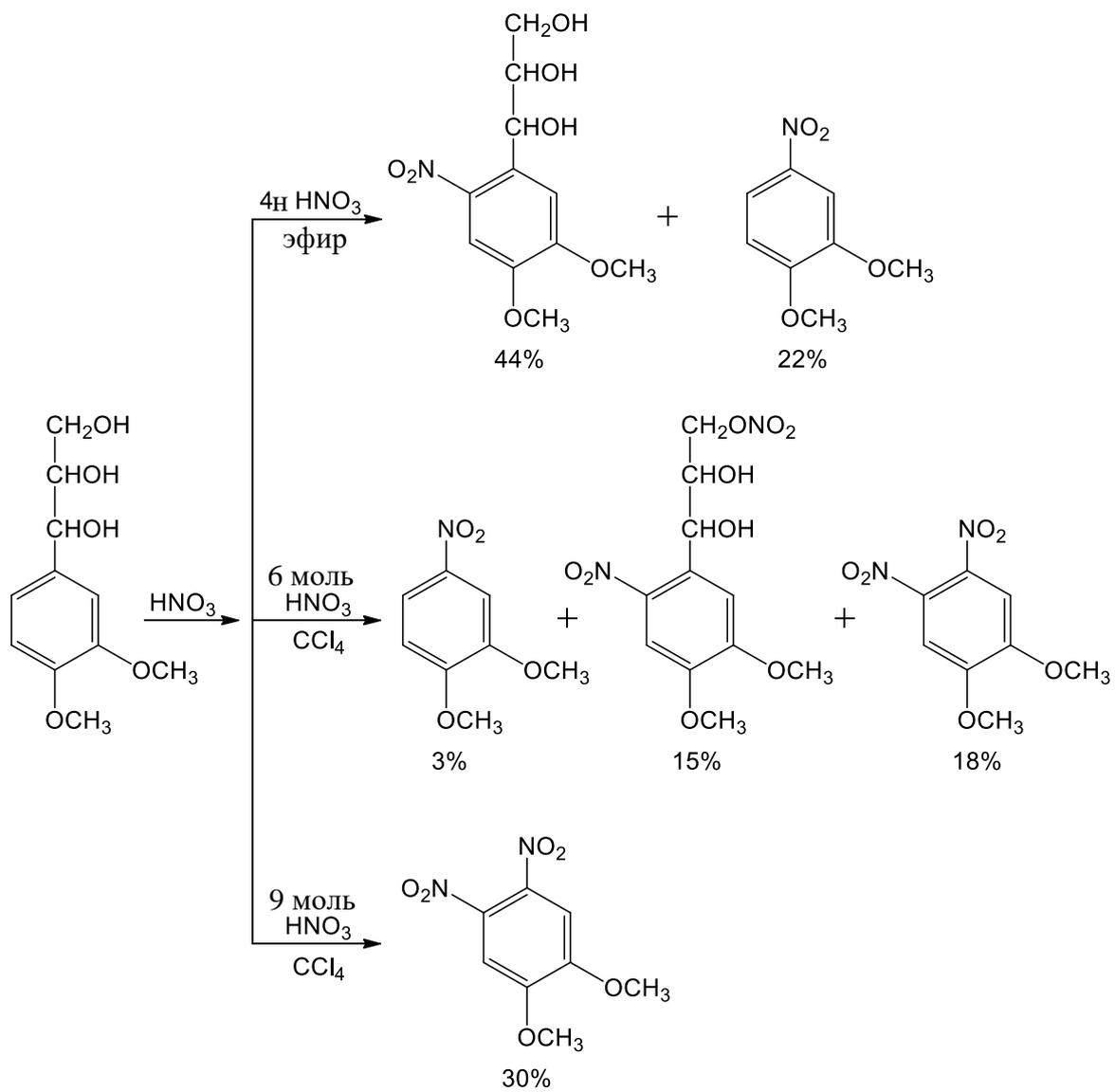


Рисунок 194. Нитрование  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  триольных структур лигнина

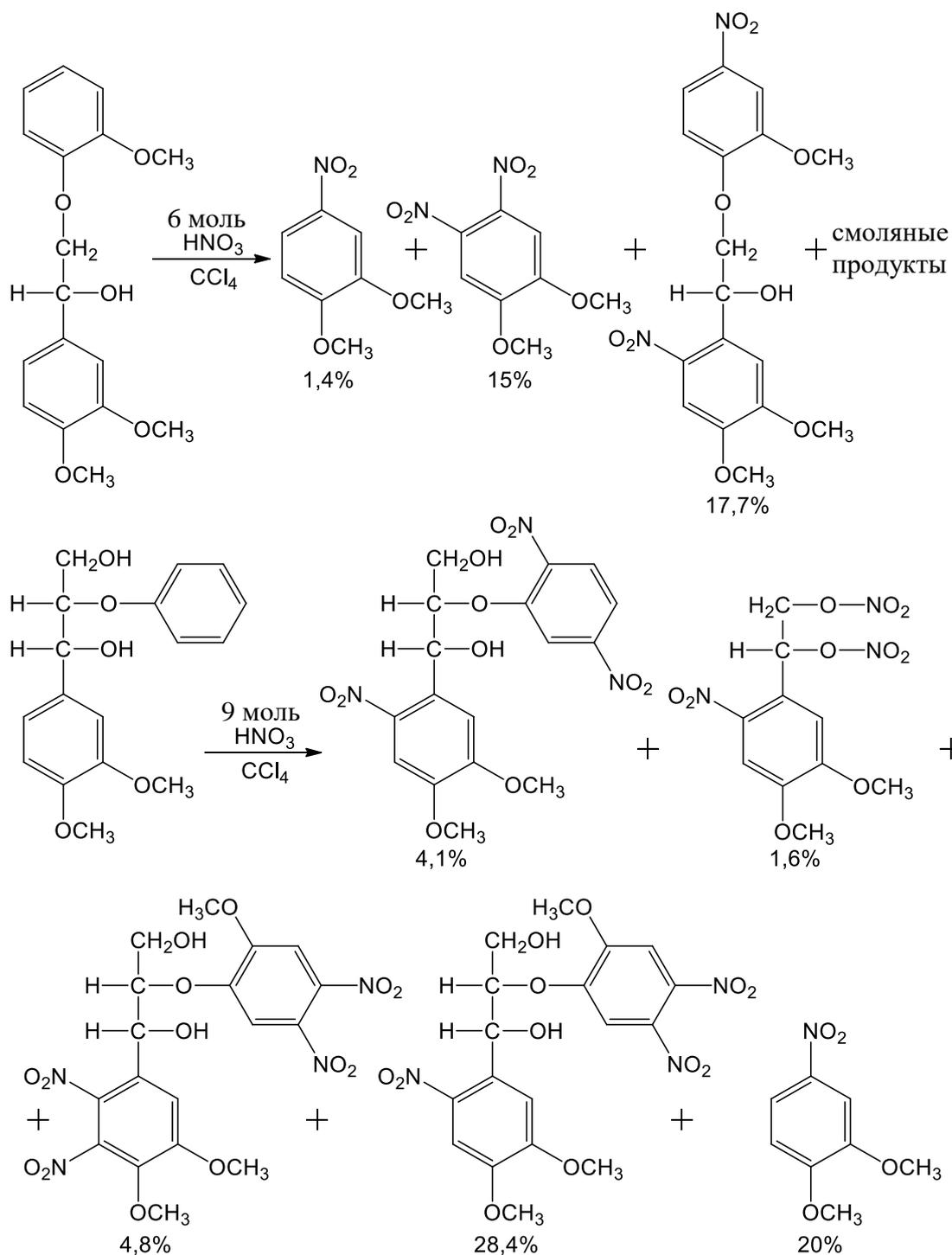


Рисунок 195. Нитрование структур лигнина с простой эфирной связью в  $\beta$ -положении и гидроксилами  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$

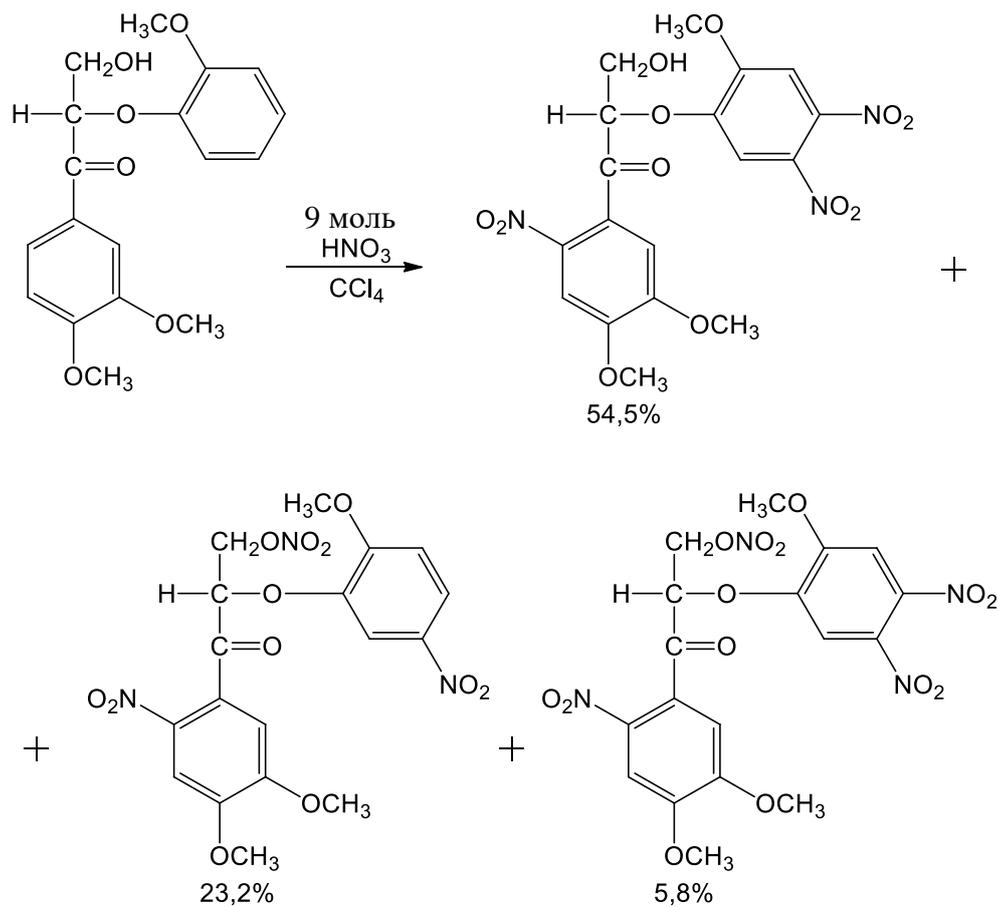


Рисунок 196. Нитрование димерных простых эфирных структур с  $\alpha$ -карбонилам

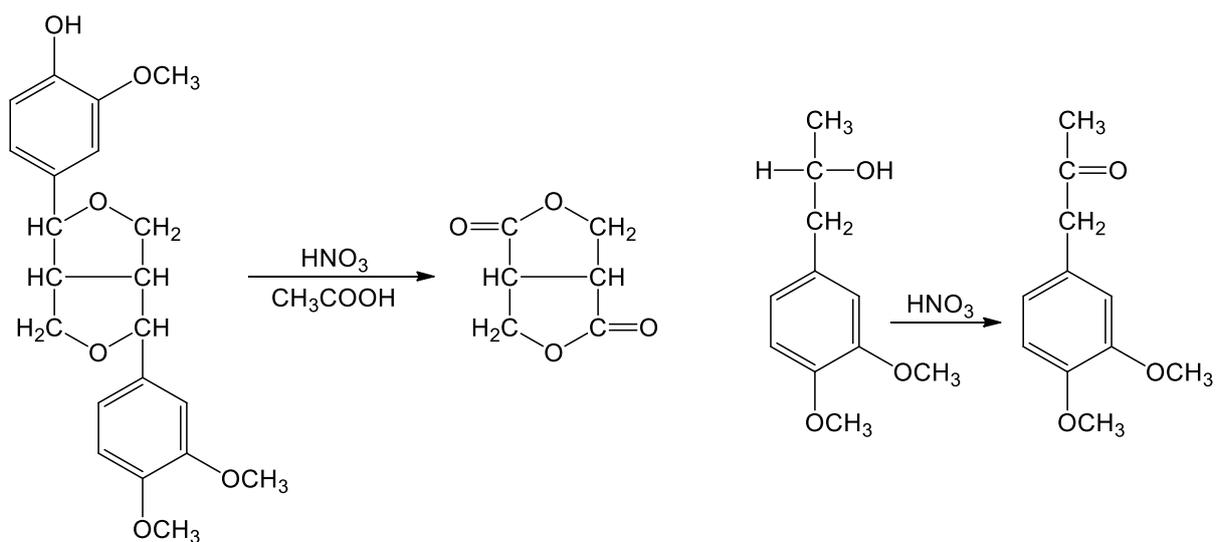


Рисунок 197. Окисление структур лигнина азотной кислотой

Кроме образования карбонилмов при окислении лигнина образуются хиноновые структуры, что подтверждается появлением красного окрашивания, характерного для **хинонов**. При более глубоком окислении хиноновые структуры превращаются в **цис-муконовую кислоту**, а она затем в щавелевую (рис. 198).

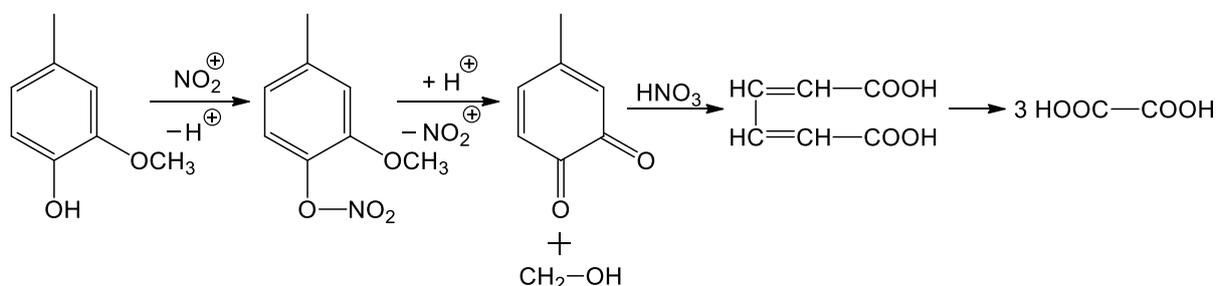


Рисунок 198. Образование хинонов и щавелевой кислоты при окислении лигнина азотной кислотой

Исходя из приведённых схем реакций можно заключить, что **лигнины**, как многоатомные фенолы легко нитруются, в 5 и 6 положении и деструктируются под действием азотной кислоты путём электрофильного вытеснения алифатических радикалов в положении 1 и заменой их нитрогруппой.

Происходит также отщепление части метоксильных групп с выделением метанола. Имеет место расщепление алкил-арильных простых эфирных связей, а также окислительное превращение ароматических ядер в хинонные структуры, затем в двухосновные кислоты.

При этом наблюдается увеличение числа фенольных гидроксидов, появляются также дополнительные карбонилы и карбоксилы.

Характерной особенностью реакции лигнина с азотной кислотой, является разрушение его высокомолекулярной структуры с образованием низкомолекулярных растворимых соединений, что и лежит в основе азотокислотной делигнификации.

Немаловажными являются также реакции расщепления сложноэфирных связей лигнина с **полиуронидами**. Происходит также отщепление легкоотщепляемых метоксидов и ацетильных групп **гемицеллюлоз** с образованием метанола и уксусной кислоты.

Особо важную роль в реакциях углеводной части древесины играют процессы гидролиза **легкогидролизуемых полисахаридов** с образованием олигомерных и мономерных сахаров, возможна также незначительная деструкция целлюлозы. Полиурониды деструктируются до уроновых кислот, которые отщепляют углекислый газ и превращаются в моносахариды. **Моносахариды** в свою очередь могут окисляться в

кислоты: **слизевую (I), сахарную (II), оксиглутаровую (III), манноуроновую (IV)** и другие (рис. 199).

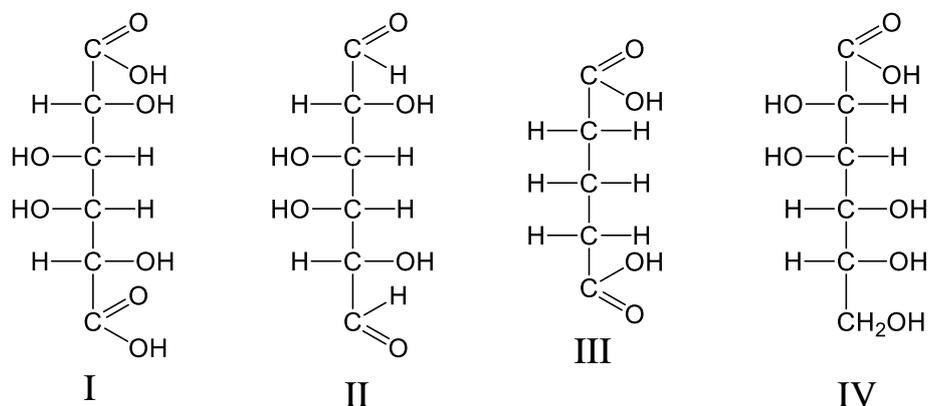


Рисунок 199. Продукты окисления азотной кислотой легкогидролизуемых полисахаридов и полиуронидов

Кроме этого **пентозы** под действием азотной кислоты могут превращаться в фурфурол (рис. 200) способный реагировать с лигнином.

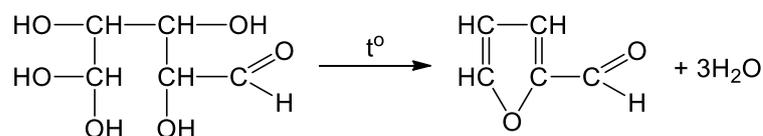


Рисунок 200. Образование фурфурола из пентоз

Кроме промышленной азотнокислотной делигнификации древесины в лабораторной практике применяется метод количественного определения целлюлозы в древесине путём её обработки смесью азотной кислоты с этанолом (1:4), предложенный **Кюршнером и Хоффером** ещё в 1929 году.

#### 6.2.1.4. Делигнификация хлором и его соединениями

В работе опубликованной в 1880 г. Кросс и Бивен описали превращение части древесины в растворимые в щелочах продукт при действии на неё **хлора и брома**. И в 1903 году ими был предложен новый **хлорный метод делигнификации** древесины. Изучая процесс хлорирования древесины они выяснили, что примерно половина взятого хлора выделяется в виде хлористого водорода, что указывает на протекание реакций замещения. Позднее было выяснено, что максимальное количество хлора расходуемое при обработке древесины

ели составляет 40,5% от массы древесины, из которых 25% связывается с лигнином, а 75% выделяется в виде хлористого водорода за счёт как реакции замещения так и реакции окисления.

В настоящее время этот метод, используется в основном, в процессе **отбелики технических целлюлоз**, заключающийся в освобождении их от остаточного лигнина после варки. Кроме этого метод лежит в основе аналитического количественного определения целлюлозы в древесине (метод Кросса и Бивена (см. раздел 5.1.7)), а также лигнина по «**хлорному числу**» (масса хлора в г. связываемой со 100 г. материала). Хлорное число древесины зависит от содержания в ней лигнина (табл. 211).

Таблица 211

Хлорные числа лигнинов и соответствующих им видов древесины

Древесина	Хлорное число лигнина	Хлорное число древесины	Древесина	Хлорное число лигнина	Хлорное число древесины
Ель	142,5	47,5	Берёза	134,8	42,0
Сосна	153,6	47,0	Бук	143,5	37,0
Пихта	145,7	47,4	Дуб	139,2	43,4
Тополь	140,7	36,6	Ольха	144,6	43,4

Учитывая тот факт, что компоненты углеводной части древесины практически не хлорируются, содержание лигнина в проэкстрагированной древесине рассчитывается как частное от деления хлорного числа древесины на хлорное число её лигнина, и выражается в процентах.

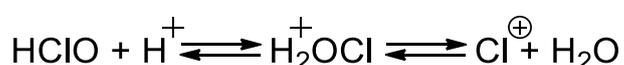
Хлорирование позволяет перевести протолигнины древесины в растворимые соединения и удалить их методом щелочной экстракции, мало изменяя углеводный комплекс. Поэтому хлорный метод делигнификации используется при получении **холоцеллюлозы**, также разработан хлорно-щелочной метод получения целлюлозы из отходов лесопиления и деревообработки, а также и древесины лиственных пород.

Для отбелики древесины кроме хлора применяются гипохлориты натрия и кальция, и двуокись хлора.

При взаимодействии хлора с водой образуется хлорноватистая кислота (в щелочной среде – гипохлориты),

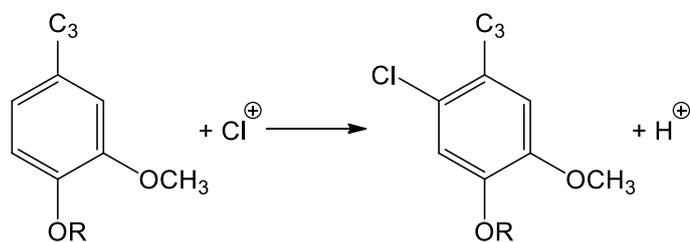


которая при взаимодействии с катионом водорода даёт катион хлора который и является основным хлорирующим агентом.

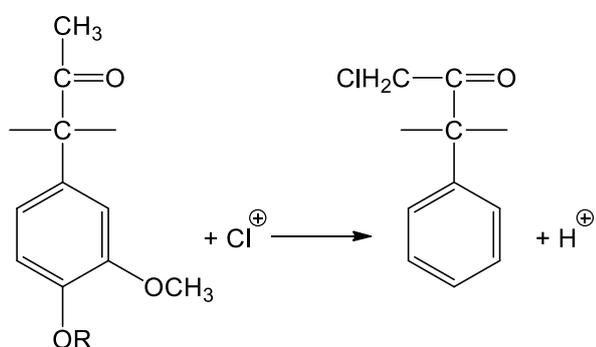


Основными типами реакции лигнина с участием катионов хлора являются:

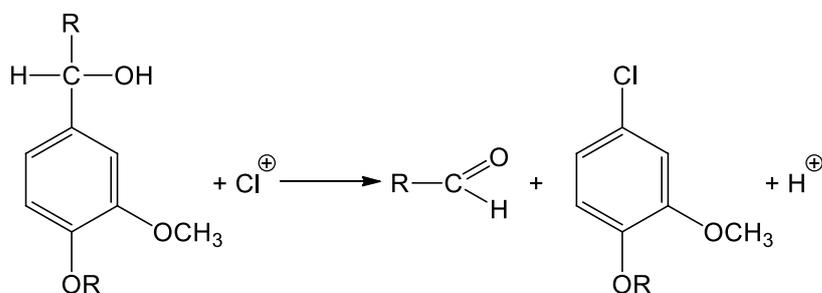
### 1. Ароматическое замещение



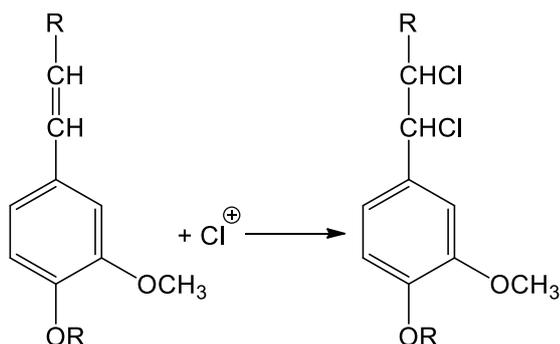
### 2. Алифатическое замещение



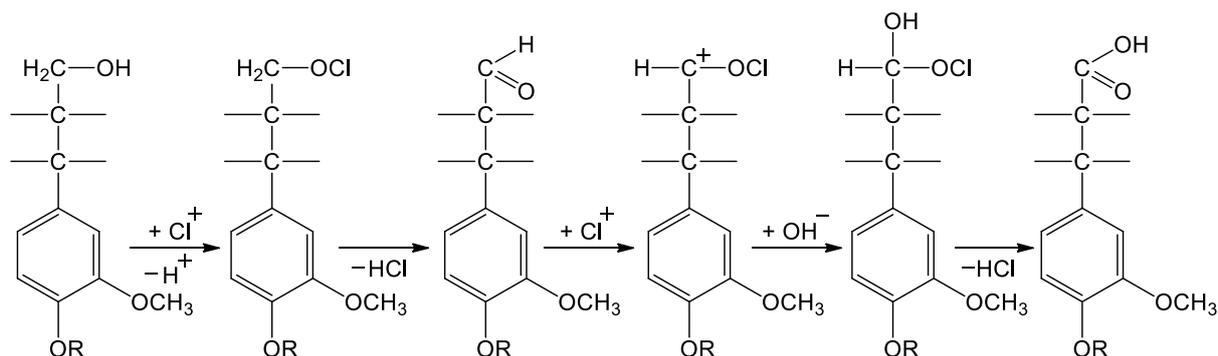
### 3. Электрофильное вытеснение



### 4. Присоединение



## 5. Окисление



При наличии в бензольном ядре свободных положений 2, 5, 6 в хвойных и 2, 6, в лиственных лигнинах реакции ароматического замещения идут по этим положениям (рис. 201).

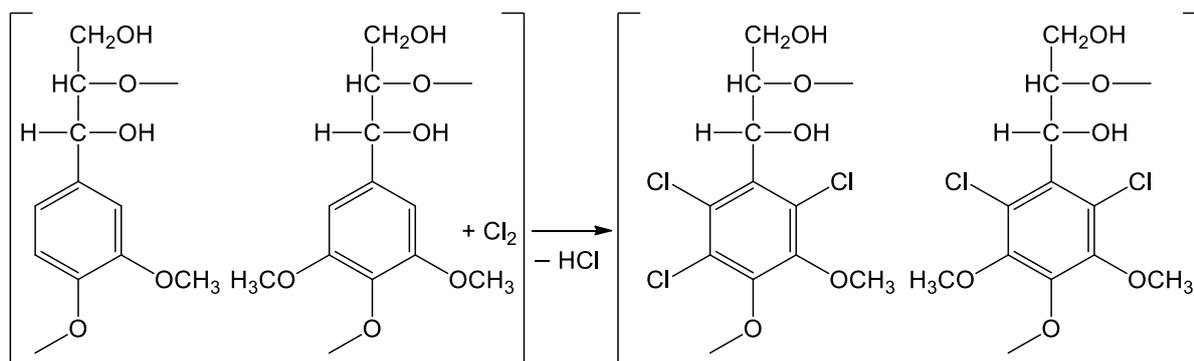


Рисунок 201. Ароматическое замещение в лигнинах при их хлорировании

Механизм реакции электрофильного вытеснения можно представить в виде схемы (рис. 202).

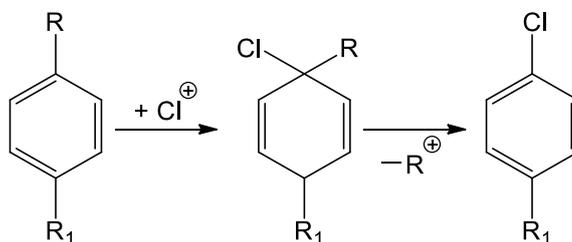


Рисунок 202. Механизм электрофильного вытеснения при хлорировании лигнина

Некоторые реакции протекающие по этому механизму изучены на модельных соединениях лигнина, представлены на рисунке 203.

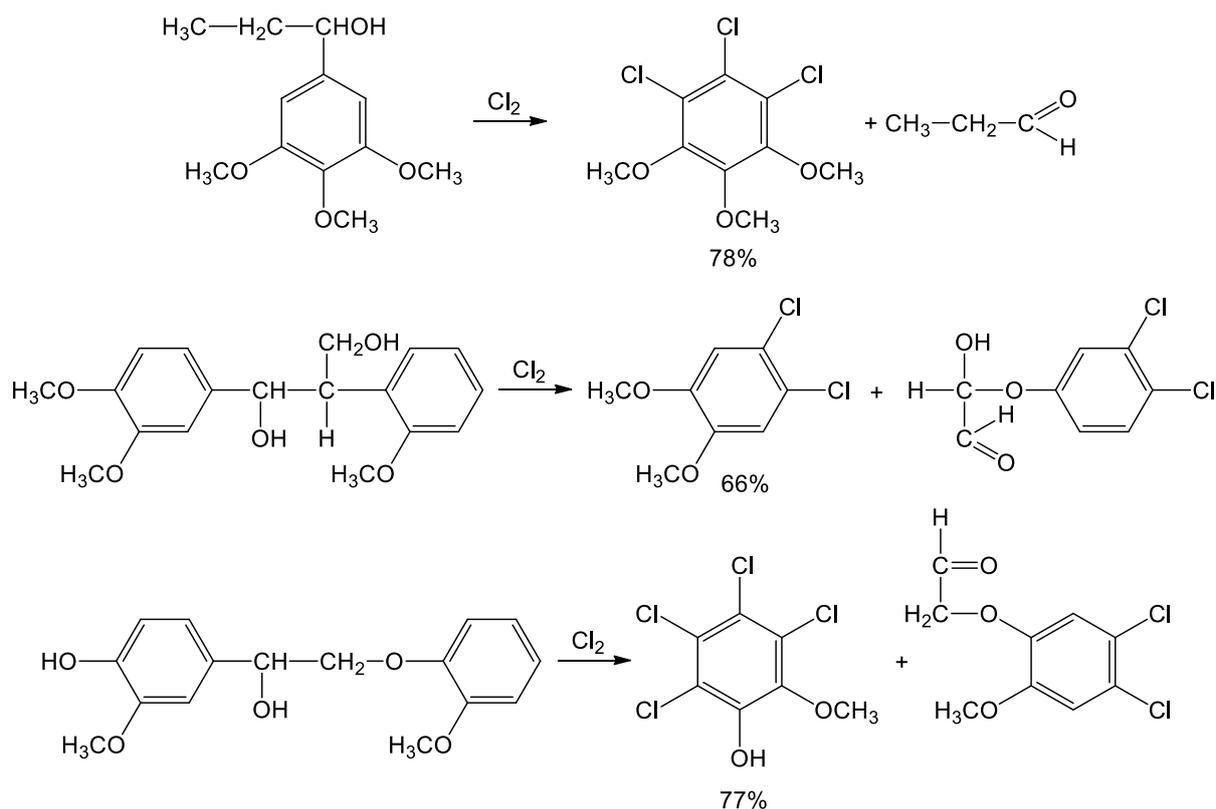


Рисунок 203. Возможные пути электрофильного вытеснения при хлорировании лигнина

Как видно из приведённых схем помимо реакции электрофильного вытеснения параллельно протекают и реакции ароматического замещения, с высоким выходом.

Реакции присоединения в лигнине возможны в результате кето-енольных превращений (рис. 204).

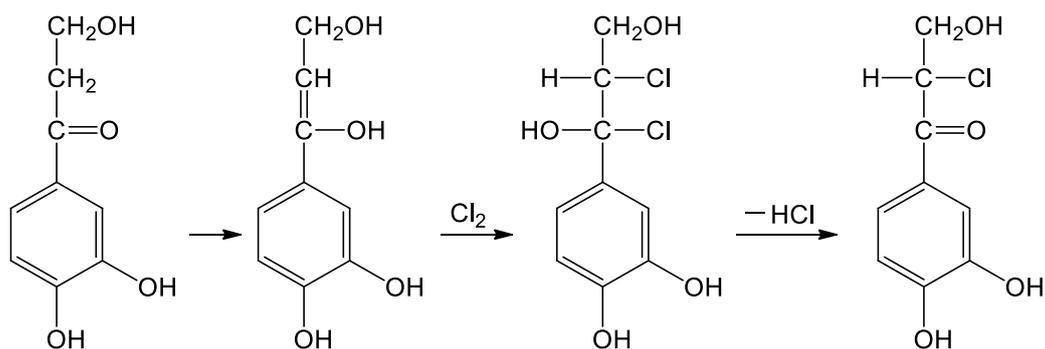


Рисунок 204. Реакции присоединения хлора и алифатического замещения в кето-енольных структурах лигнина

В результате этого взаимодействия на первой стадии образуется структура с хлором присоединённым в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положении, а на второй стадии – с хлором замещенным в  $\beta$ -положении пропановой цепи ФПЕ.

Важными реакциями, протекающими в лигнине при действии хлора и **гипохлоритов** являются реакции окисления. Промежуточными соединениями при этом являются о-бензохиноны, придающие красную окраску древесине и экстракту. Дальнейшее их окисление приводит к образованию одноосновных, оксо- и двухосновных кислот (рис. 205).

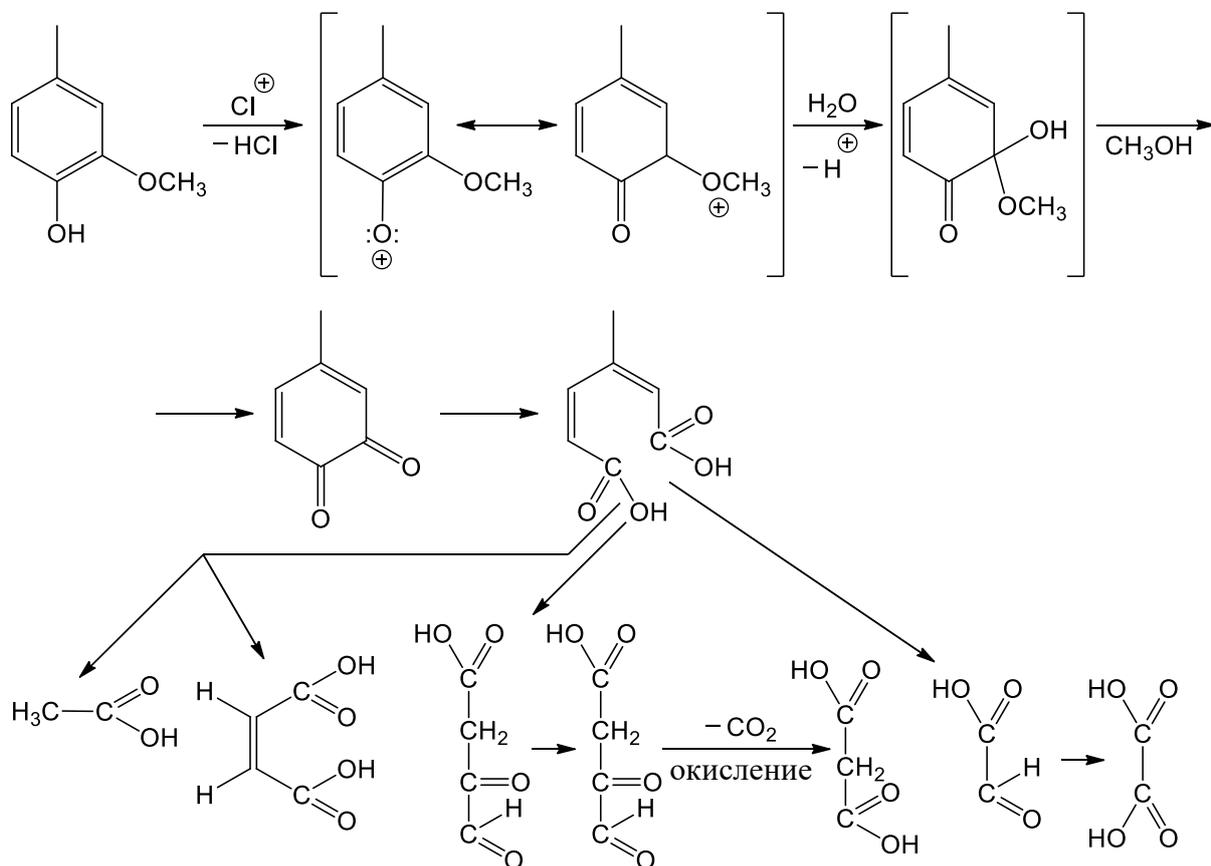


Рисунок 205. Процессы окисления структур лигнина при действии хлора и гипохлоритов

Происходит также увеличение содержания фенольных гидроксильных групп, вследствие отщепления метоксильных групп и разрушения простых эфирных 4-O-связей (рис. 206).

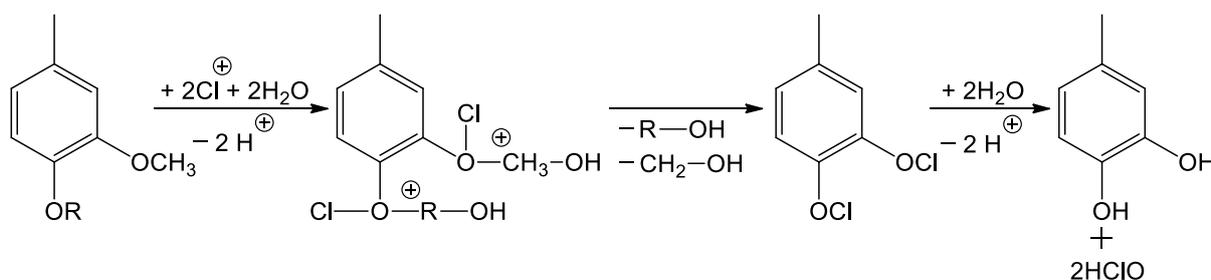


Рисунок 206. Схема dealкилирования структур лигнина

В результате деструкции лигнина под действием хлора или гипохлоритов образуется большое количество низкомолекулярных продуктов: метанол, ацетальдегид, метилэтилкетон, глиоксаль, щавелевая и метилмалеиновая кислоты, хлороформ, тетрахлор-о-бензохинон, хлормалеиновая и хлорфумаровая кислоты и другие соединения.

Окисление лигнина **двуокисью хлора** идёт значительно сложнее, его механизм имеет ступенчатый характер (рис. 207).

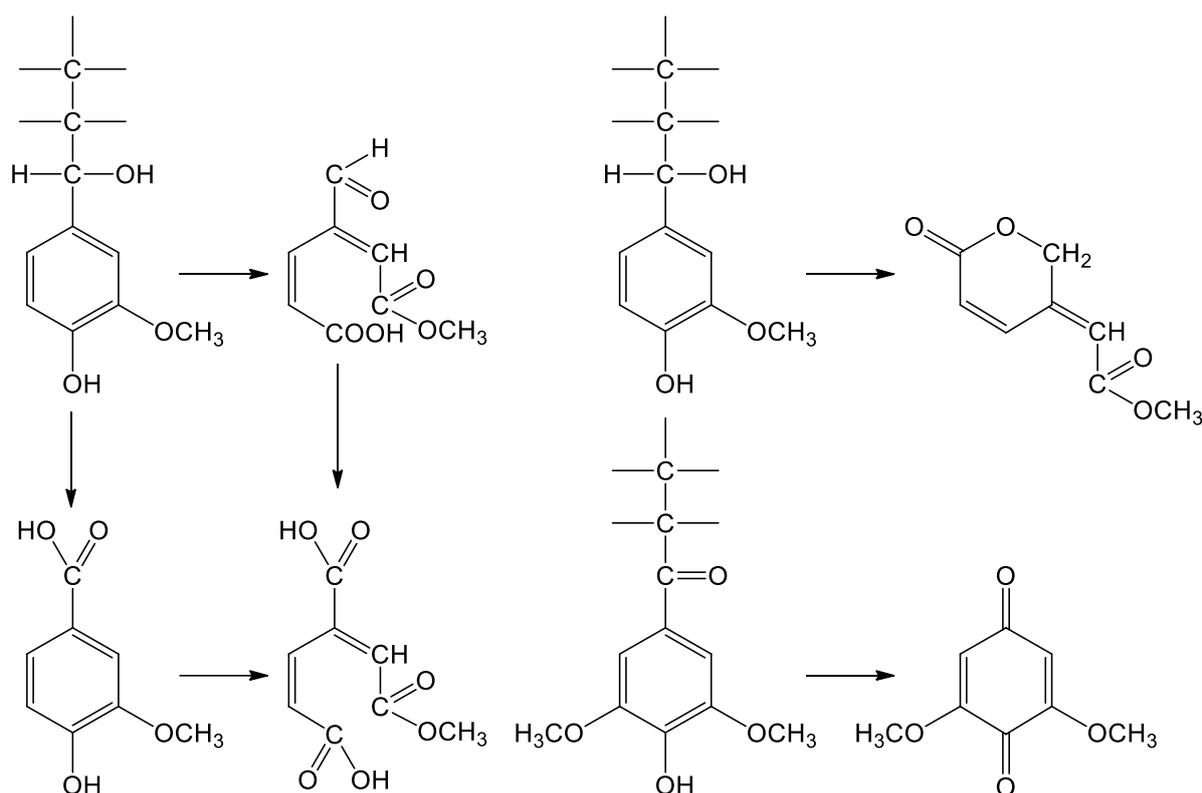


Рисунок 207. Схемы возможных превращений структур лигнина под действием двуокиси хлора

Процесс деструкции лигнина приводит к уменьшению его молекулярной массы. При отщеплении боковых цепочек и разрушении ароматических ядер лигнина на их концах образуются карбонильные и карбоксильные группы, увеличивается полярность лигнина и его способность к растворению в щелочах и полярных органических растворителях.

В процессе делигнификации значительная часть гемицеллюлоз не разрушается и выделяется вместе с малоизменённой целлюлозой.

Процессы взаимодействия лигнина с **гипохлоритами**, **двуокисью хлора**, а также **хлоритами**, лежат в основе **отбеливания древесной массы** (К. Вускосилова, 1954 г.). Известно также применение хлоритов для **делигнификации** древесины (Ж. Вегенер, 1974 г.). В отличие от

делигнификации древесины, процесс отбели не подразумевает глубокую деструкцию лигнина и удаление её продуктов, а лишь некую его модификацию с видоизменением хромофорных групп в нём, и как следствие повышение белизны древесной массы (табл. 212).

Таблица 212

Белизна небелённой и белённой древесной массы из древесины разных пород

Порода древесины	Отбеливающий агент	рН среды		Время отбелики, мин.	Белизна массы	
		в начале процесса	в конце процесса		небелённой	белённой
Ель	Гипохлорит кальция	10,8	10,0	25	60,2	62,7
Сосна	Гипохлорит кальция	10,6	10,4	15	57,1	66,2
Пихта	Гипохлорит натрия	12,8	12,6	30	48,9	54,7
Берёза	Гипохлорит кальция	10,5	8,9	47	59,0	75,0
Тополь	Гипохлорит кальция	11,1	8,9	60	61,0	72,0
Дуб	Гипохлорит натрия	11,4	9,3	56	44,6	68,8

#### 6.2.1.5. Другие методы окислительной делигнификации и отбелики

Кроме азотнокислотного и разнообразных методов делигнификации хлором и его соединениями, к окислительным методам относятся **кислородно-щелочная, кислородно-содовая** (Ф. Фишер, Х. Шредер, 1920 г.), **кислородно-аммиачная** (В. Фиш, 1936 г.), **перманганатная** (К. Фрейденберг, 1936 г.), **пероксидная** (В. Фукс, 1936 г.), **нитробензольная** (К. Фрейденберг, 1939 г.), **перуксусная** (Х. Девидж, 1958 г.) и ряд других методов, лежащих в основе делигнификации древесины, отбелики древесной массы, а также облагораживания и отбелики технических целлюлоз.

При действии окислителей происходит разрушение лигно-углеводных связей и выделение лигнина из древесинного вещества. Параллельно с этим происходит процесс его окисления с образованием карбоксильных групп за счёт превращения его фенольных фрагментов сначала в хиноидные структуры, а затем в двухосновные кислоты с разрушенным шестичленным углеродным циклом, и в конечном счёте, в щавелевую и угольную кислоту (см. раздел 6.2.1.4.).

Окислители влияют не только на ароматические ядра лигнина, но и вызывают окисление боковых цепочек, разрушение пятичленных

кислородосодержащих гетероциклов и простых эфирных связей, соединяющих фенилпропановые звенья лигнина в высокомолекулярное соединение. Одновременно с разрушением лигно-углеводных связей окислители осуществляют и частичную деструкцию компонентов углеводной части древесины. При этом образуется большая гамма карбоксилсодержащих низкомолекулярных продуктов (табл. 213).

Таблица 213

Продукты окисления лигнина и углеводов древесины кислородом в щелочной среде

Алифатические кислоты	Выход, % от лигнина	Ароматические кислоты	Выход, % от лигнина
Муравьиная	0,19	Бензойная	0,06
Уксусная	6,70	Фталевая	Следы
Щавелевая	1,11	Изофталевая	0,05
Янтарная	0,20	Гемимеллитовая	0,58
Фумаровая	0,08	Бензолпентакарбоновая	1,65
–	–	Другие	0,85

Глубина окислительных процессов при кислородно-щелочной делигнификации зависит от количества поглощённого кислорода, определяемого «кислородным числом» (количество мл. кислорода, поглощённого 1г. лигнина), концентрации щёлочи, температуры и продолжительностью процесса. Поглощение кислорода как протолигнином, так и изолированными лигнинами в щелочной среде замедляется через 2-3 часа и становится малозначительным. Увеличение содержания щёлочи по отношению к лигнину с 0,1:1,0 до 0,2:1,0 увеличивает кислородное число с 20,0 до 30,0, а с повышением температуры с 20°C до 90°C кислородное число возрастает с 20,0 до 95,0.

При окислении лигнина увеличивается его растворимость, изменяется элементный и функциональный состав. Так окисленный щелочной лигнин значительно отличается по этим показателям от исходного сульфатного (табл. 214).

Таблица 214

Элементный и функциональный состав окисленного и сульфатного лигнина

Лигнин	C, %	H, %	O, %	S, %	–OCH <sub>3</sub> , %	–COOH, мг-экв/г.
Сульфатный исходный	64,7	5,6	26,5	3,2	12,65	0,58
Сульфатный окисленный	61,3	5,4	32,0	1,3	11,30	2,75

Кроме образования растворимого лигнина в процессе окисления выделяется 5,86% уксусной кислоты, 2,60% щавелевой кислоты 0,76% ванилина и около 20% углекислого газа.

Наиболее перспективным методом **кислородно-щёлочной делигнификации** является двухступенчатая варка. На первой стадии процесса древесная щепа обрабатывается раствором щёлочи при повышенной температуре, затем размалывается в рафинёре, и полученный продукт с содержанием лигнина 10-22% вторично обрабатывается раствором щёлочи. Выход целлюлозы составляет 50-60%.

Другая технология подразумевает использование в качестве исходного сырья термомеханической массы с последующей щелочной обработкой. Выход целлюлозы по этому методу составляет около 50%.

Иногда **пероксидно-щелочная** ( $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ ) обработка древесной щепы используется при получении **химико-термомеханической древесной массы**.

Эффективным является применение кислородно-щелочной делигнификации в процессах **облагораживания** и **отбелики** технических целлюлоз. После кислородно-щелочного облагораживания – удаления остаточного лигнина, и большей части гемицеллюлоз содержание  $\alpha$ -целлюлозы возрастает до 93-95%, что позволяет использовать этот продукт для химчисткой переработки. Так же снижается полидисперстность целлюлозы и её потери в результате реакции «пилинга» на 4-8% по сравнению с процессом щелочного облагораживания без использования кислорода.

При производстве бумаги удаление гемицеллюлоз не желательно, поэтому технические целлюлозы предназначенные для этих целей только отбеливают кислородно-щелочным методом. При этом достаточно легко удаляются смолистые вещества в следствии чего снижается проблема «**смоляных затруднений**» при производстве бумаги.

Разновидностью кислородно-щелочного метода делигнификации является **кислородно-аммиачный** – метод **оксиаммонолиза**. Хотя среда создаваемая аммиаком, растворённый в воде также является щелочной, как в случае кислородно-щелочного и **кислородо-содового** метода, химизм этого процесса принципиально отличен. Кроме образования аммонийных солей за счёт карбоксилов, в боковых цепях окисленного лигнина могут образовываться азотосодержащие гетероциклы (рис. 208).

Возможно также образование **хинонметидов** с последующим преобразованием кетонных групп в иминные с образованием **м-хинониминов** (рис. 209, схема I).

При деметилировании лигнина могут образовываться **о-хиноны**, превращающиеся в присутствии аммиака в **о-хинонимины** (рис. 209, схема II).

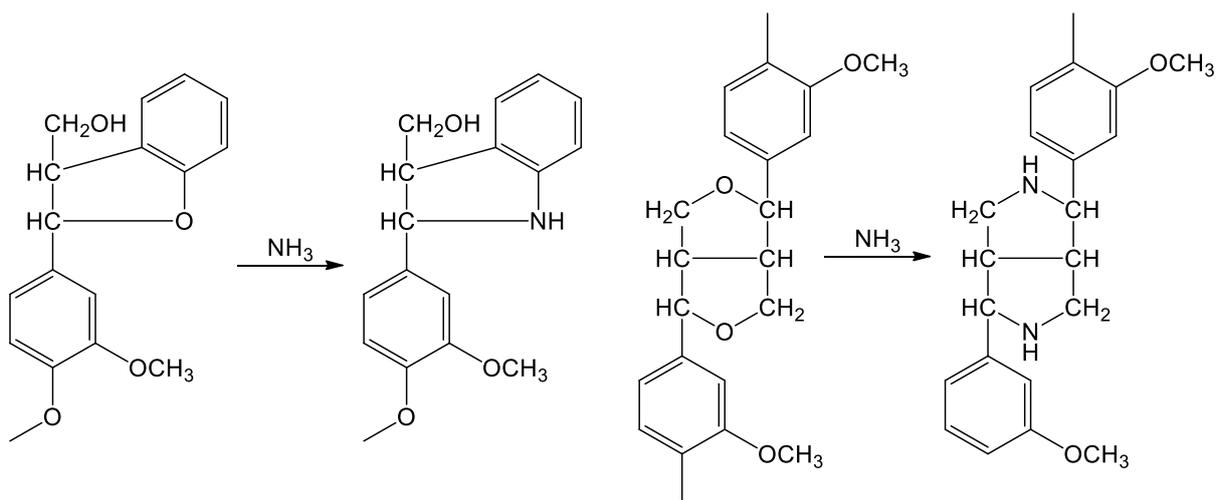


Рисунок 208. Образование азотосодержащих гетероциклов при оксиаммонолизе лигнина

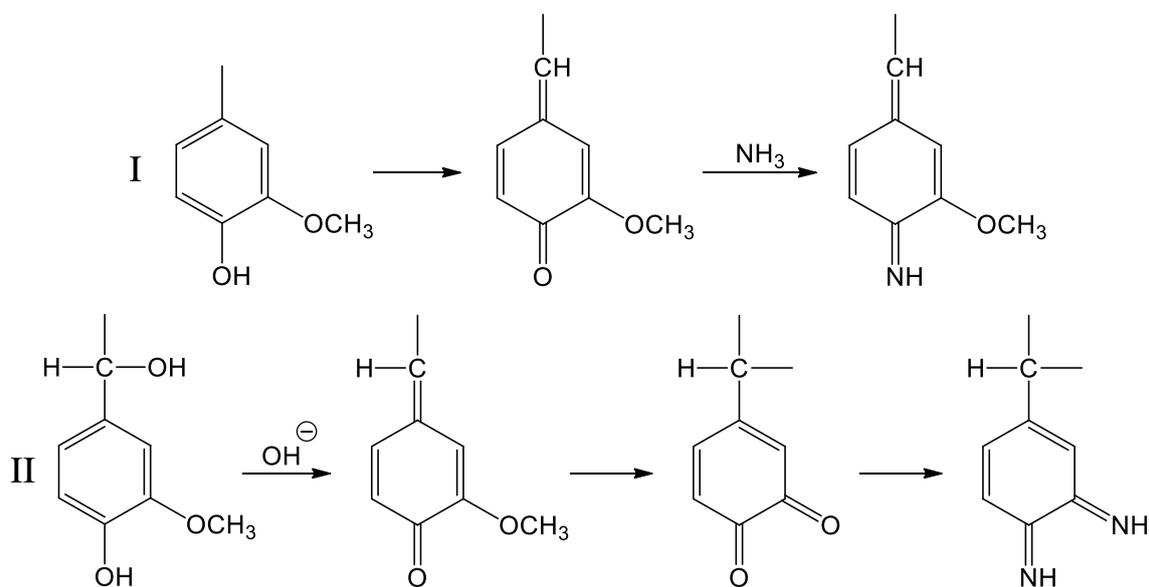


Рисунок 209. Образование хинониминов при оксиаммонолизе лигнина

В реакционной среде кроме аммиака найдены его производные  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ ,  $\text{NH=NH}$ ,  $\text{NH}_2\text{-NHOH}$  и другие. Восстановительные процессы с участием карбонильных групп лигнина и продуктов его окисления с этими соединениями могут приводить к образованию **оксимов** и **гидрозонов**, а также гетероциклов с двумя и более атомами азота (рис. 210).

При конденсации гидразина и его производных с кетонами, наличие которых не исключается в продуктах окисления моносахаридов образующихся вследствие окислительной деструкции гемицеллюлоз и «пилинга» целлюлозы, могут образовываться **пиразолины** (рис. 211).

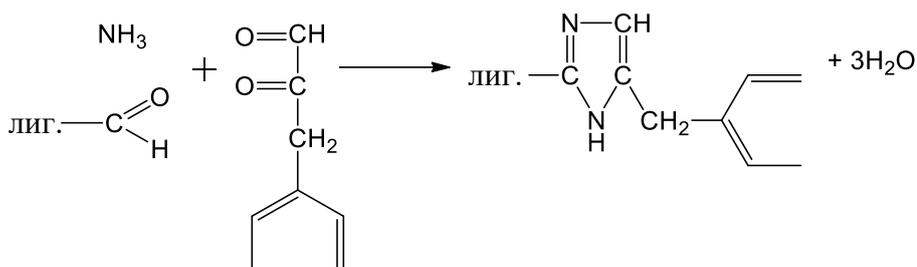


Рисунок 210. Образование имидазольных структур лигнина

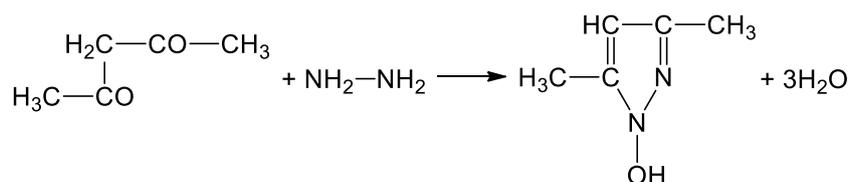


Рисунок 211. Образование пиразолинов из продуктов деструкции полисахаридов

Целлюлоза, полученная методом оксиаммонолиза подобна сульфатной, но с более высоким выходом и тёмным цветом, обусловленным накоплением азотосодержащих продуктов деструкции лигнина в клеточных стенках. В связи с этим она хуже поддаётся отбелке.

Щёлок после такой варки целлюлозы содержит большое количество азотосодержащих соединений. Так при оксиаммонолизе даже гидролизного лигнина 70% его превращается в низкомолекулярные растворимые соединения, а 30% образуют полимерный продукт, по элементному составу и содержанию функциональных групп сильно отличающийся от исходного гидролизного лигнина. При этом происходит почти полное его деметилирование удаление гидроксильных групп, со значительным увеличением содержания карбоксилов (табл. 215).

Таблица 215

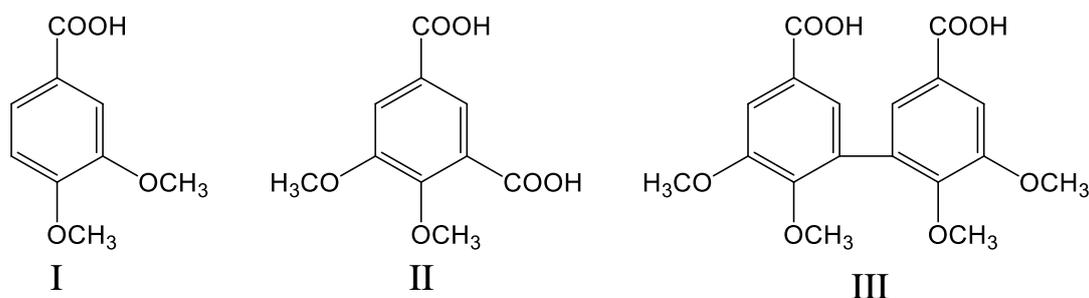
Элементный и функциональный состав аммонизированного лигнина

Лигнин	С	Н	О	Н	-OCH <sub>3</sub>	-ОН	-COOH
Промышленный гидролизный	70	8,0	22,0	-	8,0	3,0	1,0
Аммонизированный	55	4,0	18,0	23,0	0,5	0,3	4,5

Окисление лигнина **перманганатом калия** применяется для определения остаточного лигнина в технических целлюлозах («жесткости») по «**перманганатному числу**» (количество мл 0,1М раствора KMnO<sub>4</sub> идущие на окисление 1г абсолютно сухой технической целлюлозы), а также при изучении строения лигнина и характера связей между его структурными единицами (**метод Фрейденберга**) (см. раздел 5.3.7.1).

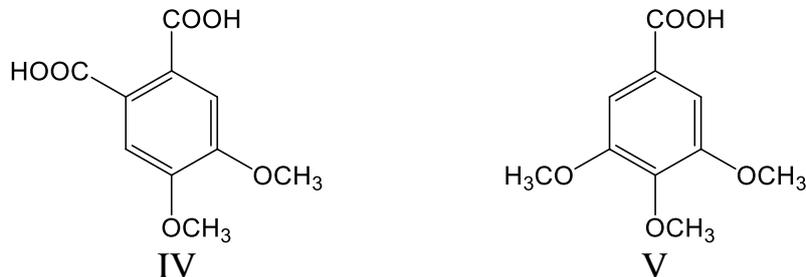
Для изучения строения лигнина древесина нагревается со щёлочью при температуре 170-180°C для его деполимеризации с последующим метилированием существовавших и появившихся фенольных гидроксильных групп диметилсульфатом, а затем подвергается окислению перманганатом калия.

При окислении по этому методу еловой древесины выделяются кислоты: **вератровая** (20%) – I, **гемипиновая** (6%) – II и **дегидровератровая** – III.



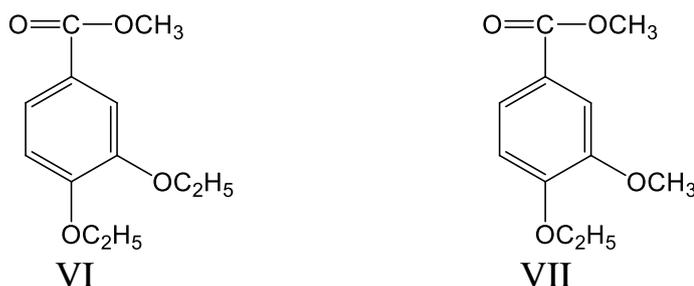
Наличие дегидровератровой кислоты в продукте окисления свидетельствует о наличии в хвойном лигнине конденсированных гваяцильных единиц.

При окислении перманганатом калия буковой древесины образуются: **вератровая** (3%), **изогемипиновая** (1,5%) – IV и **триметилгалловая** (5%) – V кислоты.



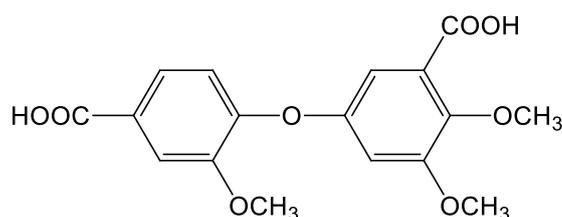
Преобладание в продукте окисления триметилгалловой кислоты является свидетельством существования в лиственном лигнине структурных единиц сирингилового ряда.

При предварительном этилировании древесины бука диэтилсульфатом, и после окислительной этерификации образовавшихся карбоксильных групп метанолом были получены: **метил-3,4-диэтоксибензоат** (VI) и **мети-3-метоксибензоат** (VII).



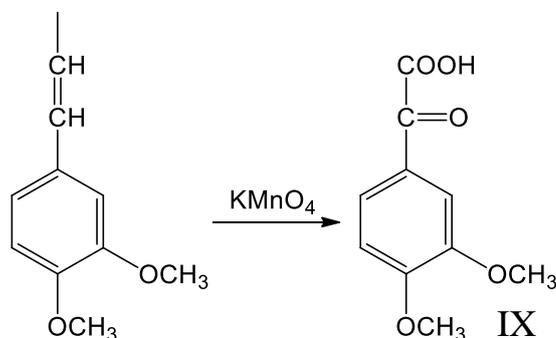
Это свидетельствует о существовании в листовном протолигнине фенолпропановых единиц со свободными гидроксилами в о- и п-положении.

Интенсивность деструктирования метилированного лигнина возрастает с увеличением рН с 6,0-7,0 до 12,0. В этих условиях образуются многочисленные дифенильные окисленные структуры, соединённые как углерод-углеродным и 2-5' и 3-5', так и простыми эфирными связями в положениях 4-О-5' и 4-О-6', например **4',3-дикарбокси-2,4',5'-триметилксидифениловый эфир** (VIII), что свидетельствует о наличии аналогичных типов связей в природном лигнине.



VIII

Кроме этого в продуктах окисления лигнина находят **фенилглиоксиловую кислоту** (IX), которая может являться продуктом окисления структурных единиц лигнина с ненасыщенными связями в боковой цепи.



IX

Реакции окисления лигнина перманганатом калия имеют большое теоретическое значение для изучения строения как протолигнина, так и изолированных лигнинов, в том числе, полученных промышленными методами для дальнейшего их использования в качестве полифункционального органического сырья.

Окисление лигнина **пероксидом водорода** в щелочной среде (рН=10,5) используется при **отбелке древесной массы** и **технических целлюлоз**. При этом обнаружено разрушение ароматических ядер с образованием двухосновных кислот и метанола (I), а также полное или частичное отщепление боковых цепей с образованием уксусной и гликолевой кислот и появлением фенольных гидроксидов и фенольных карбониллов (II и III) (рис. 212).

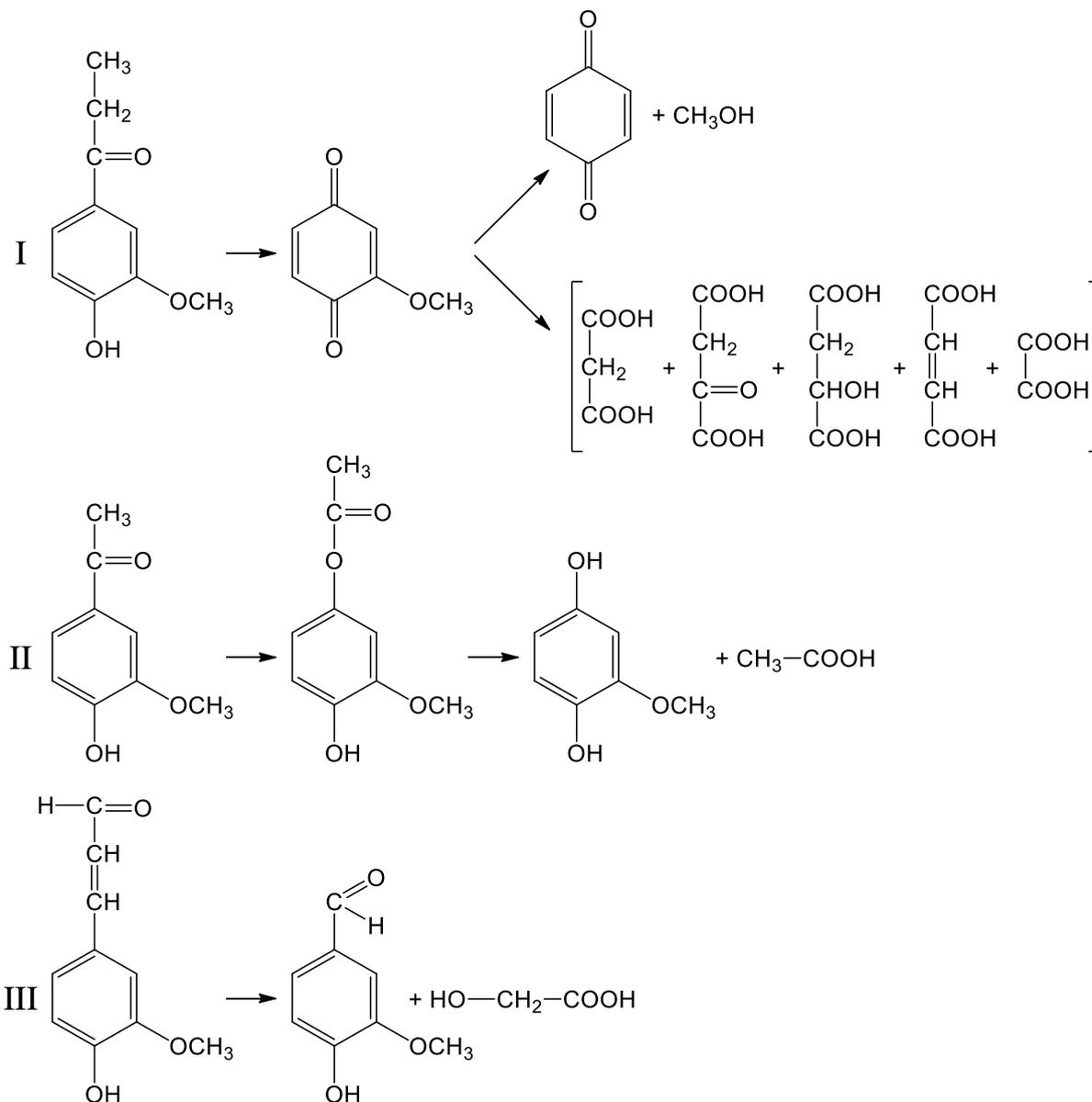


Рисунок 212. Схемы окисление лигнина  $\text{H}_2\text{O}_2$  в щелочной среде

Разработаны методы делигнификации древесины путём её обработки пероксидом водорода в сильно кислой среде. Деструкция лигнина при этом сопровождается деметоксилированием с образованием о-хиноидных структур, окисляющихся в непредельные двухосновные кислоты (I), а также расщеплением простых эфирных связей и укорачиванием боковых углеродных цепей с их окислением до карбониллов и карбоксиллов (II) (рис.213).

В результате такого окисления пергидролем в присутствии концентрированной серной кислоты удаётся получить целлюлозу с выходом от 48% до 59% и степенью полимеризации от 650 до 1000, причём, чем выше концентрация серной кислоты тем выше степень полимеризации полученной целлюлозы.

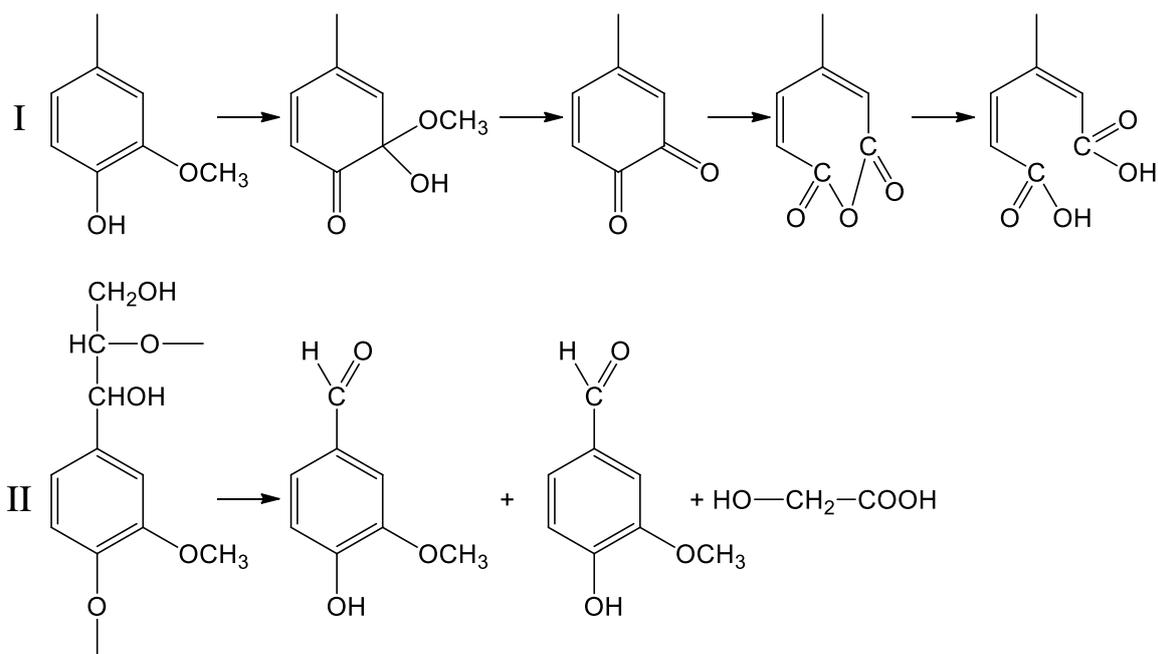


Рисунок 213. Схемы окисления лигнина  $H_2O_2$  в кислой среде

Ещё один окислитель перекисного типа – **перуксусная кислота** используемая для **отбеливания древесной массы, технических целлюлоз и получения холоцеллюлозы**.

В основе этой делигнификации лежат процессы разрушения ароматических ядер лигнина с образованием промежуточных хинонных структур, превращающихся в двухосновные кислоты (рис. 214).

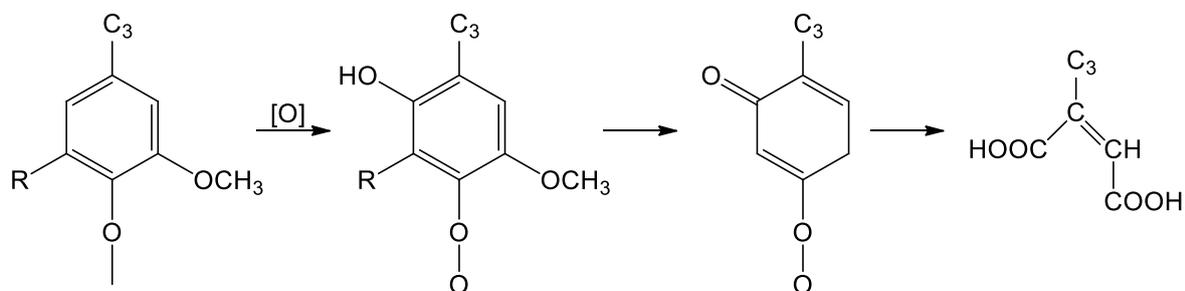


Рисунок 214. Схема окисления структур лигнина перуксусной кислотой

Сирингильные единицы лиственных лигнинов при окислении перуксусной кислотой реагируют быстрее гваяцильных, как лиственных так и в хвойных лигнинов.

Метод **перуксусной делигнификации** для получения **холоцеллюлозы** был предложен А. Поляком в 1948 году. Впоследствии для увеличения выхода холоцеллюлозы была предложена обработка древесины не в водной, а в водно-спиртовой или воднодиоксановой среде.

Эффект отбеливания древесной массы перуксусной кислотой максимален при pH 7,0-8,0. при этом за счёт разрушения хромоформных

групп лигнина белизна повышается с 59% до 88%, а незначительная делигнификация позволяет получить волокнистый полуфабрикат с выходом 95-97,5%.

Окисление лигнина в древесине и разных изолированных лигнинов **нитробензолом** используется для промышленного получения **ванилина** и представляет интерес с точки зрения изучения строения **протолигнинов**.

По этому методу удаётся превратить в ванилин более 25% лигнина, содержащегося в древесине ели. Выделенные лигнины дают меньший выход ванилина, причём, чем более видоизменён препарат лигнина (деструктурирован или наоборот конденсирован) тем меньше выход ванилина при его окислении (табл. 216).

Таблица 216

Выход ванилина при окислении лигнинов нитробензолом

Лигнинный препарат	Выход ванилина, %
Протолигнин древесины ели	21,0–27,5
Медноаммиачный лигнин	17,2
Лигносульфаты	17,0
Щелочной лигнин	13,8
Сернокислотный лигнин	1,5

Процесс образования ванилина заключается в окислении гваяцильных единиц с  $\alpha$ -гидроксильной группой или  $\alpha$ - $\beta$  двойной связью в пропановой цепочке. При этом происходит образование хинонметида с последующим его превращением в енол и далее в ванилин (рис. 215).

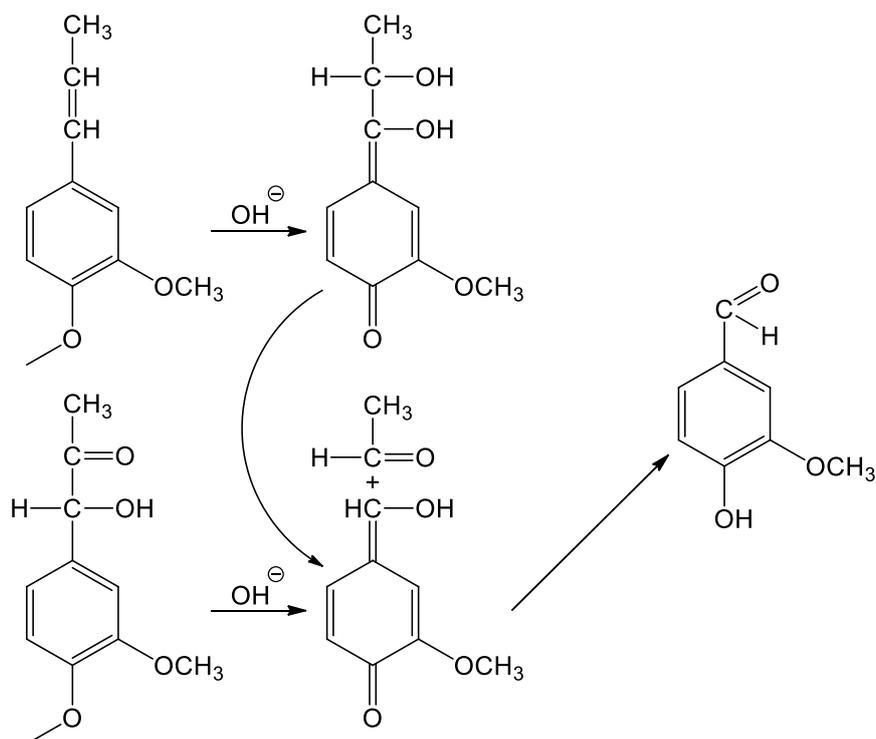


Рисунок 215. Схема щелочного нитробензольного окисления лигнина

Кроме ванилина при нитробензольном окислении лигнина образуется большой спектр ароматических соединений, что позволяет сделать ряд выводов о строении макромолекул лигнина (табл.217, рис.216).

Таблица 217

Продукты щелочного нитробензольного окисления протолигнина ели

Соединение	Выход от лигнина Классона, %
Ванилин (I)	27,5
Сиреневый альдегид (II)	0,06
п-гидроксibenзальдегид (III)	0,25
Ванилиновая кислота (IV)	4,80
Сиреневая кислота (V)	0,02
5-формилванилин (VI)	0,23
5-формилванилиновая кислота (VII)	0,10
5-карбоксиванилин (VIII)	1,20
Дегидродиванилин (IX)	0,80
Дегидродиванилиновая кислота (X)	0,03

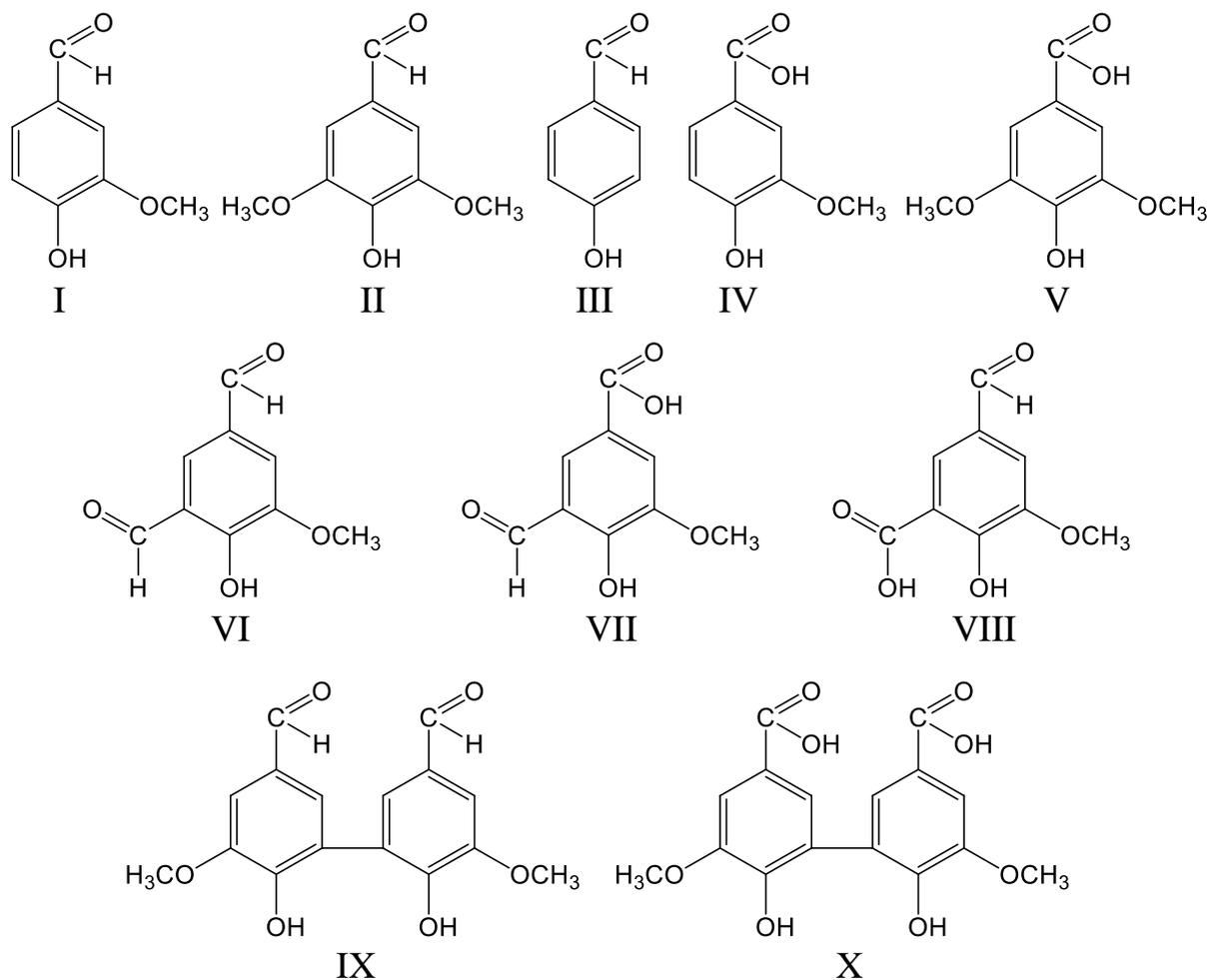


Рисунок 217. Продукты щелочного нитробензидного окисления протолигнина ели

Приведённый состав оксидантов хвойного протолигнина, показывает, что он содержит ФПЕ трёх типов: в основном гваяцильные (I и IV), незначительное количество сирингильных (II и V) и п-гидроксифенильных (III). Кроме того присутствие в продуктах окисления соединения (VI-VIII) говорят о наличии в лигнине углерод-углеродных 5-арил-алкильных связей, а присутствие соединений (IX, X) – о наличие 5-5'-диарильных.

**Оксиды некоторых металлов** также могут окислять структуры лигнинов до разных степеней окисления без разрушения ароматических ядер. Так продуктом окисления лигнина **оксидом меди (II)** являются ароматическим альдегиды, **оксид ртути** кроме альдегидов образуются ароматические кислоты, а **оксид серебра (I)**, являясь наиболее сильным окислителем превращает структуры лигнина исключительно в ароматические кислоты.

#### 6.2.1.6. Делигнификация органическими соединениями

Некоторые органические соединения способны растворять низкомолекулярные фракции протолигнинов и удалять их из древесины. К таким соединениям относятся **одноатомные** и **многоатомные спирты**, **диоксан**, **одно- и многоатомные фенолы** и их **эфиры**, **одноосновные кислоты**, **меркаптаны**, **деметилсульфоксид**, **диметилформамид** и водные растворы **гидротропных солей**.

При действии на древесину **метанола** в присутствии кислого катализатора при нагревании лигнин переходит в раствор (Ф. Браунс, 1939г.). Из раствора может быть выделен метаноллигнин, а часть лигнина подвергаться алкоголизу с образованием продуктов деструкции, основным из которых являются **кетоны Гибберта** (рис. 218).

Образование кетонов Гибберта представляются как процесс алкоголиза (метанолиза)  $\beta$ -гваяцил и  $\beta$ -сирингил простых эфирных алкиларильных связей (рис. 219).

В полученном метаноллигнине содержание метоксильных групп составляет 21,5% по сравнению с 15% в исходном протолигнине ели. Появление избыточного количества метоксильных групп в метаноллигнине может быть объяснено способностью  $\alpha$ -гидроксильных групп реагировать со спиртами с образованием простых эфиров (рис. 220).

При метанолизе древесины клёна в раствор переходит до 53% протолигнина, в котором около 22% составляют кетоны Гибберта, 60% – фенолы, 12,5% – нейтральные соединения и 1,5% кислоты.

В случае лиственных лигнинов наряду с гваяцильными появляются в большом количестве сирингильные производные. При нагревании древесины с другими спиртами и фенолами в присутствии кислых и щелочных катализаторов протекают аналогичные процессы с

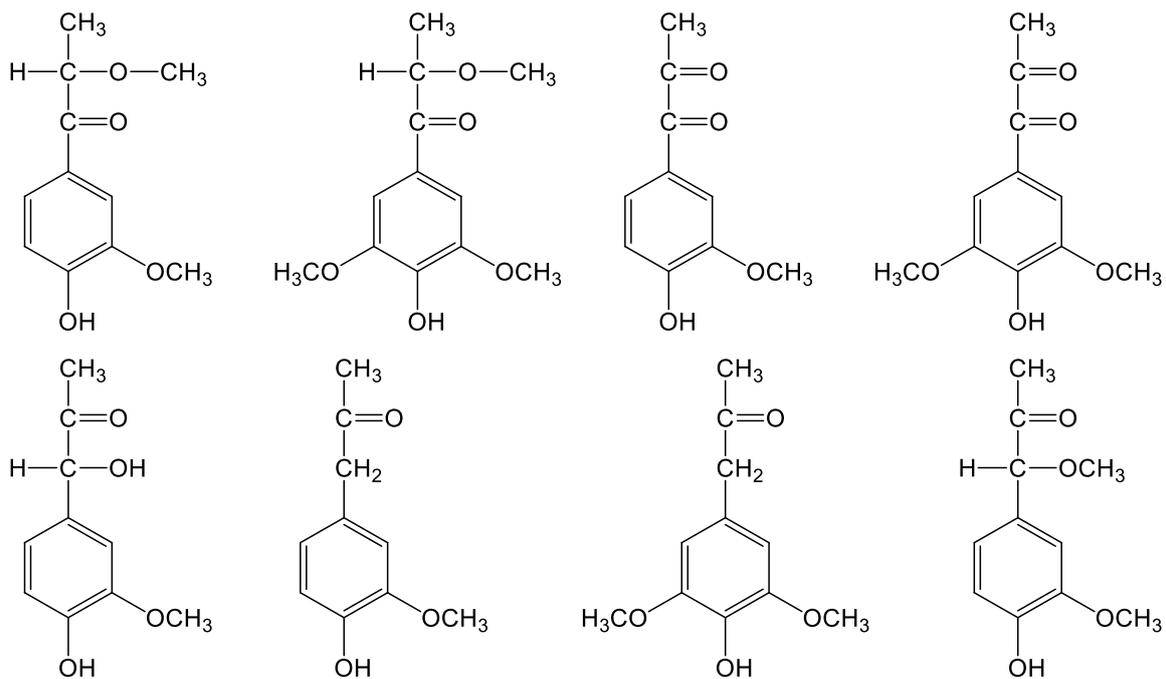


Рисунок 218. Кетоны Гибберта – продукты метанолиза лигнина

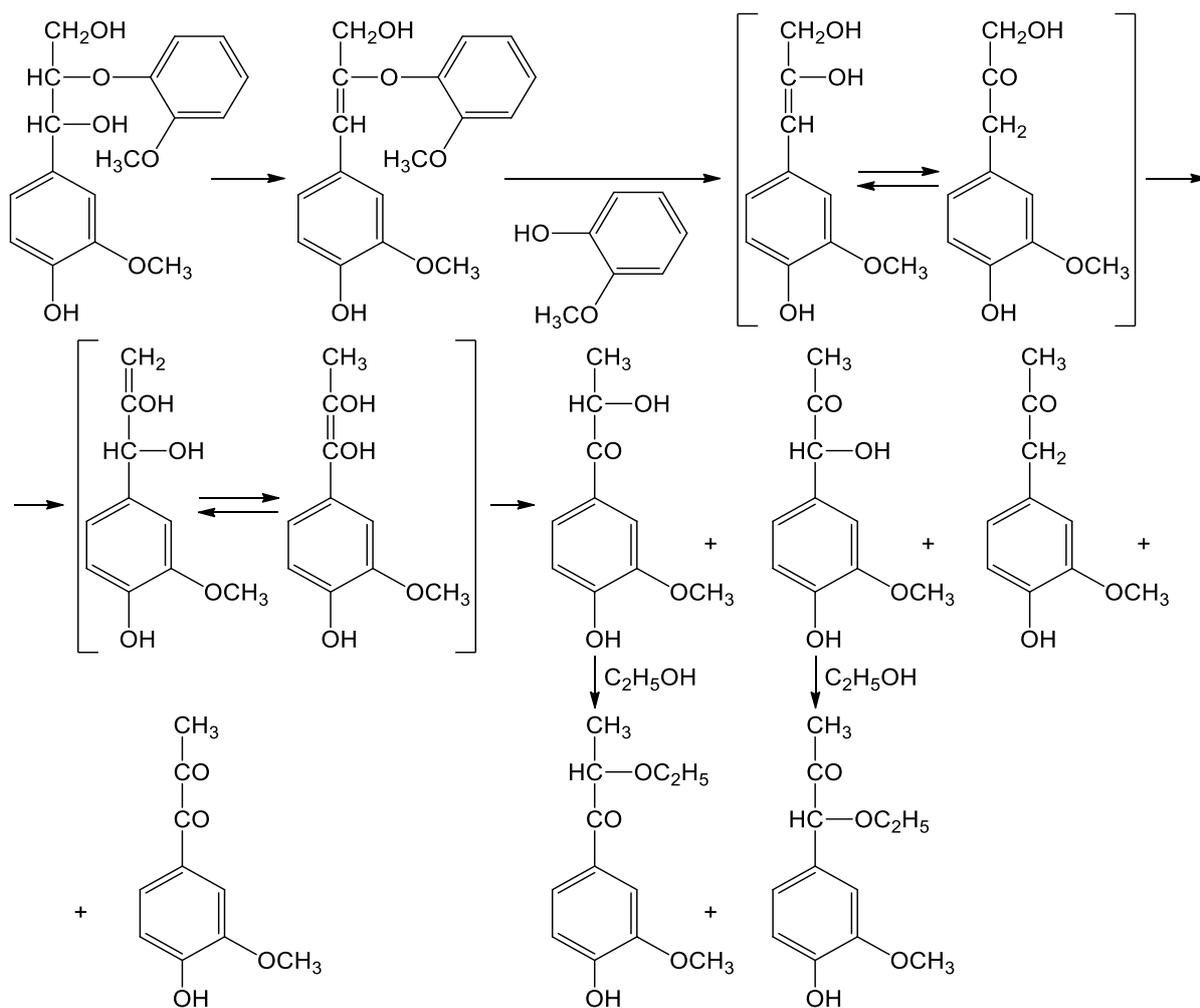


Рисунок 219. Схема образования кетонов Гибберта при метанолизе лигнина

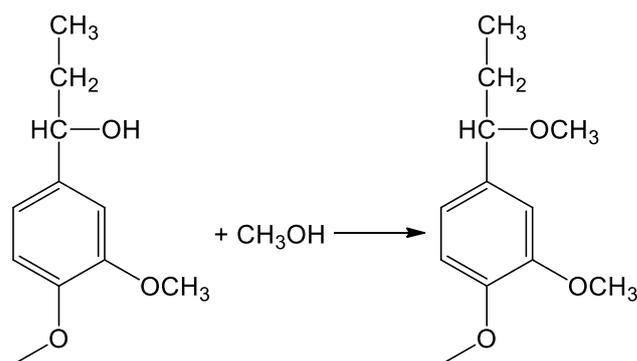


Рисунок 220. Схема метоксилирования при образовании метанолигнина

образованием соответствующих производных (Е. Хеглунд, 1927 г.; К. Фрейденберг, 1929 г.; Х. Гибберт, 1939 г.; Л. Брикман, 1940 г.; К. Карбаньер, 1942 г.).

Делигнификация древесины может быть осуществлена действием **гидротропных растворов**. Этот способ был запатентован Мак-Ки в 1933 году. Под гидротропными понимаются такие растворы солей, которые растворяют вещества, нерастворимые в воде. К таким растворам относятся растворы натриевых солей, некоторых ароматических и сульфокислот: бензоата (I), салицилата (II), о-толуолсульфоната (III), о-ксилолсульфоната (IV), м-ксилолсульфоната (V) и цимолсульфоната (VI) (рис. 221).

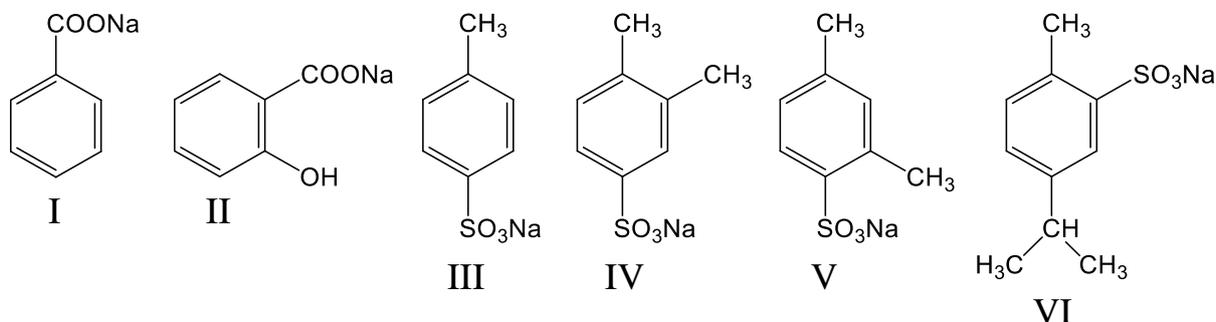


Рисунок 221. Соли гидротропных растворов

30-40%-ные растворы этих солей при нагревании с древесиной подвергают гидролизу лигнин, растворяя продукты гидролиза и часть гемицеллюлоз. Целлюлоза получаемая этим методом варки при температуре 110-115°C в течении 4-5 часов содержит около 90% α-целлюлозы и 6% остаточного лигнина при выходе 52-56%. Лигнин, осаждённый из отработанного раствора водой представляет собой светло-коричневый порошок, хорошо растворимый в щелочах и аммиаке, содержащий 17,5-20,0% метоксилов и около 3% фенольных гидроксидов. Активность гидротропного лигнина близка к активности сульфатного лигнина.

## 6.2.2 Гидролитические процессы

Гидролиз древесины подразумевает деструкцию высокомолекулярных компонентов углеводной части древесины под действием воды и водных растворов с целью получения низкомолекулярных углеводов и дальнейшей их переработки. Первое систематическое исследование гидролиза растительных полисахаридов было проведено русским ученым К. Кирхгофом в 1811 году, который показал, что крахмал при обработке его разбавленными минеральными кислотами при нагревании превращается в глюкозу. Гидролиз другого полисахарида – целлюлозы был впервые осуществлен французским химиком И. Браконно в 1819 году, под действием концентрированной серной кислотой. В 1844 г. Пайен и в 1855 году Мельсене предположили для уменьшения расхода серной кислоты при гидролизе древесины вести процесс с 3-5% серной кислотой в автоклаве при температуре 180 °С. Этими исследователями были намечены два основных направления гидролитической переработки древесины: гидролиз концентрированными и разбавленными кислотами. Продукты гидролиза могут быть целевыми – гидролизная патока или древесная меласса, или полупродуктами для получения этанола, кормовых дрожжей, фурфурола и других продуктов.

### 6.2.2.1. Гидролиз разбавленными кислотами

Полисахариды входящие в состав древесинного вещества в холодной воде практически не гидролизуются, с увеличением температуры скорость гидролиза закономерно возрастает, но все же остается недостаточной для промышленного использования процесса. Для ускорения процесса используют катализаторы, каковыми являются минеральные и органические кислоты (табл. 218)

Таблица 218

Сравнительная каталитическая активность кислот при гидролизе целлюлозы

Кислота	t = 100°C, C = 2 н	t = 180°C, C = 0,1 н
Соляная	1,00	1,00
Бромистоводородная	1,63	1,01
Азотная	0,95	0,26
Серная	0,57	0,51
Фосфорная	0,19	0,08
Муравьиная	–	0,025
Уксусная	–	0,015
Сернистая (гидролизует только гемицеллюлозы)	–	–

С 1859 по 1895 годы гидролиз древесины разбавленными кислотами изучался Пелузом, Цеттерлундом, Баше и Машаром. Эти исследователи работали в основном с 8-10% растворами соляной кислоты, но хлорид кальция образующийся при нейтрализации полученных гидролизатов тормозил процессы их сбраживания на этанол. Это привело к необходимости отказаться от применения соляной кислоты и перейти к серной кислоте с концентрацией 1-1,5%.

В 1894 г. в Германии шведским химиком Э. Симонсенем был получен патент о гидролизе растительного сырья 0,4-0,8 % серной кислотой при давлении 7 атм. и более. В 1926 г. немецкий химик Шаллер запатентовал применение перколяции в этом процессе.

В 1899-1900г немецкий исследователь А. Клясен получил ряд патентов на предложенный им метод гидролиза древесины с помощью водного раствора сернистой кислоты (аналог сульфитной делигнификации) с последующей переработкой сульфитных щелоков.

В настоящее время в промышленном масштабе применяется гидролиз древесины разбавленной серной кислотой с концентрацией 0,5-1,0% при температуре 160-195°C и давлении 0,6-1,3 МПа в различном аппаратном оформлении: одноступенчатый, многоступенчатый, перколяционный периодический и непрерывный, с различными направлением жидкостных потоков и т.д.

Гидролиз является частным случаем **сольволиза** – реакция обменного разложения между веществами дисперсной фазы и дисперсионной среды. Реакция сольволиза в присутствии кислот иногда называют **ацидолизом**, поэтому гидролиз древесины разбавленными кислотами можно рассматривать как каталитический ацидолиз в водной среде.

Основными компонентами древесины подвергающимися гидролизу являются полисахариды – целлюлоза и гемицеллюлозы.

В целлюлозных микрофибриллах макромолекулы целлюлозы образуют участки с высокой степенью упорядоченности близкой к кристаллической (трудногидролизуемая  **$\alpha$ -фракция**) и зоны с низкой упорядоченностью макромолекул (легкогидролизуемые  **$\beta$ - и  $\gamma$ -фракции**) (см. раздел 5.1.8.1). Содержание  $\beta$ - и  $\gamma$ -фракции в древесной целлюлозе составляет не более 10%. Кислотный катализатор легко проникает в низкоупорядоченные участки и гидролиз целлюлозы в них протекает в условиях близких к гомогенным. Гидролиз основного количества целлюлозы с высокой степенью упорядоченности протекает в гетерогенных условиях со скоростью более чем в 20 раз меньшей по сравнению с гомогенным процессом. Это обуславливается наличием надмолекулярной структуры целлюлозы, образуемой многочисленным межмолекулярными водородными связями типа  $C_6-OH-O_3'$ ;  $C_6-OH-O_1'$ ;  $C_6-OH-O_5'$ ;  $C_6-OH-NO-C_6'$  (см. раздел 5.1.4) (рис. 222).

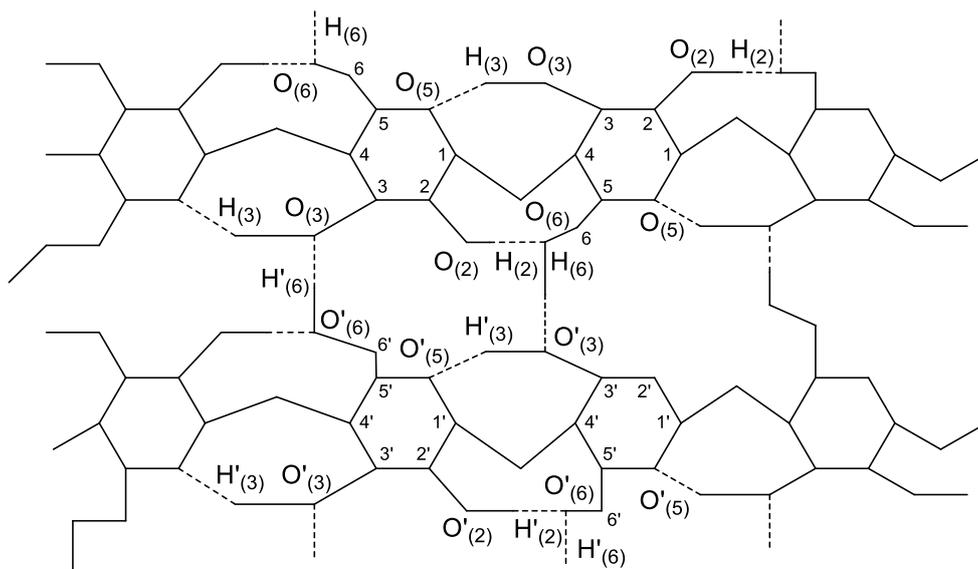


Рисунок 222. Надмолекулярная структура высокоупорядоченных участков целлюлозы

При гидролизе **целлюлозы** происходят разрыв межмолекулярных водородных связей, причем водородные и гликозидные связи внутри макромолекул целлюлозы разрываются с одинаковой степенью вероятности.

При действии разбавленного раствора кислоты на целлюлозу происходит протонирование кислорода гликозидной связи макромолекулярной цепи, с последующим ее расщеплением (рис. 223)

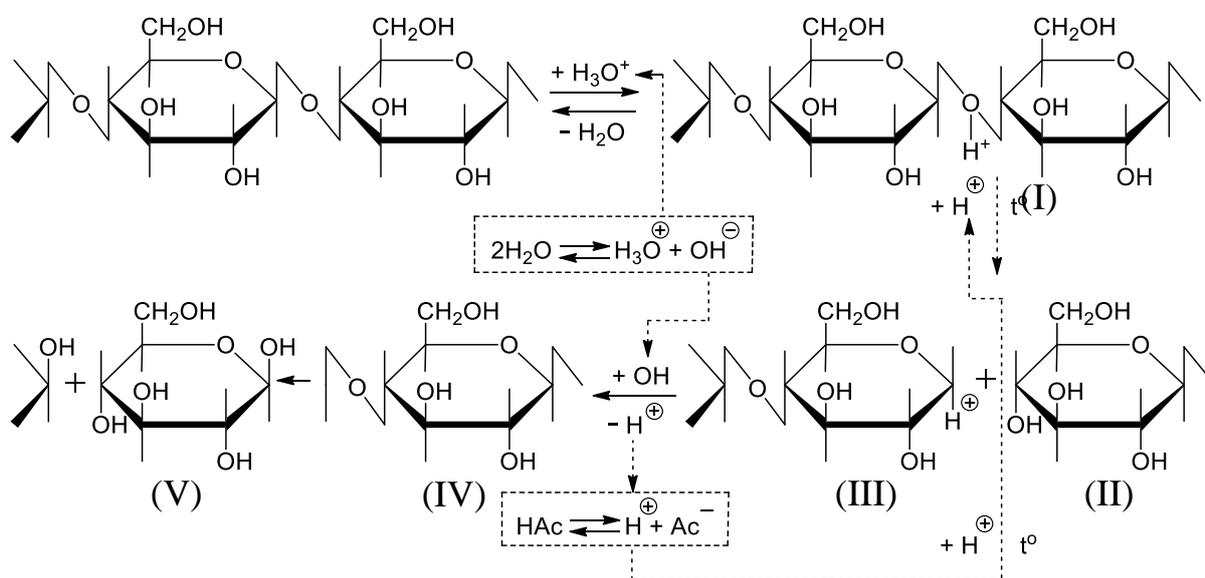


Рисунок 223. Схема гидролиза целлюлозы

На первом этапе гидролиза происходит протонирование гликозидного гидроксила ионом гидроксония воды с образованием оксониевого макроиона (I), что приводит к активизации гликозидной связи. В результате расщепления оксониевого макроиона, под действием

кислотного катиона водорода он распадается на фрагмент макромолекулы целлюлозы (II) и макрокарбокатионах (III), который под действием гидроксила воды образует второй фрагмент макромолекулы целлюлозы (IV), отщепляя катион водорода. На последней стадии второй фрагмент макромолекулы целлюлозы гидролизуясь отщепляет молекулу глюкозы (V). В рассмотренных стадиях процесса катион водорода кислоты выполняет функцию катализатора, вступая во взаимодействие с промежуточными продуктами и освобождаясь на конечных стадиях процесса.

Расщепление гликозидной связи всегда происходит у  $C_1$ , а не у  $C_4$  соседнего элементарного звена, что доказано методом меченых атомов с изотопом  $^{18}O$ . В связи с тем, что скорость гидролиза олигосахаридов со степенью полимеризации от 2 до 6, образующихся в качестве промежуточных продуктов, гораздо выше, чем целлюлозы их содержание в гидролизате крайне незначительно и основным продуктом реакции является D-глюкоза. В гидролизатах D-глюкоза содержится в виде равновесной смеси таутомерных форм, образование, которых связано с изомерией циклов (**пиранозных** и **фуранозных**) и **хиральностью** гликозидного центра ( **$\alpha$ -** и  **$\beta$ -аномеры**) (рис. 224).

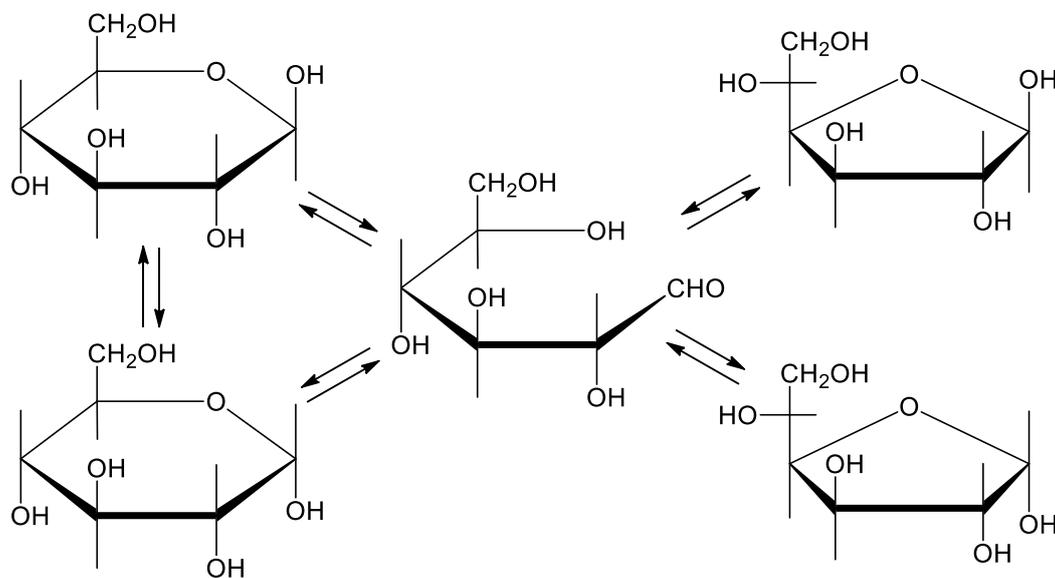


Рисунок 224. Равновесные формы глюкозы в растворе

В кислой среде это равновесие сдвинуто влево, т.е. в сторону образования пиранозных структур. В растворах глюкозы не могут изолировано находиться  $\alpha$  и  $\beta$  аномерные формы, т.к. в результате **муторотации** между ними мгновенно устанавливается равновесное состояние. Содержание открытой формы D-глюкозы в условиях гидролиза

составляет не более 10%, но с ростом значения рН оно возрастает. Содержание фуранозных форм D-глюкозы в гидролизатах крайне мало.

На процесс гидролиза целлюлозы оказывает влияние ряд факторов, основными из которых являются температура, давление, продолжительность процесса, концентрация кислоты и предварительная обработка гидролизуемого материала.

Повышение температуры процесса действует двояко. С одной стороны происходит закономерный рост скорости реакции, но с другой стороны температурные коэффициент скорости значительно снижаются (табл. 119).

Таблица 119

Температурные коэффициенты реакции гидролиза целлюлозы

Интервалы температур, °С	Температурные коэффициенты скорости	
	Древесная целлюлоза	Хлопковая целлюлоза
160–170	2,70	2,44
170–180	2,45	2,24
180–190	2,26	2,16
190–200	2,26	2,15
200–210	2,14	1,69
210–220	2,14	1,69
220–230	1,58	1,55
230–240	1,58	1,55

Снижение нарастания температурного коэффициента скорости при чрезмерным повышении температуры по-видимому связано с резким ускорением вторичных процессов с участием глюкозы, и как следствие снижением ее концентрации в гидролизате. Причем этот процесс идет менее интенсивно с увеличением трудногидролизуемой фракции в исходном сырье.

Увеличение давления приводит к не пропорциональному увеличению количества гидролизованной целлюлозы и полученной глюкозы, опять же, по видимому, в следствии вторичных процессов (табл.220).

Таблица 220

Влияние давления на процесс гидролиза целлюлозы

Давление, МПа	Степень гидролиза целлюлозы, %	Выход глюкозы, %
0,0	15,0	13,5
1,8	29,8	21,2
6,8	41,7	24,6

Изменение концентрации серной кислоты сказывается пропорционально на скорости процесса в интервале от 0,01 н до 2,0 н, т.е. во всей зоне концентраций охватываемых понятием «разбавленная кислота».

Продолжительность гидролиза по разному влияет на глубину гидролиза трудно- ( $\alpha$ ) и легко-гидролизуемой фракции целлюлозы ( $\beta$  и  $\gamma$ ) (табл. 221).

Таблица 221

Влияние продолжительности процесса на степень гидролиза целлюлозы 0,1н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при t=160°C

Продолжительность процессы, мин.	Негидролизованные остаток		
	$\alpha$ -целлюлозы	$\beta$ - и $\gamma$ -целлюлозы	целлюлозы в целом
0	91,7	8,3	100
30	88,5	0,4	88,9
60	85,5	0,0	85,5
120	79,8	0,0	79,8
240	69,4	0,0	69,4
360	60,3	0,0	60,3

Приведенные данные свидетельствуют о том, что условия проведения гидролиза легкогидролизуемой и трудногидролизуемой фракции целлюлозы должны быть различны. Целесообразно предварительно подвергать гидролизу легкогидролизуемую фракцию, а затем освободившись от нее, создавать более жесткие условия для гидролиза трудногидролизуемой.

Предварительная обработка гидролизуемого материала, также может активизировать и углубить процесс. К таким обработкам относятся мерсеризация, предварительное нагревание, снижение степени полимеризации различными методами, механохимическая активация, радиолит и др.

Так при **мерсеризации** растворами NaOH разной концентрации гидролизуемость целлюлозы возрастает на 20-60% (табл. 222).

Таблица 222

Влияние предварительной мерсеризации на гидролизуемость целлюлозы

Концентрация NaOH, %	Степень гидролиза целлюлозы, разб. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %	Выход глюкозы, %
0,0	26,0	18,2
5,0	26,0	18,0
10,0	26,3	19,6
15,0	31,6	26,8
20,0	40,4	30,4
25,0	41,2	30,5
30,0	42,3	32,3

Предварительное нагревание до 100-150°C повышает гидролизуемость целлюлозы на 15-30%, причем наибольший эффект (отношение выхода глюкозы к степени гидролиза целлюлозы) прослеживается при последующем гидролизе кислотой пониженной концентрации, вследствие уменьшения интенсивности вторичных процессов с участием глюкозы (табл. 223).

Таблица 223

Влияние предварительного нагревания на гидролизуемость целлюлозы

Температура нагревания целлюлозы, °С	Продолжительность нагревания, час.	Гидролиз 0,5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Гидролиз 1,0% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
		Степень гидролиза целлюлозы, %	Выход глюкозы, %	Степень гидролиза целлюлозы, %	Выход глюкозы, %
20	2,0	–	–	26,0	18,0
100	2,0	18,8	15,2	30,9	21,5
	10,0	20,0	16,4	30,9	21,6
110	1,0	19,8	16,8	30,0	22,0
	3,0	19,4	16,0	31,0	20,0
	5,0	21,2	17,4	31,2	21,5
	10,0	20,3	17,5	33,2	23,4
130	1,0	20,0	17,0	29,4	22,3
	3,0	21,2	18,2	30,8	22,4
	5,0	20,7	17,1	30,1	22,6
	10,0	21,2	18,0	31,5	23,9
150	1,0	18,8	15,8	29,3	22,0
	3,0	19,2	12,0	29,4	23,6
	5,0	19,2	16,0	32,3	20,5
	10,0	25,2	17,2	33,8	21,8

Очень сильно на гидролизуемость целлюлозы влияет ее молекулярная масса (табл. 224).

Таблица 224

Гидролизуемость целлюлозы разной степени полимеризации

Молекулярная масса	Концентрация H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %	Степень гидролиза целлюлозы, %	Выход глюкозы, %
100000	0,1	7,0	6,95
	0,5	16,8	15,20
	1,0	30,9	22,40
25000	0,1	20,1	15,70
	0,5	29,9	22,30
	1,0	39,3	25,80
15000	0,1	20,4	20,00
	0,5	24,8	23,90
	1,0	46,0	33,70
6000	0,1	55,0	49,80
	0,5	88,5	73,70
	1,0	92,5	68,90

Повышение гидролизваемости целлюлозы может быть также достигнуто криогенной обработкой в воде и щелочных растворах, окислением диоксидом азота и триоксидом серы, действием насыщенных растворов хлоридов цинка и лития, растворением в кадоксине, купруксаме, с последующим осаждением, **фотолизом** УФ-лучами и т.д.

**Гемицеллюлозы** древесины относятся к легкогидролизуемым полисахаридам. Для них характерна неоднородность как химического состава и строения так и надмолекулярной структуры. В состав гемицеллюлоз входят фракции водорастворимых полисахаридов, скорость гидролиза которых определяется диффузионным фактором, а не скоростью разрыва гликозидных связей. В тоже время некоторая часть гемицеллюлоз входит в состав высокоупорядоченного целлюлозо-гемицеллюлозного комплекса, и гидролизуется со скоростью сравнимой со скоростью гидролиза целлюлозы. Кроме того прочность гликозидных связей различна даже в пределах одной макромолекулы гемицеллюлозного полисахарида в зависимости от характера заместителя у C<sub>5</sub> элементарного звена (табл.225).

*Таблица 225*

Относительные значения констант скорости гидролиза гликозидных связей в макромолекулах гемицеллюлоз

Заместитель при C <sub>5</sub> элементарного звена	Относительная константа скорости реакции гидролиза гликозидной связи
-H – в ангидропентозах	3,0
-CH <sub>2</sub> OH – в ангидрогексозах	1,0
-COOH – в уроновых кислот	0,035
-COOCH <sub>3</sub> – в метильных эфирах уроновых кислот	0,005

На скорость кислотного гидролиза гемицеллюлоз оказывает значительное влияние стереохимическое строение полисахарида. Гемицеллюлозы гидролизуется в 25-350 раз, а водорастворимые в 350-660 раз быстрее целлюлозы, причем фуранозиды гидролизуются на 2 порядка быстрее пиранозидов. При неполном гидролизе разветвленных полисахаридов гемицеллюлоз сравнительно велик выход олигосахаридных фрагментов из узлов разветвления макромолекул.

Таким образом, при гидролизе гемицеллюлоз протекают многообразные деструктивные процессы – физическое растворение водорастворимых полисахаридов, их гомогенный гидролиз, гетерогенный гидролиз нерастворимых полисахаридов, до растворимых олигосахаридов и их гомогенный гидролиз до моносахаридов. На гидролиз полисахаридов гемицеллюлоз также оказывает влияние, каталитическая активность кислоты (табл. 226).

Сравнительная каталитическая активность кислот при гидролизе  
гемицеллюлоз

Кислота	Каталитическая активность, %
Соляная	100,0
Серная	51,0
Азотная	26,0
Сернистая	15,0
Ортофосфорная	8,0
Муравьиная	2,5
Уксусная	1,5

Для гемицеллюлоз характерно образование растворимых продуктов неполного гидролиза. Степень полимеризации таких полигасахаридов колеблется от 2 до 10. Одним из основных олигосахаридов получаемых из ксиланов является **ксилобиоза (I)**, которая может существовать и в открытой (редуцирующей) форме (II). Гликозидные связи между остатками уроновых кислот и моносахаридов отличаются повышенной прочностью, поэтому в продуктах неполного гидролиза гемицеллюлоз содержится **альдобиуроновые кислоты (III)**, а также трисахариды с остатками уроновых кислот (IV) (рис. 225).

Глубина гидролиза гемицеллюлоз зависит от концентрации кислоты и продолжительности гидролиза (табл. 227).

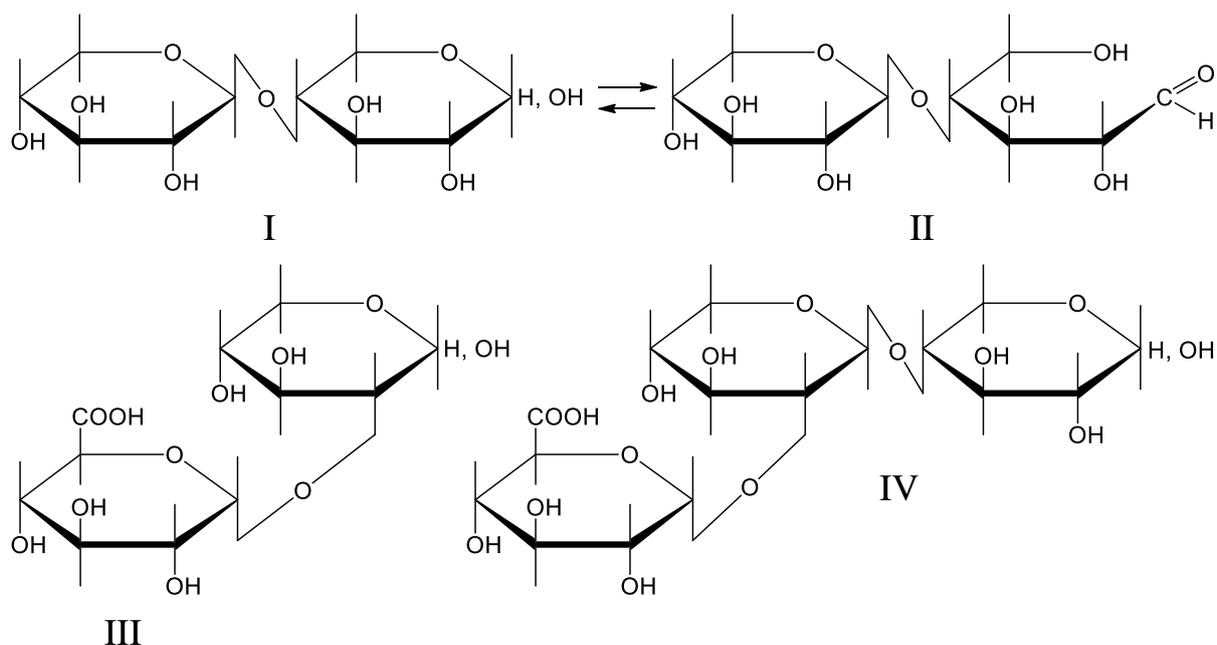


Рисунок 225. Продукты неполного гидролиза гемицеллюлоз

Таблица 227

## Гидролиз древесины сосны серной кислотой разной концентрации

Продолжительность гидролиза, мин.	Степень гидролиза гемицеллюлоз в % от древесины при концентрации кислоты		
	2,5%	5,0%	10,0%
5	6,97	8,16	11,04
10	7,63	9,50	12,35
20	8,78	12,03	15,12
40	11,40	14,97	17,38
60	13,36	15,82	19,33
120	15,26	19,30	21,67
240	18,48	20,78	24,70
300	18,98	21,15	25,55

Приведенные данные свидетельствуют о снижении скорости гидролиза с увеличением времени и при 5-ти часовой выдержке процесс практически заканчивается.

Для превращения олигосахаридов в моносахариды проводят **инверсию** – дополнительный гидролиз в мягких условиях (табл. 228).

Таблица 228

## Влияние инверсии на выход моносахаридов при гидролизе гемицеллюлоз древесины ели 2,5% серной кислотой

Продолжительность гидролиза, мин.	Количество растворившихся гемицеллюлоз, %	Количество моносахаридов, % от растворившихся гемицеллюлоз	
		до инверсии	после инверсии
15	8,2	43,0	90,4
30	11,8	58,6	95,3
120	19,7	77,4	99,0

Увеличение продолжительности, как следует из приведенных данных, приводит к более интенсивной гидролитической деструкции гемицеллюлоз, что положительно сказывается на выходе моносахаридов после инверсии. При этом образуются пентозы: D-ксилоза (V), L-арабиноза (VI), незначительное количество метилпентозы L-рамнозы (VII), и гексозы: D-манноза (VIII), D-глюкоза (IX) и D-галактоза (X) (табл. 229). Продуктами гидролиза также являются уроновые кислоты и их метиловые эфиры: D-глюкуроновая кислота (XI), D-галактуроновая кислота (XII) и L-о-метилглюкуроновая кислота (XIII) (рис. 226).

В результате отщепления ацетильных групп от макромолекулы ксиланов и маннанов образуется уксусная кислота, при отщеплении метоксильных групп от остатков уроновых кислот – метанол, а при их декарбонизации углекислый газ (табл. 230).

Таблица 229

## Моносахаридный состав гидролизатов, %

Древесина	D-глюкоза	D-галактоза	D-манноза	D-ксилоза	L-арабиноза
Ель	70	1,7	18,5	8,5	1,4
Берёза	54	2,2	3,6	38,7	1,5

Таблица 230

Разложение уроновых кислот  $H_2SO_4$  разной концентрации при  $100^\circ C$ 

Уроновая кислота	Концентрация $H_2SO_4$ , %	Продолжительность нагревания, час.	Степень разложения уроновой кислоты, %
Глюкуроновая	2,5	2,0	9,66
	2,5	4,0	18,20
	5,0	2,0	13,72
	5,0	15,0	57,20
Галактуроновая	2,5	2,0	12,90
	2,5	4,0	24,75
	5,0	15,0	58,10

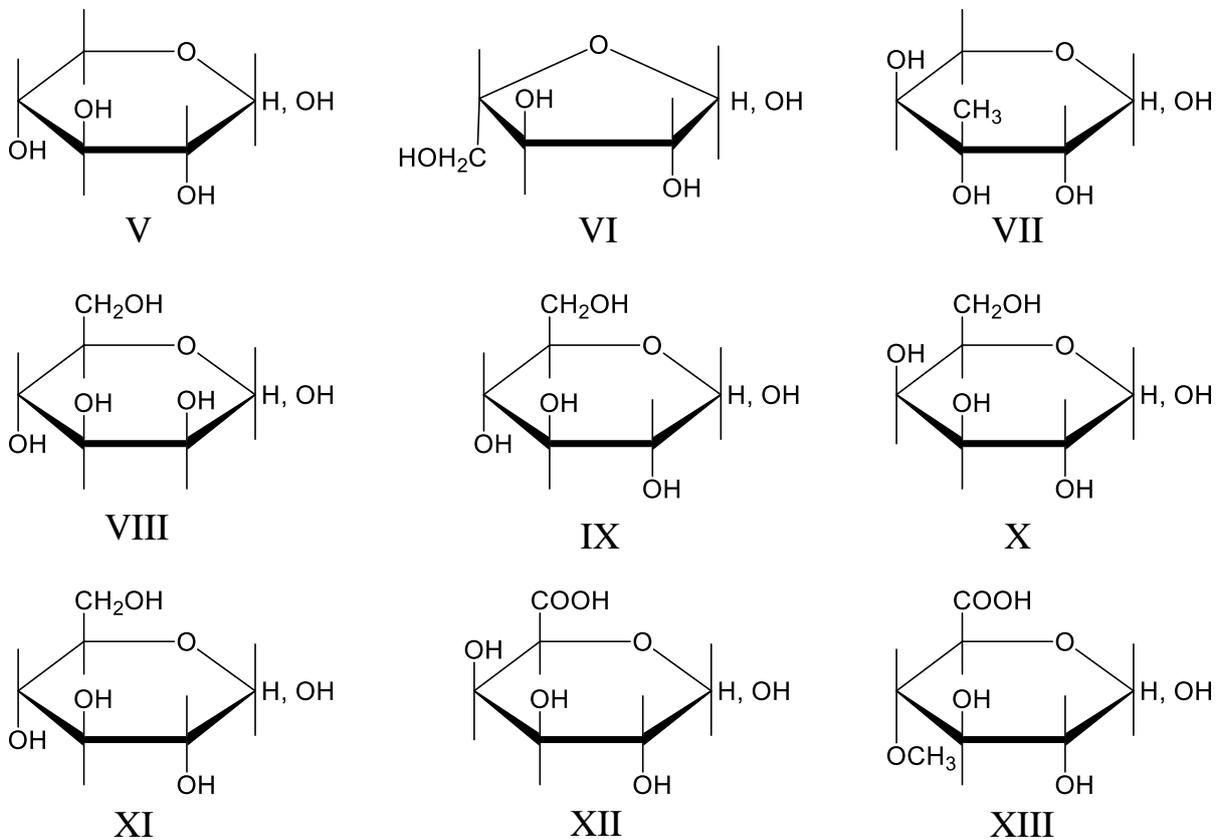


Рисунок 226. Продукты полного гидролиза гемицеллюлоз и полиурионидов

В результате гидролиза целлюлозы и гемицеллюлоз древесины разбавленными кислотами, в том числе серной, образуется смесь большого количества соединений, которые в дальнейшем подвергается вторичным превращениям, называемым «**распадом сахаров**», приводящим к образованию фурановых производных.

Степень расщепления глюкозы зависит от концентрации кислоты и температуры проведения процесса (табл. 231).

Таблица 231

Степень расщепления глюкозы, в 4%-м растворе в результате вторичных превращений, в течении 30 минут

Концентрация H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %	Количество неразложившейся глюкозы, % при температуре процесса			
	150°C	160°C	175°C	185°C
0,1	100	94,4	94,2	88,8
0,5	96,1	92,7	91,6	50,0
1,0	94,4	83,3	86,6	33,3
1,5	88,8	80,5	55,4	31,1
2,0	87,7	75,0	37,2	5,5
2,5	86,5	72,2	33,3	5,0
3,0	83,3	71,0	25,0	2,7
5,0	80,5	38,8	5,5	0

Приведенные результаты говорят о том что при низких концентрациях кислоты 0,1-0,5% и температуре до 175°C потери образовавшийся при гидролизе глюкозы незначительны и не превышают 9%. С увеличением концентрации кислоты, и чрезмерным повышением температуры потери глюкозы могут составлять от 20% до 100%. Концентрация глюкозы в гидролизатах незначительно влияет на скорость ее распада, при прочих равных условиях (табл. 232).

**Конверсия пентоз и уроновых кислот** лежит в основе фурфурольного производства. Реакция образования фурфуrolа сопровождается отщеплением трех молекул воды от пентоз. В результате протонизации альдегидной группы пентоз образуется енол (I), при отщеплении от енола молекулы воды он превращается в чрезвычайно реакционноспособное соединение **3-дезоксипентоз-2-ен** (II), для которого характерно кето- и енольные таутомерные формы. При дальнейшем отщеплении воды образуется **3,4-дидезоксипентоз-3-ен** (III), который превращается в соединение с диендиольной группировкой (IV), и в результате его циклизации образуется **фурфурол** (V) (рис. 227).

В присутствии кислотных катализаторов уроновые кислоты подвергаются декарбоксилированию с образованием пентоз, из которых по приведенной ниже схеме образуется фурфурол (рис. 228).

Таблица 232

Степень расщепления глюкозы при изменении условий гидролиза

Концентрация глюкозы, %	Концентрация H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %	Давление, МПа	Продолжительность обработки, мин.	Количество неразложившейся глюкозы, %
0,3	0,5	5,0	90	88,6
0,5				87,8
1,0				87,5
2,5				88,5
5,0				88,2
10,0				87,0
0,3	0,52	7,0	80	77,8
0,5				79,0
1,0				77,8
2,5				78,2
5,0				76,5
10,0				77,8

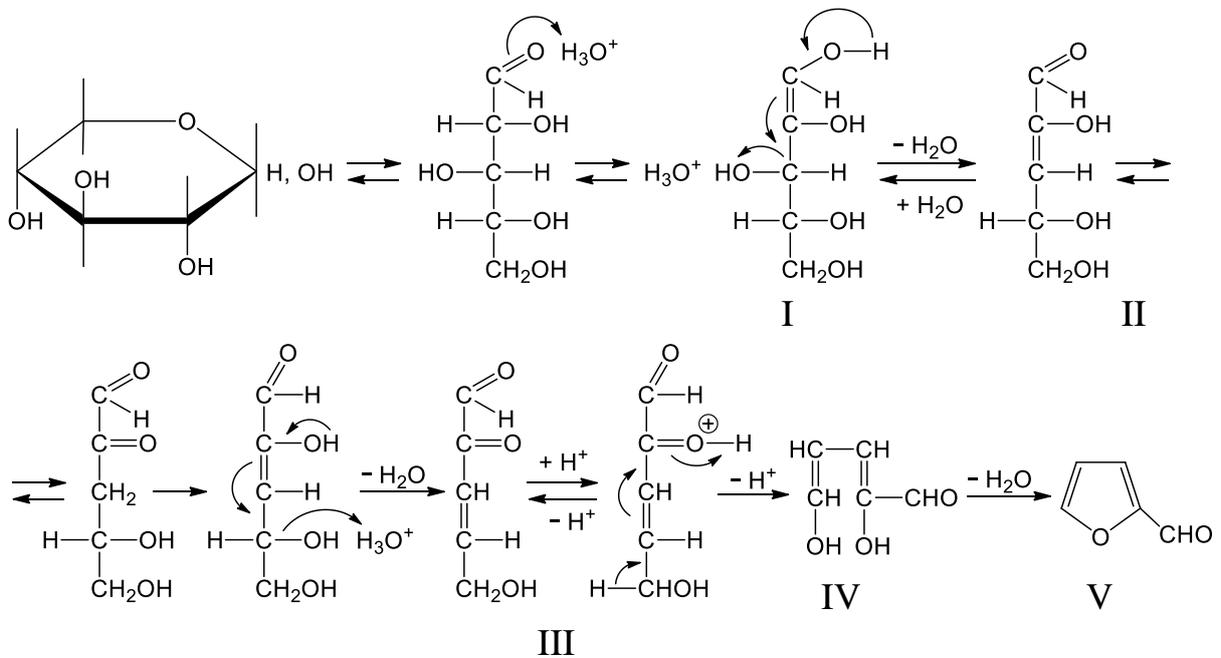


Рисунок 227. Схема образования фурфурола из пентоз

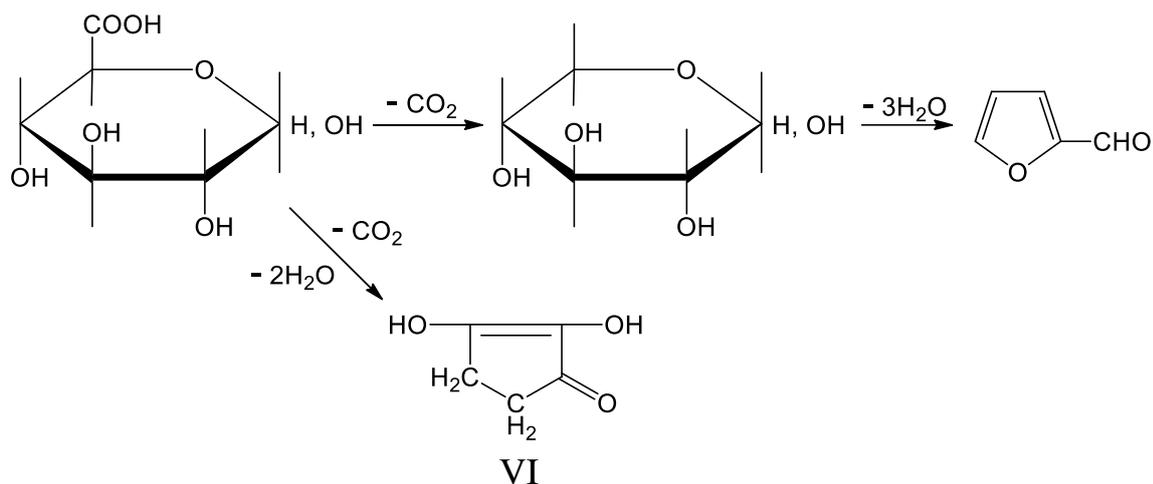
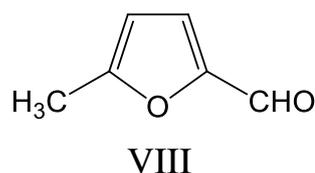
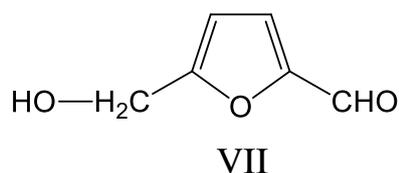


Рисунок 228. Схема образования фурфурола из уроновых кислот

В связи со сравнительно низкой скоростью декарбоксилирования, выход фурфурола из уроновых кислот ниже чем из пентоз. Он также снижается в результате образования побочного продукта – **редуктоновой кислоты (VI)**.

Превращение гексоз протекает аналогично с образованием **5-гидроксиметилфурфурола (VII)**, а метилпентоз с образованием **5-метилфурфурола (VIII)**



В зависимости от природы моносахарида, выход продуктов его вторичных превращений различен, также как и различна степень разложения самого моносахарида (табл. 233).

Таблица 233

Продукты вторичных превращений некоторых моносахаридов в условиях гидролиза 0,5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в течение 1 часа, при 180°C

Моносахарид и продукты его разложения	Содержание в гидролизате, %		
	глюкоза	галактоза	ксилоза
Моносахарид	33,43	59,16	8,1
Фурфурол	—	—	46,7
5-гидроксиметилфурфурол	55,7	следы	—
Левулиновая кислота	31,48	24,10	—
Муравьиная кислота	12,81	4,70	11,3
Гуминовые вещества	9,47	6,90	6,5
Выделившаяся вода	4,87	4,90	26,3

При кислотнo-каталитической обработке древесины происходят дальнейшие превращения фурановых производных с образованием высокомолекулярных темноокрашенных нерастворимых соединений, называемых «гуминовыми веществами\*». По видимому эти соединения являются аналогами веществ «черных варок» при сульфитных методах делигнификации древесины и образуются при трехмерной поликонденсации фурфурола в сетчатые полимеры (см. раздел 6.2.1.2). Кроме того фурфурол может взаимодействовать с растворимой фракцией лигнина с образованием т.н. **лигно-гуминового комплекса\*\***, их придающего темную окраску гидролизату с образованием коллоидных структур (табл. 234).

Таблица 234

Содержание коллоидов с гидролизатах

Древесная порода	Концентрация моносахаридов, %	Содержание коллоидов, г/л
Ель	3,15	0,04
	2,78	0,07
Берёза	2,92	0,04
	2,57	0,10

Допускается возможность взаимодействия фурфурола с моносахаридами. Так при взаимодействии фурфурола с ксилозой образуемая **3,5-о-фурфуриден-D-ксилофураноза** (IX). Низкомолекулярными продуктами превращения фурфурола являются различные кислоты, образующиеся из промежуточного соединения **2,5-дигидрокси-2,5-дигидрофурфурола** (X): **β-формилакриловая** (XI), **малеиновая** (XII), **фумаровая** (XIII), **янтарная** (XIV) и **α-кетоглутаровая** (XV). При распаде **5-гидроксиметилфурфурола** (VII) образуется муравьиная и **левулиновая кислоты** (XVI), а также высокомолекулярные продукты его поликонденсации (рис. 229).

Состав образующихся «гуминовых веществ» в результате конденсационных процессов происходящих между вторичными продуктами распада фурановых соединений зависит от природы образовавших их моносахаридов (табл. 23).

«Гуминовые вещества» представляют собой тяжелые хлопьевидные осадки коричневого цвета, выпадающие постепенно по мере старения гуминовых коллоидов причем скорость их выпадения тем выше, чем больше содержание углерода в них. Они частично растворимы в щелочах и

\* Не путать с «гуминовыми кислотами» (раздел 6.4.1)

\*\* Не путать с «гуминоподобным комплексом» (см. раздел 6.3.2.2)

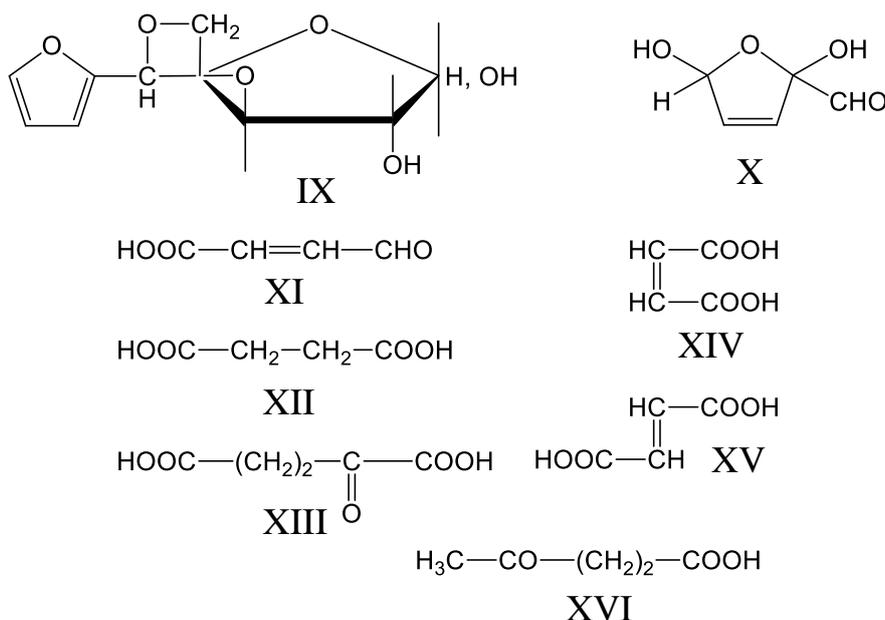


Рисунок 229. Низкомолекулярные продукты вторичных превращений фурановых соединений

Таблица 235

Элементный состав «гуминовых веществ»

«Гуминовые вещества» из	Углерод, %	Водород, %	Кислород, %
D-глюкозы	65,70	4,35	29,95
D-ксилозы	67,65	4,46	27,89
L-рамнозы	69,99	5,43	24,58
Фурфурола	69,80	4,41	25,79
5-гидроксиметилфурфурола	66,77	4,58	28,65

этаноле, но не растворимы в эфире и углеводородах. Они содержат гидроксильные, альдегидные и карбоксильные и около 15% - метоксильных групп. «При нитровании» связывают около 5-6% азота, при хлорировании – 22-23% хлора, при йодировании – 13-24% йода. Температуры их плавления находятся в интервале 80-85°C.

Образование «гуминовых веществ» является нежелательным, поэтому при разработке технологических режимов гидролиза необходимо учитывать соотношение скорости разложения полисахаридов, моносахаридов и фурановых соединений (табл. 236).

Как указывалось ранее в образовании **лигно-гуминового комплекса** принимают участие низкомолекулярные фрагменты макромолекул **лигнина**, образующиеся в результате кислотно-каталической обработки древесины. Катализатором при этом является уксусная кислота, образующаяся при деацелировании гемицеллюлоз.

## Температурные коэффициенты реакции гидролиза

Температурные интервал, °С	Температурный коэффициент скорости реакции		
	гидролиза полисахаридов	распада моносахаридов	превращение фурановых соединений
150–160	2,40	2,04	1,78
160–170	2,40	2,02	1,75
170–180	2,38	2,0	1,78

Образование низкомолекулярных фрагментов лигнина связано с гидролитическим расщеплением в кислой среде алкилалкильных и алкиларильных простых эфирных связей с участием  $\alpha$  и  $\beta$  атомов углерода пропановых цепей ФПЕ. Расщепление многочисленных  $\beta$ -эфирных связей может происходить как с присоединением молекул воды при разрыве эфирной связи (I), так и за счет дегидратации с образованием неопределенных промежуточных структур (II) (рис. 230).

В результате гидролитических процессов образуются низкомолекулярные соединения п-гидроксифенильного (I), гваецильного (II) и сингильного (III) типа (рис. 231).

Кроме этого в гидролизатах присутствуют производные пирокатехина и другие сильноокисленные фрагменты макромолекулы лигнина (рис. 232).

В продуктах гидролитической деструкции лигнина древесины хвойных пород преобладают соединения п-гидроксифенильного и гваецилового типа, а лиственных – гваицильного и сингильного типа. В результате их последующих превращений возможно образование **кетонов Гибберта** (см. раздел 6.2.1.6).

Кроме мономерных продуктов деградации лигнина образуются «димерные». Так в гидролизатах обнаружены **пинорезинол** (IV), **сингирезинол** (V) и соединения с дифенильной структурой (VI) (рис.233).

Возможно, также образование тримеров и других олигомерных продуктов деструкции лигнина.

При гидролизе древесины кроме деструкционных процессов в лигнине протекают и процессы конденсации, связанные с формированием пространственной структуры с редкой сшивкой, образованием жесткой пространственной сетки и синтезом полициклических бензоидных структур. Редкая сшивка макромолекул лигнина происходит в кислой среде даже при комнатной температуре. При температурах более 100°С этот процесс переходит во вторую стадию – образование жесткой пространственной сетки. При этом происходит образование новых связей

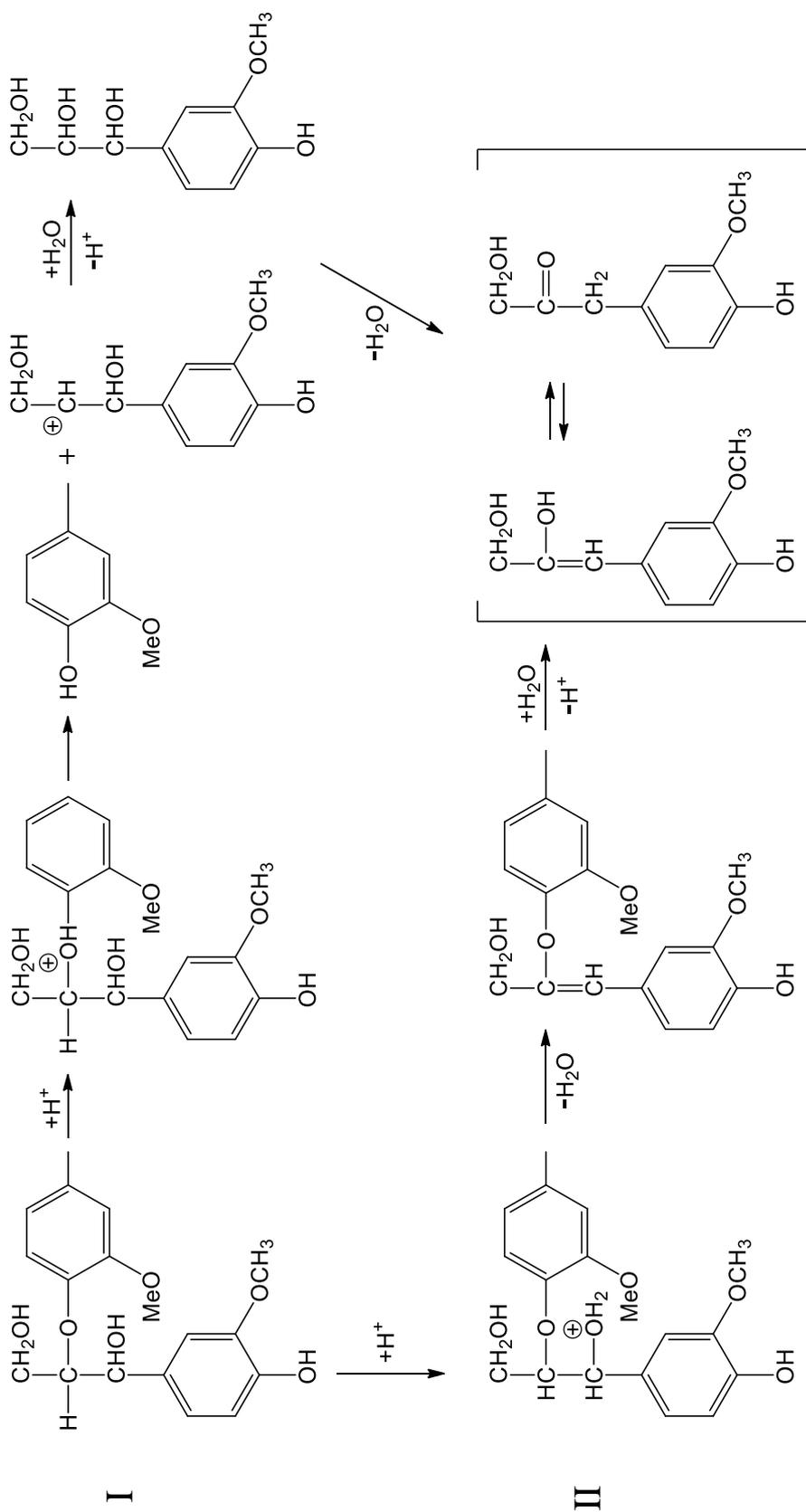
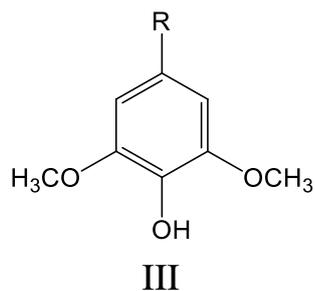
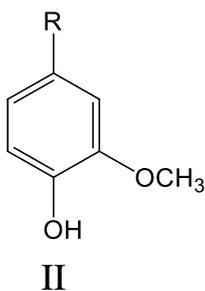
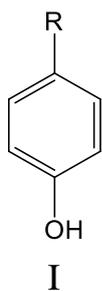


Рисунок 230. Схема расщепления простых эфирных связей в лигнине в процессе кислотного гидролиза древесины



где R: -H; -CHO; -COOH; -CH<sub>3</sub>; -CH<sub>2</sub>OH; -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH; -COCH<sub>3</sub>; -CH<sub>2</sub>COOH;  
 -CH=CHCOOH; -CH=CH-CH<sub>2</sub>OH; -CH=CH-CHO; -CHO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>;  
 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH; -CH<sub>2</sub>-CO-CH<sub>3</sub>; -CO-CO-CH<sub>3</sub>; -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH;  
 -CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>3</sub>; -CHOH-CHOH-CH<sub>2</sub>OH; -CO-CHOH-CH<sub>3</sub>;  
 -CHOH-CO-CH<sub>3</sub> и др.

Рисунок 231. Мономерные продукты кислотного гидролиза лигнина

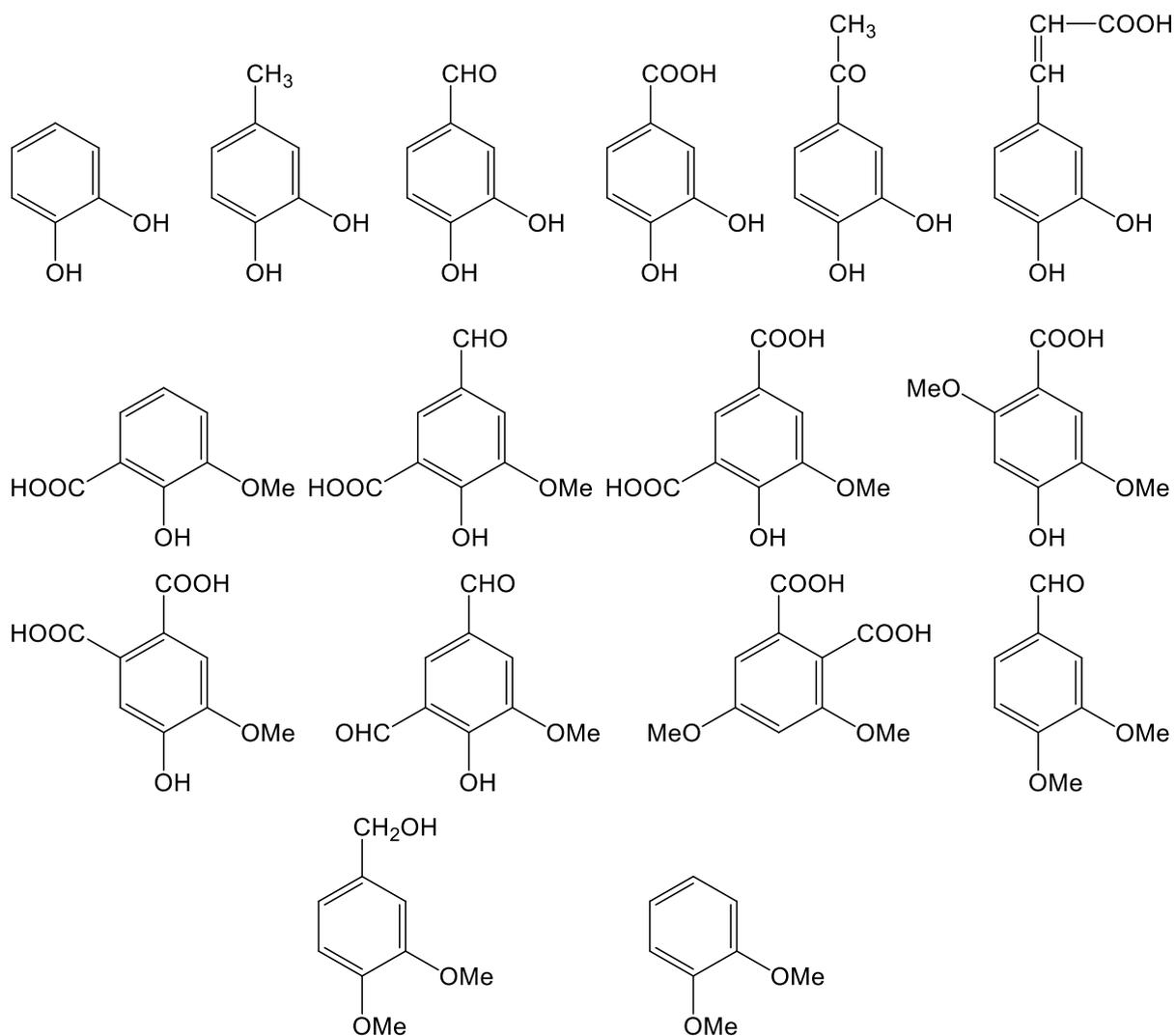


Рисунок 232. Мономерные продукты окисления лигнина при кислотном гидролизе

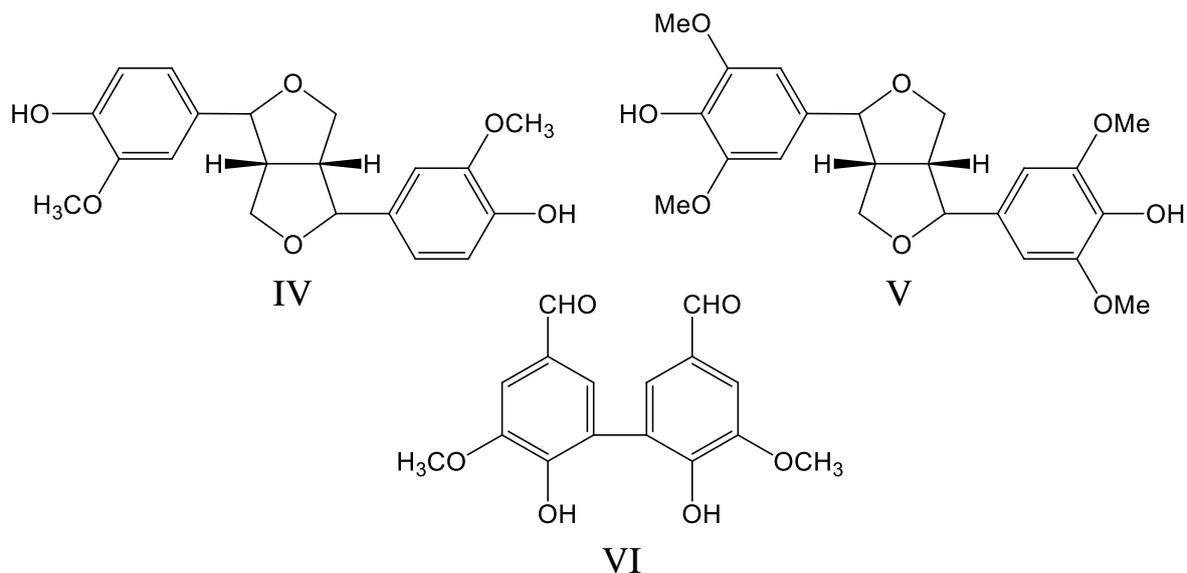


Рисунок 233. Димерные продукты кислотного гидролиза

между фенилпропановыми звеньями при участии алифатических цепей и ароматических циклов. Конденсационные превращения лигнина протекают по гетеролитическому механизму с образованием в качестве активных центров карбокатионов с участием пропановой цепи ФПЕ (рис.234).

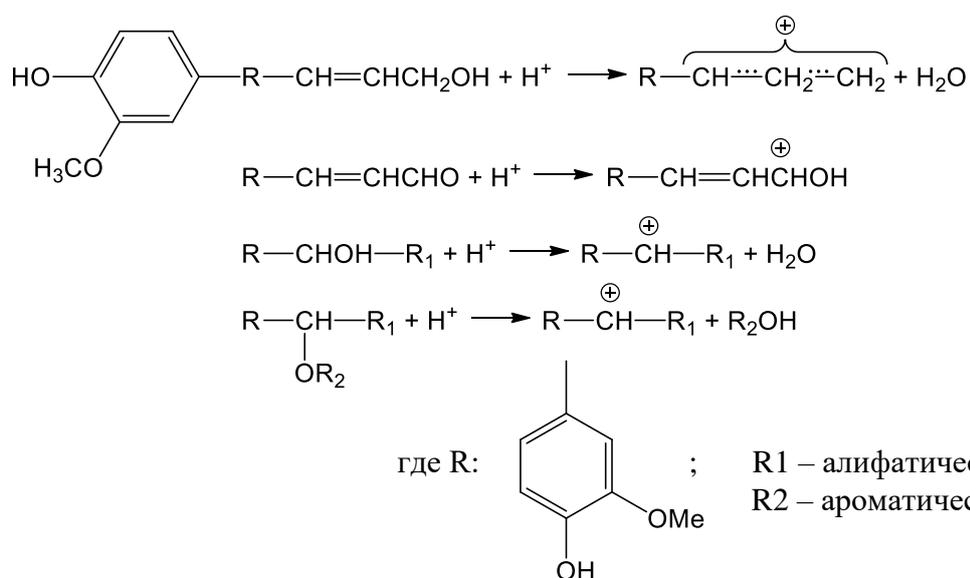


Рисунок 234. Механизм конденсационных процессов в лигнине при кислотном гидролизе древесины

Следствием конденсационных процессов в лигнине является быстрое уменьшение содержания гидроксильных групп в  $\alpha$  и  $\gamma$  положении пропановой цепи, карбонильных, а также фенольных гидроксильных. Так в среде 1% соляной кислоты при  $200^{\circ}\text{C}$  в течении 1 часа участвуют в конденсационных процессах 90% –  $\alpha$ -гидроксидов, 80% -  $\gamma$ -гидроксидов, 70% карбониллов и 20% фенольных гидроксидов. Возможные направления конденсационных процессов с участием  $\alpha$ -гидроксидов и  $\alpha$ -O-4' простых эфирных связей в лигнине представлены на схеме (рис. 235).

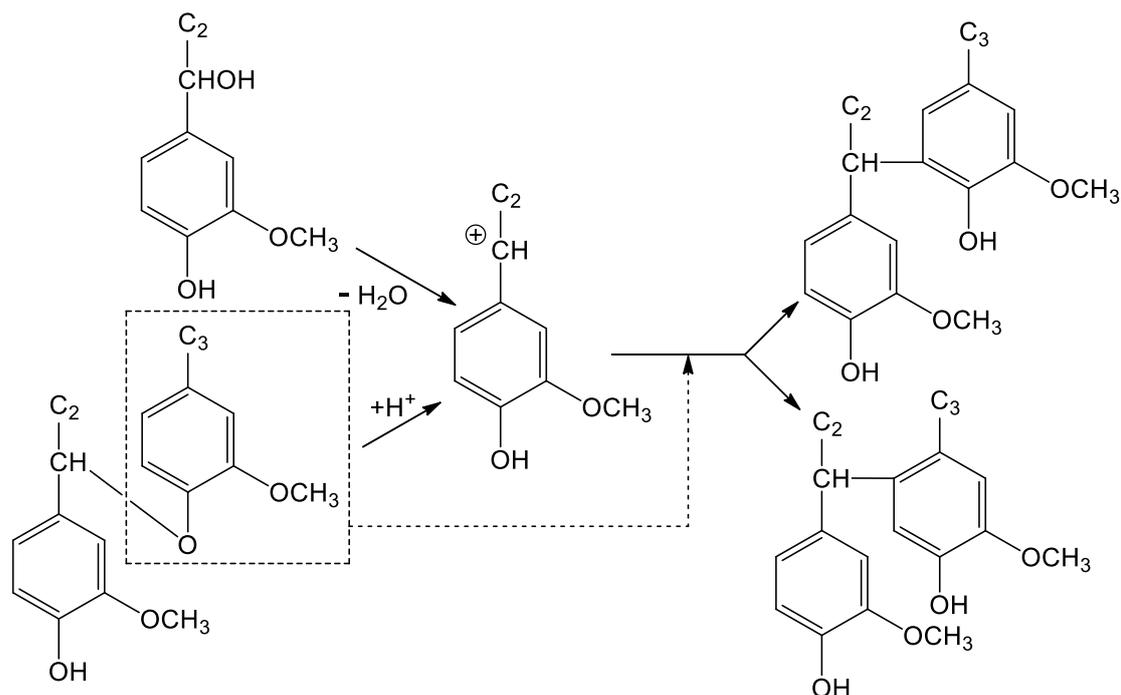


Рисунок 235. Схема образования C-C связей в процессе конденсации лигнинов

В условиях кислотного гидролиза возможна также перегруппировка сопровождающаяся дегидратацией с образованием фенолкумарановых структур (рис. 236).

В жестких условиях гидролиза древесины 0,5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 180-190<sup>o</sup>C может происходить образование вторичных ароматических структур с конденсированными циклами в результате димеризации ФПЕ по алифатическим цепям с двойными связями (рис. 237).

Возможны также сшивка ФПЕ метиленовыми мостиками вследствие их взаимодействия с формальдегидом – одним из продуктов гидролиза (рис. 238).

Не исключена конденсация лигнина с фурфуролом – продуктом разрушения моносахаридов с образованием «гуминовых веществ», сорбируемых поверхностью лигнина и частично растворимых с образованием, вместе с низкомолекулярными фрагментами лигнина, лигногуминового комплекса.

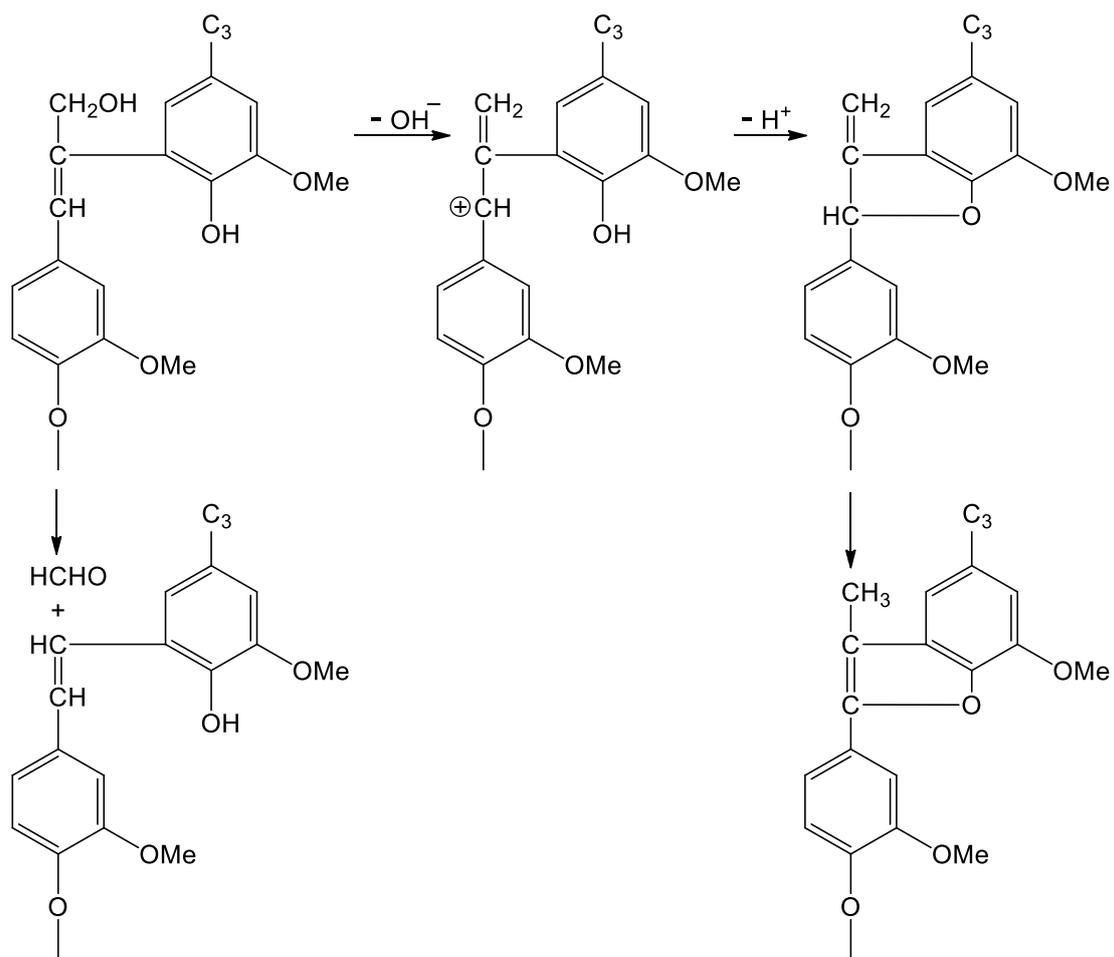


Рисунок 236.Схема образования фенилкумарановых структур при конденсации лигнина

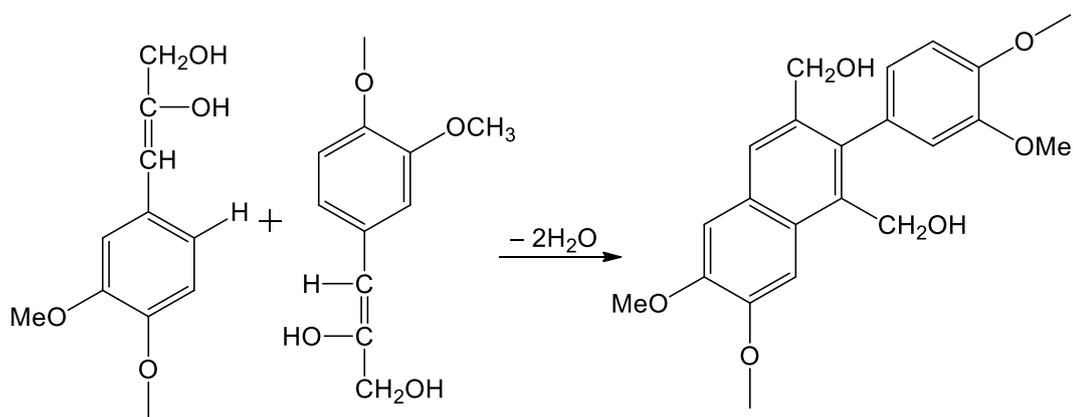


Рисунок 237.Схема образованием конденсированных структур в гидролизном лигнине

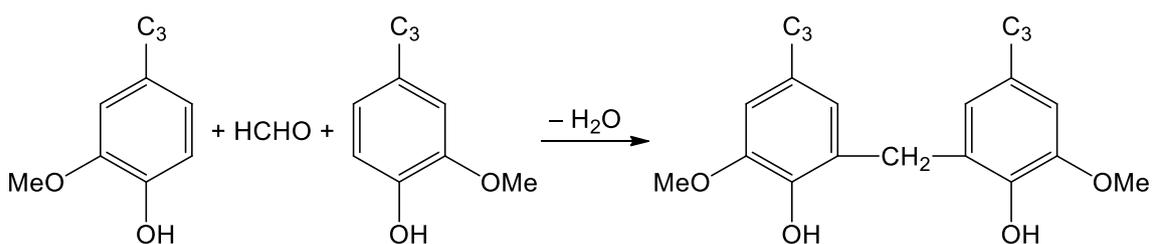


Рисунок 238.Схема образования дифенилметановых структур в гидролизном лигнине

Конденсационные процессы доминируют над процессами фрагментации лигнина в процессе гидролиза древесины, поэтому основным побочным продуктом этого процесса являются «гидролизный лигнин» (рис. 239). Технический «гидролизный лигнин» представляет собой смесь ароматических конденсированных продуктов, фрагментов полисахаридов, адсорбированных моносахаридов, минеральных ( $H_2SO_4$  или  $HCl$  и т.д.) и органических кислот, смол, восков и солей (табл. 237).

Таблица 237

Состав технического гидролизного лигнина

Компоненты и функциональные группы	Содержание, %
Конденсированные ароматические продукты:	73,0-62,5
- метоксильные группы	10,0-11,0
- фенольные гидроксилы	до 3,0
Трудногидролизуемые полисахариды	15,0-20,0
Моно и олигосахариды	7,0-10,0
Смолистые вещества:	7,0-10,0
- высшие карбоновые кислоты	4,0
- стерины	4,0
- высокоплавкие смолы	2,0
Минеральные кислоты	0,6-1,5
Зола	до 3,0

В состав золы образующейся при сжигании гидролизного лигнина входят следующие оксиды:  $CaO$  – 32,8%;  $MgO$  – 0,6%;  $Fe_2O_3$  – 16,5%;  $SiO_2$  – 49,5%;  $P_2O_5$  – 1,5%.

Гидролизный лигнин обладает достаточно развитой внутренней поверхностью: в набухшем состоянии – 760-790 м<sup>2</sup>/г. Влагопоглощение сухого гидролизного лигнина составляет 0,11-0,12 г/г, а водопоглощение – 0,85-1,1 г/г.

#### 6.2.2.2. Гидролиз концентрированными и безводными кислотами

Многочисленные процессы, происходящие при воздействии концентрированных кислот, на полисахариды представлены на схеме (рис. 240).

Набухание полисахаридов сопровождается разрывом части межмолекулярных связей. В зависимости от надмолекулярного строения полисахаридов, количества, концентрации и свойств кислоты возможно поверхностное (мицелярное) или молекулярное (пермитоидное) набухание с проникновением в толщу, как аморфных так и кристаллических зон, волокна.

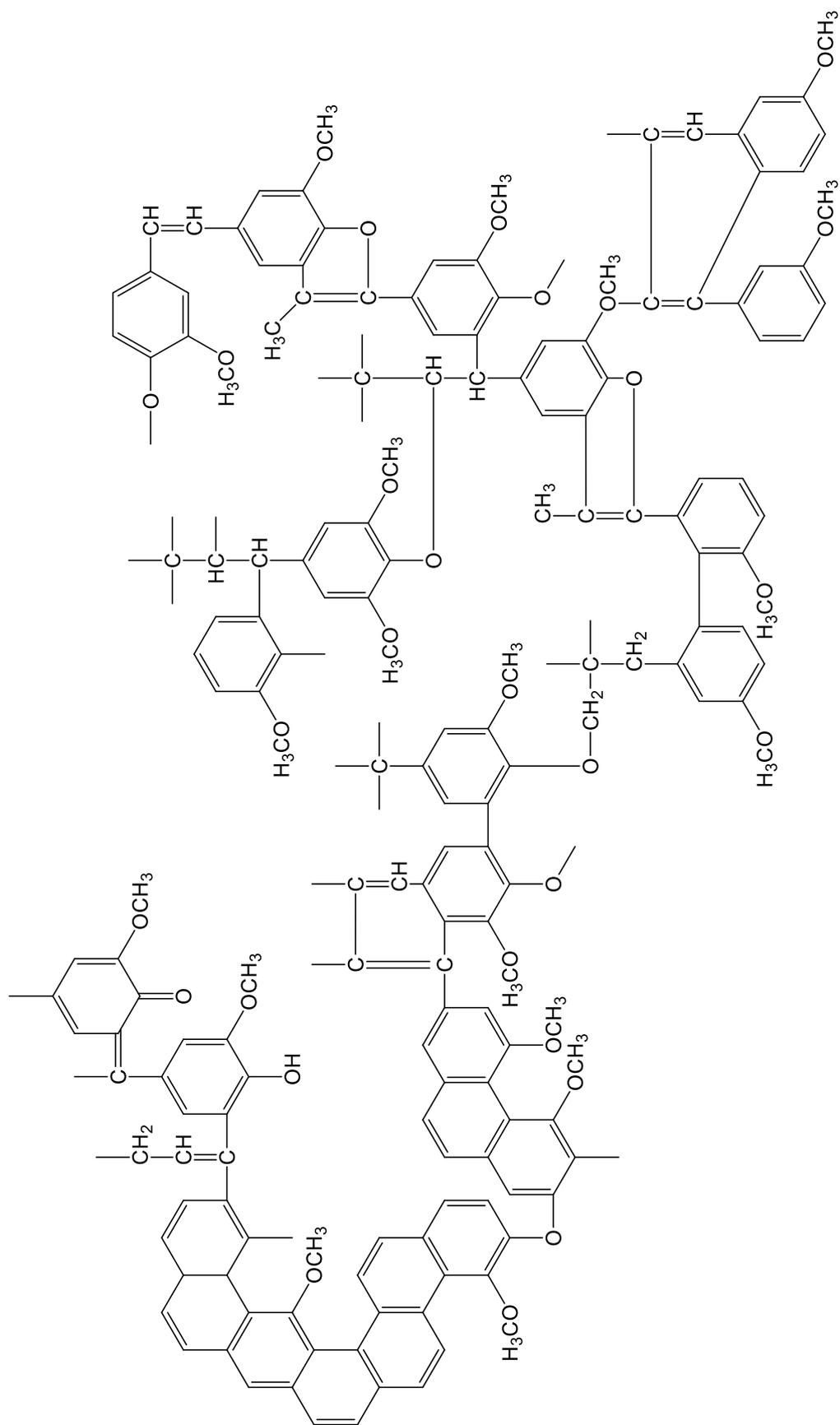


Рисунок 239. Строение фрагмента макромолекулы гидролизованного лигнина

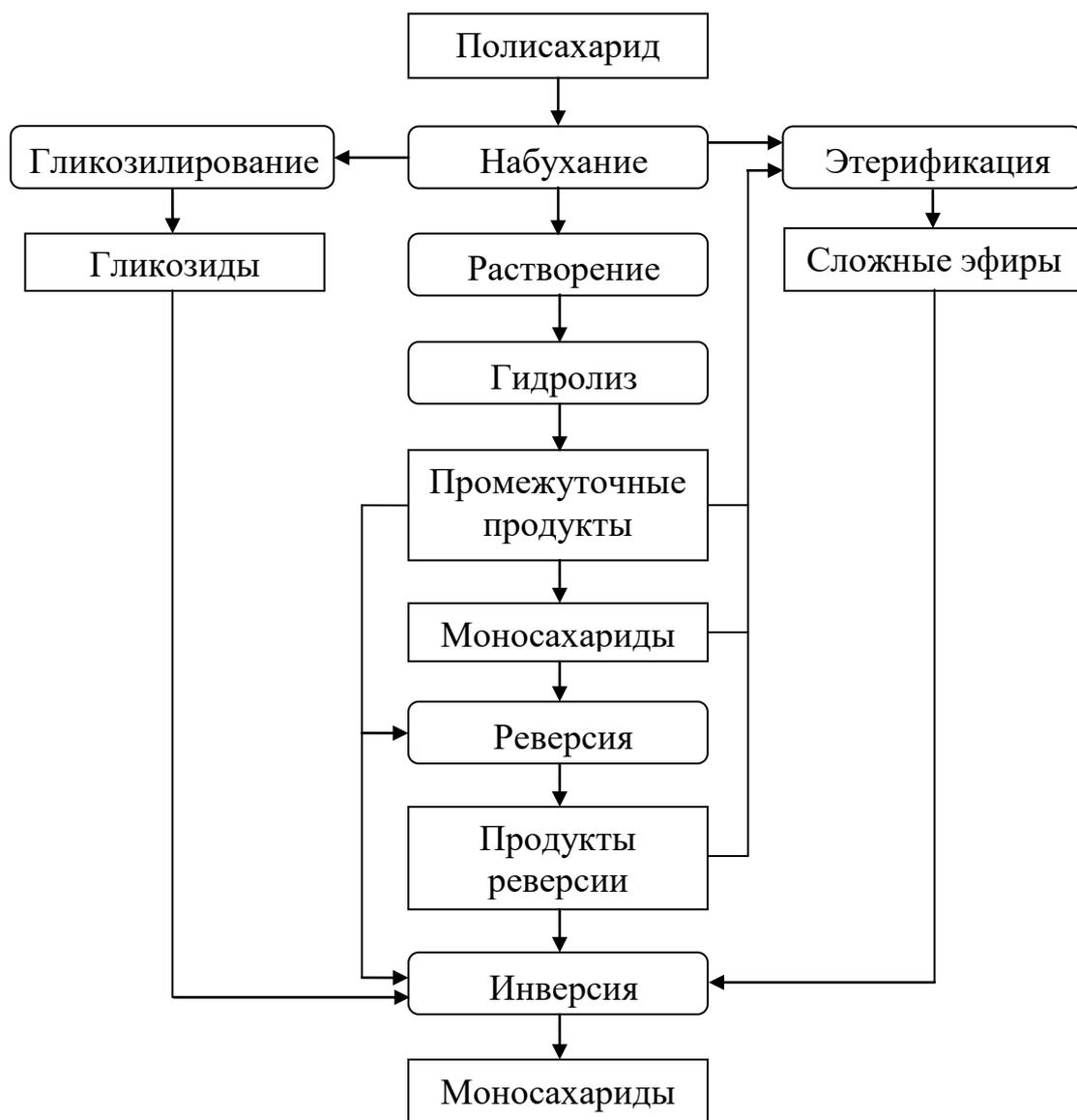


Рисунок 240. Схема превращения полисахаридов при обработке концентрированными кислотами

Набухание целлюлозы в HCl начинается при ее концентрации более 37%, в HBr – около 48%, в HF – более 50%, в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> более 50-55%, в H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – около 80%. С ростом концентрации кислоты ограниченное набухание переходит в неограниченное – растворение. Растворение целлюлозы в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> происходит при концентрации более 62%, гемицеллюлоз более 50-55%, для HCl соответственно при 39%, и более 35-36%. Для ортофосфорной кислоты существует две зоны концентрации с максимальным растворяющим действием на целлюлозу – 82-84% и 92-97%, для HF – 75-80%, для HBr – 57%.

При набухании и растворении полисахаридов в концентрированной серной кислоте изменяется их надмолекулярная структура, происходит

сорбция кислоты, сольватация элементарных звеньев, макромолекул и их агрегатов. В раствор переходят не только макромолекулы целлюлозы, но и их агрегаты, которые в набухшем состоянии имеют размеры мицелл коллоидных растворов. Наряду с этим в результате расщепления гликозидных связей происходит деполимеризация полисахаридов, частичная их этерификация и образование аддитивных и оксониевых соединений.

Набухшая и частично растворенная целлюлоза подвергается гидролизу с образованием ряда промежуточных продуктов, первым из которых является **амилоид**. Амилоид включает полисахариды со степенью полимеризации около 20, выпадающие в виде белого хлопьевидного осадка из раствора при разбавлении его водой, средняя молекулярная масса полисахаридных продуктов гидролиза в амилоиде зависит от концентрации серной кислоты и времени обработки (табл. 238).

Таблица 238

Полисахаридный состав амилоида из целлюлозы с м.м. 288.000 Да

Концентрация серной кислоты, %	Время обработки	Средняя молекулярная масса полисахарида в амилоиде, Да
63,3	1 час	9175
	6 часов	4725
	24 часа	3080
72,0	2 мин	6160
	10 мин	5880
	1 час	3600

Приведенные данные свидетельствует о резком увеличении скорости гидролиза целлюлозы в 20 раз в интервале концентраций серной кислоты в 63,3-72,0%, что свидетельствует, по видимому, о разном механизме процесса. При повышенной концентрации  $H_2SO_4$  скорость процесса настолько велика, что с.п. целлюлозы за 2 мин снижается с 1800 до 38.

Процесс образования амилоида на практике используется для **пергаментирования** бумаги при кратковременном соприкосновении ее с концентрированной кислотой. «**Пергамент**» - полученный таким методом представляет собой целлюлозный скелет почти не измененной целлюлозы склеенный продуктами ее гидролиза, причем, степень пергаментирования возрастает от центра к поверхности листа.

При дальнейшем воздействии концентрированной серной кислоты на амилоид фрагменты целлюлозных макромолекул подвергается дальнейшему гидролизу с образованием **целлодекотринов**. Целлодекотрины представляют собой группу продуктов распада целлюлозы со степенью полимеризации от 6 до 20, хорошо растворимых в холодной воде. При высушивании целлодекстрины теряют способность

растворяться в холодной воде, вследствие их частичного структурирования за счет образования дополнительных водородных связей, но растворяются в горячей и не растворяются в спирте.

Следующей ступенью гидролитической деструкции является превращение целлодекстринов в **олигосахариды** со степенью полимеризации от 2 до 5. Они хорошо растворяются как в воде так и в спирте и могут быть выделены из раствора большим избытком смеси спирта с эфиром. Все представители олигосахаридов получены в чистом виде:

- **целлобиоза** – микрокристаллический порошок со слабым сладким вкусом и  $t_{пл} = 225^{\circ}\text{C}$ ;
- **целлотриоза** – мелкие призматические кристаллы со слабо сладковатым вкусом и  $t_{пл} = 238^{\circ}\text{C}$  с разложением;
- **целлотетраоза** – игольчатые кристаллы слабо сладковатого вкуса  $t_{пл} = 251^{\circ}\text{C}$  с разложением;
- **целлопентаоза** – слегка сладковатый порошок белого цвета,  $t_{пл} = 266^{\circ}\text{C}$  с разложением.

С увеличением степени полимеризации олигосахаридов закономерно снижается их оптическая активность (табл. 239).

Таблица 239

Удельное вращение плоскости поляризованного света  $[\alpha]_D$  водных растворов олигосахаридов

Олигосахариды*	Угол вращения, $[\alpha]_D^{15}$
Целлобиоза	+ 35,2
Целлотриоза	+ 23,2
Целлотетраоза	+ 17,0
Целлопентаоза	+ 13,1

\* для глюкозы  $[\alpha]_D^{15} = 52,5^{\circ}$

Конечный продукт гидролиза целлюлозы концентрированными кислотами – глюкоза, образуется по мономолекулярному механизму аналогично гидролизу разбавленными кислотами (см. рис. 233). Протонирование и расщепление гликозидных связей происходит за счет высокой концентраций ионов гидроксония, образующихся при диссоциации концентрированной серной кислоты. При этом достигается высокая степень протонирования, однако из-за низкой температуры процесса скорость расщепления гликозидных связей ниже, чем при действии разбавленных кислот при высоких температурах.

Параллельно с образованием оксониевых соединений и расщеплением гликозидных связей олигосахаридов протекает процесс

этерификации гидроксильных групп элементарных звеньев преимущественно у  $C_6$  со степенью этерификацией  $\gamma=20$ , (I) впервые обнаруженный Браконно в 1818г. Помимо частичной этерификации гидроксильных групп возможно образование оксониевых соединений по гликозидным связям с последующим гликозилированием у  $C_1$  (II) (рис.241).

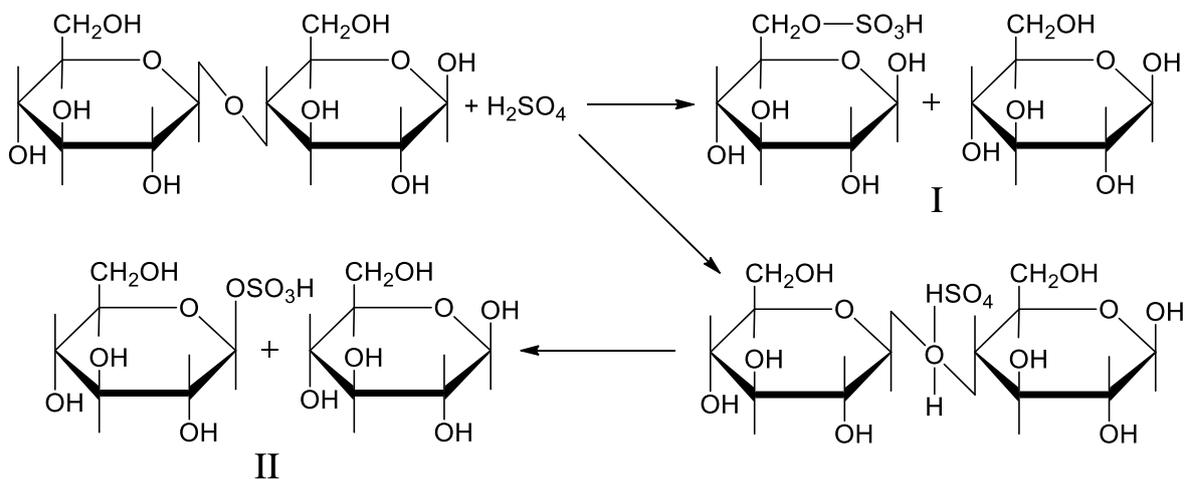


Рисунок 241. Схема этерификации и гликозилирования целлобиозы

Характерной особенностью процесса гидролиза концентрированными кислотами является **реверсия** образовавшихся моносахаридов по реакции Фишера с образованием олигосахаридов и более высокомолекулярных продуктов. Этому способствует повышенная концентрация моносахаридов в растворе, наличие кислотного катализатора и водоотнимающего вещества в виде концентрированной серной кислоты. При этом образующаяся при гидролизе целлюлозы глюкоза в результате мутаротации превращается в равновесную систему  $\alpha$  и  $\beta$  пиранозных изомеров, которые при взаимодействии, друг с другом образуют продукты с преобладанием  $\alpha 1-6'$  и  $\beta 1-6'$  гликозидных связей через промежуточные карбокатионы с открытой цепью (рис. 242).

Процесс реверсии может протекать как путем конденсации молекул глюкозы, так и путём их присоединения к олигосахаридам. При этом образуются продукты реверсии с  $\alpha 1-4'$  и  $\alpha$  и  $\beta 1-6'$  гликозидными связями. На определенной стадии процесса наступает динамическое равновесие между продуктами гидролиза и продуктами их реверсии.

Степень реверсии зависит от времени пребывания моносахарида в концентрированной кислоте и его природе (табл. 240).

Одновременно с реверсией часть моносахаридов подвергается более глубоким и необратимым изменениям с образованием **«гуминовых веществ»**. Наиболее устойчивыми в этом отношении являются глюкоза, галактоза и отчасти манноза (табл. 241).

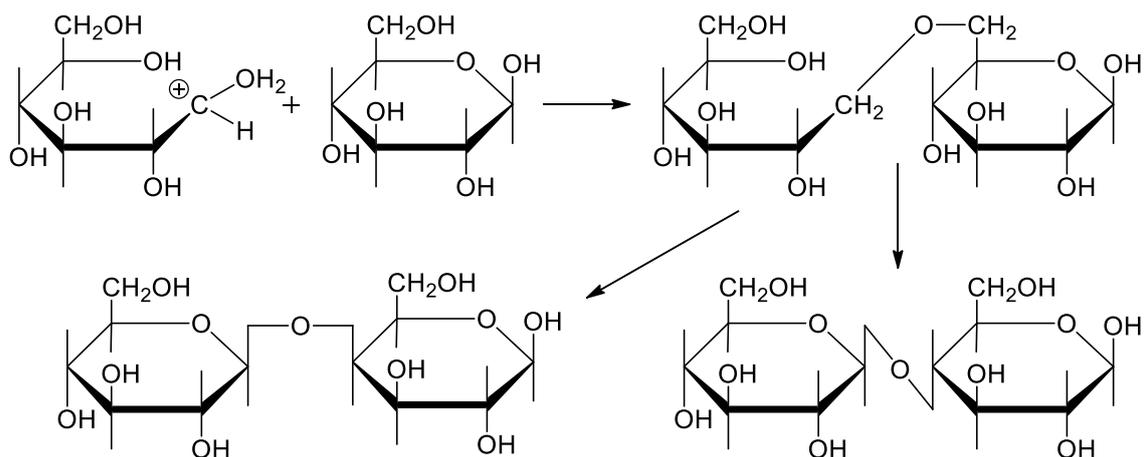


Рисунок 242. Схема реверсии глюкозы

Таблица 240

Степень реверсии моносахаридов в 72% серной кислоте

Продолжительность кислотной обработки, мин	Остаточная концентрация моносахарида после реверсии, %			
	глюкоза	галактоза	манноза	ксилоза
0	100	100	100	100
5	46,0	27,1	40,0	28,3
20	34,0	25,0	21,6	26,4
40	25,0	24,3	20,8	20,6
90	24,0	24,3	20,6	18,0

Таблица 241

Образование гуминовых веществ из моносахаридов в 72% серной кислоте

Моносахарид	Содержание гуминовых веществ, % в гидролизатах при времени выдержки		
	48 часов	96 часов	114 часов
Глюкоза	0,03	0,96	1,35
Галактоза	0,09	2,32	4,42 (не наоборот)
Манноза	0,96	2,09	3,02 (с этим)
Арабиноза	9,92	17,74	24,86
Ксилоза	36,30	43,30	44,58

Максимальное количество гуминовых веществ из ксилозы связано с большим количеством фурфурола образующимся при ее дегидротации, и последующей его конденсацией.

В результате параллельно-последовательного протекания рассмотренных процессов при гидролизе полисахаридов концентрированными кислотами образуется сложная смесь, состоящая из

продуктов гидролиза и продуктов реверсии, которые частично этерифицированы и гликозирваны. Содержание моносахаридов в такой смеси невелико (табл. 242).

Таблица 242

Концентрация глюкозы в гидролизате

Продолжительность гидролиза, час 80% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Концентрация глюкозы
0,5	8,4
1,0	13,1
2,0	20,1
3,0	22,9
4,0	24,4
6,0	26,1
8,0	24,5
10,0	24,1
12,0	24,0

Приведенные данные показывают, что несмотря на почти мгновенную растворимость целлюлозы в 80% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> процесс гидролиза не заканчивается даже через 12 часов, вследствие реверсии глюкозы, приводящей даже к снижению её концентрации при выдержке более 8 часов.

Для превращения компонентов реакционной смеси в моносахариды проводят процесс **инверсии**, т.е. дополнительный гидролиз разбавленными кислотами при температуре кипения и атмосферном давлении. При этом кроме разрыва гликозидных связей происходит отщепление сложноэфирных групп в образовавшихся **сульфогликозидах** и **сульфоэфирах** олигосахаридов.

Принципиальной особенностью процесса гидролиза концентрированными кислотами является возможность получения высокого выхода моносахаридов (62-65%), так как температура гидролиза 20-40 °С и инверсии 100°С не приводит ко вторичным процессам распада моносахаридов, и получаемые сиропы имеют высокую концентрацию в 10-18%.

Растворяющее действие концентрированной соляной кислотой после ее донасыщения газообразным HCl на целлюлозу было обнаружено еще в 1859 году французским химиком Пелузом. Позднее, в 1912 году это явление было изучено Вильштеттером и Цехмейстером применительно к древесине. Было показано, что концентрированная соляная кислота, содержащая 37% HCl слегка желатинизирует, но не растворяет целлюлозу, а сверх концентрированная 39,9% концентрации растворяет ее в течении 1-2 минут, 40,8% - 10 секунд, а 41,4%-ная растворяет целлюлозу почти мгновенно. Максимальная концентрация растворившейся целлюлозы также зависит от концентрации кислоты, так максимальное значение для

HCl 39,9% концентрации составляет 7% целлюлозы в растворе, для 40,8% HCl – 12-13%, для 41,4% HCl – 15%, а для 43,8% – около 23%. Растворимость целлюлозы в 43,8% соляной кислоте может быть повышена насыщением ее газообразным HCl при избыточном давлении 100 мм.рт.ст. при  $t = 25^{\circ}\text{C}$ . При этом увеличение содержания HCl в соляной кислоте на 5,3% повышает растворимость целлюлозы более чем в 2 раза до концентрации 48,0%. На этот процесс сильно влияет температура (табл. 243).

Таблица 243

Влияние температуры на растворение целлюлозы в сверхконцентрированной соляной кислоте

Температура, °C	Растворимость целлюлозы, % в соляной кислоте с концентрацией			
	39,1%	40,6%	42,4%	43,8%
-10	1,46	2,51	2,70	3,97
0	1,93	2,94	3,30	4,21
10	2,08	3,72	6,10	10,8
20	4,14	14,8	17,9	13,5
25	6,30	18,5	21,1	22,7
30	1,16	13,2	19,2	19,5
40	0	6,17	12,6	13,1

Снижение растворимости целлюлозы при температуре выше  $25^{\circ}\text{C}$  связано с выделением газообразного HCl из соляной кислоты и снижением ее концентрации даже ниже 37,0%, при которой целлюлоза вообще не растворяется.

Добавление хлорида цинка в количестве 20% в концентрированную соляную кислоту концентрацией 37% приводит к растворению в этой смеси до 34% целлюлозы.

После растворения целлюлозы в сверхконцентрированной соляной кислоте она гидролизуется до глюкозы, концентрации которой увеличивается не пропорционально времени гидролиза (табл. 244).

Таблица 244

Степень гидролиза целлюлозы сверхконцентрированной соляной кислотой

Время гидролиза, мин	Степень гидролиза целлюлозы до глюкозы, %
240	12,3
270	16,9
375	25,5
440	38,2

Безводные кислоты также гидролизуют целлюлозу и воздействуют на продукты ее деградации. Так безводная серная кислота быстро растворяет и обугливает целлюлозу, однако некоторая ее часть превращается в трисульфат целлюлозы  $[C_6H_7O_5(SO_3H)_3]_n$  – **целлюлозосерную кислоту**. Аналогичные продукты образуются при действии на целлюлозу паров  $SO_3$ . Целлюлозосерная кислота при высушивании обугливается, но в растворах образует стабильные соли, при кислотном разложении которых выделяется регенерированная целлюлоза.

При действии безводной серной кислоты на глюкозу и другие моносахариды они легко растворяются и обугливаются, образуя темные «гуминовые вещества», постепенно переходящие в уголь, с выделением газов  $SO_2$ ;  $CO_2$ ;  $CO$  и др.

Растворение целлюлозы в жидком безводном фтористом водороде было обнаружено Гором ещё в 1896 году. Он быстро и в больших количествах растворяет целлюлозу с образованием бесцветной подвижной жидкости, представляющей раствор гликозилфторида в безводном HF. При испарении этого раствора фтористый водород удаляется и образуется сиропообразная масса легко растворимая в холодной воде, но не обладающая востонавливающей способностью и сладким вкусом – **полиглюкозан (целлан)**. Целлан представляет собой, по-видимому, реверсивный полисахарид  $[C_6H_{10}O_5]_{14}$  с молекулярной массой 2000-2300 и  $\alpha$ -гликозидными связями в макромолекуле.

При действии избыточного количества безводного жидкого HF на древесину в раствор переходит более 90% углеводов причем это происходит достаточно быстро (1-2 мин) и практически независит от древесной породы (табл. 245). Конечными продуктами обработки древесины безводными HF являются целлодекстрины, обладающие разной растворимостью (табл. 246), постепенно переходящие в водорастворимые моносахариды.

Таблица 245

Растворяющая способность безводного HF

Содержание HF на 100г сухой древесины	Растворимость углеводов древесины, %
50,0	32,0
77,0	62,0
100,0	86,0
130,0	87,0
200,0	92,0

Растворимость фракции целлодекстринов из фтористоводородного гидролиза

Фракция	Выход, %
Нерастворимая в воде	7,5
Осаждаемая холодным спиртом	18,6
Осаждаемая горячим спиртом	11,2
Не осаждаемая спиртом	60

Кроме этого образуется незначительное количество фторированных фрагментов лигнина и некоторые другие фторсодержащие соединения.

При действии безводного HF на моносахариды происходит их переход из  $\beta$  в  $\alpha$  форму с последующей конденсацией в декстрины со степенью полимеризации от 7 до 14. Также образуется незначительное количество гликозидфторида, легко разлагаемого в присутствии следов воды при удалении фтористого водорода.

Жидкий HCl не растворяет целлюлозу. При обработке им она теряет волокнистую структуру превращаясь в светло-фиолетовый порошок, легко и полностью растворимый в воде, но не растворимый в спирте, по составу представляющий собой смесь целлодекстринов.

При действии газообразного хлорида водорода на полисахариды наблюдается их постепенная деполимеризация, выражающаяся в увеличении количества веществ растворимых в воде и в 10% растворе NaOH, которое зависит от температуры, времени обработки, а также давления хлорида водорода (табл. 247).

Некоторое снижение растворимости целлюлозы при повышении температуры выше 80°C и продолжительности обработки более 4 часов, по-видимому связано с процессами реверсии низкомолекулярных продуктов деструкции целлюлозы. Что же касается давления, то его повышение вплоть до 4,4 МПа приводит к 100% растворению целлюлозы. При этом давлении возможно образование гликозилхлоридов, разлагающихся в присутствии следов воды с образованием глюкозы, подвергающееся последующей реверсии. Аналогично в этих условиях ведет себя и древесина растворяясь на 78,1%, а оставшееся часть представляет собой видоизмененный лигнин.

Моносахариды образующиеся при гидролизе древесины поглощают газообразный HCl без разложения, с образованием нестойких соединений, разлагающиеся в присутствии воды, а жидкий HCl переводит их в декстрины типа целлана.

При обработке древесины концентрированными кислотами лигнин претерпевает конденсационные процессы, аналогичные происходящим в случае гидролиза древесины разбавленными кислотами (см. раздел 6.2.2.1).

Влияние температуры и продолжительности обработки целлюлозы  
газообразным HCl при разном давлении

Температура обработки, °С	Растворимость, после обработки, %		
	в холодной воде	в 10% NaOH	общая растворимость
-20	7,6	9,3	16,9
0	8,1	11,9	20,0
20	10,2	23,0	33,1
40	13,1	59,7	72,9
80	18,0	81,2	100
120	36,1	46,5	82,6
Продолжительность обработки, мин			
5	9,3	18,0	27,3
15	8,6	18,7	27,3
60	8,9	21,1	30,3
120	10,2	23,0	33,2
240	13,4	32,5	49,5
300	11,9	31,1	43,0
Давление HCl, мм. рт. ст.			
810	9,8	11,5	21,3
910	9,3	16,2	25,5
960	9,1	16,1	25,2
1010	10,1	22,4	32,5
1060	10,7	22,2	32,9
1160	10,2	27,9	38,1

Но так как процесс протекает при значительно низких температурах, глубина конденсационных процессов невелика и лигнин в значительной степени сохраняет свою реакционную способность.

Кроме низкомолекулярных ароматических продуктов деградации лигнина в гидролизат переходят лигнаны, танины и их низкомолекулярные фрагменты в виде **фенола; о-,м-,п-крезолов; гваякола; пирокатехина; резорцина; гидрохинона; 2,4- и 3,5-ксиленолов** и т.д.

В процессе гидролиза также подвергаются изменениям вещества растворимые в органических растворителях. Так основной компонент экстрактивных веществ хвойных  $\alpha$ -пинен превращается в дипентен, дигидротерпеновые спирты, п-цимол и ряд других соединений.

Превращение  **$\alpha$ -пинена** (I) протекает по карбоний-ионному механизму с изомеризацией в  **$\beta$ -пинен** (III), через пинил-карбокатион (II), образующийся в результате протонирования. При расщеплении напряженного цикла бициклический карбокатион (II), изомеризуется в моноциклический терпенил – карбокатион (IV), который находится в

равновесии с ионом карбония (V). В результате диспропорционирования этих ионов образуются дипентен (VI);  $\alpha$ -(VII) и  $\gamma$ -терпинен (VIII) и терпинолен (IX) (рис. 243).

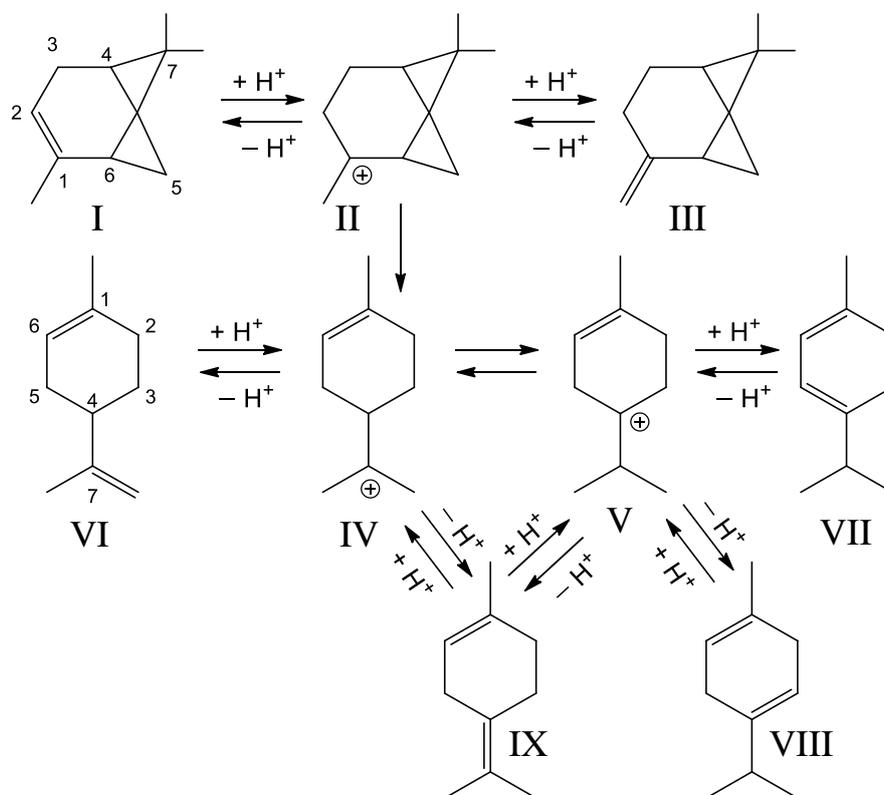


Рисунок 243.Схема превращения  $\alpha$ -пинена в условиях кислотного гидролиза древесины

В результате дегидрирования  $\alpha$ -терпинена (VII) и дипентена (VI) образуется **n-цимол** (X) являющийся конечным продуктом превращения терпенов в условиях гидролиза (рис. 244).

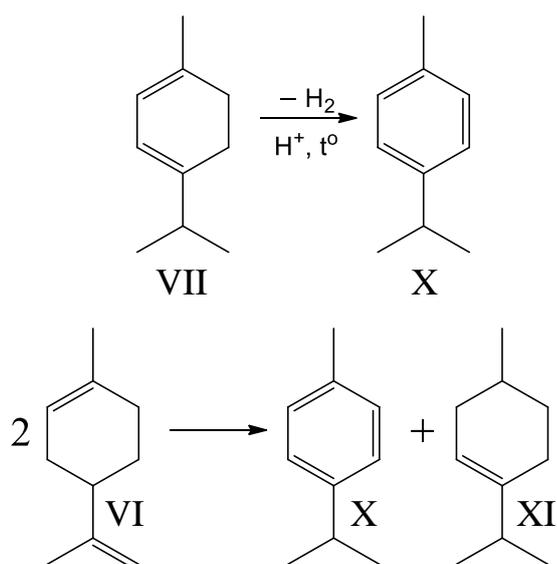


Рисунок 244. Схемы образования n-цимола в условиях кислотного гидролиза целлюлозы

Сравнительно невысокое содержание **3-ментена** (XI) в гидролизном скипидаре свидетельствует о преимущественном дегидрировании, а не диспропорционировании терпенов.

При действии кислот  $\Delta^3$ -карен изомеризуется в  $\Delta^4$ -карен и дипентен. Более стабилен к действию кислот **камфен**, что связано с высокой прочностью его пятичленного цикла, по сравнению с неустойчивостью четырех и трехчленного циклов соответственно  $\alpha$ -пинена и  $\Delta^3$ -карена.

Наряду с процессами изомеризации и дегидрирования в кислотной среде возможны полимеризационные превращения терпенов с образованием димеров и более высокомолекулярных олигомеров. Эти продукты не переходят в состав гидролизатов в виде стойких эмульсий, а выводятся вместе с гидролизным лигнином, адсорбируясь на нём. С лигнином удаляются также смоляные кислоты, нерастворимые в кислой среде.

### 6.2.2.3 Другие методы гидролиза

Кроме гидролиза древесины разбавленными, концентрированными и безводными кислотами существуют и другие виды промышленного гидролиза: **высокотемпературный, автокаталитический**, гидролиз растворами солей, **радиационный, ферментативный\***.

Под **высокотемпературным гидролизом** подразумевается кислотный гидролиз измельченной древесины (опилок, мелкодисперсной пульпы) при температурах выше  $210^{\circ}\text{C}$  и высоких давлениях до 5 МПа – превышающих давления насыщенного пара при соответствующих температурах. Данные условия поддерживаются в экструзионных аппаратах непрерывного действия. При концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1-3%, температуре  $230\text{-}250^{\circ}\text{C}$  и давлении 2,5-5,0 МПа, в разных зонах экструдера-гидролизера продолжительность гидролиза составляет 25 секунд, степень конверсии целлюлозы в глюкозу – 50-55%, а гемицеллюлоз в моносахариды  $\approx 100\%$ , при концентрации сахаров в гидролизате около 10%. Выход продуктов гидролиза по отношению к абс. сухой древесине составляет **глюкозы** – 30%, **ксилозы** – 11,3%, **гидроксиметилфурфурола** – 9,7%, **фурфурола** – 5,3%, кислот – 3%, прочих растворимых продуктов – 8,2%, не гидролизованной целлюлозы – 11,3%, лигнина 21,2%.

Разновидностью высокотемпературного гидролиза можно считать **автокаталитический-взрывной гидролиз** под действием уксусной кислоты, образующейся в результате отщепления ацетильных групп от

---

\* Процессы ферментативного гидролиза рассмотрены в разделе 6.3.3.

макромолекул гемицеллюлоз в условиях высокотемпературной обработки при 200-240°C и давлении около 4 МПа (табл. 248).

Таблица 248

Автогидролиз древесины под действием 1% уксусной кислоты

Время гидролиза	Степень гидролиза древесины, %	Содержание моносахаридов, % от сухих веществ гидролизата	
		до инверсии	после инверсии
30	19,7	41,1	83,3
60	22,3	43,0	84,2
120	24,3	52,9	83,2

При этих условиях древесная щепка либо выдерживается в течение 30-120 минут либо 0,5-5,0 мин с последующим мгновенным сбросом давления до атмосферного («паровой взрыв»). В результате резкой декомпрессии происходит разрыв древесных частиц на тонкие волокна с полным гидролизом гемицеллюлоз и частичным целлюлозы и лигнина до моно- и олиго-сахаридов и низкомолекулярных фенолов. При повышении температуры до 265-300°C степень деструкции компонентов лигноуглеводного комплекса достигает 90%, а при 330-360°C – происходит полное ожигание древесинного вещества («гидротермолиз» или «гидрокрекинг»).

Каталитическое действие неорганических кислот ( $H_2SO_4$ ;  $HCl$  и др.), а также органических как внесенных в реакционную среду, так и образующихся в процессе гидролиза ( $CH_3COOH$ ,  $HCOOH$  и др.), может быть заменено действием некоторых кислых солей ( $NaHSO_3$ ) или солей подвергающихся гидролизу с образованием сильно кислотной среды. К таким солям могут быть отнесены хлориды алюминия, меди, железа и других металлов (табл. 249).

Таблица 249

Гидролиз целлюлозы растворами хлорида железа (III)

Концентрация $FeCl_3$ , %	Температура гидролиза, °C	Продолжительность гидролиза, мин	Степень гидролиза целлюлозы, %
0,00	174	60	1,5
0,10			9,8
0,20			14,9
0,30			15,2
0,50			17,3
0,80			31,2
1,00			33,0
1,00	185	180	73,4

Негидролизуемые средние соли такие как  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ , гидролизуют целлюлозу в гораздо меньшей степени соизмеримой с ее гидролизуемостью в воде (табл. 250).

Таблица 250

Гидролиз целлюлозы растворами средних солей

Концентрация соли, %	Температура гидролиза, °С	Продолжительность гидролиза, мин.	Степень гидролиза целлюлозы, %
0	185	180	2,21
1,0 $\text{MgCl}_2$			4,69
2,0 $\text{MgCl}_2$			5,52
4,0 $\text{MgCl}_2$			5,61
1,0 $\text{NaCl}$		60	3,13
1,0 $\text{KCl}$			3,10
1,0 $\text{Na}_2\text{SO}_4$			3,13

Из приведенных данных следует независимость скорости гидролиза от концентрации солей и отсутствие каталитического действия катионов металлов.

Высокомолекулярные компоненты древесины относятся к полимерам деструктурирующимся под действием ионизирующих излучений. При дозах излучения до 0,1 МГр химический состав древесины практически не изменяется. При увеличении интегральных доз до 0,3 МГр наблюдается возрастание выхода водорастворимых веществ (для древесины березы до 8,6% по сравнению с 2,4% для необлученной). Более глубокая деструкция древесины и изменение ее химического состава и физико-химических свойств происходит при дозах 0,3-1,0 МГр. При этом наиболее важным процессом является расщепление гликозидных связей в полисахаридах (рис. 245).

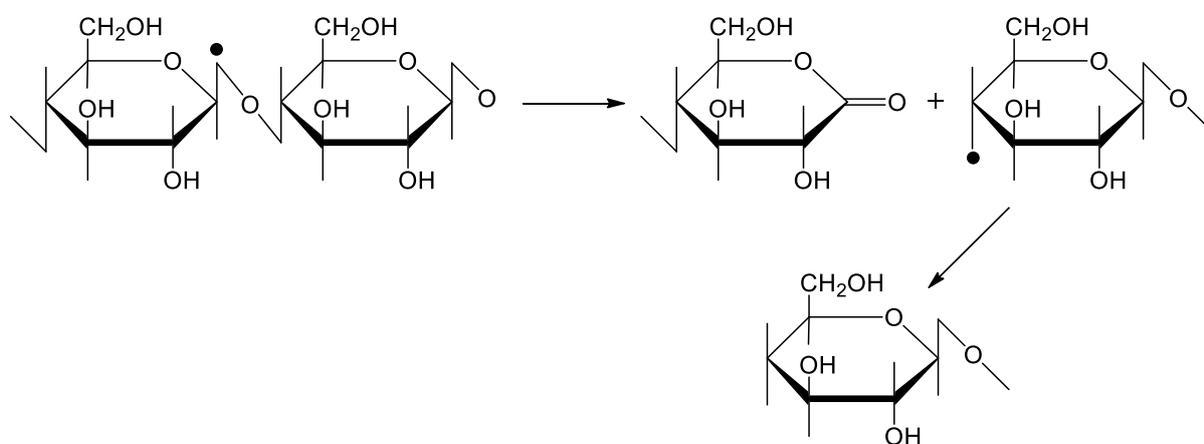


Рисунок 245. Схема радиолиза целлюлозы

Под действием радиации деструкция полисахаридов протекает по статистическим законам и сопровождается снижением молекулярной массы и образованием олигосахаридных продуктов. Выход моносахаридов при этом невелик. В зависимости от условий радиолитического разрыва гликозидной связи могут образовываться гидроксилы, карбонилы или карбоксилы. Помимо расщепления гликозидных связей происходит разрушение элементарных звеньев с появлением дополнительных альдегидных и кетонных карбониллов и карбоксиллов. Так при дозе 0,8 МГр содержанием карбониллов в холоцеллюлозе березы возрастает с 1,18% до 1,35%, а карбоксиллов с 0,74% до 1,5%. Карбонилы образуются за счет дегидрирования гидроксиллов у C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> и C<sub>6</sub>, с последующим окислением до карбоксила у C<sub>6</sub>. Основными продуктами окислительного радиолитического разложения углеводов древесины являются олигомерные и мономерные кислоты (**Д-глюконовая, Д-глюкуроновая** и т.д.).

При дальнейшем увеличении дозы облучения в пределах 1,0-2,0 МГр наблюдается образование низкомолекулярных кислот (**уксусной и муравьиной**) и нелетучих оксикислот в количестве от 4% до 7% от массы древесины. В паровой фазе появляются легколетучие компоненты: **ацетальдегид, пропионовый альдегид, ацетон, этилацетат, этанол, метанол**. Степень полимеризации целлюлозы при этом снижается с 1500 до 25, а степень кристалличности с 0,6 до 0,45. В результате нарушения надмолекулярной структуры целлюлозы происходит ее аморфизация.

При поглощенных дозах менее 0,5 МГр заметно сказывается защитное действие лигнина, замедляющего процесс радиолитического разложения полисахаридов. При более высоких значениях доз глубина превращения целлюлозы мало зависит от присутствия лигнина. При этом он сам частично деструктируется до олигомерных и мономерных фрагментов, включая фенолы, ароматические альдегиды и кислоты, снижая свою молекулярную массу. Одновременно продукты деструкции лигнина подвергаются процессам конденсации с образованием высокомолекулярных соединений.

### 6.2.3. Термолитические процессы

Термолитическое воздействие на древесину оказывается во многих процессах её физического и химического модифицирования и химической переработки, таких как сушка, гидротермическая обработка, горячее прессование, термосклеивание, отделка, делигнификация, гидролиз и пр. Однако повышение температуры во всех перечисленных случаях является интенсифицирующим фактором основных процессов, направленных на получение целевых продуктов и материалов (модифицированной древесины, технических целлюлоз, продуктов гидролиза). В случае же термической переработки древесины термолитические процессы играют

главную роль в получении целевых продуктов – твёрдых (**древесный уголь**), жидких (**древесные смолы**) и газообразных.

В зависимости от условий процесса различают **пиролиз** – процесс деструкции высокомолекулярных компонентов древесины в бескислородной среде с образованием углеродистого остатка (**углежжение**), а кроме этого низкомолекулярных жидких и газообразных продуктов (**сухая перегонка**). В тех случаях, когда термообработка древесины, её компонентов или коры не заканчивается образованием конечных продуктов (в первую очередь – древесного угля), а носит промежуточный характер (**смолокурение, дёгтекурение**) процесс носит название **термолиза**.

Термохимические восстановительные процессы превращающие компоненты древесины в жидкие продукты называются **ожижением**, а окислительные процессы превращающие компоненты древесины в газообразные продукты – **газификацией**.

### 6.2.3.1. Пиролиз древесины и её компонентов

Наименее термостойкими компонентами древесины судя по температуре начала потери массы являются **гемицеллюлозы**, а наиболее термостойким – **целлюлоза**, **лигнин** же занимает промежуточное положение. Однако, если термостойкость оценивать с точки зрения завершения процесса активной потери массы, то самым термостойким компонентом древесины является лигнин, так как активный распад гемицеллюлоз заканчивается при 280-300°C, целлюлозы при – 350-370°C, а лигнина при – 500-550°C.

Основными компонентами **гемицеллюлоз древесины лиственных пород**, наиболее часто используемых в качестве сырья для пиролиза, являются **ксиланы**, поэтому наибольшее внимание уделяется термораспаду именно этих полисахаридов.

Так начиная со 175°C, в 4-о-метилглюкуроноксилане уменьшается доля высокомолекулярной фракции и увеличивается низкомолекулярной, и начинается потеря массы. Одновременно с расщеплением макромолекул происходит изменение элементарных звеньев, увеличивается содержание углерода и уменьшается водорода и кислорода, снижается содержание метоксильных групп и в меньшей степени карбоксильных (табл. 251).

Активный термораспад **4-о-метилглюкуроноксилана** протекает в две стадии. Первая стадия протекает с большей скоростью и заканчивается при 245-255°C с образованием промежуточного продукта, с низким содержанием фурфуролобразующих фрагментов. Химические изменения структуры элементарных звеньев основной цепи протекают со значительно большей скоростью и глубиной, чем распад боковых звеньев 4-о-метилглюкуроновой кислоты. Остаток при 300°C содержит лишь

Таблица 251

## Изменение состава 4-о-метилглюкуронсилана при пиролизе

Температура, °С	Потеря массы, %	Элементный состав, %			Функциональный состав, %	
		С	Н	О	–ОНЗ	–СООН
20	–	44,67	6,68	48,65	2,55	11,5
175	1,2	45,29	6,34	48,37	2,38	11,5
195	2,3	45,85	6,20	48,05	2,05	11,5
215	10,5	46,85	6,05	47,14	1,3	11,4

незначительное количество фурфуролобразующих фрагментов. При дальнейшем повышении температуры продолжается распад с потерей массы с уменьшающейся скоростью и идёт формирование структуры угольного остатка (табл. 252).

Таблица 252

## Влияние температуры на состав продуктов пиролиза 4-о-метилглюкуронсилана

Температура, °С	Состав продуктов пиролиза, %		
	уголь	жидкие продукты	газы
250	62,70	16,90	20,40
285	55,10	28,70	16,20
300	50,79	31,80	17,50
305	42,70	34,90	22,40

Химические реагенты кислотного и основного характера оказывают сильное влияние на выход отдельных продуктов пиролиза. В присутствии хлорида цинка более чем в 2 раза увеличивается выход угля и фурфурола. Гидроксид натрия наряду с увеличением выхода этих продуктов приводит к увеличению почти в 2 раза выхода метанола и в 3 раза углекислого газа, с пропорциональным уменьшением выхода уксусной кислоты (табл. 253).

Из жидких продуктов, образующихся при пиролизе ксиланов основным является **уксусная кислота**. Ещё работами Падовани, проведёнными в 1929 году было выяснено, что она образуется за счёт отщепления ацетильных групп, находящихся у С<sub>2</sub> или С<sub>3</sub> элементарных звеньев основной цепи макромолекул ксиланов.

На модельных соединениях, имитирующих группу атомов С<sub>2</sub> и С<sub>3</sub> элементарного звена ксиланов было установлено, что образование уксусной кислоты происходит двумя путями:

- молекулярное отщепление ацетильной группы с участием атома водорода соседнего углеродного атома (I);
- гетеролитической реакции отщепления ацетильной группы с участием гидроксильного водорода соседнего углеродного атома (II) (рис. 246).

Основные продукты пиролиза 4-о-метилглюкоксила, при  $t=300^{\circ}\text{C}$ 

Продукт	Выход, %		
	из исходного ксилана	с добавлением $\text{ZnCl}_2$	с добавлением $\text{NaOH}$
Уголь	10,0	23,0	23,0
Ацетальдегид	1,0	1,9	1,6
Фуран	2,2	3,5	0,4
Ацетон	1,4	следы	5,8
Метанол	1,0	1,0	1,8
Диацетил	следы	следы	следы
Этанол	следы	–	0,6
Бутанон-2	следы	–	1,4
Оксиацетон	0,5	следы	0,8
3-оксифутанон-2	0,6	следы	0,6
Уксусная кислота	10,3	9,3	3,4
Фурфурол	2,2	5,0	0,6
Вода	14,0	15,0	19,0
Газы	8,0	6,0	22,0

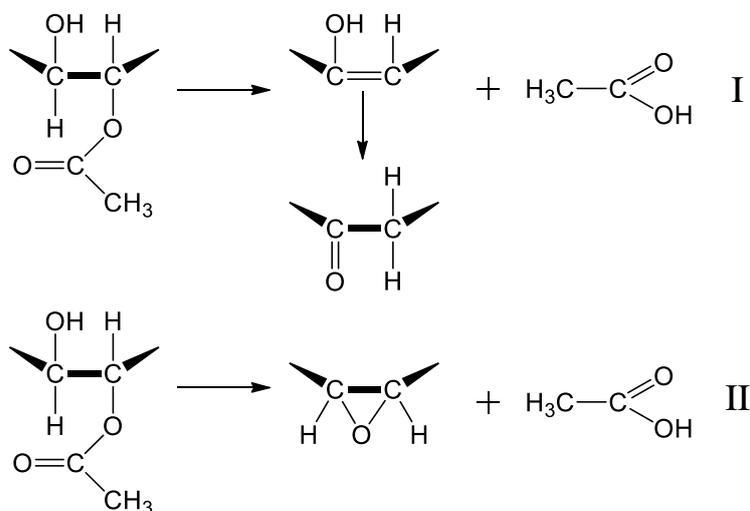


Рисунок 246. Схемы образования уксусной кислоты из ацетилированных ксиланов

По современным представлениям образование **фурфурола** из ксиланов происходит без перестройки углеродного скелета элементарного звена, а альдегидная группа образуется из ацетильной группы полисахарида (рис. 247).

На начальной стадии процесса происходит дегидратация ксилозы, образовавшейся из ксилана, путём отщепления гидроксильной группы у  $\text{C}_3$  и атома водорода у  $\text{C}_2$ . В результате ксилоза (I) превращается в енол (II), который переходит в более устойчивую кето-форму 3-дезоксиксилозана (III). Пиранозная форма ксилозана напряжена и неустойчива поэтому она в

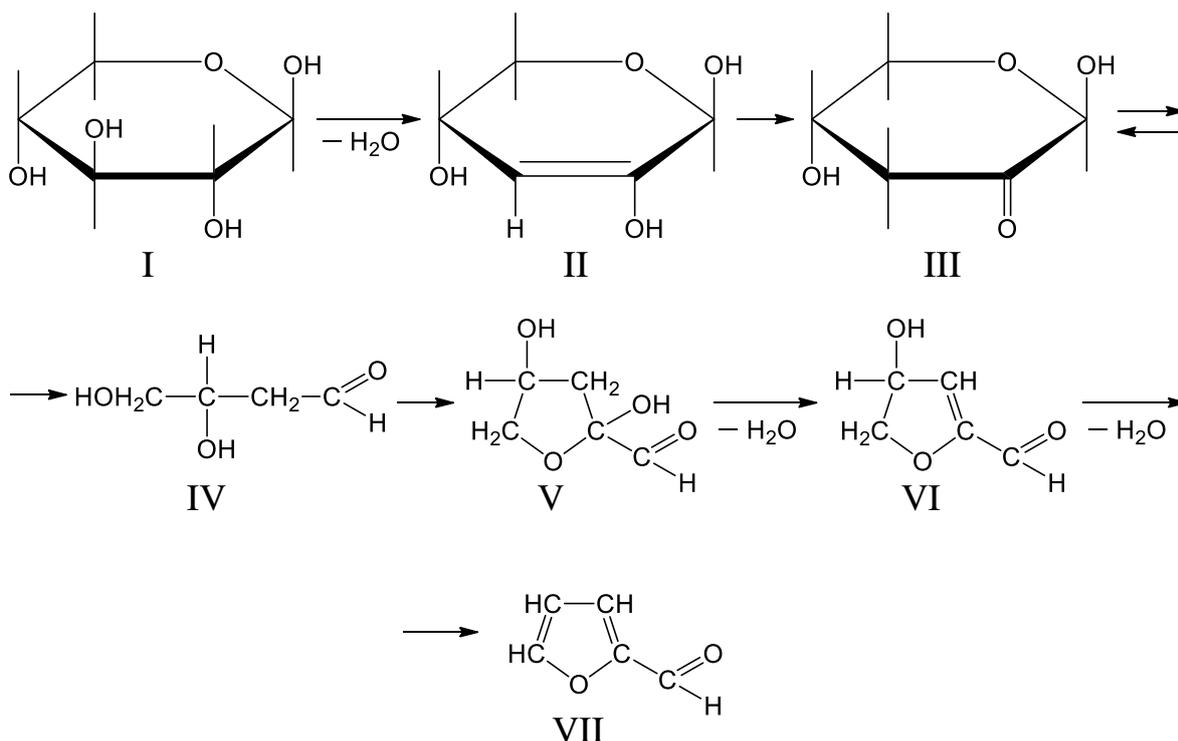


Рисунок 247. Схема образования фурфурола из неацелированных ксиланов

дальнейшем переходит через открытую форму (IV) в более устойчивую фуранозную форму (V). На следующей стадии фуранозная форма 3-дезоксиксилозана дегидратируется с участием гидроксила у  $\text{C}_2$  в промежуточном соединении (VI), превращающемся с последующей дегидратацией в фурфурол (VII).

Ещё один продукт пиролиза гемицеллюлоз – **матанол** образуется в основном из метокси групп находящихся у  $\text{C}_4$  боковых звеньев метилглюкуроновой кислоты 4-о-метилглюкуронарабосилана за счёт внутримолекулярного отщепления метокси-группы от остатка метилглюкуроновой кислоты (рис. 248).

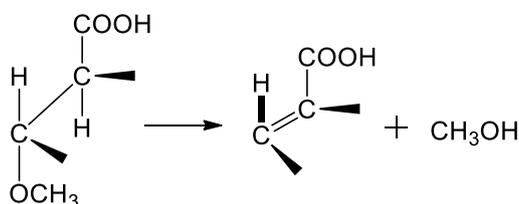


Рисунок 248. Схема образования метанола из 4-о-метилглюкуронарабосилана

**Гемицеллюлозы древесины хвойных пород** имеют большую термическую устойчивость чем ксиланы лиственных пород. Так **арабогалактан** лиственницы при температуре  $215^\circ\text{C}$  существенно не

отличается от исходного как по составу так и по строению, а его термораспад начинается при более высоких температурах (табл. 254).

Таблица 254

Основные продукты пиролиза арабогалактана при  $t=300^{\circ}\text{C}$

Продукт	Выход, %
Уголь	32,80
Смола отстойная	2,50
Смола растворимая	3,96
Уксусная кислота	2,85
Муравьиная кислота	0,08
Сложные эфиры	0,87
Кетоны	0,33
Альдегиды	0,26
Вода	37,85
Газы	17,0

**Целлюлоза** имеет более высокую термическую устойчивость, чем гемицеллюлозы благодаря линейному регулярному строению макромолекул и наличию многочисленных водородных связей между ними. Однако наличие в макромолекулах целлюлозы небольшого количества ациклических элементарных звеньев несколько снижает её термическую устойчивость.

Состав продуктов пиролиза целлюлозы очень сложен, среди них идентифицировано не менее 100 индивидуальных соединений. Среди них в первую очередь следует назвать группу веществ сохранивших углеродный скелет элементарного звена целлюлозы с шестью атомами углерода: **1,6-ангидрогликопиранозу (левоглюкозан) (I), 1,6-ангидро-3-дезоксигекс-2-улозу (II), 1,6-ангидро-3,4-дидезоксигекс-3-ен-2-улозу (левоглюкозенон) (III), 4-дезоксиглицерогекс-1-ен-3-улозу (IV), 3-дезоксиглицерогексозон (глюкозон) (V), 1,6-ангидрогликофуранозу (VI), 3,6-ангидрогликопиранозу (VII), 1,4;3,6-диангидрогликопиранозу (VIII), 5-оксиметилфурфурол (IX), фуран-2,5-диальдегид (X), 5-метилфурфурол (XI), 2,5-диметилфуран (XII), оксиметил-2-фурилкетон (XIII), метил-2-фурилкетон (XIV), 2-винилфуран (XV), 2-метил-3-окси- $\gamma$ -пирон (мальтоп) (XVI), 2-метил-3,5-диокси- $\gamma$ -пирон (XVII), 3-окси-6-метил- $\alpha$ -пирон (XVIII), 3-метилциклопен-2-ен-2-ол-1-он (XIX) и 3-метилциклопент-3-ен-2-ол-1-он (XX).**

Кроме этого в результате деградации элементарного звена образуются соединения с 5-ю и 4-мя атомами углерода: углеводороды – циклопентадиен, 1,4-циклогексадиен, этилбензол, стирол, моно-, ди- и триметилбензолы, фенилацетилен, индан, инден, метилинден, нафталин и метилнафталин; фураны – 3-метилфуран, 3-фуральдегид,

фуран-2,5-диальдегид, бензофуран и 2-метилбензофуран; карбонильные соединения – преимущественно различные **бутеноны, пентеноны и циклопентеноны, бензальдегид и ацетофенон, 1-инданон**; лактоны – **2-оксибутан-4-олид (XXI), 2-бутен-4-олид (XXII), 2-метил-2бутен-4-олид (XXIII), 3-метил-2-бутен-4-олид (XXIV), 2-пентен-4-олид (XXV), 3-пентен-3-олид (XXVI), 2,4-пентадиен-4-олид (XXVII), 5-оксогексан-4-олид (XXVIII) и 2-оксипентан-5-олид (XXIX)**; фенолы – **этилфенол, салициловый альдегид** (рис. 249).

Более глубокая деструкция пиранозного цикла даёт ещё более низкомолекулярные продукты пиролиза с тремя (**глицериновый альдегид, диоксиацетон, оксиметилглиоксаль, пировиноградная кислота, ацетон, акролеин**), двумя (**глиоксаль, гликолевый альдегид, ацетальдегид, уксусная кислота**) и одним атомом углерода (**формальдегид, муравьиная кислота, моно- и диоксид углерода**). В продуктах пиролиза целлюлозы также идентифицированы соединения с большим, чем в элементарном звене числом атомов углерода (**циклооктатриен, толуол, крезолы, ксиленолы** и пр.).

Содержание некоторых соединений в продуктах пиролиза целлюлозы в зависимости от температуры процесса представлено в таблице 255.

Таблица 255

Основные продукты пиролиза целлюлозы

Продукт	Выход, % от целлюлозы при температуре пиролиза, °С				
	320	370	420	470	520
Углеводороды	–	0,001	0,04	0,05	0,3
Фуран	0,03	0,04	0,03	0,04	0,04
2-метилфуран	0,03	0,04	0,03	0,05	0,05
Фурфурол	0,06	0,11	0,10	0,10	0,08
5-метилфурфурол	0,007	0,02	0,02	0,02	0,02
Диангидрогликопираноза	0,12	0,30	0,17	0,06	0,08
5-оксиметилфурфурол	0,01	0,09	0,09	0,05	0,08
Левоглюкозан	3,8	10,1	20,2	21,6	18,2
1,6-Ангидро-β-D-глюкофураноза	0,2	0,7	2,5	2,4	2,2
α-D-глюкоза	0,03	0,09	0,2	0,2	0,2
β-D-глюкоза	0,04	0,1	0,2	0,3	0,3
Димеры ангидроглюкозы	0,2	0,3	0,5	0,7	0,4
Неисследованная смола	5,9	6,5	1,9	14,7	7,0
Монооксид углерода	0,5	1,4	1,5	1,7	2,6
Диоксид углерода	1,5	3,3	2,8	2,5	2,9
Вода	9,3	24,8	26,6	18,7	20,7
Уголь	67,8	24,8	17,5	14,4	12,8
Всего	89,5	72,7	74,4	77,6	68,0

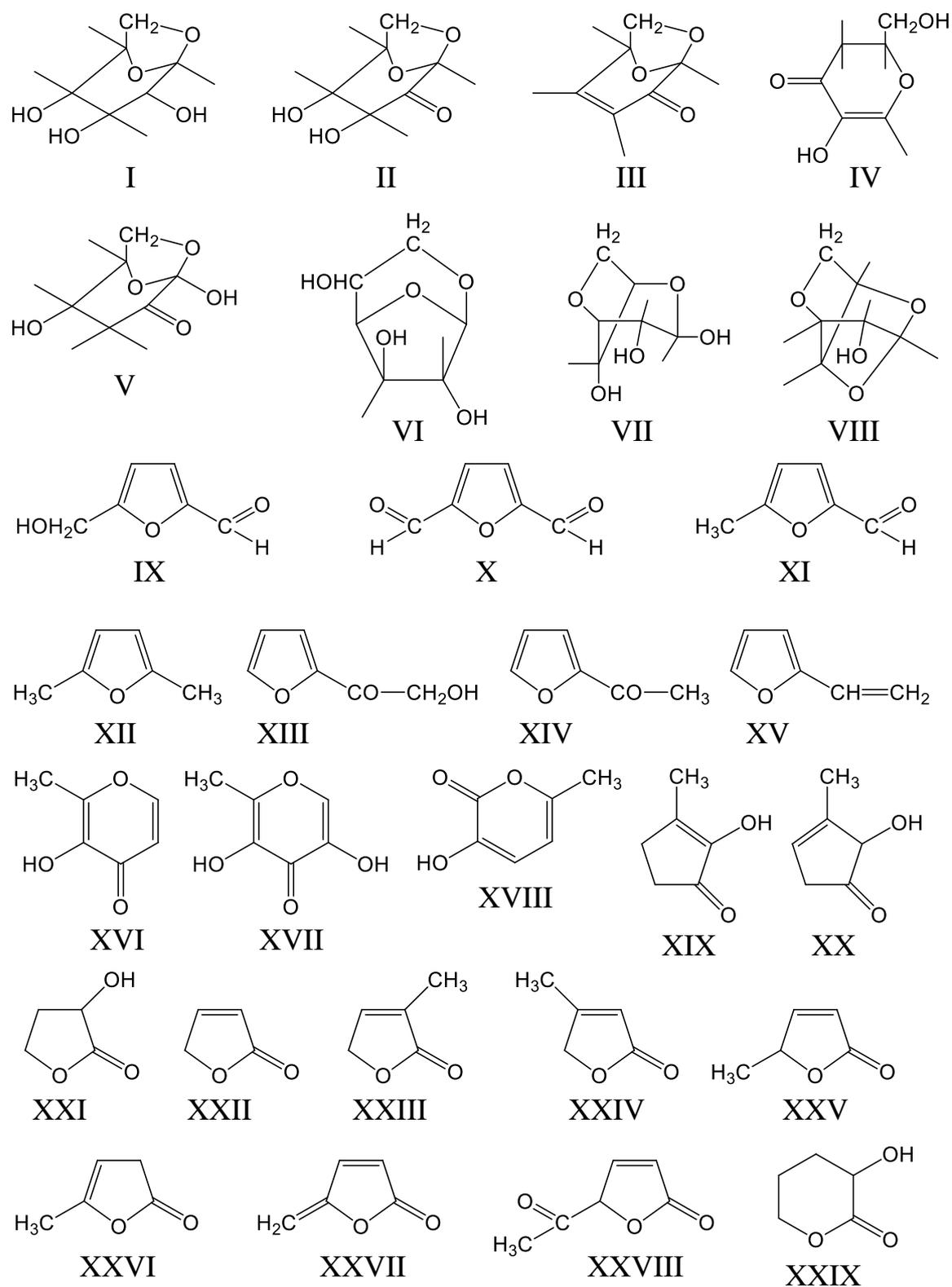


Рисунок 249. Продукты пиролиза целлюлозы

При температурах от 140 до 220°C происходит снижение степени полимеризации целлюлозы с незначительной потерей массы.

Бурный распад целлюлозы с интенсивной потерей массы начинается при температуре 270-280°C, при этом характер распада на этой стадии сильно зависит от скорости нагрева до указанной температуры. При быстром нагревании, в момент бурного распада протекают процессы термической деполимеризации целлюлозы с образованием **левоглюкозана** с высоким выходом до 75%. При медленном подъёме температуры увеличивается выход **угля** и вместо левоглюкозана образуются продукты глубокого распада элементарных звеньев с числом углеродных атомов менее шести.

В промежуточной температурной области 220-270°C происходит снижение степени полимеризации, изменение химического строения элементарных звеньев и надмолекулярной структуры, частичная деполимеризация с образованием левоглюкозана и незначительная деструкция элементарных звеньев.

В результате перечисленных процессов происходит потеря массы с нарастающей скоростью и изменением функционального состава деструктируемой целлюлозы (табл. 256).

Таблица 256

Изменение состава целлюлозы при пиролизе

Температура, °С	Потеря массы, %	Функциональные группы, моль/г	
		-COOH	-COH
20	0	0	0,034
257	0,65	4,8	0,043
278	1,59	12,6	0,066
292	5,07	23,8	0,102
309	19,62	50,1	0,200
331	54,13	4,1	0,351
342	60,81	1,9	0,186

Увеличение содержания карбоксильных групп в деструктируемой целлюлозе свидетельствует об окислительных процессах в элементарных звеньях, а увеличение содержания редуцирующих карбониллов о снижении степени полимеризации целлюлозы. Резкое падение содержания карбоксильных групп при высоких температурах указывает на процессы декарбоксилирования и образования диоксида углерода. Снижению же количества редуцирующих карбониллов может быть следствием как окислительных, так и конденсационных процессов.

На выход твёрдых, жидких и газообразных продуктов сильное влияние оказывает характер нагрева. При импульсном пиролизе, при достижении конечной температуры в течении 10 сек. по сравнению со

ступенчатым медленным нагревом целлюлозы при высоких температурах резко снижается выход твёрдых и газообразных и увеличивается жидких продуктов пиролиза (табл. 257).

Таблица 257

Влияние скорости нагрева на состав продуктов пиролиза целлюлозы

Температура, °С	Выход продуктов, % при ступенчатом/импульсном нагреве		
	твёрдых	жидких	газообразный
300	38/36	30/39	32/25
350	31/30	36/45	33/25
500	28/14	38/60	34/26
600	26/13	38/61	36/26
700	21/11	38/61	41/28

Продолжительность выдержки при конечной температуре также влияет на выход продуктов пиролиза (табл. 258).

Таблица 258

Влияние времени нагрева на состав продуктов пиролиза целлюлозы

Температура, °С	Продолжительность, мин	Выход продуктов, %		
		твёрдые	жидкие	газообразные
300	180	21	60	19
325	60	10	70	20
350	30	8	70	22
375	10	6	70	24
400	5	5	77	18
450	3	4	78	18
500	3	3	81	16

На начальных стадиях пиролиза при сравнительно низких температурах до 300°С протекают процессы дегидратации целлюлозы. Они начинаются в аморфных областях, а затем с повышением температуры и продолжительности нагрева распространяются на кристаллические участки целлюлозных волокон. В результате часть целлюлозы превращается в ангидроцеллюлозу.

Процессы дегидратации целлюлозы могут быть как внутри-, так и межзвенными, внутри- и межмолекулярными.

Внутризвенная дегидратация приводит к образованию двойных связей, карбонильных и простых эфирных групп (рис. 250).

Межзвенная внутри- и межмолекулярная дегидратация возможны с участием гидроксильных групп у C<sub>6</sub> и C<sub>2</sub> соседнего звена той же цепи или звена параллельной цепи с образованием простой эфирной связи. Этим по-видимому объясняется изменение некоторых физико-механических

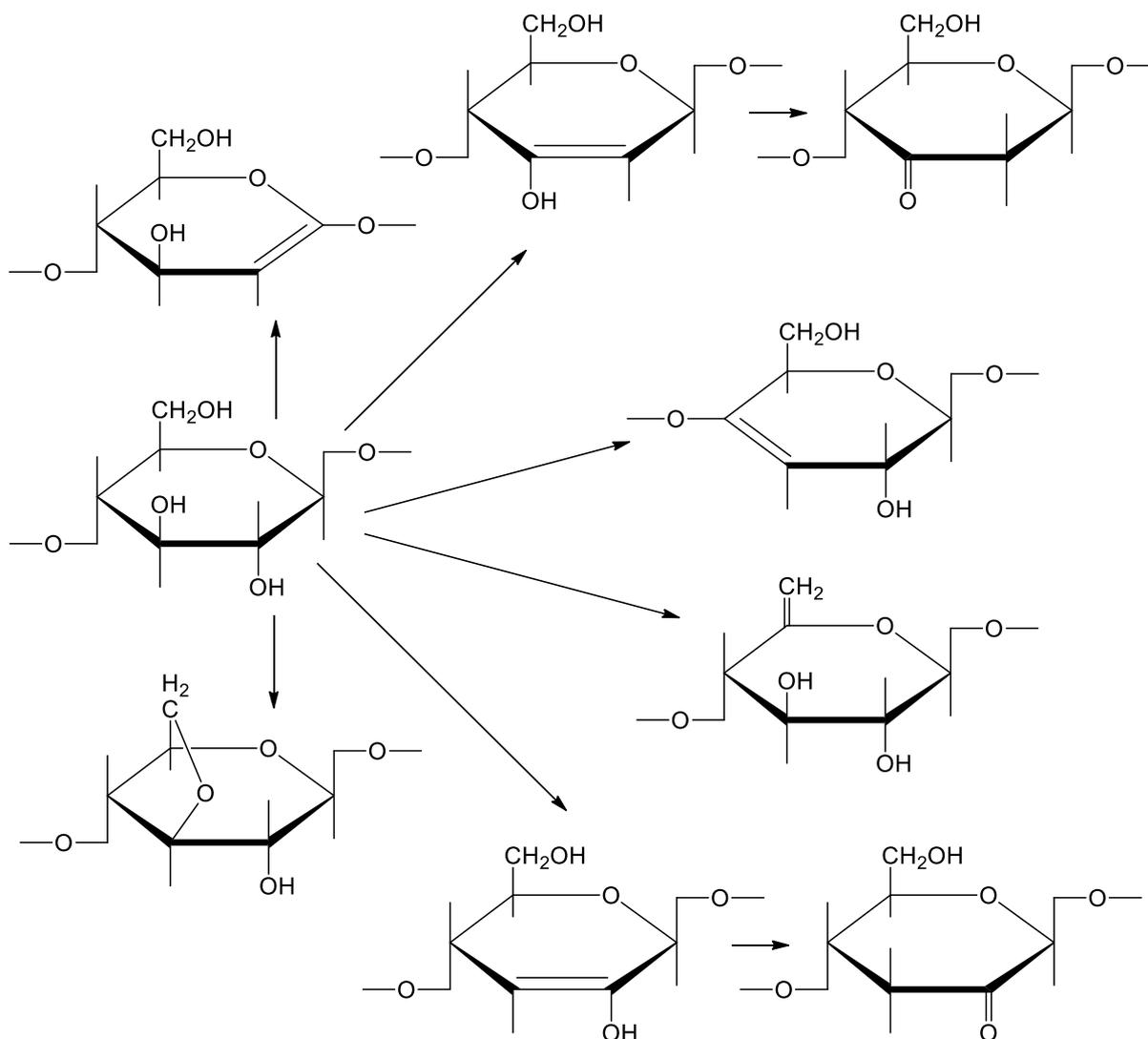


Рисунок 250. Схема внутривязанной дегидратации целлюлозы при пиролизе

свойств термообработанной целлюлозы – снижение растворимости, уменьшение набухания и т.д. Термораспад простых эфирных связей при дальнейшем нагревании может привести к образованию карбонильных групп. Параллельно с реакциями образования карбонильных групп в термообработанной целлюлозе появляются карбоксильные группы. Образование карбоксильных групп представляется как процесс внутримолекулярного окислительно-восстановительного диспропорционирования (рис. 251).

При температуре выше 300°C основной реакцией является цепная реакция термической деполимеризации целлюлозы с образованием **левоглюкозана**.

Первая гипотеза о механизме образования левоглюкозана была предложена Парксом в 1955 году. Согласно этой гипотезе распад

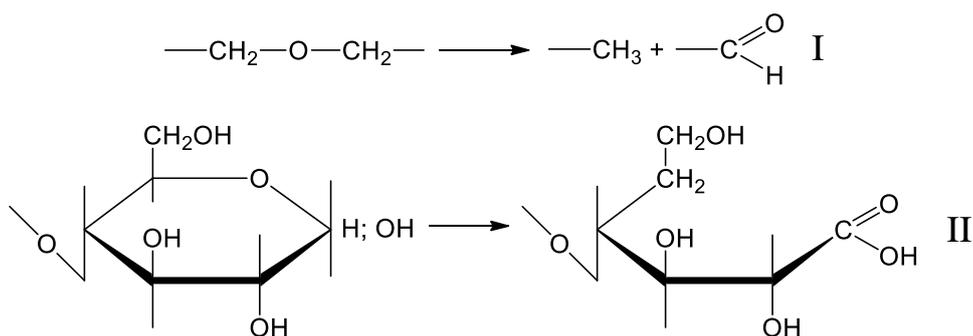


Рисунок 251. Схемы образования карбонильных (I) и карбоксильных групп (II) в целлюлозе при пиролизе

целлюлозы начинается с разрыва гликозидной связи. Затем водород гидроксила у C<sub>6</sub> перемещается к кислороду у C<sub>1</sub> оторвавшейся части цепи, а освободившаяся связь у кислорода гидроксильной группы у C<sub>6</sub> и C<sub>1</sub> замыкают кольцо, и на конце макромолекулы появляется звено со структурой левоглюкозана. При повторении процесса конечное звено отщепляется, а на конце макромолекулы снова образуется левоглюкозанная структура (рис. 252).

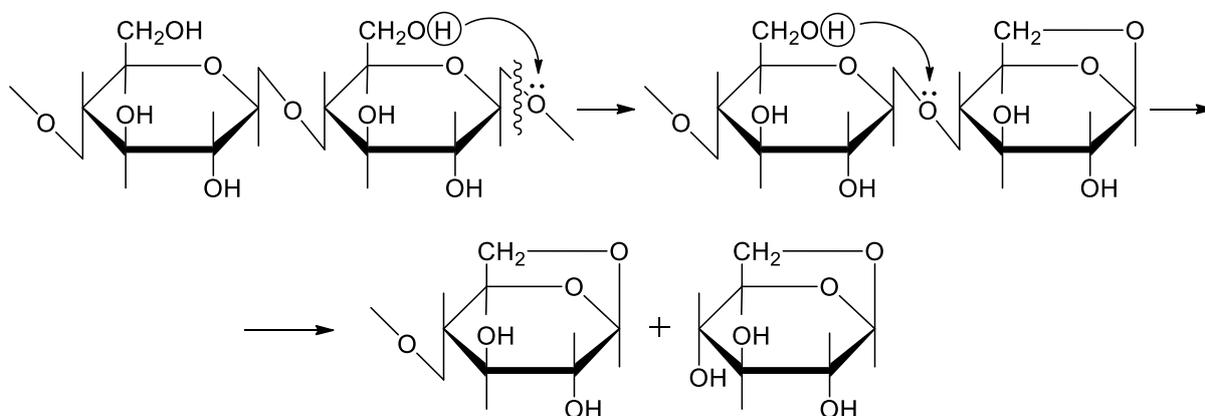


Рисунок 252. Схема образования левоглюкозана при пиролизе целлюлозы

В настоящее время предложено большое количество схем как образования левоглюкозана так и других продуктов термической деструкции целлюлозы. Однако в большинстве случаев они являются гипотетическими и необщепринятыми, поэтому здесь не рассматриваются.

На процессы пиролиза **лигнина** большое воздействие оказывают его многочисленные функциональные группы, количество которых непропорционально изменяется в процессе термического воздействия (табл. 259).

## Изменение содержания функциональных групп в лигнинах при термическом воздействии на них

Функциональная группа	Содержание функциональных групп, % в лигнине древесины	
	ели	осины
Спиртовые гидроксилы	При температуре выше 1175°C резко уменьшается К 200°C сохраняется 63,4% К 320°C – всего 6,6%	Резко снижается к 150°C сохраняется 44,8% от исходных При 320°C – отсутствуют
Фенольные гидроксилы	К 300°C увеличивается в 2 раза, затем несколько снижается	Увеличивается к 175°C в 2 раза и сохраняется до 320°C
Карбонилы	Устойчивы до 280°C, к 320°C сохраняется 71,6%	Возрастает к 200°C в 1,7 раза К 320°C снижается до 80,7% от исходных
Метоксилы	Устойчивы до 320°C	Устойчивы к 320°C сохраняется до 90% от исходных

Низкотемпературные превращения лигнина включают два прямо противоположенных процесса: деструкцию макромолекулы с образованием низкомолекулярных продуктов и конденсацию, приводящую к увеличению молекулярной массы за счёт взаимодействия реакционноспособных функциональных групп, в первую очередь гидроксильных и карбонильных (рис. 253).

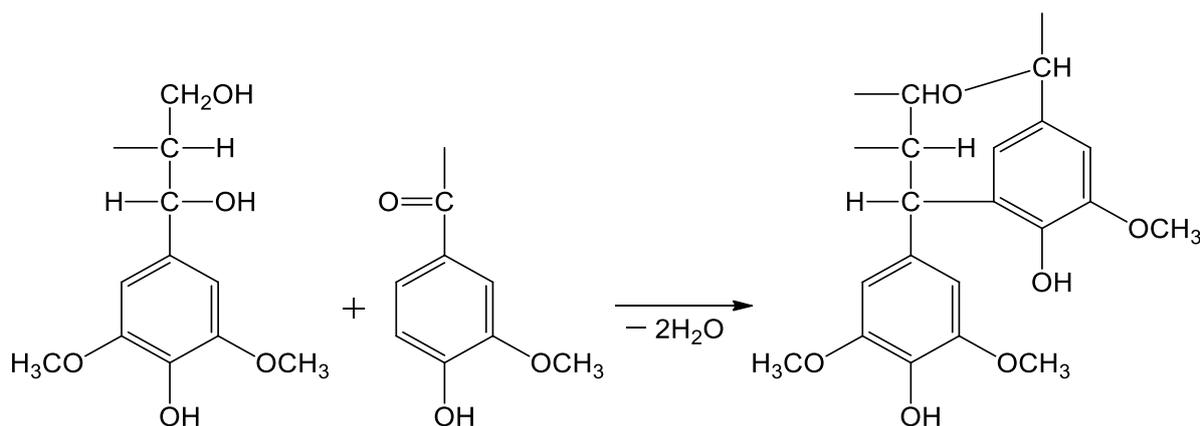


Рисунок 253. Схема возможных конденсационных процессов в лигнине при его пиролизе

Дальнейшее повышение температуры приводит к углублению деструктивных процессов, следствием чего является образование обширной гаммы продуктов пиролиза.

Продуктами пиролиза **лигнина**, как и других компонентов древесины является твёрдый углеродистый остаток, жидкий конденсат и газообразные продукты. Жидкий конденсат разделяется на водный и смоляной слой.

В водном слое содержатся спирты: **метанол, аллиловый** и др.; альдегиды и кетоны: **формальдегид, пропиловый альдегид, ацетон, метилпропил- и метилизопропил кетон, диацетил**; карбоновые кислоты: **муравьиная, уксусная, пропионовая** и др.; сложные эфиры: **метилацетат и метилпропионат**.

Состав смоляного слоя предопределяется ароматической природой лигнина. Подавляющая доля, более 80%, идентифицированных соединений содержащихся в нём представлена аренами, фенолами и ароматическими кислотами.

К ароматическим углеводородам найденным в продуктах пиролиза лигнина относятся: **бензол, толуол, ксилолы, этил-, пропил-, изопропил-, пропенилбензолы, стирол, п-цимол**, конденсированные углеводороды ряда **нафталина, антрацена, 3,4-бензпирена**, а также **индан (I), инден (II), дифенил (III), флуорен (IV)** и многие другие (рис. 254) на их долю приходится 20-30% от массы смолы.

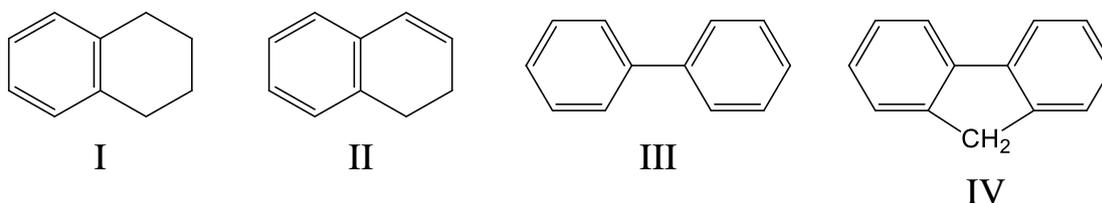


Рисунок 254. Некоторые ароматические углеводороды продуктов пиролиза лигнина

Наиболее обширную группу ароматических продуктов пиролиза составляют фенолы, одноатомные, двухатомные, трёхатомные, а также их производные. К одноатомным относятся: **фенол, о-, м-, п-крезолы, ксиленолы, триметилфенолы, этилфенол, пропилфенол** и др. К двухатомным: **пирокатехин (V), 4-метил- (VI) и 4-этил-пирокатехин (VII), гваякол (VIII), п-метил- (IX), п-этил- (X), п-пропил- (XI), п-аллилгваяколы (XII), цис- и транс-изоэвгенолы (XIII), ванилин (XIV), ацетованилон (XV)** и многие другие. К трёхатомным: **пирогаллол (XVI), его монометилловый (XVII), диметилловый эфир (XVIII), сиреневый альдегид (XIX)** и др. (рис. 255). Содержание фенолов в смоле составляет 40-50%.

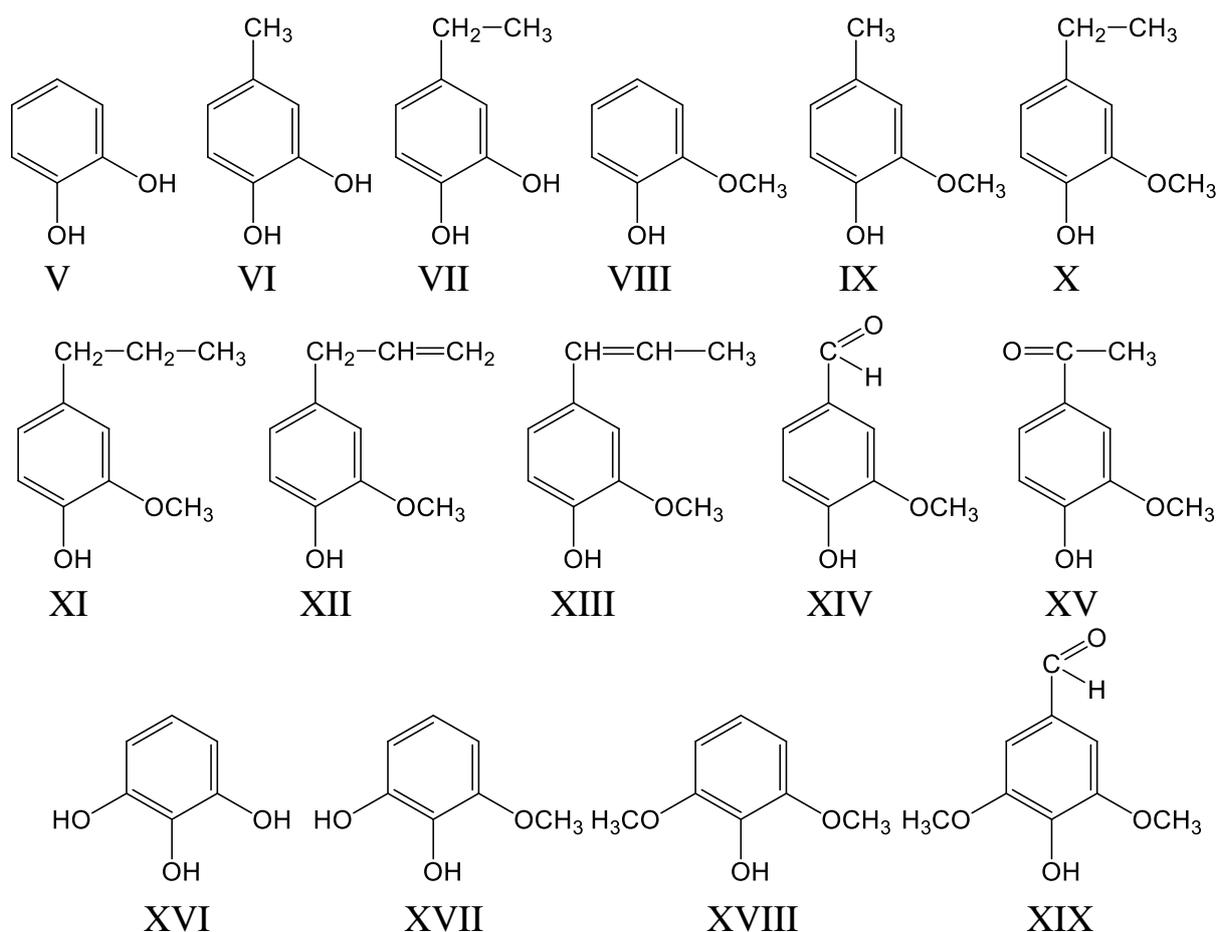


Рисунок 255. Фенольные соединения продуктов пиролиза лигнина

На долю ароматических кислот пиролитической смолы лигнина приходится 10-20% массы.

Основными компонентами газов пиролиза лигнина являются **монооксид, диоксид углерода и метан**. Содержание диоксида углерода меньше, чем в газах пиролиза углеводов древесины. В ещё меньших количествах присутствуют **водород, этилен** и другие углеводороды (табл.260).

Таблица 260

Продукты пирогенетического разложения лигнина, %

Наименование продукта	Лигнин			
	сосны	ели	осины	гидролизный
Уголь	50,64	45,66	44,30	55,80
Смолы	13,00	13,83	14,25	7,15
Водный дистиллят	15,75	29,15	30,50	—
Кислоты	1,29	1,28	1,28	0,48
Метанол	0,90	0,83	0,87	1,92
Ацетон	0,29	0,18	0,27	—
Газы	14,0	8,04	7,05	24,70

Многообразие продуктов заключается в нерегулярности строения лигнина, поливариантности связей между его мономерными структурными единицами, и различной устойчивостью этих связей к термическим воздействиям (табл. 261).

Таблица 261

Термическая устойчивость связей в лигнине

Тип связи	Температура разрушения, °С
Между ФПЕ:	
- алкиларильная $\beta$ -о-4'	170–220
- алкиларильная $\alpha$ -о-4'	250
- алкиларильная $\beta$ -5'	около 350
- фенилкумарановой цикл	около 350
Внутри ФПЕ:	
- $\beta$ - $\gamma$ (с $\gamma$ спиртовой группой)	250
- $\alpha$ -1 (с $\alpha$ спиртовой группой)	300
- 3, (5)-О-СН <sub>3</sub>	350–400

Термораспад макромолекулы лигнина протекает в отличии от регулярно построенной макромолекулы целлюлозы не по деполимеризационному типу, а путём постепенного распада её в начале по месту слабых, а затем более прочных связей между структурными единицами и внутри них. Этот процесс можно проиллюстрировать на схеме фрагмента макромолекулы лигнина древесины бука, предложенной **Нимцем** в 1974 году (рис. 256).

Так, 10, 16, 17 и 18 структурные единицы макромолекулы соединены двумя основными типами связей  $\alpha$ - и  $\beta$ -алкиларильными простыми эфирными, составляющими около 80% общего числа связей в макромолекуле лигнина, расщепляемыми по гетеролитической реакции под действием  $\gamma$ -спиртового гидроокисла. В результате этого из 10- и 18-й структурной единиц образующиеся фенолы, а из 16-й и 17-й  $\alpha$ -окиси, которые затем могут изомеризоваться в альдегиды или кетоны или разрушатся с выделением атомарного кислорода (рис. 257).

Наряду с процессом деструкции простых эфирных связей при пиролизе может происходить их трансформация в более прочные углерод-углеродные связи. Так  $\alpha$ -алкиларильная простая эфирная связь между структурными единицами 1-2, 8-9, 13-14, фенокиссоставляющая которых является гваяцильной со свободным о-положением в бензольном ядре, может изомеризоваться в дифенилметановую структуру с прочной  $\alpha$ -5' связью (рис. 258).

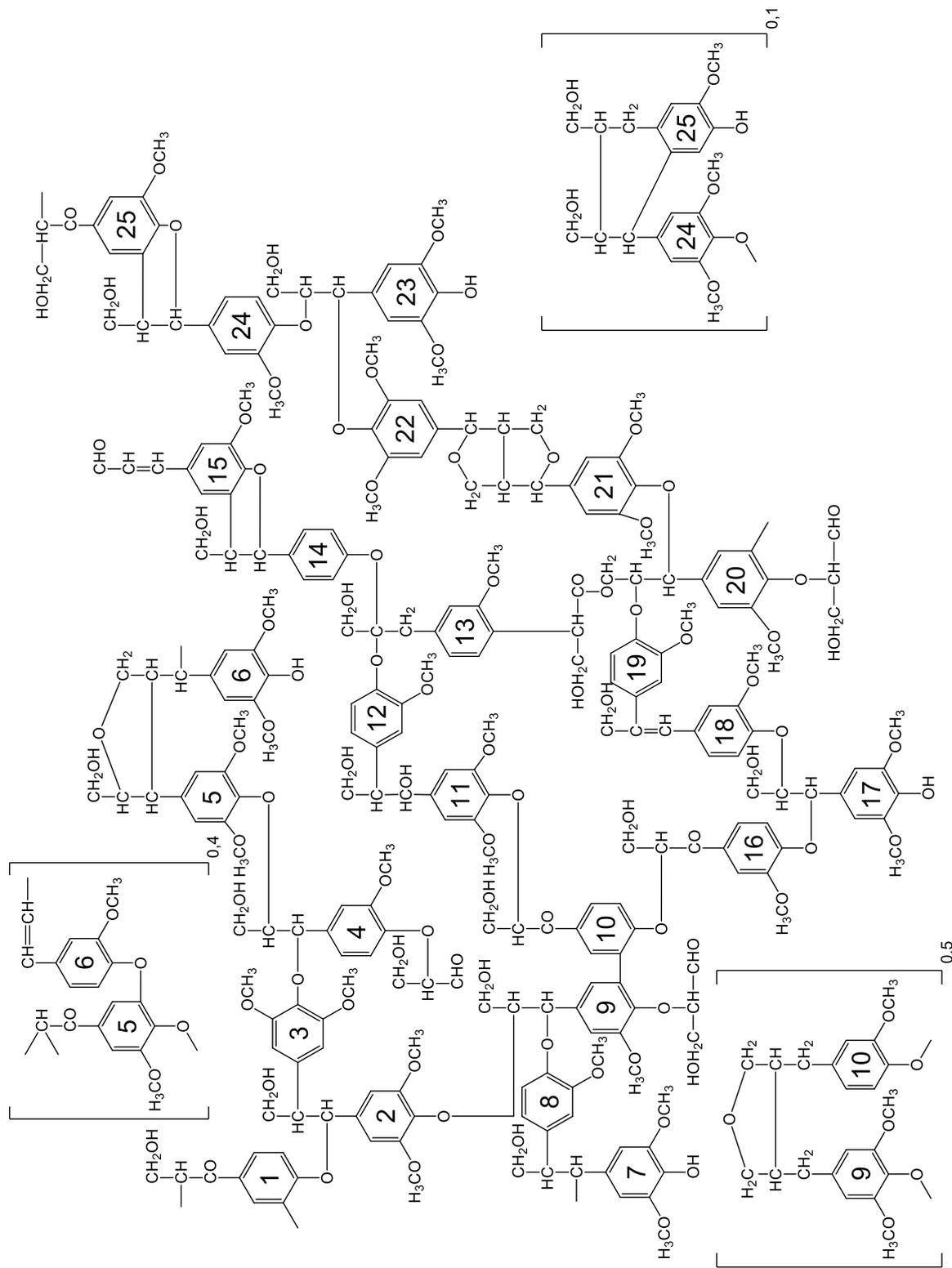


Рисунок 256. Схема фрагмента макромолекулы лигнина древесины бука по Нимцу

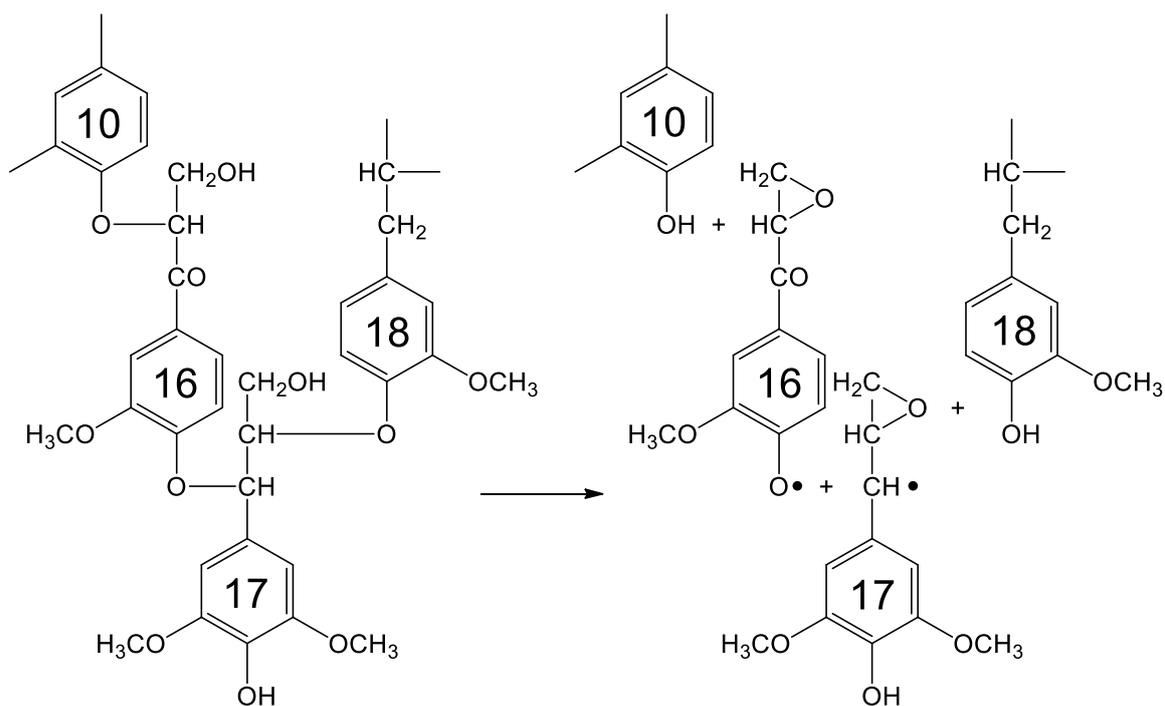


Рисунок 257. Гетеролитическое расщепление простых эфирных связей при пиролизе лигнина

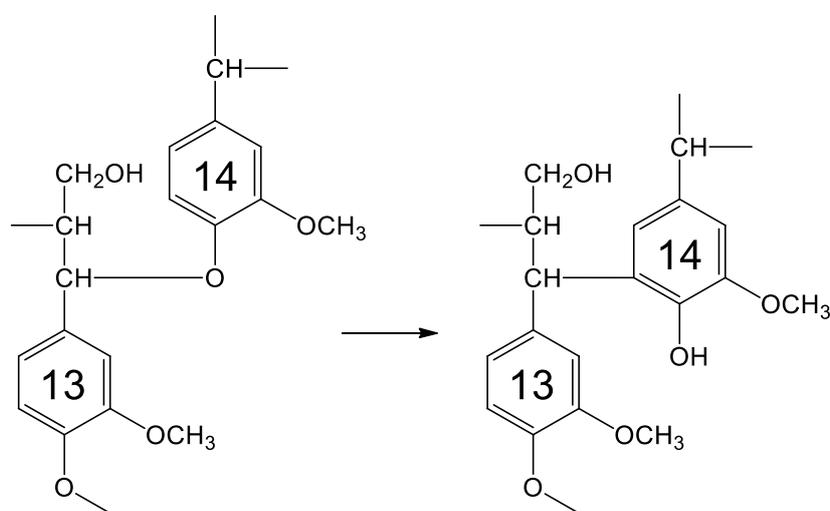


Рисунок 258. Трансформации простых эфирных связей в углерод-углеродные при пиролизе лигнина

Структурные единицы 2 и 3 образующие дибензильный скелет и имеющие при этом  $\alpha$ -алкиларильную связь со структурной единицей 1, в случае гомолитической диссоциации последней могут превращаться в диарилэтиленовые (стильбеновые) структуры, что является предпосылкой

для последующего формирования производных фенантрена – возможных предшественников углеродистого остатка пиролиза (рис. 259).

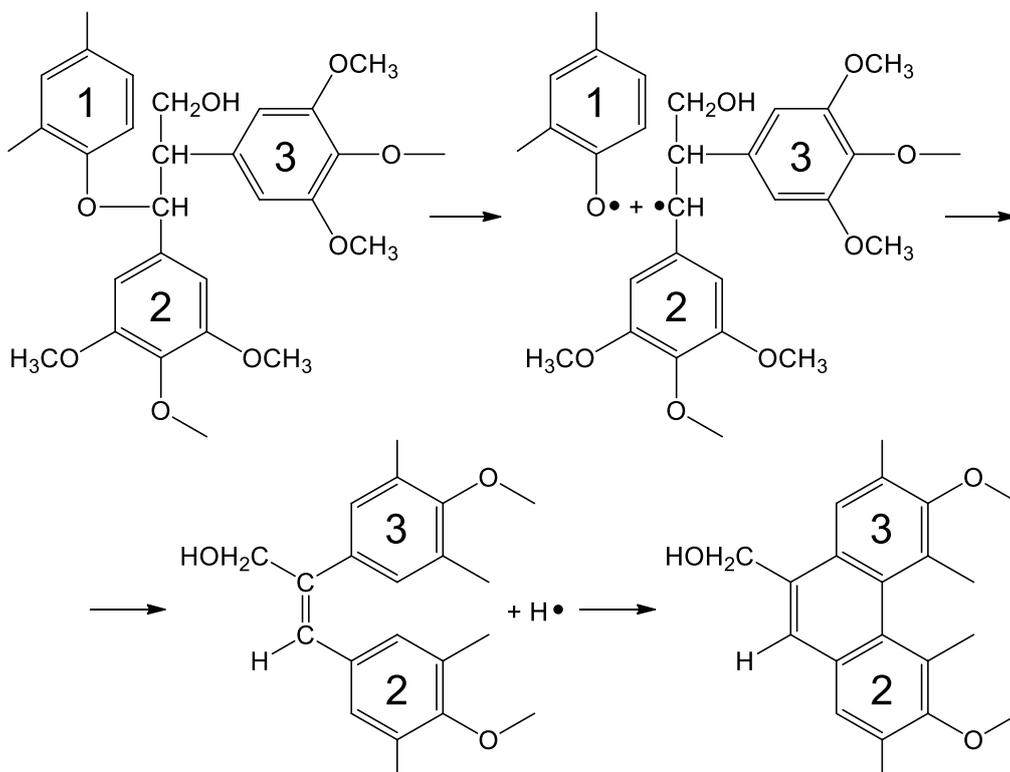


Рисунок 259. Образование фенантреновых структур при пиролизе лигнина

Сравнительно более устойчивые фенилкумарановые структуры 14-15 и 24-25 в случае гомолитической диссоциации дибензильной связи перестраиваются в димеры бензофенонового типа с очень прочными углерод-углеродными связями (рис. 260).

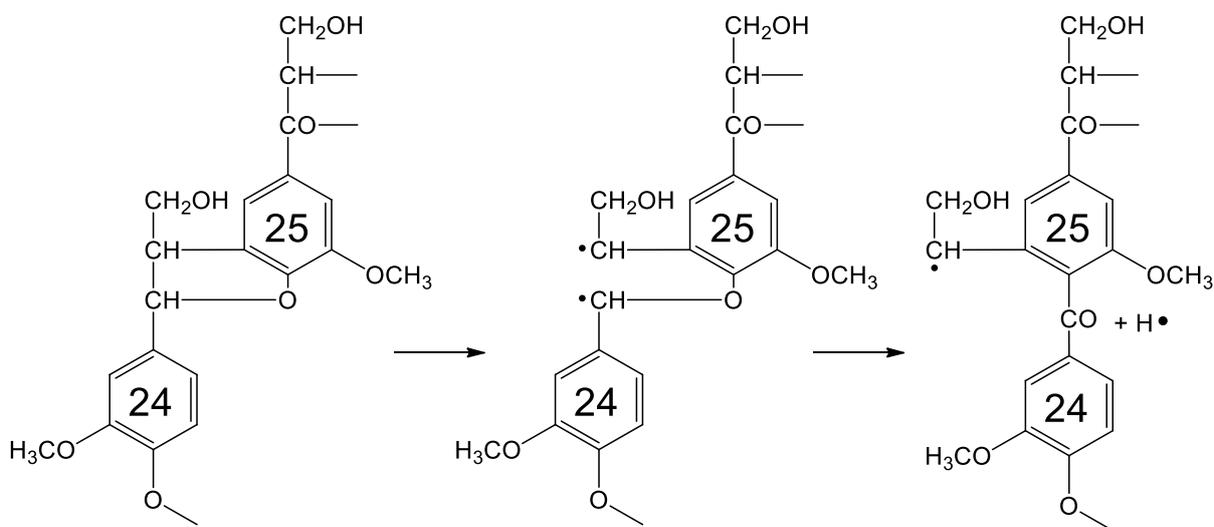


Рисунок 260. Разрушение фенилкумарановых структур лигнина при его пиролизе

Температурно-временные параметры пиролиза оказывают сильное влияние на направление термораспада макромолекулы лигнина и выход продуктов пиролиза. При медленном нагреве создаются благоприятные условия для изомеризационных превращений алкиларильных простых эфирных связей в дифенилметановые производные, с образованием стильбеновых структур с последующим их превращением в производные фенантрена и в последствие в углеродистый остаток. Выход низкомолекулярных продуктов деструкции при этом снижается.

При быстром нагреве, напротив, сразу происходит расщепление  $\alpha$ - и  $\beta$ -алкиларильных простых эфирных связей, дибензильных структур на мономерный и димерные фрагменты. Выход жидких и газообразных продуктов пиролиза при этом увеличивается, а твёрдого остатка снижается.

В результате сложных процессов термической деструкции компонентов древесины и их взаимодействия между собой с образованием вторичных продуктов, лигноуглеводный комплекс превращается в многокомпонентную смесь твердых, жидких и газообразных соединений, состав которой зависит от многих факторов, и прежде всего от принадлежности древесины к той или иной древесной породе (табл. 262).

Таблица 262

Продукты пиролиза абсолютно сухой древесины разных древесных пород при  $t=400^{\circ}\text{C}$ , %

Продукты	Берёза	Сосна	Ель
Твёрдый углеродистый остаток	33,66	36,40	37,43
Жидкие продукты:			
- смола отстойная	3,75	10,81	10,19
- смола растворимая	10,42	5,90	5,13
- кислоты летучие	7,66	3,70	3,95
- спирты	1,83	0,89	0,88
- альдегиды	0,50	0,19	0,22
- сложные эфиры	1,63	1,22	1,30
- кетоны	1,13	0,26	0,29
- вода	21,42	22,61	23,44
Газообразные продукты:			
- диоксид углерода	11,19	11,17	10,95
- монооксид углерода	4,12	4,10	4,07
- метан	1,51	1,49	1,58
- этилен	0,21	0,14	0,15
- водород	0,03	0,03	0,04

На выход жидких продуктов пиролиза значительное влияние оказывает влажность древесины, т.к. вода при повышенных температурах выступает как деструктирующий агент, а также участвует в образовании вторичных продуктов пиролиза (табл. 263).

Таблица 263

Влияние влажности древесины на состав жидких продуктов её пиролиза при 400°С, %

Продукт	Берёза			Сосна			Ель		
	относительная влажность в %								
	0	15	30	0	15	30	0	15	30
Смола отстойная	7,76	6,50	5,43	23,72	20,16	16,60	22,44	19,07	15,71
Смола растворимая	21,56	18,83	15,09	12,94	11,00	9,06	11,30	9,60	7,91
Кислоты летучие	15,85	13,47	11,09	8,12	6,90	5,68	8,70	7,40	6,09
Спирты	3,78	3,21	2,65	1,95	1,66	1,37	1,94	1,65	1,36
Альдегиды	1,03	0,88	0,72	0,42	0,36	0,29	0,49	0,42	0,34
Сложные эфиры	3,37	2,86	2,36	2,68	2,28	1,88	2,86	2,43	2,00
Кетоны	2,34	1,99	1,64	0,57	0,48	0,40	0,64	0,54	0,45
Вода	44,31	52,66	61,02	49,60	57,16	64,72	51,63	58,89	66,14

Продолжительность пиролиза также влияет на выход продуктов пиролиза (табл. 264).

Таблица 264

Влияние продолжительности пиролиза абсолютно сухой древесины берёзы на выход продуктов, %

Продолжительность обугливания	Уголь	Смола	Кислоты	Метанол	Ацетон	Формальдегид
3 часа	25,51	18,00	7,81	1,49	0,16	1,00
8 часов	30,85	16,94	7,88	1,47	0,20	0,90
16 часов	33,18	10,10	7,13	1,50	0,22	–
14 суток	39,14	1,80	6,81	1,41	0,35	0,80

Повышение температуры пиролиза влечёт за собой изменения соотношения количества твёрдого углеродистого остатка, жидкой и газообразной фракции продуктов, пиролиза, причём эти изменения в достаточной степени зависят от породного состава пиролизуемой древесины (табл. 265).

Кроме традиционного процесса пиролиза разработан метод **пиролиза в токе перегретого водяного пара** (табл. 266, 267).

Методы **предпиролиза**, а также **двухступенчатого пиролиза** применяются для переработки «**одубины**» – отхода экстрактивного происхождения (см. раздел 6.2.4.2) и позволяют получать продукты сухой перегонки древесины за счёт разрушения только **гемицеллюлозной** части при сравнительно низких температурах 225-275°С в среде высококипящих углеводородов (табл. 268, 269). При этом отгонка воды предворяющая процесс разложения гемицеллюлоз позволяет получить

Влияние температуры на выход продуктов пиролиза абсолютно сухой древесины, %

Температура	Твёрдый углеродный остаток		Смолы		Кислоты		Другие органические вещества		Вода		Газообразные продукты	
	сосна	берёза	сосна	берёза	сосна	берёза	сосна	берёза	сосна	берёза	сосна	берёза
200	92,60	90,95	–	–	0,25	0,50	–	–	6,75	8,17	0,40	0,38
280	78,50	69,47	1,90	1,28	2,25	4,54	1,10	1,11	13,15	15,91	3,10	7,69
300	53,60	47,25	7,80	5,25	3,45	6,97	2,90	4,16	22,50	27,11	9,75	9,26
350	46,80	39,31	8,85	5,96	3,60	4,27	6,75	8,76	23,20	28,40	10,80	10,26
400	38,20	32,08	9,50	6,93	3,55	7,17	9,35	10,19	23,70	28,72	15,70	14,91
450	35,60	29,95	10,10	6,94	3,58	7,23	9,52	9,81	23,60	28,85	17,60	17,22
500	33,20	27,89	10,50	7,07	3,60	7,27	10,05	10,15	23,65	29,22	19,10	18,40
550	29,50	24,72	11,80	7,94	3,56	7,19	11,14	12,14	24,50	29,45	19,50	18,50
600	28,60	24,03	11,70	7,87	3,65	7,37	10,65	11,59	24,80	29,58	20,60	19,57
650	28,10	23,60	11,95	8,04	3,62	7,31	10,93	11,04	24,70	29,89	20,70	20,12
700	27,20	22,85	11,85	7,97	3,55	7,17	10,95	11,06	24,65	28,24	21,80	22,71

Таблица 266

Продукты пиролиза древесины и её компонентов перегретым паром при  $t=300^{\circ}\text{C}$ , %

Продукты пиролиза	Материал			
	древесина берёзы	древесина сосны	целлюлоза	лигнин
Твёрдый углеродистый остаток	44,96	52,16	34,46	73,90
Кислоты	8,37	4,58	3,55	1,23
Кетоны	0,21	0,16	0,20	0,12
Эфиры	1,14	0,69	0,53	0,19
Смолы	4,30	4,35	8,21	3,09
Другие соединения	5,25	8,40	8,41	4,78
Вода	22,50	22,50	22,50	11,25
Газы	13,27	13,25	17,96	5,43

Таблица 267

Состав кислот и газов при пиролизе древесины и её компонентов перегретым паром при  $t=300^{\circ}\text{C}$ , %

Продукты		Материал			
		древесина берёзы	древесина сосны	целлюлоза	лигнин
Кислоты, % по массе	НСООН	5,37	7,64	16,06	6,50
	СН <sub>3</sub> СООН	91,04	88,21	75,77	86,17
	С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub> СООН	2,87	2,40	5,35	3,25
	С <sub>3</sub> Н <sub>7</sub> СООН	0,72	1,75	2,82	4,08
Газы, % по объёму	СО <sub>2</sub>	56,03	55,75	65,30	10,10
	СО	27,80	31,70	28,00	50,08
	СН <sub>4</sub>	14,07	12,55	4,55	37,57
	С <sub>2</sub> Н <sub>4</sub>	1,50	1,62	1,65	1,35
	Н <sub>2</sub>	0,60	0,82	0,50	0,90

Таблица 268

Выход продуктов предпиролиза при  $t=225-275^{\circ}\text{C}$ , %

Порода	Целлолигнин	Конденсат водяного пара	Жидкие продукты	Кислоты
Ель	86,2	15,1	12,0	3,7
Сосна	81,2	27,3	10,9	1,6
Дуб	75,0	21,0	21,6	6,6

Таблица 269

Состав жидких продуктов предпиролиза древесины берёзы, %

Продукт	Конденсат водяного пара		Жидкие продукты, при t=225-250°C		Жидкие продукты, при t=250-275°C	
	концен- трация, %	выход, %	концен- трация, %	выход, %	концен- трация, %	выход, %
Муравьиная кислота	0,03	0,01	1,12	0,15	0,88	1,00
Уксусная кислота	0,85	0,27	23,90	3,33	24,27	2,78
Альдегиды и кетоны	0,18	0,06	1,06	0,14	3,45	0,40
Эфиры	0,37	0,11	8,30	1,16	4,77	0,54
Спирты	0,30	0,10	3,59	0,50	3,27	0,35
Фурфурол	0,32	0,10	5,35	0,80	6,13	0,70
Редуцирующие вещества	0,53	0,16	1,17	0,16	2,33	0,27
Смолистые вещества	1,00	0,31	4,5	0,63	14,00	1,60

концентрированные продукты пиролиза, а образующийся «целлолигнин» («бурую древесину») подвергнуть на второй стадии скоростному высокотемпературному пиролизу, или использовать в качестве сырья для делигнификации по сульфатному способу, гидролиза концентрированной соляной кислотой или в качестве волокнистого полуфабриката для производства картона или древесноволокнистых плит (табл. 270).

Таблица 270

Состав «целлолигнина» древесины берёзы после предпиролиза

Температура предпиролиза	Целлюлоза	Пентозаны	Лигнин	Смолистые вещества	Метоксины
Исходная древесина	41,34	29,15	24,00	1,12	5,94
200	43,00	27,36	25,23	1,26	5,71
220	43,80	26,69	25,40	3,19	5,64
240	48,80	11,87	30,31	6,52	5,36
260	52,60	10,70	31,72	6,89	5,36
275	51,10	8,98	35,54	7,80	5,34

Смолистые вещества, жидких продуктов предпиролиза и «целлолигнина» содержат в своём составе фенолы (около 20%): **фенол, м-крезол, пирогаллол, пирокатехин** и их полные и неполные эфиры, кислоты (более 20%), спирторастворимые полимеры углеводного

происхождения (более 40%), образующиеся, по видимому из продуктов дегидрирования и окисления низкомолекулярных сахаров, образуемых при гидролизе целлюлозы и гемицеллюлоз, и другие соединения.

Разнообразны соединения образующиеся также при пиролизе древесной коры (**дегтекурение**), просмоленной древесины – «**осмола**» (**смолокурение**), древесины, разрушенной гнилями и древесной зелени (табл. 271-275).

Таблица 271

Выход продуктов пиролиза древесной коры, %

Кора	Уголь	Летучие кислоты	Растворимая смола	Отстойная смола	Метанол	Эфиры	Вода	Газы, л/кг
Берёзы	39	4,10	4,60	12,90	1,62	0,36	26,7	81
Осины	38	2,73	2,20	13,43	1,26	0,36	27,8	98
Ели	46	2,16	2,16	10,88	1,16	0,32	22,8	98
Сосны	45	2,18	4,61	9,76	1,29	0,36	23,0	94

Таблица 272

Продукты сухой перегонки бересты, %

Продукт	Береста	Береста с лубом	Луб
Уголь	20,6	33,8	30,5
Дёготь	33,8	21,7	24,7
Поддэгтярная вода:	15,9	14,9	15,2
- метанол	1,09	1,50	1,13
- уксусная кислота	2,80	5,43	5,07
Газы	29,7	29,6	29,6

Таблица 273

Продукты сухой перегонки соснового «осмола», %

Продукт	Выход	Продукт	Выход
Уголь	23	Уксусная кислота	1,0
Фенолы	0,3	Смоляные кислоты	14,8
Скипидар	5,0	Вода	46,1
Терпеновые спирты	0,3	Газы	17,3

Таблица 274

Продукты пиролиза микологически разрушенной древесины берёзы, %

Древесина	Уголь	Дистилят	Смола	Газы
Здоровая	30,33	49,76	7,29	12,62
Белая гниль	29,87	41,59	7,79	20,75
Бурая гниль	36,10	37,49	9,56	16,85

Таблица 275

Выход продуктов пиролиза абсолютно сухой хвои, %

Хвоя	Уголь	Кислоты	Раствори- мая смола	Отстойная смола	Мета- нол	Эфиры	Вода	Газы, л/кг
Ели	41,5	2,68	2,10	11,9	0,80	0,18	31,6	68
Сосны	40,8	2,80	–	13,1	0,71	0,28	30,9	64

Берестовый дёготь имеем следующие характеристики: кислотное число – 15-35, число омыления 36-85, эфирное число – 45-53, и состоит из смеси фенолов (до 15%), насыщенных, ненасыщенных, ароматических и смоляных кислот и других кислородосодержащих соединений.

Выход уксусной кислоты из белой и бурой гнили составил 68,0 и 50,0% соответственно от выхода из здоровой древесины. Выход метанола из бурой гнили в 2 раза меньше, чем из здоровой древесины.

По мере протекания процессов деструкции и конденсации компонентов древесины при её пиролизе происходит формирование твёрдого углеродистого остатка (**древесного угля**). Древесный уголь в известной степени сохраняет микро- (клеточные полости, поры в стенках клеток) и макроструктуру (годичные кольца, сердцевинные лучи) исходной древесины.

Пористость древесного угля зависит от вида исходной древесины и условий пиролиза. В среднем пористость берёзового угля составляет около 70%, елового около 80% (табл. 276).

Таблица 276

Распределение общей пористости берёзовой древесины и угля из неё

Доля общей пористости, %	Древесина	Древесный уголь
Сосуды	23,6	24,2
Волокна	35,4	50,2
Серцевинные лучи	11,6	8,0
Клеточные стенки	29,4	17,6

Наблюдается прямая зависимость между пористостью древесины и угля полученного из неё.

С увеличением температуры от 400 до 900°C общая пористость берёзового угля возрастает с 73,9% до 77,1%. При этом объём мезопор (диаметр 2-50 нм) достигает максимума в 2,51% при температуре 500°C, затем несколько снижается, а объём микропор (диаметр 0,4-1,4 нм) постоянно возрастает с 1,16% до 5,36%. При этом основным видом пор являются макропоры (диаметр >50 нм), а толщина клеточных стенок снижается более чем в 3 раза с 4,20 до 1,27 мкм. При дополнительной

обработке древесного угля при температурах выше 1500°C появляется значительное количество субмикропор (диаметр < 0,4 нм).

Древесный уголь с большим или меньшим выходом образуется из всех, компонентов древесины. Наименьший вклад в его образование по-видимому, принадлежит гемицеллюлозам. Так ксилан, обработанный при температуре >500°C образует остаток не содержащий ароматических структур, являющихся переходными в образовании конденсированных углеродных структур.

Целлюлоза же, напротив, при повышении температуры теряет кислород и водород, при этом остаток обогащается углеродом, с появлением в нём ненасыщенных связей и ароматических фрагментов (табл. 277).

Таблица 277

Изменение элементного состава углеродистого остатка  
целлюлозы при её пиролизе

Температура обработки, °С	Элементный состав, %		
	Углерод	Водород	Кислород
200	45,16	6,07	48,05
240	52,33	5,39	41,09
280	68,49	3,81	26,56
320	75,85	3,66	16,55
360	80,85	3,69	14,29
400	83,66	3,43	11,43
450	89,17	3,18	8,11
500	89,70	2,97	6,03
600	91,09	1,72	5,75
700	93,60	1,65	4,75
800	94,10	1,20	4,70
900	94,60	0,97	4,63

При этом гликозидный кислород исчезает полностью к 400°C, а карбонильный и карбоксильный после 500°C. В отличие от водорода полного удаления кислорода не удаётся достичь даже при температуре 1500°C (0,18%), т.к. близость его атомного радиуса к атомному радиусу углерода, позволяет замещать его в углеродных монослоях не нарушая их структуры.

Кислород в древесном угле находится в виде различных функциональных групп (карбоксильных, карбонильных, хинонных и пр.) и можно предполагать, что в процессах образования структур угля участвуют реакции диенового синтеза с продуктами пиролиза, содержащими кратные связи (рис. 261).

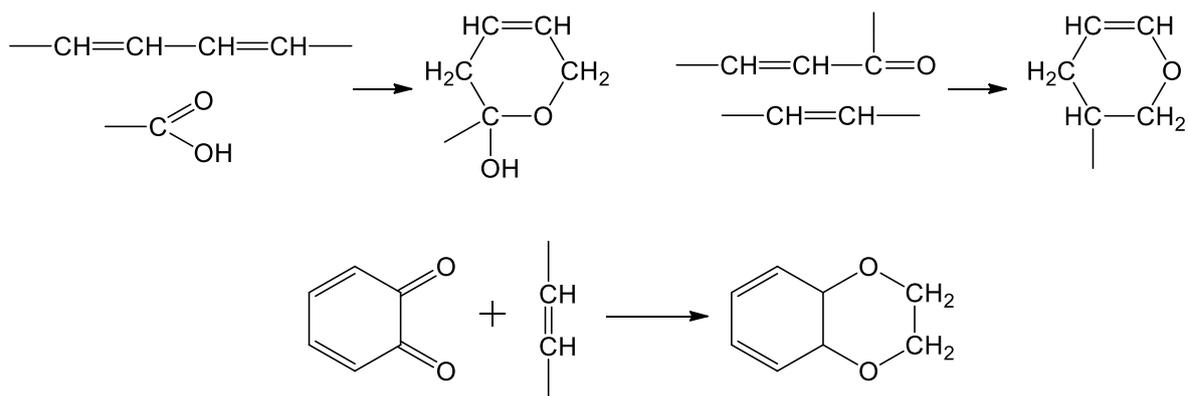


Рисунок 261. Возможные реакции ароматизации продуктов пиролиза целлюлозы

Что же касается участия лигнина в образовании углеродистого остатка, то ароматическая природа этого компонента древесины говорит сама за себя, а в повышении степени конденсированности углеродистого остатка могут принимать участие реакции приводящие к образованию **фенантроновых структур**, рассмотренные ранее (рис. 259).

Так при пиролизе смеси состоящей из 90% гидролизного лигнина и 10% лигносульфонатов, которую с долей допущения можно считать грубой моделью природного лигнина с высокомолекулярной фракцией (гидролизный лигнин) и низкомолекулярной (лигносульфонаты), при температуре 550-650°C получается уголь с выходом 45,49% и зольностью 2,21 %.

В результате рассмотренных процессов, происходящих с компонентами древесины при её нагревании в бескислородной среде образуется «**уголь-сырец**», содержащий кроме углерода определённое количество других элементов (табл. 278).

Древесный «**уголь-сырец**» содержит такие фрагменты в своей структуре, которые при нагревании выше температуры пиролиза разлагаются с выделением газообразных продуктов (табл. 279).

В результате прокаливания снижается содержание «поверхностных» функциональных групп в угле – гидроксильных с 1,2 % при 200°C до 0,1% при 500° и метоксильных с 0,84% при 400°C до 0,48% при 700°C.

Неорганические соединения содержащиеся в древесине при пиролизе в том или ином виде переходят в уголь, определяя его зольность (табл. 280).

Из всех элементов, содержащих в золе древесного угля наиболее нежелательным для большинства производств является сера, менее – алюминий и бор. Наиболее нежелательным для металлургической промышленности является фосфор (табл. 281).

Древесный уголь относится к материалам характеризующимся явлением многофазной **графитизации**, подразумевающей появление в углеродистом материале в результате термообработки частично

Таблица 278

Элементный состав древесного угля-сырца  
ели (беззольная и сухая масса), %

Температура, °С	С	Н	О+Н
110	50,58	6,24	43,18
150	51,68	5,87	42,45
200	54,50	5,30	40,20
250	60,50	4,88	34,62
300	72,78	4,27	22,95
350	76,11	3,93	19,96
400	80,18	3,51	16,31
450	84,86	3,07	12,07
500	88,99	2,85	8,16
600	94,34	2,19	3,47
700	95,53	1,63	2,84
800	96,94	1,25	1,81
900	97,32	0,95	1,73
1000	97,65	0,58	1,77
1135	98,10	0,30	1,60
1500	99,73	0,09	1,18

Таблица 279

Газообразные продукты, выделяемые берёзовые углём  
при его прокаливании

Температура, °С		Количество газообразных веществ, см <sup>3</sup> /г				
пиролиза	прокаливания	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	прочее
400	600	8,3	10,8	9,3	13,9	4,8
600	700	4,6	16,0	35,0	28,2	0,2
700	800	3,8	5,9	56,4	14,2	0,7
800	1000	3,4	6,7	40,6	4,2	1,1

Таблица 280

Содержание золы в древесном угле

Порода древесины	Содержание золы в угле из:, %					
	комлевой части	серединой части	вершинной части	сучьев	ветвей	коры
Сосна	0,53	0,55	1,03	1,05	1,70	1,88
Осина	0,98	1,27	2,08	5,54	10,06	10,14
Берёза	0,57	0,56	1,21	1,00	2,79	4,07

Содержание некоторых элементов в золе древесных углей, %  
от общей зольности

Древесная порода	Si	Fe	Al	Ca	Mg	Mn	P	Ti	B	As
Сосна	11,5	1,29	2,03	26,8	2,29	2,20	0,96	0,16	0,05	0,0002
Берёза	1,08	0,41	0,68	29,1	4,33	3,63	1,43	0,07	0,049	0,0002
Бук	1,88	0,13	0,05	33,2	5,10	2,22	2,58	0,034	0,031	0,0018

графитизированной структуры. Древесный уголь практически не подвергается графитизации. Так даже при температуре выше 2000°C содержание графитизированной структуры в нём не превышает 2,8%. Это происходит в значительной мере из-за того что полисахариды древесины разлагаются не переходя в пластичное состояние, а лигнин плавится раньше начала распада с активной потерей массы, и в момент плавления происходит дополнительная сшивка его фрагментов в сложные пространственные структуры, исключая возможность образования плоских слоёв **графита**. С другой стороны пространственное расположение ароматических шестичленных структур лигнина, сопряжённых с пятичленными углеродными структурами пентозанов и в какой-то степени гексазанов дают возможность предположить реальность образования шестичленно-пятичленных фрагментов молекул **фуллеренов**. Первое указание на этот факт опубликовано в 1997 г., указывает на то, что углеродные материалы неспособные к образованию графита, полученные из поливинилиденхлорида и сахарозы и подвергнутые термообработке при 2600°C создают структуру искривлённых и многогранных плоскостей, включая замкнутые углеродные наночастицы по своей структуре похожие на фуллерены. А японский исследователь **Э.Осава** даже продемонстрировал, как фуллерены могут быть выделены из древесного угля.

### 6.2.3.2. Каталитический термолиз древесины

Использование каталитических добавок при термолизе как древесины, так и её основных компонентов проводится с целью увеличения выхода летучих компонентов (метанола, уксусной кислоты, фурфурола, левоглюкозана), а также древесного угля и улучшения его структуры и свойств.

В качестве агентов, обладающих каталитическим действием используются неорганические кислоты, основания, оксиды и разнообразные соли.

В некоторых случаях аналогичные химические реагенты используются с целью придания древесине термостойкости и негорючести (раздел 6.1.2.6), а также в процессах ожигения и газификации древесины (см. раздел 6.2.3.3).

Так при пиролизе **ксилана** добавки **хлорида цинка** способствуют протеканию реакции дегидратации, угле- и фурфурообразование, а **гидроксида натрия** увеличивают только выход угля (табл. 282).

Таблица 282

Основные продукты каталитического термолиза ксилана

Продукт	Выход продуктов, %		
	исходный ксилан	с добавлением ZnCl <sub>2</sub>	с добавлением NaOH
Уголь	10,0	26,0	21,0
Фурфурол	4,5	10,4	1,6
Вода	7,0	21,0	26,0
Диоксид углерода	8,0	7,0	14,0

При этом присутствие хлорида цинка снижает выход таких продуктов как **ацетальдегид**, **пропаналь**, **оксиацетон** и **уксусная кислота** в общем итоге с 6,5 до 3,1%.

**Оксиды железа** и **алюминия** увеличивают выход **фенолов** при пиролизе **ксилана** в 2 раза, до 3,5% при 400°C.

Все соли, за исключением **сульфата натрия** в 3-5 раз увеличивают потерю массы и выход водной фракции при пиролизе **целлюлозы**. В присутствии солей резко возрастает выход кислот, особенно в присутствии **ацетата натрия**. Образование **левоглюкозана** несколько увеличивается в присутствии **гидросульфата натрия**.

**Соли аммония**, **щелочных** и **щелочноземельных металлов**, а также **железа**, **хрома** и **марганца** оказывают влияние на выход газообразных веществ, и их состав. Так выход газов колеблется от 46 до 275 мл/г, при выходе газа из чистой **целлюлозы** 144 мл/г.

Содержание в них моно-, диоксида углерода, и метана, как правило снижается. В присутствии многих солей в газе появляется водород. Его образованию способствуют соли тех металлов, которые используются в качестве катализаторов реакции гидрирования – дегидрировании. Так, наибольшее количество водорода образуется в присутствии **феррицианата калия** (60-70мл/г целлюлозы) и **хлоридов палладия**, **кобальты**, **никеля**, **олова** и **нитрата серебра** (25-35 мл/г).

При пиролизе **целлюлозы** с **фосфорной кислотой** наряду с **левоглюкозаном** образуется **левоглюкозенон**, в количестве до 22,3% от массы целлюлозы в присутствии 5% фосфорной кислоты.

Обработка **целлюлозы гидроксидом натрия** приводит к тому, что основным продуктом водного конденсата становятся **оксиацетон** (до

78%). Среди других продуктов определены: **этанол, изопропанол, фуран, фурловый спирт, фурфурол и 2-ацетилфуран**. Выход летучих веществ максимален при 280°C и составляет около 3%, а выход угля равен 18%.

Продукты пиролиза **целлюлозы** в присутствии **хлорида натрия** характеризуются появлением многоатомных фенолов и значительных количеств **ацетона** (табл. 283).

Таблица 283

Продукты термоллиза целлюлозы в присутствии 10% хлорида натрия, %

Продукт	Температура, °С			
	290	315	350	350
	Продолжительность			
	3	2	1	1 (чистая целлюлоза)
Уголь	34,0	29,0	26,0	9
Смола	8,0	12,0	18,0	66
Пирокатехин	0,2	0,2	0,2	–
Гидрохинон	0,1	0,1	0,1	–
Пирогаллол	0,4	0,4	0,3	–
Оксигидрохинон	0,5	0,6	0,4	–
Левоглюкозан	0,2	0,3	0,4	36,0
Ацетон	2,8	4,5	0,5	–

Образование левоглюкозана при этом подавляется, а к другим продуктам относятся **уксусная кислота, фурфурол, 2-ацетил фуран, 5-оксиметил фурфурол, 4-оксибутиролактон** и др.

Каталитические добавки к **целлюлозе** при её пиролизе сильно влияют на выход **угля** и его свойства (табл. 284).

Таблица 284

Свойства углей из целлюлозы, полученных при её каталитическом термоллизе при 550°C

Катализатор	Выход, %	Площадь поверхности, м <sup>2</sup> г	Относительная концентрация ПМЦ	Скорость газификации, мин <sup>-1</sup>
Без катализатора	5,7	352	1,00	1,04
NaCl	13,3	359	2,05	1,29
Na <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	33,3	371	1,23	1,24
(NH <sub>4</sub> )HPO <sub>4</sub>	21,8	324	0,41	0,74
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	18,7	351	0,58	0,61

Введение **щелочей** при термолизе **лигнина** ведёт к снижению выхода дистиллята, выход **гваякола** и **сирингола** увеличиваются в 2-3 раза, выход метильных производных соответственно уменьшается. Самые значительные изменения наблюдаются в присутствии карбонатов. Почти полностью подавляется образование **метилгваякола**, **эвгенола**, **транс-изоэвгенола** и **метилсирингола**, но увеличивается выход **фенола**.

В присутствии **фосфорной кислоты** несколько снижается выход летучих продуктов, при резком падении выхода фенолов.

В присутствии **тетралина** при термолизе **лигнина** при 300-500°C увеличивается выход **фенола**, **гваякола** и **пирокатехина**.

При термолизе **древесины** в присутствии **фосфорной кислоты** в количестве 7,5% выход **метанола** увеличивается в 1,5-2,5 раза, но в 4-5 раза уменьшается выход смолы, выход **уксусной кислоты** остается без изменения. Аналогичный результаты наблюдаются и в присутствии **карбонатов**.

Наибольший выход **уксусной кислоты** наблюдается в присутствии **хлоридов алюминия** и **цинка** – 13,8% и 13,1% соответственно.

При обычным пиролизе **древесины берёзы** выход **фурфурола** не превышает 1,0% (10% от теоретического), а в присутствии **серной кислоты** или **хлорида олова** 7,8 и 7,4% соответственно. В присутствии серной кислоты пентозаны разлагаются на 75%, в то время как в исходной древесине всего на 7%. Присутствие 2,5% от массы **древесины берёзы хлорида** или **нитрата аммония**, а также **дигидроортофосфата кальция** увеличивает выход **фурфурола** до 80% от теоретического.

Выход **левоглюкозана** при обычном пиролизе **берёзовой древесины** не превышает 1,0% (2,5% от теоретического). Эффект резкого увеличения выхода этого продукта достигается при обработке **древесины сульфатами железа (II)** или **цинка**, а также **алюмокалиевыми** или **железоаммониевыми квасцами**. На первой стадии **древесина**, обработанная катализаторами подвергается действию водяного пара для получения **фурфурола**, летучих кислот и **целлолигнина**. На второй – **целлолигнин** пиролизуют в токе перегретого пара при 320°C. Выход **левоглюкозана** при этом составляет 10-11% (25% от теоретического).

Увеличение выхода **левоглюкозана** до 8,7% можно также достигнуть **бромированием** **древесины** с последующем её пиролизом при 250°C в вакууме.

Увеличение выхода **древесного угля** можно достигнуть предварительной обработкой **древесины хлоридом железа (III)** или **гидроксидом натрия**, при этом гидроксид натрия катализирует также процесс газификации увеличивая выход газов почти в 2 раза (табл. 285).

Наиболее общим следствием действия большинства веществ увеличивающих выход угля на параметры процесса является снижение конечной температуры активного распада целлюлозы. Действие их можно

Таблица 285

## Продукты термолитезе древесины бука в присутствии катализаторов

Продукт	Выход продуктов, %		
	без катализатора	FeCl <sub>3</sub>	NaOH
Уголь	27,4	34,7	36,4
Жидкий конденсат:	61,3	54,7	44,3
- вода	13,4	24,9	22,1
- метанол	0,85	0,66	1,24
- ацетальдегид	0,9	0,10	0,05
- ацетон	0,6	0,53	0,09
- муравьиная кислота	0,33	0,35	0,11
- уксусная кислота	0,33	5,40	5,50
- пропановая кислота	0,14	0,09	0,50
- оксиацетон	2,28	0,59	3,31
- 1-окси-бутанон-2	0,97	0,07	0,73
- фурфурол	0,63	2,28	0,26
- фуриловый спирт	0,32	0,08	0,21
Газы:	11,2	9,8	19,7
- диоксид углерода	8,2	6,0	14,0
- монооксид углерода	2,9	3,7	5,6
- метан	–	0,06	0,08

объяснить, тем, что они при низкой температуре, предшествующей экзотермическому распаду гемицеллюлоз и целлюлозы, катализируют реакции дегидратации, в результате которых образуются промежуточные продукты, содержащие двойные связи и карбонильные группы. При последующем повышении температуры за счёт них развиваются конденсационные процессы, способствующие образованию древесного угля (табл. 286).

Таблица 286

## Влияние катализаторов на свойства древесного угля

Катализатор	Выход угля, %		Элементный состав, %		
	от древесины	от углерода в древесине	С	Н	О
Без катализатора	24,4	38,4	81,8	2,30	15,9
Дигидрофосфат натрия	32,2	50,8	82,0	3,50	14,5
Хлорид цинка	32,6	51,2	80,5	4,00	15,5
Серная кислота	32,8	53,7	85,1	4,40	10,5
Гидрофосфат аммония	34,8	55,4	82,6	3,30	14,1
Толуолсульфокислота	35,3	57,0	84,0	4,20	11,8
Кислотный пероксидный катализатор (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	41,9	70,4	87,3	4,20	8,5

Кроме приведённых в таблице, катализаторами повышающими выход древесного угля являются: **сульфаниловая кислота** (до 31,0%), **борная кислота** (32,4%), **дигидрофосфат аммония** (32,5%), **фосфорная кислота** (33,0%), а также **нитрат натрия** (29,0%), **бура** (28,7%), **пероксид водорода** (28,7%) и **хлорид цинка** (28,4%).

Кроме выхода и элементного состава, катализаторы влияют на пористую структуру древесного угля (табл. 287).

Таблица 287

Влияние катализаторов на пористую структуру древесного угля

Катализатор	Объём пор, см <sup>3</sup> /г
Без катализатора	0,937
Дигидрофосфат натрия	1,067
Хлорид цинка	0,642
Гидрофосфат аммония	0,660
Кислотно пероксидный катализатор (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1,165
Хлорид кобальта	1,080
Гидроксид натрия	1,503
Хлорид железа (III)	1,541

В связи с высокой пористостью древесный уголь способен адсорбировать кислород который уже при комнатной температуре способен переходить из физического адсорбированного состояния в хемосорбированное. Хемосорбция является экзотермическим процессом с тепловым эффектом 302 кДж/моль, поэтому при достаточном притоке кислорода и массе угля его температура может повыситься, что интенсифицирует процесс окисления и вызывает дальнейшее разогревание и в конце концов **самовозгорание** угля. Химическое поглощение углём кислорода в первые 30 суток после получения составляет 50%, в следующие 30 суток ещё 40%, оставшиеся 10% кислорода поглощаются углём в течение 2 лет (табл. 288).

Таблица 288

Изменение элементного состава древесного угля при окислении

Уголь	Элементный состав, %					
	До окисления			После окисления		
	С	Н	О	С	Н	О
Сосновый	92,53	3,29	4,18	71,27	3,17	26,56
Осиновый	83,80	4,54	11,65	63,89	2,32	33,79
Берёзовый	87,53	3,70	8,77	67,02	2,04	30,94

С ростом температуры получения угля начиная с 400°C поглощение им кислорода снижается, и при 700°C уменьшается на 70%.

Наиболее склонным к самовозгоранию являются уголь полученный из гнилой древесины, он поглощает в 2 раза больше  $O_2$ , чем уголь из здоровой древесины, что объясняется большим содержанием мелкой фракции образующейся из-за низкой прочности угля и наличием разнообразных минеральных примесей, являющихся следствием микологического воздействия на древесину, обогащающего её продуктами метаболизма дереворазрушающих грибов и выполняющих роль катализаторов процесса окисления угля (см. раздел 6.3.2.2).

### 6.2.3.3. Ожижение и газификация древесины

Начало исследований термического «растворения» или **ожижения древесины** относятся к 20-годам XX века проведённое специалистами стран не имеющих собственных запасов нефти – Германии, Англии, Швеции. Было установлено, что при обработке древесины органическими растворителями при повышенных температурах и давлении можно добиться значительного или даже полного превращения её в жидкие продукты. При этом эффективность ожижения повышается в атмосфере водорода в присутствии катализаторов гидрирования.

Так в 1930 году в Германии был разработан метод ожижения древесины под действием смеси этанола и бензола (1:1) при 280°C и давлении 16 МПа, позволяющий получить 54% жидких продуктов, а в присутствии водорода и никелевого катализатора выход возрастал до 63,5%.

В 1948 году Пеппер и Хибберт проводя гидрирование древесины клёна в суспензии в среде диоксида углерода в присутствии гидроксида натрия и никеля Ренея при температуре 170°C и давлении 20 МПа добились полного превращения древесины в продукты растворимые в хлороформе.

В настоящее время разрабатываемые методы ожижения древесины можно разделить на три группы:

- обработка водными растворами карбонатов щелочных металлов в присутствии монооксида углерода или водорода;
- каталитическое гидрирование в водных суспензиях;
- обработка маслами в присутствии восстановителя и органическими растворителями – донорами водорода в присутствии катализаторов или без них.

При обработке водной суспензии древесины тополя монооксидом углерода в смеси с водородом в присутствии карбоната натрия в качестве

катализатора на выход жидкой фракции влияет давление обработки, температура и соотношение вода:древесина и H<sub>2</sub>:CO (табл. 289, 290).

Таблица 289

Влияние давления и температуры на выход продуктов ожижения древесины тополя, %

Начальное давление, МПа	Конечное давление, МПа	Температура, °С	Соотношение воды:древесины			
			5:1	2,5:1	1:1	0,5:1
5,17	22,4	320	35,3	40,7	43,6	55,9
8,60	44,5	320	34,9	42,8	44,5	54,1
5,17	22,4	360	34,3	40,1	44,0	47,6
8,60	44,5	360	30,0	41,7	43,7	45,8

Таблица 290

Влияние соотношения вода:древесина и H<sub>2</sub>:CO на выход продуктов ожижения древесины тополя, %

Соотношение вода:древесина	Соотношение H <sub>2</sub> :CO	Температура, °С	Выход жидких продуктов, % от древесины	Содержание		Выход от углерода и водорода в древесине, %
				С	Н	
2,5:1	3:1	320	39,5	69,7	7,2	30,4
1:1	1:1	320	41,2	72,1	7,4	32,8
2,5:1	1:1	320	37,5	71,3	6,8	29,3
1:1	1:1	360	40,2	73,8	7,0	32,5
2,5:1	1:1	360	36,2	74,8	8,4	30,1
2,5:1	1:3	320	40,2	68,9	7,0	30,5
2,5:1	0:1	320	42,8	68,7	7,3	32,5

Выход жидких продуктов из коры значительно ниже чем из древесины и составляет 20-27%. Установлена прямая зависимость между содержанием лигнина в исходном материале и величиной твёрдого остатка. Водорастворимыми продуктами ожижения являются спирты, кетоны и кислоты, а веществами растворимым в органических растворителях ещё и разнообразные фенолы (табл. 291).

Каталитическое действие карбонатов при ожижении древесины в присутствии монооксида углерода объясняется образованием в ходе реакции в водной среде водорода, действующего в последствии в качестве восстановителя.

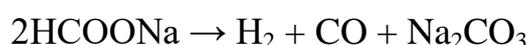


Таблица 291

Состав фенольной фракции продуктов ожигения древесины и её компонентов, %

Фенол	Древесина		Холоцеллюлоза		Лигнин
	ели	берёзы	ели	берёзы	ели
Фенол	0,11	0,34	0,27	0,45	следы
2-метилфенол	0,10	0,30	0,42	0,90	–
4-метилфенол	0,16	0,54	0,38	1,20	–
Гваякол	0,81	1,42	2,18	2,25	4,93
2,5-диметилфенол	–	0,15	–	0,75	–
4-этилфенол	следы	0,05	–	0,30	–
3,5-диметилфенол	следы	0,10	–	–	–
2,3-диметилфенол	–	0,05	–	0,15	–
4-метилгваякол	1,96	1,57	–	1,35	4,63
2,3,6-триметилфенол	–	0,05	–	0,15	–
4-пропилфенол	следы	0,05	–	5,03	следы
4-этилгваякол	1,41	1,53	0,49	0,90	1,20
Сирингол	–	7,77	–	7,06	–
4-пропилгваякол	1,71	1,77	0,04	0,75	0,81
4-метилсирингол	–	4,28	0,04	1,95	–
4-этилсирингол	–	1,23	–	0,60	–
4-пропилсирингол	–	5,31	–	1,05	–
3-гваяцилпропан-1-ол	следы	0,39	–	0,30	0,34
3-сирингилпропан-1-ол	–	2,21	–	0,60	–
Всего	7,32	29,16	4,03	21,01	12,41

При прямой гидрогенизации древесины тополя в присутствии никеля Ренея в водной суспензии с концентрацией от 11 до 50%, давлении 10 МПа и температуре 325-375°C достигается полное превращение древесины в жидкие и газообразные продукты. Элементный состав жидких продуктов: С – 75-77%, Н – 7,5-8,5%, О – 12,0-13,0%. Компонентный состав жидких продуктов чрезвычайно разнообразен, в них входят кислоты, фенолы, нейтральные вещества (табл. 292). В газовой фазе содержатся диоксид углерода, метан, этан, пропан, бутан.

В присутствии таких протоногенных реагентов как: **фенолы, глицерин, толуол, тетралин, ацетон, метанол** и др., продуктами ожигения древесины являются: **анизол, бензофуран, 2-метилбензофуран, ксантен, ксантон, тетралин, фенол, циклогексан-3-он, ксилол, нафталин** и газообразные углеводороды C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Так при обработке древесины **туи** ацетоном и метанолом при температуре 350°C и давлении 28 МПа выход ацетонового экстракта составил 74%, метанольного – 70%, а нерастворимый остаток 9% и 4% соответственно.

Состав продуктов ожигения древесины тополя  
каталитическим гидрированием

Продукт	Содержание, % от фракции
Кислоты:	
- уксусная	2,0
- протоновая	2,0
- Изо	12,0
- C <sub>5</sub>	25,0
- C <sub>6</sub>	25,0
- C <sub>7</sub>	7,0
- циклогексанкабоновая	5,0
- метил-, диметил-, этиллагексанкарбоновая	5,0
- бензойная	5,0
- фенилуксусная	2,5
- фенилпропановая	2,5
Фенолы:	
- фенол	2,5
- крезол	7,5
- C <sub>2</sub> -C <sub>9</sub> -фенолы	66,5
- пирокатехин	8,5
- метилпирокатехин	5,0
- этилпирокатехин	3,0
- пропилпирокатехин	7,0
Нейтральные вещества:	
- насыщенные циклические кетоны C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O–C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O	34,0
- ненасыщенные циклические кетоны C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O–C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O	35,0
- циклические спирты C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O–C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	4,0
- бензолые спирты C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O–C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	11,0
- бензофурфуры C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O–C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O	11,0

В экстракте идентифицированы **гваякол, 4-метил-, этил-, пропил-гваяколы, изоэвгенол, ванилин, конифериловые спирт** и другие соединения. Снижение температуры и давления приводит к некоторому уменьшению выхода продуктов (табл. 293).

Целевым продуктом **газификации древесины** является **генераторный газ**, часть древесины при этом превращается в жидкие продукты, древесного угля при этом не образуется. Процесс происходит в присутствии кислорода (воздушное дутье), кислорода и водяного пара (паровоздушное дутье) или кислорода и диоксида углерода.

На первой стадии за счёт пиролизических процессов древесина обогащается углеродом, на второй он при взаимодействии с компонентами газовой фазы образует смесь горючих и негорючих газов (рис. 262).

Таблица 293

Состав ацетонового и метанольного экстрактов ожигения  
древесины туи, %

Показатель	Исходная древесина	Продукты ожигения	
		ацетоном	метанолом
Выход	–	53,0	42,0
Элементный состав:			
- С	50,2	58,2	55,7
- Н	6,3	6,9	6,8
- О	40,3	33,8	36,3
Зольность	0,2	0,9	1,0
Метоксильные группы	7,8	8,1	15,4

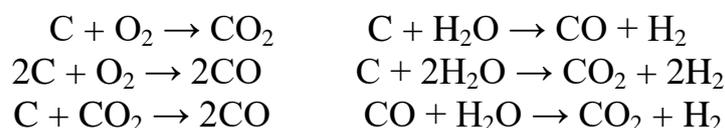


Рисунок 262. Процессы газификации древесины при паровоздушном дутье

Процесс при паровоздушном дутье протекает при температуре 1100-1200°C, средний состав образующихся газов по объёму следующий: CO<sub>2</sub> – 5-7%; CO – 27,0-30,0%; H<sub>2</sub> – 14,0-14,5%; CH<sub>4</sub> – 2,0-2,8%; C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> – 0,6-0,7%; O<sub>2</sub> – 0,2-0,25%; N<sub>2</sub> – 46,0-50,0%. Жидкие продукты составляют около 12% от массы древесины.

Использование катализаторов при газификации древесины приводит к изменению компонентного состава образующейся газовой смеси. Так в присутствии никелевого катализатора на носителе смесь обогащается метанолом и водородом (табл. 294).

Таблица 294

Состав газовой смеси при каталитической газификации древесины сосны

Показатель	Состав газовой смеси, % при температуре	
	540-560°C	740-770°C
Конверсия углерода в газ	68,0	90,0
Состав газа:		
- водород	29,5	53,1
- монооксид углерода	10,8	28,3
- диоксид углерода	25,4	3,1
- метан	34,3	15,5
- углеводороды C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	следы	0,1

При использовании в качестве катализаторов карбоната калия и комплексного никель-кобальт-молибденового катализатора повышает конверсию углерода соответственно и выход водорода (табл. 295).

Таблица 295

Состав продуктов газификации древесины в присутствии катализаторов, %

Показатель	Катализатор	
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ni-Co-Mo
Конверсия углерода:		
- в газ	73,4	80,4
- в жидкие продукты	26,4	19,5
- в твёрдый остаток	0,2	0,1
Состав газа, % по объёму:		
- водород	52,6	56,9
- монооксид углерода	14,2	13,1
- диоксид углерода	24,9	24,2
- метан	7,8	5,7
- углеводороды C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	0,5	0,1

При газификации древесины водородом в присутствии никелевого катализатора при температуре 550-600°C и давлении 0,1МПа удаётся получить газ, содержащий до 15% **метанола**.

При быстром нагреве древесины до 1000°C/с степень газификации достигает 65%, а в продуктах появляется **этилен** (2,5-3,5%) и **ацетилен** (до 2,5%), а применение при этом псевдооживленного слоя с нагретым до 700-1000°C минеральными частицами в качестве теплоносителя позволяет получать даже **бензол** и другие ароматические углеводороды.

#### 6.2.4. Экстракционные процессы

Чрезвычайное многообразие экстрактивных веществ, содержащихся в тканях и органах древесных растений (см. раздел 5.4.) не позволяет сколь либо подробно описать химическую сущность всех технологий получения индивидуальных веществ, полупродуктов и материалов выделяемых физическим и физико-химическими методами (**экстракция, афлераж, ректификация, перегонка с водяным паром** и т.д.) из древесных тканей. Поэтому в монографии предпринята попытка группового описания процессов получения веществ, относящихся к соответствующим классам соединений и содержащихся в различных тканях древесных растений (древесина, кора, древесная зелень). Естественно, в монографии не рассматриваются вопросы, вторичной переработки выделенных веществ, а приводятся лишь указания на некоторые продукты полученные из них, т.к. этим вопросам посвящена обширная научная и технологическая литература.

### 6.2.4.1. Процессы получения терпеноидов

Эти процессы реализуются в первую очередь в **канифольно-терпентинном** и **канифольно-экстракционном** производствах, а также в технологии получения **эфирных масел**.

Сырьём для канифольно-терпентинного производства является «живица» («терпентинное масло» или «терпентин») – продукт превращения физиологической смолы хвойных древесных растений выделяющийся при ранении или специальной «подсочке» дерева и выполняющий при этом антисептическую функцию.

Терпентинный промысел в России возник в начале XVIII века, в связи со строительством военного флота, требующего большого количества смолы, а также просмолившейся древесины, как продукта **осмолоподсочки**. Позднее, в конце XIX века великий русский учёный Д.И. Менделеев на основе работ С.Ф. Флавицкого предпринял попытку организации в России канифольно-терпентинного производства. Однако, в начале XX века отечественная промышленность едва покрывала 4% потребности в продуктах переработки живицы. Но уже к 30-м годам производство было настолько расширено, что полностью обеспечивало потребности промышленности в этих продуктах, а к середине 50-х годов XX века наша страна вышла на второе место в мире по их производству.

Наиболее эффективными продуцентом живицы в нашей стране является **сосна обыкновенная**, обеспечивающая около 99% всего производства продуктов её переработки, и в незначительных количествах **кедр, ель, пихта и лиственница**. Кроме живицы в качестве сырья используется также «баррас» – твёрдая белая масса образующаяся после испарения из живицы летучих компонентов.

По химическому составу живица представляет собой смесь жидких **моно-** и **сесквитерпенов** в которой растворены твёрдые карбоксилсодержащие **дитерпеноиды** – «смоляные кислоты». При разделении этих компонентов методами **перегонки с водяными паром** образуются продукты: жидкий – **живичный скипидар**, и твёрдый – **живичная канифоль** (табл. 296).

**Скипидар** – бесцветная подвижная легколетучая жидкость с «хвойным» запахом. Практически все терпеновые углеводороды, входящие в состав скипидара обладают склонностью к изомеризации под действием повышенной температуры, кислотности среды, света и других факторов. Поэтому для выделения большинства индивидуальных компонентов скипидара обычно используют **вакуум-ректификацию** для предотвращения их термической изомеризации. В промышленных же масштабах используют термическую изомеризацию  **$\alpha$ -пинена**, превращающегося в **дипенен** и **аллооцимен**, используемый в парфюмерной промышленности (рис. 263, I).

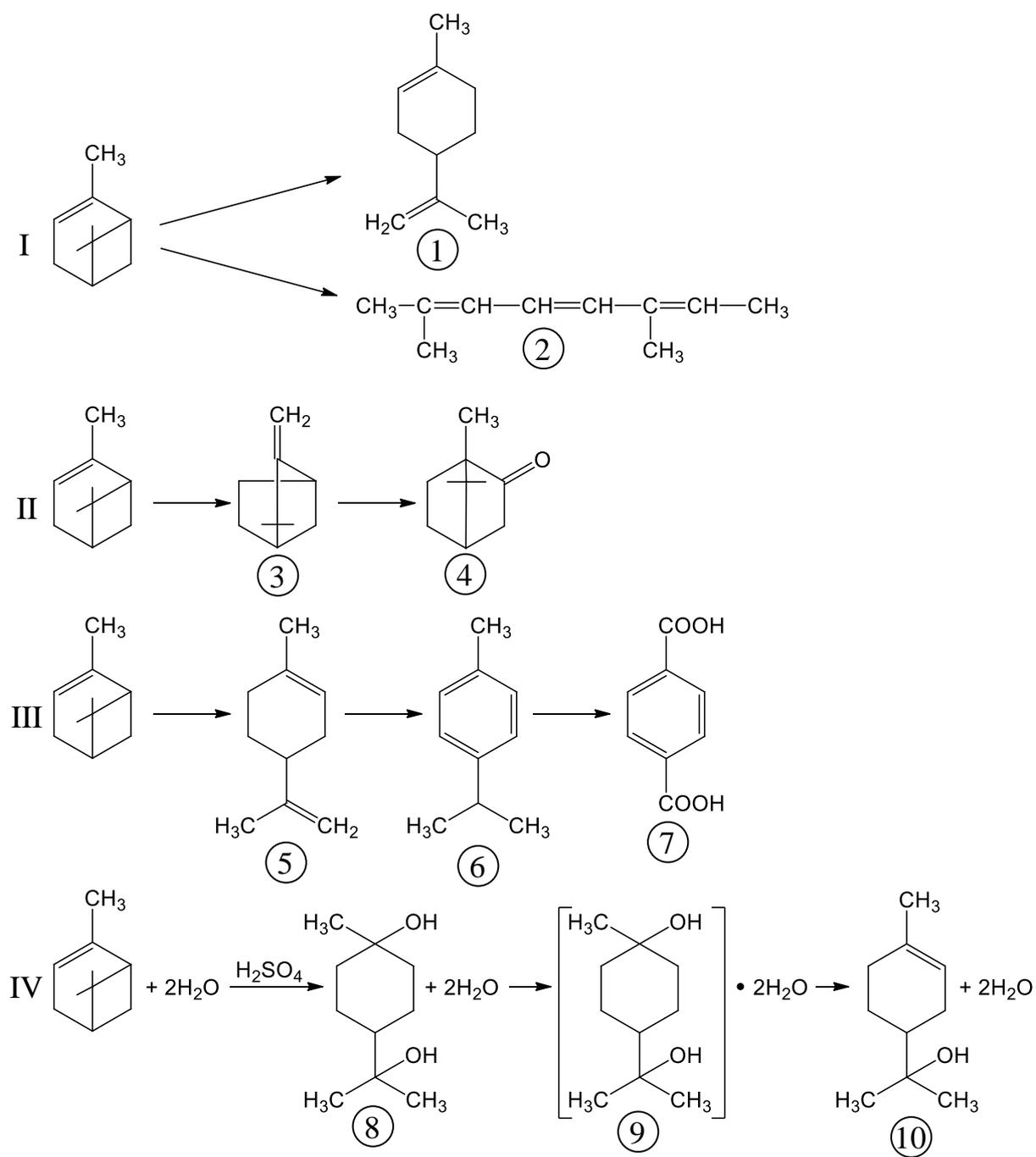


Рисунок 263. Схемы синтезов на основе  $\alpha$ -пинена.

I. Изомеризация (1 – дипентен, 2 – аллооцимен);

II. Получение камфоры (3 – камфен, 4 – камфора);

III. Получение терефталевой кислоты (5 – дипентен, 6 – п-цимол, 7 – терефталевая кислота);

IV. Получение терпениола (8 – терпин, 9 – терпингидрат, 10 –  $\alpha$ -терпениол).

## Состав сырья и продуктов канифольно-терпентинного производства, %

Компоненты		Физиологическая смола	Живица	Баррас	Скипидар	Канифоль
Терпены	$\alpha$ -пинен $\beta$ -пинен $\Delta^3$ -карен дипентен термнолен камфен $\beta$ -феландрен $\alpha$ -термнен	36,0	14,0–20,0	7,0–10,0	63,5–70,0 2,0–4,5 17,5–20,5 2,5–6,0 1,5–2,5 0,85–1,0 0,5–2,0 0,3–1,0	
Смоляные кислоты и другие терпеноиды	абиетиновая полюстровая и левопимаровая неоабиетиновая тзопемаровая пимаровая дегидро-абиетиновая	64,0	71,0–79,0	53,0–55,0		33,0–56,0 11,6–27,6 8,9–18,9 7,2–9,7 6,5–8,4 2,3–3,7
Вода			3,0–6,0	до 25,0		
Примеси			0,7–1,0	10,0–15,0		

В присутствии катализаторов  **$\alpha$ -пинен** изомеризуется в **камфен** – сырьё для получения синтетической **камфары** (рис. 263, II).

На воздухе все компоненты скипидара легко окисляются. Наиболее склонны к автоокислению моноциклические терпены с сопряжённой связью, такие как **терпинен**, затем идут бициклические  **$\alpha$ -** и  **$\beta$ -пинены**, а наиболее стойким является **камфен**. В присутствии кислых катализаторов терпены склонны к полимеризации с образованием продуктов, используемых в качестве **сиккативов** ускоряющих «высыхание» масляных лаков и красок, или самостоятельных пленкообразователей (**терпеновая смола**) (см. раздел 6.1.2.5).

**$\alpha$ -пинен** может служить исходным сырьём для производства **терефталевой кислоты**, используемой для производства полиэфиров и волокон на их основе (рис. 263, III), а также **терпингидрата** и **терпениола** (рис. 263, IV).

На основе  **$\beta$ -пинена** разработан синтез целого ряда продуктов, таких как **геранеол**, **нерол** и **цитронеллол**, применяемых для изготовления заменителей **розового масла**, эфиров **линаоола**, обладающих запахами **ландыша**, **лаванды** и **бергамота**, **цитрали**, используемых в чистом виде и для синтеза веществ с запахом **фиалки** и т.д.

**Живичная канифоль** хрупкое стекловидное вещество от светло-жёлтого до коричневого цвета, растворимое в большинстве органических растворителей, состоящее на 92% из смоляных и 0,4-1,6% жирных кислот и 6,4% неомыляемых соединений.

Резкое различие в содержании смоляных кислот в канифоли и живице объясняется их изомеризацией в процессе отгонки скипидара из живицы (табл. 296). Так **левопимаровая кислота** при температуре 155°C полностью изомеризуется в **абиетиновую** (85%), **неоабиентиновую** (8%) и **полюстровую** (7%). Содержание других кислот в канифоли по сравнению с живицей изменяется незначительно.

Наибольшей склонностью к окислению обладает **абиетиновая кислота**, тогда как другие кислоты при хранении их на воздухе более 5 лет остаются практически неизменёнными. Высокая склонность к окислению самой распространённой смоляной кислоты канифоли делает её пыль взрывоопасной.

При нагревании канифоли до 300°C происходит её разложение, сопровождающееся декарбоксилированием и дегидратацией смоляных кислот с образованием углеводородов, таких как **абиетана**, **абиетина** и др. (рис. 264, I).

С целью придания канифоли устойчивости к окислению её подвергают различным видам модифицирования. Например, при длительном нагревании канифоли при температурах ниже 250°C в присутствии палладия на активированном угле происходит диспропорционирование абиетиновой кислоты в **дегидро-** и **дигидроабиетиновую кислоты** (рис. 264, II). А последующее взаимодействия абиетиновой кислоты с вновь образовавшейся дигидроабиетиновой приводит к образованию **тетрагидроабиетиновой кислоты** (рис. 264, III). Полученные в результате указанных превращений кислоты практически не окисляются кислородом воздуха. Устойчивую к окислению канифоль получают также её каталитическим гидрированием на палладиевом катализаторе при температуре 150°C и избыточном давлении 5,0-6,0 МПа (рис. 264, IV).

С целью стабилизации физико-химических свойств канифоли её кислоты подвергают димеризации в присутствии кислотных катализаторов.

Растворимые соли смоляных кислот – **резинаты** обладают поверхностно-активными свойствами (**Na-канифольное мыло**) и используются при производстве хозяйственного мыла, на 46% состоящего из них.

Кислоты канифоли легко вступают в реакцию этерификации. Наибольшее распространение нашли глицериновые эфиры канифоли – **эфиры Гарпиуса**, используемые в лакокрасочной и полиграфической промышленности. В масляных лаках в качестве плёнкообразователя



применяется **глифталевая смола**, представляющая собой сложный эфир глицерина канифоли и фталевой кислоты («**пенталановая смола**») (рис.264, V).

Эфиры канифоли и одноатомных спиртов (метанола, этанола и бутанола) используются в качестве пластификаторов пластмасс.

Продукты конденсации канифоли и её эфиров с фенолоформальдегидным олигомерами – «**альбертоли**» (рис. 264, VI) при их растворении в высыхающих маслах используют в качестве антиобрастающих покрытий подводной части судов.

А при конденсации канифоли с малеиновым ангидридом получают аддукт – **малеопимаровую кислоту**, используемую в лакокрасочной промышленности (рис. 264, VII).

Кроме этого **резинаты щелочных металлов** применяются в качестве эмульгаторов при получении бутадиенстирольного каучука, а **резинаты тяжёлых металлов – марганца, меди, свинца, кобальта, цинки** и др. в качестве **сиккативов** ускоряющих «высыхания» олиф (см. раздел 6.1.2.5).

Канифоль наряду с минеральным наполнителем входит в состав **сургуча**, и в смеси с каучуком в состав покрытия «мухоловной бумаги», хирургических пластырей, лыжных мазей и т.д.

Смоляные кислоты канифоли, являются также исходными соединениями для синтеза некоторых биологически активных веществ.

Сырьём для **канифольно-экстракционного производства** служит щепка из просмоленной древесины – «**осмола**». Различают:

- **спелый пневый осмол** – ядровая часть сгнивших пней и корней;
- **стволовой осмол** – часть ствола, просмолившаяся в результате подсочки;
- **каровый осмол** – горбыли с каррами – надрезами для подсочки.

Впервые промышленный способ переработки смолистой древесины путём её экстракции бензином был разработан проф. **П.И. Курсановым** в 1909 году. Но крупномасштабная его реализации началась лишь в начале 20-х годов. Перспективность этого метода подтверждалась снижением себестоимости **экстракционной канифоли** по сравнению с **живичной** на 25-30%.

Параллельно с этим методом был разработан метод основанный на экстракции смолистых веществ из измельчённого осмола растворами едкого натра при температуре кипения. Продуктами этого процесса являлись **канифольное мыло** и «паровой» **скипидар**. Однако этот метод не нашёл широкого применения.

Иногда в качестве сырья используют свежий пневой осмол – пни, заготовленные непосредственно после рубки дерева. Начальная смолистость их не велика и составляет для заболони 1,5-4,0%, а для ядра

10% и более. В процессе биогенного разрушения заболонной части в спелом осмоле она возрастает к 5-ти годам до 10-17%, к 10 годам до 11-19%, а к 20 годам до 18-21% в пересчёте на 20% влажность древесины. Промышленное сырьё 6-10 летнего возраста в среднем обладает 13%-ой смолистостью из которой на долю компонентов скипидара приходится 2,4-3,2%. Стволовой осмол имеет смолистость в пределах 8-12%, каровый несколько выше.

Раствор смолистых веществ (**мисцелла**) полученный в результате экстрагирования осмола до степени извлечения 77-87% имеющий концентрацию – 35%, после предварительного упаривания поступает на дальнейшую термическую переработку. При этом происходит регенерация растворителя с остаточным содержанием скипидара в нём не более 2% и получение мисцеллы с концентрацией 60-70%. Последующей отгонкой из неё скипидара перегретым «острым» паром с температурой 200-220°С. Получают **экстракционную канифоль** и **скипидар-сырец**, содержащий кроме терпенов **терпингидрат**, **терпеновые спирты** и до 30-40% бензина. Скипидар-сырец в дальнейшем подвергают ректификации с получением **экстракционного скипидара** и **флото-масла** – сложной смеси терпеновых спиртов от 50 до 75%, терпенов и полимерных соединений с кислотным числом 1,0-1,5.

При вакуум-ректификации флото-масла получают дополнительно обеспиленный скипидар, содержащий **сесквитерпены**, **терпенгидрат** **терпеновые спирты** и полимерный кубовый остаток с кислотным числом не менее 60, используемый для синтеза заменителей канифоли после его конденсации с малеиновый ангидридом.

При переработке стволового и свежего пневого осмола возможен комплексный подход, с последующей переработкой обессмоленной щепы по следующим технологиям:

- делигнификация сульфатным способом с минимальным риском «**смоляных затруднений**»;
- производство древесной массы и материалов с её использованием (ДВП, картон и пр.);
- гидролизно-дрожжевое и гидролизно-спиртовое производство;
- пиролизическая переработка с целью получения угля-сырца и жидких продуктов.

При получении **эфирных масел** (см. раздел 5.4.3.5) из других частей древесных растений – цветов, плодов, листвы и хвои кроме перегонки с водяным паром и экстракции жидкими углеводородами применяют экстракцию **диэтиловым эфиром**, **ацетоном**, **бутаном** и **сжиженным диоксидом углерода**. После отгонки растворителя остаток представляет собой или чистое эфирное масло или, чаще, смесь его со **смолами**, **восками** и т.п. Из смеси эфирное масло извлекают экстракцией **этанолом**

с отгонкой последнего под вакуумом. Полученное таким образом эфирное масло из хвои сосны обыкновенной имеет следующий состав, %:  **$\alpha$ -пинен** – 30,8;  **$\beta$ -пинен** – 10,7; **камфен** – 1,6;  **$\beta$ -мирцен** – 1,9;  **$\Delta^3$ -карен** – 7,9; **лимонен** и **дипентен** – 7,4;  **$\beta$ -феландрен** – 6,5; **борнилацетата** – 5,0; **пцимол** – 0,1; **кардинен** и других сесквитерпенов – 7,3; нелетучих примесей – 20,3. Наиболее ценные эфирные масла в больших количествах (до 47%) содержат **борнилацетат**, при общем выходе масла до 2,5% от массы абс. сухой хвои.

Иногда эфирные масла (преимущественно из цветов) извлекают **анфлеражем** – поглощением сорбентами – твёрдыми или жидкими жирами, активированным углём и т.д. Из жировой пасты эфирное масло также извлекают этанолом, а из активированного угля, элюированием диэтиловым эфиром, с последующей его отгонкой.

Механический способ прессования применяются при производстве эфирных масел из кожуры плодов цитрусовых.

Получение эфирных масел осуществляют с использованием как свежего так и высушенного сырья. Однако иногда не только высушивание, но даже непродолжительное хранение снижает выход продукта, так потери розового масла в течении 24 часов хранения сырья составляют 25%, а гераниевого более 50%.

В других случаях мягкое высушивание при температуре 30-35°C приводит к повышению выхода эфирного масла вследствие ферментативных процессов, однако приводящих к некоторому изменению его компонентного состава.

#### 6.2.4.2. Процессы получения фенольных соединений

Водоэкстрактивные высокомолекулярными вещества фенольного характера относящиеся к **гидролизуемым** и **кондесированным танинам** называются **органическими дубителями** (см. раздел 5.4.2.2.2.).

Процессы получения этих соединений реализуются в **дубильно-экстрактовом производстве**, а также в технологических процессах некоторых пищевых производств. Основным потребителем органических дубителей является кожевенная промышленность.

До первой четверти XX века товарное производство дубильных экстрактов у нас в стране находилось в зачаточном состоянии на уровне кустарного промысла.

Но в 1927 году было создано специальное государственное акционерное общество «Дубитель» и производство было поставлено на промышленную основу. А уже в 1934 году развитие дубильно-экстрактовой промышленности позволило полностью отказаться от импорта дубителей из-за рубежа.

Сырьём для производства дубителей являются древесина, кора и древесная зелень некоторых иноземных древесных пород (см. раздел 5.4.2.2.2.), промышленное же значение для отечественной технологии имеет древесина **дуба** и **каштана**, кора **ели**, **лиственницы**, **ивы** и **акации** (табл. 197).

Таблица 297

Содержание дубителей в древесном сырье

Древесная ткань	Древесная порода	Содержание дубителей, %
Древесина	Дуб	5,0-6,5
	Каштан	7,0-10,0
Кора	Ель	8,0-13,5
	Лиственница	9,0-17,0
	Ива	6,0-17,0
	Акация	22,0-55,0

**Таннины** содержатся не во всех клетках растительных тканей. Так в древесине они присутствуют в **лучевой** и **древесной паренхиме** и в особенности в **тиллах** сосудов лиственных пород. А в коре они сосредоточены в основном в **лубяной** её зоне. При выдержке древесины после рубки таннины частично мигрируют из клеточной протоплазмы в межклеточные ходы, с увеличением содержания в них пропорционально времени выдержки.

На содержание танинов в сырье оказывают влияние ряд факторов, таких, как возраст дерева, содержание тканей в нём, время рубки, выдержка после рубки, наличие гнилей и т.д. (табл. 298).

Таблица 298

Влияние возраста древесины дуба на её таннидность\* (Т) и доброкачественность\*\* (Д) экстрактов

Древесная ткань	До 20 лет			20-40 лет			Свыше 40 лет		
	содержание ткани, %	Т	Д	содержание ткани, %	Т	Д	содержание ткани, %	Т	Д
Кора	23,0	5,57	54,8	18,0	5,84	50,0	14,0	4,96	43,0
Заболонь	48,0	1,83	23,3	27,0	1,79	24,3	18,0	1,09	22,0
Ядро	29,0	5,66	58,1	55,0	5,70	57,5	68,0	5,91	62,0
Сырьё в целом	100	4,40	47,0	100	5,50	58,0	100	6,0	65,0

\* **Таннидность** – содержание таннинов в ткани, %

\*\* **Доброкачественность** – содержание танинов в абс. сухом экстракте, %

Как видно из данных приведённых в таблице. Таннидность коры и заболони с возрастом имеет тенденцию к снижению, а таннидность ядра к увеличению. Аналогичная зависимость наблюдается и для показателя «доброкачественности» экстрактов. Однако для древесного сырья в целом, увеличение его возраста положительно сказывается на этих двух показателях, по видимому из-за специфики его анатомического строения не разделёного на отдельные ткани (кора, заболонь, ядро).

Таннидность различных частей одного дерева различна. Так корни и молодая кора обладают максимальным значениям этого показателя, а древесная зелень минимальным, ещё и снижающимся с течением времени (табл. 299).

Таблица 299

Таннидность различных частей дуба черенчатого и доброкачественность экстрактов из них

Часть дерева	Таннидность, %	Доброкачественность, %
Древесина с корой	5,0–7,0	52,0–65,0
Кора:		
- старая	2,0–4,5	35,0–50,0
- молодая	8,0–12,0	40,0–55,0
Корни	7,0–10,0	60,0–66,0
Листья:		
- молодые	8,0	35,0
- прошлогодние	4,0	30,0

Большое влияние на качество дубильного сырья и экстрактов из него оказывает время рубки. Так весной в начале вегетационного периода многие вещества выполняющие запасную функцию и не растворимые в воде (крахмал, олигосахариды, гликозиды и пр.) переходят в низкомолекулярные водорастворимые соединения – «нетаннины», снижая тем самым, доброкачественность дубильных экстрактов. С другой стороны – интенсивные процессы биосинтеза происходящие в этот период приводят к образованию низкомолекулярных фенольных соединений, относящихся также к «нетаннинам», что также снижает показатель доброкачественности. Поэтому предпочтительным временем заготовки дубильного сырья является осенне-зимний период.

Процессы же противоположного характера происходят при выдержке срубленной древесины, в результате которой, по видимому, протекают процессы конденсации низкомолекулярных фенолов в высокомолекулярные обладающие дубящими свойствами. Поэтому, с точки зрения повышения таннидности и доброкачественности, оптимальным сроком выдержки сырья, заготовленного весной является срок в 6 месяцев теплого периода (табл. 300).

Таблица 300

## Влияние выдержки на качество древесины дуба

Характеристика сырья	Таннидность, %	Доброкачественность, %
Свежесрубленное, при Ø:		
- 7-12 см	3,73	38,8
- > 12 см	5,85	55,3
Выдержанное, при Ø		
- 7-12 см	4,54	48,2
- > 12 см	5,96	58,7

Пропитывание дубильного сырья водой и извлечение танинов происходит по проводящим тканям древесины и коры по направлению вдоль волокон. В поперечном направлении такие процессы осуществляются только по сердцевинным и лубяным лучам. Поэтому наилучших условий экстрагирования древесины можно достигать при более тонком измельчении поперёк волокон (табл. 301).

Таблица 301

## Влияние характера измельчения дубовой древесины на степень извлечения танинов и доброкачественность экстрактов

Длина щепы, вдоль волокон, мм	Поперечное сечение, мм	Степень извлечения, %	Доброкачественность, %
5	5x5	69,4	62,5
10	5x5	48,3	57,8
20	5x5	34,8	54,8
5	10x10	67,7	61,4
10	10x10	48,5	63,5
20	10x10	31,8	60,4

Степень извлечения можно значительно повышать путём дополнительного разрушения анатомической структуры древесины вальцеванием стружки или её размолом. Так остаток танинов в проэкспраправанной древесине – «одубине», подвергнутой предварительному вальцеванию снижается в 1,3-2,0 раза, а степень извлечения из древесной муки достигает 100%.

Кроме древесины дуба для получения дубильных экстрактов в гораздо меньших объёмах используется древесина **каштана**. Хотя каштан содержит танины во всех частях растения, всё таки предпочтительнее его древесина, содержащая до 10% танинов при возрасте 30-40 лет, при очень высокой доброкачественности экстрактов – 75-80%.

При поражении древесины **дереворазрушающими грибами**, ферментативные системы выделяемые ими приводят к разрушению танинов. В наибольшей степени разлагают танины ферменты грибов белой

гнили, в меньшей – бурой и пёстрой гнили. При этом образуются нерастворимые соединения, не обладающие дубящими свойствами (см.раздел 6.3.2.2).

Из корьевого дубильного сырья наиболее ценной является кора **ивы**. У некоторых видов её таннидность достигает 15-16%. Большое влияние на таннидность ивовой коры оказывает её возраст. Молодые побеги с зелёной корой содержат мало танинов и много «нетаннинов», с возрастом таннидность повышается, но с образованием пробкового слоя снижается. Основное значение имеют кустарниковые виды ивы с возрастом 2-4 года и диаметром ствола 2 см. На таннидность ивовой коры большое влияние оказывает тип почвы. Так илисто-песчаные жирные почвы более предпочтительны, чем глинистые и торфянистые. Доброкачественность ивовых экстрактов не высока и не превышает 52%.

В качестве дубильного сырья также используют кору двух видов **ели** – **обыкновенной** и **сибирской**, а также **лиственницы**. У ели накопление танинов в коре происходит с увеличением возраста до 60-80 лет. Кorkовые слои содержат 3,5-7,0%, а лубяной 7,0-17,0% танинов, от комля до середины ствола таннидность и доброкачественность коры возрастает, а от середины к вершине уменьшается, и в среднем последняя составляет около 48%.

Для лиственницы, наибольшей таннидности кора достигает в возрасте 60-100 лет, но она значительно ниже чем у коры ели, вследствие очень большого corkового слоя, при средней доброкачественности 54%.

В дубильных экстрактах кроме танинов содержится большая группа органических соединений не обладающих дубящими свойствами – «**нетаннинов**». К ним относятся: низкомолекулярные фенолы, органические кислоты, углеводы, белки, минеральные соли и т.д. Так в экстрактах древесины дуба содержится 11-13%, древесины каштана 5%, а коры ивы 5-10% низкомолекулярных фенолов от массы танинов, а галловой кислоты 3-4%, 11-12% и около 0,5% соответственно. В экстрактах древесины дуба и коры ели углеводов содержится до 30% от массы танинов, а содержание органических кислот обычно не превышает 1%.

Кроме «нетаннинов» дубильные экстракты содержат т.н. «**нерастворимые**», представляющие собой в основном сильно законденсированные полифенолы типа **флобафенов**, тем более, что к их образованию склонны конденсированные таннины, при повышенной кислотности, а рН дубильных растворов находятся в пределах 4,0-5,5. Доля «нерастворимых» в экстрактах может достигать: для древесины дуба 1%, коры лиственницы - 1,7%, коры ивы – 4,4 %, а коры ели – 6,8%.

На состав экстрактов сильно влияет температура экстрагирования. Её повышение до определенных пределов улучшает качество экстрактов,

однако чрезмерное её возрастание ведёт к его снижению, а повышение до 180-200 °С к полному разрушению танинов (табл. 302).

Таблица 302

Влияние температуры на качество дубильных экстрактов

Температура, °С	Древесина дуба		Кора дуба		Кора ели	
	Т*, %	Д**, %	Т, %	Д, %	Т, %	Д, %
100	6,4	65	11,1	50	16,2	56
120	6,5	60	8,0	34	12,9	39
140	5,5	23	5,6	24	8,5	27
160	2,6	10	2,3	13	5,6	21

\* Т – таннидность

\*\* Д – доброкачественность

При этом происходит резкое увеличение «нерастворимых» в следствие перехода в них продуктов конденсации неструктурированных танинов.

Для извлечения танинов из дубильных материалов требуется длительное время. Оптимальная продолжительность экстрагирования зависит от природы дубильного сырья и условий экстрагирования (табл. 303).

Таблица 303

Влияние продолжительности экстрагирования дубовой древесины на качество дубильных экстрактов

Продолжительность экстрагирования, час	Степень извлечения танинов, %	Доброкачественность экстракта, %
3	71,5	62,2
4	77,4	63,5
6	81,2	63,1
8	81,6	62,6
12	82,4	62,4

Также на процесс экстракции влияет кислотность среды. Наилучшие условия экстрагирования достигаются при рН=5,0, что достигается добавлением в воду конденсатов из выпарных аппаратов производства, содержащих небольшое количество муравьиной и уксусной кислот (0,01-0,02%), которые являются стабилизаторами танинов, повышающими их кинетическую и агрегативную устойчивость и снижая их склонность к конденсационным процессам. При этом возрастает выход танинов, но несколько снижается доброкачественность экстрактов.

Одним из действенных методов увеличения выхода танинов из дубильного сырья является предложенное ещё в 1876 году Фелеем

введение сульфита или гидросульфита натрия в экстракты, для их «осветления». При этом добавление гидросульфита натрия в количестве 0,2-0,4% по  $SO_2$  к массе свежей дубовой древесины приводит к увеличению выхода танинов на 11,7-15,2%, а для выдержанной древесины даже на 20% с пропорциональным снижением «нерастворимых». Действие гидросульфита натрия в этом процессе, по-видимому, аналогично делигнификации, направленной как на низкомолекулярные фракции лигнина экстрагируемой древесины, так и на флобафеноподобные продукты «нерастворимых» в экстракте. При этом доброкачественность несколько снижается за счёт увеличения содержания низкомолекулярных фенолов в экстракте.

В некоторых случаях для этих же целей применяется ПАВ на основе натриевых солей нафтенных сульфокислот с добавлением сульфита натрия.

В дубильно-экстрактовом производстве возможно комплексное использование сырья. Так проэкстрагированный дубильный материал – «одубина» может быть использован для получения древесноволокнистых плит и картона, а также для получения фурфурола, этанола и комовых дрожжей, а лигноуглеводный остаток после получения фурфурола – **целлолигнин** – является хорошим сырьём для получения волокнистых полуфабрикатов композиционных материалов и высокоэффективных сорбентов широкого спектра действия.

В «**диффузионных соках**» полученных после экстракции содержатся не более 3-5% сухих веществ (танинов, «нетаннинов», «нерастворимых»). В связи с большим содержанием в них сахаров они подвержены брожению разрушающему танины. Для предотвращения этого процесса их выпаривают до жидкого состояния с концентрацией 60%, твёрдого с влажностью 16-19% или порошкообразного с влажностью около 5%. Содержание танинов, в жидком экстракте составляет 20-25%, в твёрдом и порошкообразном – 40-50%.

Танины растворяются во многих полярных растворителях: метаноле, этаноле, глицерине, этилацетате, но не растворимы в неполярных – диэтиловом эфире, бензоле, бензине и т.д. Растворимость в воде природных танинов неограниченна. При увеличении их концентрации раствор становится вязким, приобретая консистенцию сиропа, а затем теста, застывая при охлаждении в аморфную твердую массу коричневого цвета. При последующем нагревании не плавящуюся, а деструктирующуюся с выделением газообразных продуктов и углеродистого твёрдого остатка.

Технические растворы дубильных веществ являются коллоидными с размером частиц от 2 до 5 нм, и молекулярной массой от 1000 до 3000 Да.

Роль стабилизаторов в этих коллоидах выполняют «нетаннины». **Гидролизуемые танины** обладают большей агрегативной

устойчивостью и меньшим размером частиц чем **конденсированные**. Повышение температуры способствует уменьшению размеров частиц и повышению устойчивости, понижение температуры и длительная выдержка приводит к их укрупнению, снижению агрегативной устойчивости и как следствие седиментации.

Растворы танинов относятся к липофильным коллоидам. Основное количество воды в них удерживается в связанном состоянии рыхлыми вторичными частицами, образующимся благодаря сближению, но не слиянию первичных частиц. Вода в них удерживается не прочно. Наряду с этой водой в растворах танинов имеется прочно связанная вода гидратации. Количество воды гидратации больше в тех фракциях танинов, которые меньше склонны к агрегации и седиментации. При нагревании растворов танинов происходит разрушение вторичных частиц и агрегативная устойчивость коллоидов возрастает.

В сильноразбавленных растворах (0,1%) коллоидные частицы танинов диссоциируют вплоть до отдельных молекул, при увеличении концентрации степень ассоциации пропорционально возрастает и может достигать при концентрации 1%-10-ти и более кратного значения.

Таннины способны вступать в поверхностное взаимодействие с различными веществами: графитом, высокомолекулярными полисахаридами, белками и сами адсорбировать на своей поверхности из истинных растворов – фенолы, карбоновые и сульфокислоты, низкомолекулярные сахара и т.д. При этом некоторые из них **пептизируют** коагулированные частицы танинов, переводя их в растворимое состояние. Особенно сильно такое свойство проявляют сульфокислоты и одноосновные кислоты жирного ряда, которые не только пептизируют частицы танинов выпавших в осадок, но и стабилизируют их частицы в растворе. Хорошими стабилизаторами частиц танинов также являются фенолы и сахара, содержащиеся в «нетаннинах».

При введение в растворы танинов высокомолекулярных растворимых полисахаридов – декстринов, крахмала приводит к их **коагуляции** и исчезновению синего окрашивания при взаимодействии с растворами йода, вследствие блокирования углеводных гидроксильных групп. А в присутствии мелкодисперсной целлюлозы происходит интенсивная **сорбция** танинов ею, так при 45 часовой выдержке она достигает 33% от массы целлюлозы. При этом в первую очередь сорбируются более высокомолекулярные фракции танинов, легко выпадающих в осадок, что может быть использовано для фракционирования танинов, так как они не прочно связываются с целлюлозой и легко вымываются водой. В случае же термической обработки таннинсодержащей целлюлозы, часть танинов прочно связывается с ней, по-видимому за счёт простых эфирных связей между гидроксильными группами целлюлозы и «кислыми» фенольными гидроксильными группами

танинов. Без термообработки этого не наблюдается, и образуются лишь водородные связи, легкоразрушаемые при отмывке.

Подобная обработка целлюлозных материалов в присутствии солей тяжёлых металлов (Sb, Cu и др.) используется для увеличения сродства к органическим красителям и повышению их биостойкости.

Наиболее активно танины взаимодействуют с соединениями, содержащими трёхвалентный азот. К таким соединениям относятся соли аммония, пиридин, хинолин, гексаметилентетрамин, алкалоиды, амины, амиды, аминокислоты, полипептиды, белки и другие соединения содержащие пептидную группировку, например КФО. Так капроновые волокна могут фиксировать до 1% танинов из раствора, а с предварительной их обработкой растворами фенола этот показатель достигает 5% от массы волокна.

Аналогично себя ведут все белки, как глобулярного (желатин), так и фибриллярного (коллаген) типа. На этом основан процесс «дубления» сырой кожи с использованием органических дубителей. Причём, низкомолекулярные фенолы содержатся в «нетаннинах» дубильных растворов обладая большей проницаемостью в слои кожи, выполняют функцию активирующих агентов и проводников для высокомолекулярных танинов. Их отсутствие приводит к гидрофобизации поверхностных слоёв кожи и невозможности проникновения танинов во внутренние слои, и как следствие их непродубленности, т.н. «задубу». при обработке дубильными растворами сырой кожи («голья») происходит как физическая сорбция танинов так и хемосорбция их из раствора с последующей фиксацией. Так коллаген кожи в течении 24 часов сорбирует от 80 до 90% танинов древесины дуба, каштана или коры ели, от массы белка, из которых от 44 до 62% прочно связывается с ним. Химизм этого процесса заключается по-видимому, в образовании ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму вследствие миграции ионов водорода от фенольных гидроксильных групп танинов к иминным группам белков с последующих электростатических взаимодействий отрицательно заряженных молекул танинов с положительно заряженной белковой матрицей.

Способность танинов образовывать нерастворимые соединения с солями трехвалентного железа позволяет использовать их в качестве «восстановителей ржавчины» перед покраской окисленных железных поверхностей.

В отличие от дубильно-экстрактивного производства, которое подразумевает непосредственное использование получаемых танинов и ароматических продуктов деструкции лигнина в соответствующих технологиях, некоторые пищевые производства используют их опосредованно в составе получаемых продуктов. К таким производствам можно отнести **чайное производство, виноделие** и особенно **производство коньяка, бренди, виски, рома** и им подобных спиртных

напитков, а также получение **бальзамического** виноградного уксуса при его выдержке в бочках из древесины шелковицы, можжевельника, вишни или дуба от 3-х до 50-ти лет.

Если использование чайного листа, как носителя «**чайных танинов**» (**катехинов**) подразумевает их экстракцию горячей водой в процессе приготовления напитка, то коньячное и ему подобные производства подразумевает экстракцию танинов, продуктов деструкции лигнина и других экстрактивных веществ из древесины дуба при выдержке специально полученных водно-спиртовых растворов в дубовой таре.

Для удобства перевозки виноградного вина после начала возделывания винограда во Франции в I в н.э. постепенно хрупкие керамические амфоры, применяемые греками и римлянами, были к XII веку полностью вытеснены дубовыми бочками. В XVI-XVII вв. значительная часть вина уже перегонялась на спирт и также перевозилась в дубовых бочках, при этом вкусовые качества его улучшались. Но длительное хранение виноградного спирта (до 13 лет) в дубовых бочках началось только в 1701 г. в связи с войной между Францией и Англией – основным потребителем этого продукта. Тогда же выдержанный таким образом напиток получил название «Коньяк» (г. Коньяк во Франции). Аналогичные напитки подразумевают: либо другие места производства, кроме департаментов Шаранта и Шаранта – Меритим («бренди»), либо спирт, полученный из другого сырья («виски», «ром» и т.д.), но непременной является выдержка в дубовых бочках и экстракция разнообразных соединений из древесины дубовой «клепки». У нас в стране начало производства «коньяка» (точнее «бренди») относится к концу XIX в. (1888 г – в Тифлисе, 1889 г – в Кизляре, 1894 – в Ереване, 1895 г. – в Калараше).

Виноградные спирты, полученные перегонкой виноматериалов представляют собой водно-спиртовые растворы различной концентрации от 30% об. до 70% об. и выше. Для производства коньяков используют спирты концентрацией 65% об. Кроме этанола и воды они содержат целую гамму «летучих» компонентов, перешедших в них из вина при его перегонке, определяющих некоторые органолептические свойства спиртов. К этим соединениям в основном относятся спирты – бутиловые и изоамиловые, альдегиды – ацетальдегид, изобутаналь и фурфурол, кислоты – уксусная и масляная, ацетали и сложные эфиры уксусной и масляной кислот, также энантичные эфиры – этиловые эфиры высших жирных кислот (каприновой, каприловой, миристиновой, лауриновой), которые обладают приятным цветочным ароматами. Содержание различных групп «летучих» компонентов колеблется от нескольких мг/л до 1,5 г/л.

Нелетучие компоненты переходят в виноградный (коньячный) спирт из древесины дуба за счёт экстракции при длительной выдержке (от 3 до

50 лет в бочках собранных из «клёпки», изготовленной из ядровой древесины дуба с возрастом не менее 80 лет, высушенной в течение 3-5 лет и обожженных изнутри без обугливания в течении 25 минут. В процессе сушки и «поверхностного обжига на глубине 2-5 мм несколько снижается содержание лактонов, часть лигнина медленно окисляется до ароматических альдегидов, окислительные процессы также затрагивают полифенолы и танины. Считается, что по качеству предельный возраст коньяка при выдержке в 3500-5000 литровых бочках – 50 лет, последующие 50, а иногда и 150 лет, из-за престижных соображений коньяк выдерживают в 50 литровых стеклянных бутылках, однако при этом его качество практически не изменяется.

Основную массу экстрактивных веществ древесины дуба содержащихся в коньячном спирте до 85-93% составляют нелетучие компоненты, представленные танинами, полифенолами, лактонами и продуктами гидролиза и алкоголиза лигнина, низкомолекулярными сахарами, образовавшиеся из гемицеллюлоз, а также продуктами их превращений, небольшим количеством (около 2%) азотосодержащих соединений и неорганическими солями (не более 1%), остальное приходится на «летучие компоненты, перешедшие в спирт из виноматериалов при их перегонке.

В процессе экстракции перечисленных соединений из древесины дуба изменяется её химический состав (табл. 304).

Таблица 304

Изменение состава древесины дуба при её длительном соприкосновении с коньячным спиртом, %

Время выдержки, год	Глубина отбора пробы древесины, мм	Лигнин	Целлюлозы	Полиурониды	Пентозаны	Танины	Полифенолы
0	0-1	22,5	46,60	4,70	24,10	9,41	0,59
24	0-1	13,64	57,93	4,19	23,20	0,71	0,13
	22-24	19,88	55,50	4,28	21,60	5,40	0,14
37	0-1	13,00	52,02	4,50	21,70	0,64	0,12
	22-24	17,84	47,12	5,12	21,60	6,10	0,17

Из данных, приведенных в таблице, следует, что основную долю веществ экстрагируемых водно-спиртовым раствором составляют полифенолы танины и продукты деструкции лигнина, низкомолекулярные углеводы, образующиеся при гидролизе полисахаридов гемицеллюлоз составляют значительно меньшую часть экстрактивных веществ. Целлюлоза же практически не претерпевает химических изменений в течение длительного времени, несколько увеличивая своё относительное содержание в древесине за счёт удаления

из неё других компонентов. При этом данные процессы протекают на небольшой глубине проникновения коньячного спирта в древесину.

При выдержке **коньячных спиртов** в раствор переходит незначительное количество разнообразных низкомолекулярных полифенолов, а также других кислородосодержащих гетероциклов. К кислородосодержащим гетероциклическим соединениям в основном относятся **лактоны** оксикислот, содержащиеся в ядровой древесине дуба в незначительных количествах (0,02-0,13%), но вносящие значительный вклад в букет выдержанных коньячных спиртов. Так  **$\beta$ -метил- $\gamma$ -окталактон** придаёт им аромат кокосового ореха. Фенольные соединения дубовых экстрактов представлены **кумаринами** участвующие в формировании тона «старости» коньяка, многочисленными **флавоноидами** (до 0,2%), обладающими специфическим вяжущим вкусом и антиоксидантной активностью и незначительными количествами **лигнанов** и **хинонов** (рис. 265).

Кроме низкомолекулярных полифенолов при выдержке коньяка в раствор переходит основная масса танинов, как гидролизуемых, так и конденсированных. К гидролизуемым танинам древесины дуба относятся **гамамелитанин**, содержащие остатки галловой кислоты и **вескалагин**, **касталагин**, **грандинин** и **робурины**, содержащие остатки **гексагидроксиdifеновой** и **эллаговой кислот**, соединённые с остатками углеводов ( в основном глюкозы). При выдержке коньячного спирта гало- и эллаготанины гидролизуются с образованием соответствующих кислот (рис. 266).

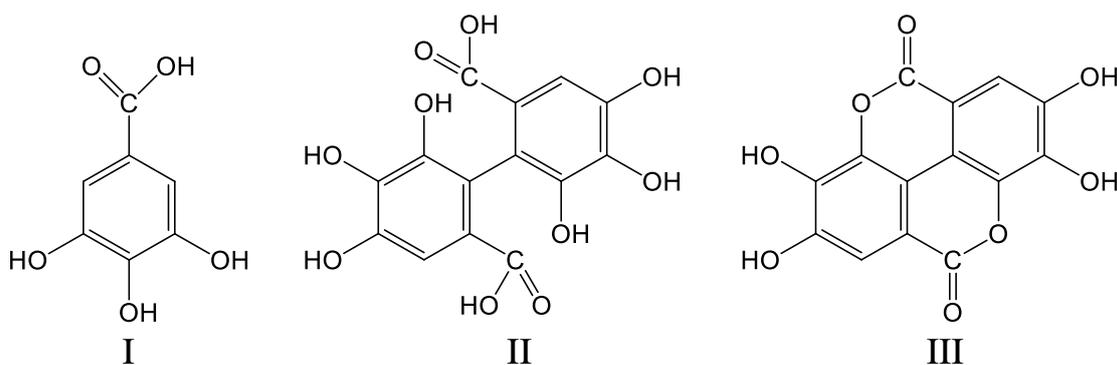


Рисунок 266. Кислоты гидролизуемых танинов.  
I – галловая, II – гексагидроксиdifеновая, III – эллаговая.

Параллельно с гидролизом идёт процесс окисления танинов, что приводит к положительному изменению цвета, букета и вкуса коньяков, придавая им мягкость, полноту и маслянистость. Неокисленные же гидролизуемые танины придают коньячным спиртам горькие тона.

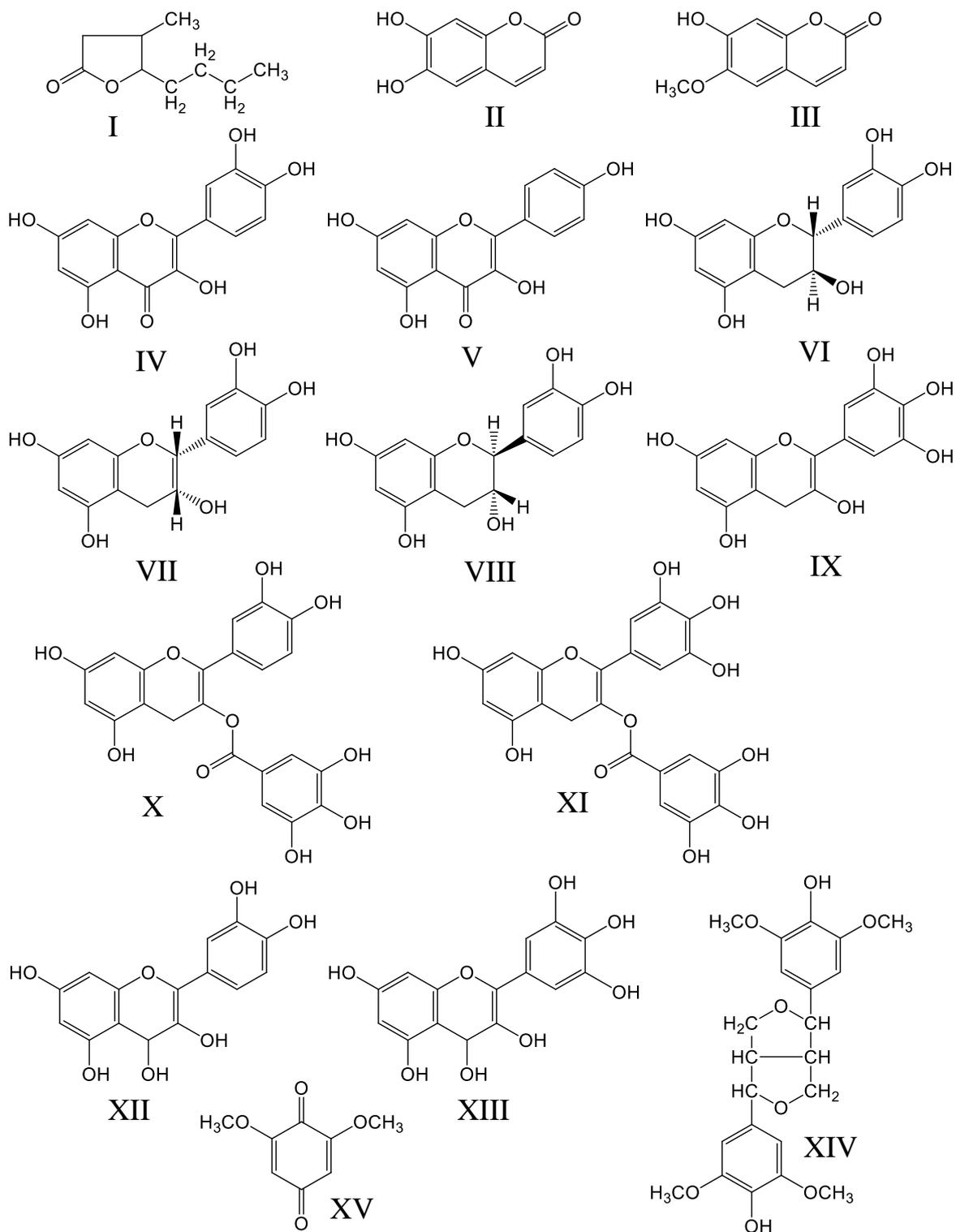


Рисунок 265. Лактоны, полифенолы и хиноны дубовых экстрактов (коньячных спиртов):

Лактоны: I – цис-транс-β-метил-β-окталактон;

Кумарины: II – эскулетин; III – скополетин;

Флавоноиды: IV – кверцетин; V – кепиферол; VI – катехин; VII – эпикатехин-3;

VIII – эпикатехин-4; IX – галлокатехин; X – катехингаллат; XI – галлокатехингаллат;

XII – лейоцианидин; XIII – лейкоробинетинедин;

Лигнаны: XIV – сирингарезинол;

Хиноны: XV – 2,6-диметилоксибензахинон

Конденсированные таннины лишены углеводных структур и содержат от 3 до 11 флавоноидных единиц-кateхинов и проантоцианидинов. Экстракты конденсированных таннинов имеют горький и сильновяжущий вкус. В процессе созревания коньячного спирта они частично окисляются переходя в нерастворимые флобафены (см. раздел 5.4.1.1.2).

Обладая различной растворимостью в воде и спирте таннины неравномерно переходят в водно-спиртовой раствор, но с увеличением срока выдержки коньячных спиртов, они практически полностью экстрагируются из древесины дуба (табл. 305).

Таблица 305

Содержание таннинов в коньячных спиртах

Время выдержки, год	Водорастворимые таннины		Спирторастворимые таннины		Содержание фенольных гидроксидов % от таннинов	pH
	г/л	% от общего	г/л	% от общего		
1	0,01	20	0,04	80	13,3	5,5
2	0,04	20	0,16	80	12,7	5,0
5	0,13	25	0,38	75	10,0	4,2
10	0,14	26	0,39	74	6,0	4,1
15	0,12	31	0,27	69	9,0	4,0
20	0,15	36	0,31	68	9,0	4,0

Данные таблицы свидетельствуют о параллельно протекающих процессах экстракции, гидролиза и окисления таннинов, что приводит к увеличению их концентрации в коньячных спиртах и снижению содержания фенольных гидроксидов, в результате окислительных процессов и одновременному снижению pH за счёт освобождающихся в результате гидролиза карбоксилатов кислот гидролизуемых таннинов.

Таннины содержащиеся в коньячном спирте принимают участие в превращении других компонентов, содержащихся в нём. Так они обладают высокой каталитической способностью при образовании альдегидов и ацеталей из продуктов деструкции лигнина, а также являются антиоксидантами препятствуя окислению ароматических альдегидов.

Кроме органолептических свойств таннины обладают некоторыми физиологическими достоинствами например Р-витаминной активностью, продлевающей действие витамина С в организме человека. С этой точки зрения можно обосновать «полезность» введённого в России ещё Николаем II модного правила закусывать коньяк лимоном, а также повсеместного употребления чая с лимоном при котором действие витамина С содержащегося в нём будет пролонгировано присутствием таннинов.

Лигнин древесины дуба на ранних стадиях (1-й год) соприкосновения её с водно-спиртовым раствором под действием галловой

и ей подобных кислот образовавшихся из гидролизующихся таннинов подвергается этанольной экстракции в незначительной степени, не превышающей 4% всего лигнина в виде этаноллигнина или лигнина Браунса (табл. 306).

Таблица 306

Содержание растворимых фракций лигнина в коньячных спиртах

Время выдержки, год	Содержание лигнина, г/л	% от суммы нелетучих компонентов
1	0,11	25
2	0,15	24
5	0,69	35
10	0,55	18
15	0,64	20
20	0,76	22

Некоторое снижение содержания лигнина в спиртах 10-15-летней выдержки связано, по видимому с превалированием процессов деструкции растворённого лигнина над процессами экстракции.

В основном же, лигнин древесины в процессе выдержки коньячных спиртов подвергается частичному гидролизу и этанолизу по  $\beta$ -о-4 алкиларильной связи, а образующиеся растворимые продукты окислению и вторичным превращениям (рис. 267).

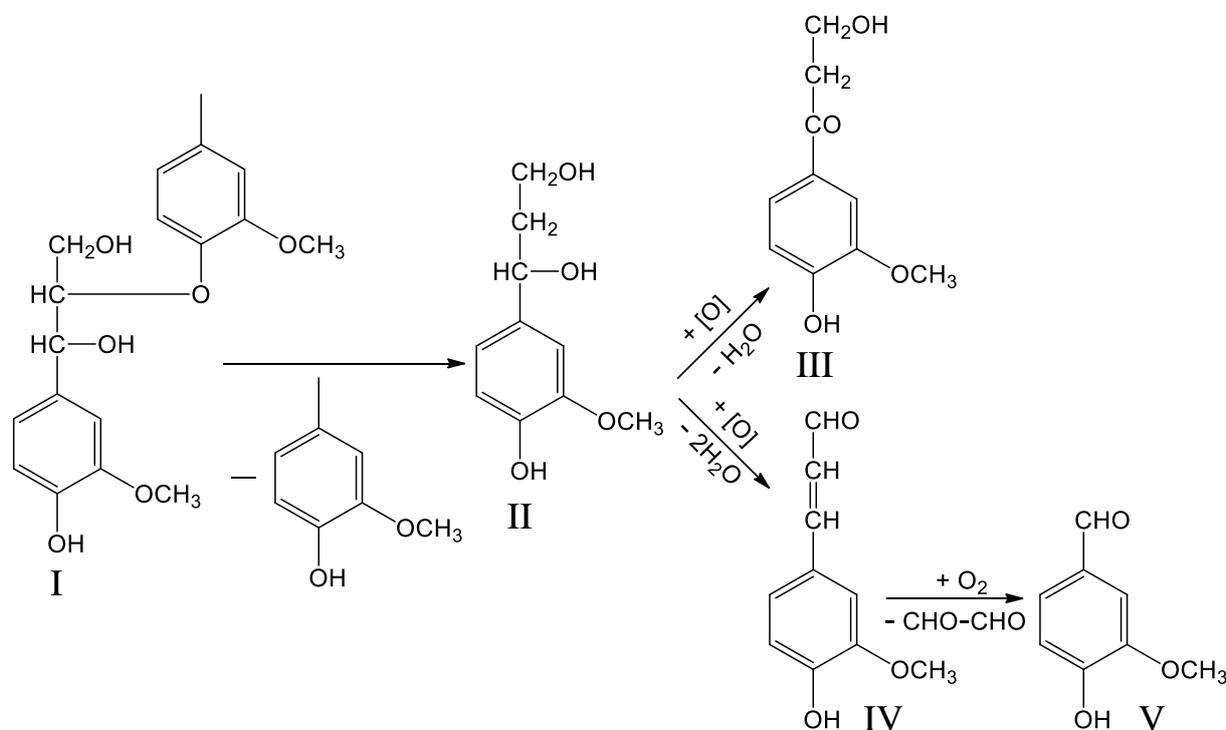


Рисунок 267. Схема гидролиза и этанолиза лигнина и вторичных превращений продуктов:

I – фрагмент лигнина с  $\beta$ -о-4' связью; II –  $\alpha$ -оксиконифероловый спирт; III –  $\alpha$ -оксиконифероловый спирт; IV – конифероловый альдегид; V – ванилин.

Аналогичные реакции могут протекать по синрингильным структурам, приводящим к образованию **синапового** и **сиреневого альдегидов**.

Количество перечисленных альдегидов в коньячных спиртах 5-30 летнего срока выдержки соответственно составляет: **кониферилового** – 0,05-1,1 мг/л, **ванилина** – 0,25-1,3 мг/л, **синапового** – 0,07-0,21 мг/л и **сиреневого** 0,5-2,0 мг/л. Эти низкомолекулярные соединения, обладая специфическим ароматом ответственны за создание ароматических свойств коньяков, а высокомолекулярные фрагменты лигнина перешедшие в раствор определяют их вкусовые достоинства и золотисто-жёлтый цвет.

Альдегидные компоненты коньячных спиртов подвергаются дальнейшему окислению, с образованием соответствующих кислот. В последствии постепенно снижается концентрация таких кислот, как **п-оксибензойная** и **феруловая** и происходит накопление в коньяке **ванилиновой** и **сиреневой кислот**. Общее содержание ароматических кислот в 3-15-х летних коньяках составляет 0,31-1,0 мг/л.

В дальнейшем при созревании коньячных спиртов из **ванилиновой, феруловой п-кумаровой** и **синаповой кислот** образуется **п-этилфенол, п-винилфенол, гваякол, п-этилгваякол, п-винилгваякол, эвгенол, синрингол, фенилэтанол, фенилэтилацетат** (рис. 268). Образующиеся фенолы, ароматические спирты и эфиры участвуют в создании сложного «букета» коньяков, придавая им ванильно-ореховые, карамельные и пряно-гвоздичные оттенки запаха.

Содержание основных ароматических альдегидов и кислот в коньячных спиртах представлено в таблице 307.

Таблица 307

Содержание ароматических альдегидов и кислот в коньячных спиртах, мг/л

Соединение	Время выдержки, лет						
	1	2	3	5	15	25	50
Ванилин	0,88	2,47	1,80	2,20	4,20	5,50	8,60
Сиреневый альдегид	1,44	5,17	3,47	4,12	7,15	9,10	15,7
Кислоты:							
- п-оксибензойная	0,02	0,04	0,04	0,09	0,15	0,32	0,48
- ванилиновая	0,20	0,66	0,46	0,89	0,93	1,98	3,77
- сиреневая	0,48	1,61	1,01	1,80	2,70	5,95	8,21
- р-кумаровая	0,04	0,02	0,02	0,05	0,42	0,32	0,45
- феруловая	0,05	0,15	0,15	0,40	0,46	0,37	1,61

Данные таблицы свидетельствуют об интенсивной экстракции образовавшихся альдегидов в течении первых двух лет выдержки коньячных спиртов, затем интенсифицируются процессы их окисления в

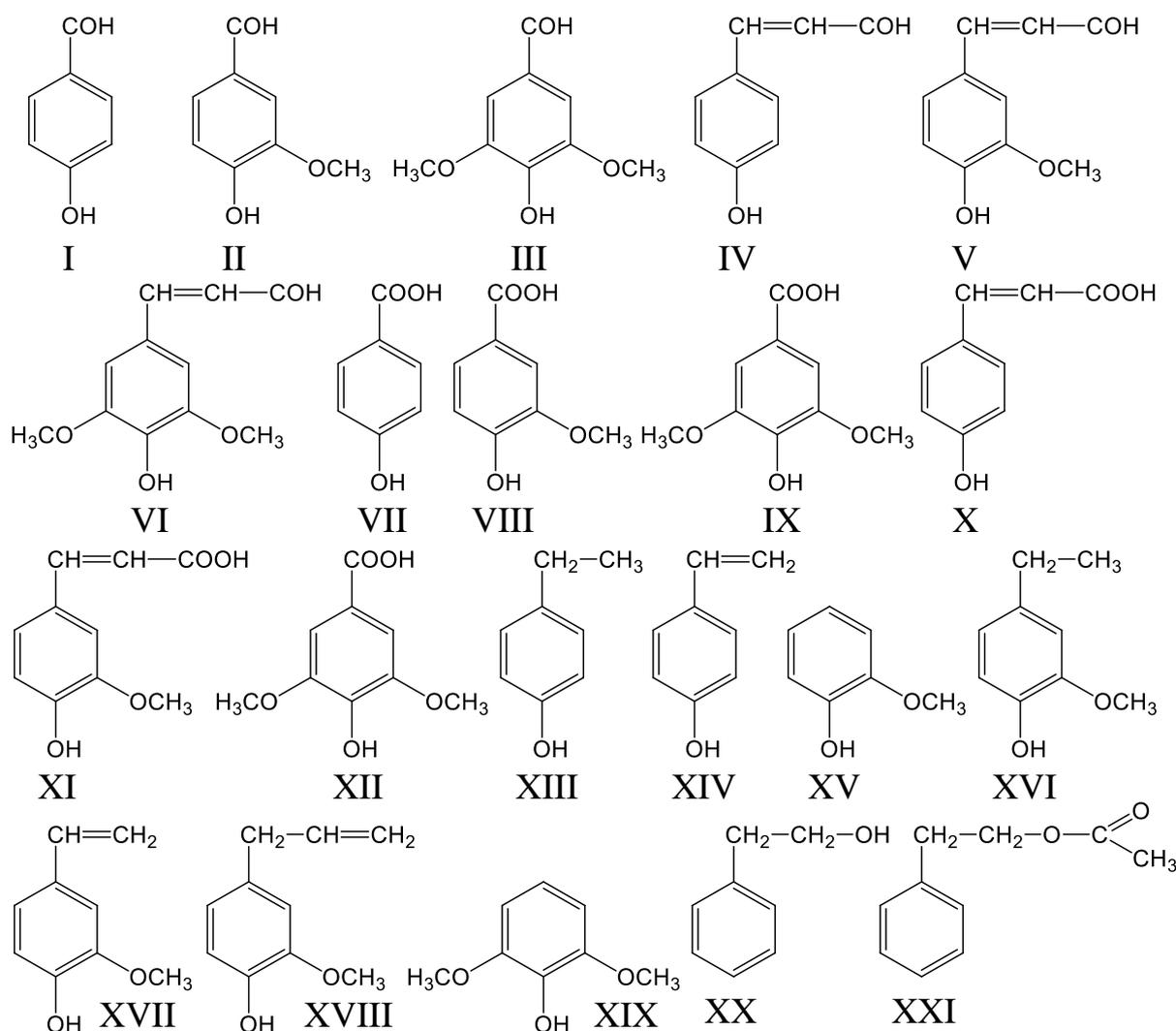


Рисунок 268. Ароматические альдегиды, кислоты и другие продукты водно-этанольной деструкции лигнина дуба:

- I – п-оксибензальдегид, II – ванилин, III – сиреневый альдегид,  
 IV – п-кумаровый альдегид, V – кониферилловый альдегид, VI – синаповый альдегид,  
 VII – п-оксибензойная, VIII – ванилиновая, IX – сиреневая, X – п-кумаровая,  
 XI – феруловая, XII – синаповая кислота, XIII – п-этилфенол, XIV – п-винилфенол,  
 XV – гваякол, XVI – п-этилгваякол, XVII – п-винилгваякол, XVIII – эвгенол,  
 XIX – сирингол, XX – 2-фенилэтанол, XXI – фенилэтилацетат.

соответствующие кислоты и скорость нарастания их концентрации в спирте снижается.

Гемицеллюлозы, крахмал и низкомолекулярные фракции целлюлозы содержащиеся в древесине дуба под действием естественной кислотности коньячных спиртов в той или иной степени гидролизуются. Исходя из химического состава перечисленных полисахаридов можно предположить присутствие в гидролизатах в достаточных количествах ксилозы, арабинозы, галактозы, глюкуроновой кислоты и глюкозы. Однако

коньячные спирты практически не содержат глюкуроновой кислоты, которая, по видимому декарбоксилируется с образованием глюкозы, но содержат в значительных количествах фруктозу, образующуюся при эпимеризации глюкозы, с увеличением времени выдержки, и в очень незначительных количествах метилпентозу – рамнозу, фурфурол и его производные (рис. 269) (табл. 308).

Таблица 308

Содержание моносахаридов и фурановых соединений в коньячном спирте, мг/л

Соединение	Время выдержки, лет				
	1	5	10	15	25
Глюкоза	12	106	310	655	290
Фруктоза	35	50	190	400	300
Ксилоза	10	12	225	–	–
Арабиноза	34	270	500	475	300
Фурфурол	5,4	10,7	34,9	10,4	17,8
Метилфурфурол	5,4	7,6	9,8	13,1	16,0

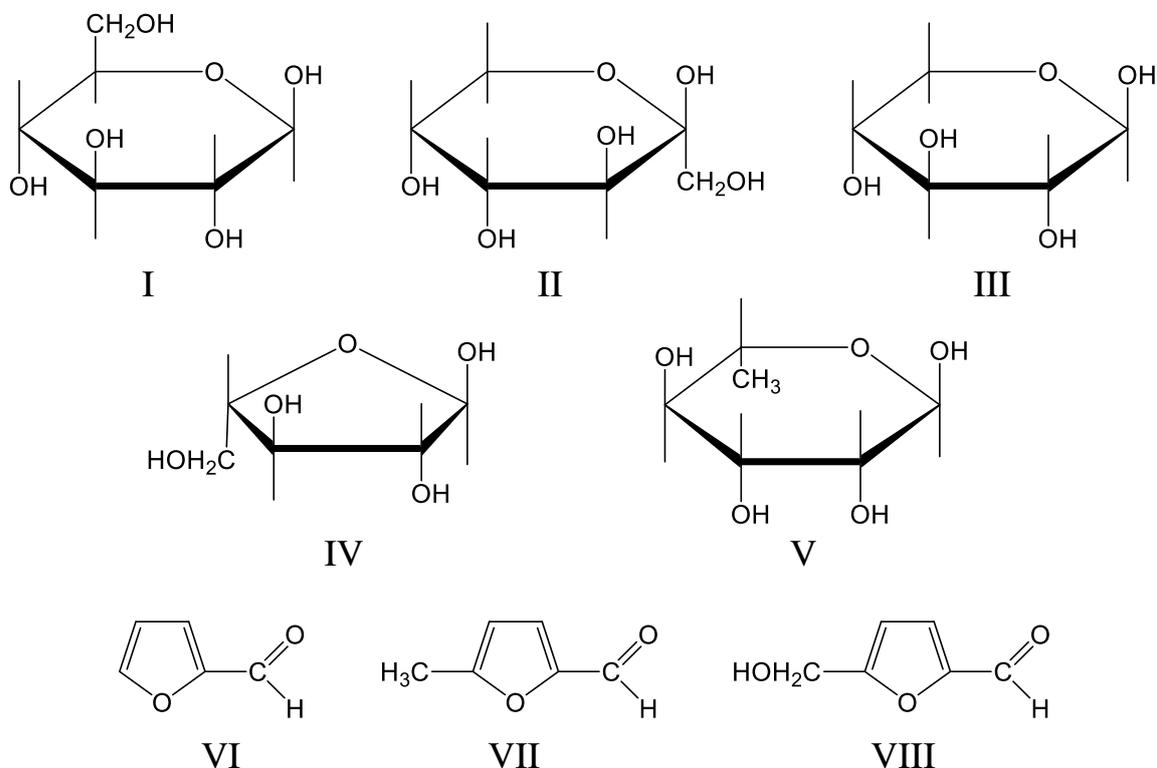


Рисунок 269. Моносахариды и фурановые соединения коньячных спиртов:  
 I – глюкоза, II – фруктоза, III – ксилоза, IV – арабиноза, V – рамноза, VI – фурфурол,  
 VII – метилфурфурол, VIII – оксиметилфурфурол.

В древесине дуба арабинана содержится в 10 раз меньше, чем ксилана, однако в спиртах преобладает арабиноза, вследствие более низкой гидролитической устойчивости арабинана по сравнению с ксиланом. На ранних стадиях выдержки спиртов в них преобладают пентозы, арабиноза и ксилоза (60-70% от суммы сахаров), но после 10-ти лет выдержки превалирующими становятся гексозы, глюкоза и фруктоза, в связи с меньшей устойчивостью первых в кислой среде, и постепенным более быстрым превращением их в фурфурол, по сравнению с метилпентозами и гексозами медленнее превращающимися в метилфурфурол и оксиметилфурфурол соответственно.

Накопление фурановых соединений происходит в первые 5-7 лет выдержки, затем их количество стабилизируется и начинает уменьшаться вследствие возможности их превращения в **фуранкарбоновую** и **левулиновую кислоты** при окислении и взаимодействии с таннинами и лигнином, продукты которого могут выпадать в осадок.

Процессы дегидратации моноз с образованием фурановых соединений активизируются предварительным обжигом бочки, при этом коньячные спирты обогащают букет и вкус тонами «жареного ореха» и «корочки ржаного хлеба».

К другим соединениям экстрагируемым из древесины дуба составляющими от 7 до 15% можно отнести недавно найденные в нём тритерпеноиды и некоторые аминокислоты – **глутаминовую, пролин, фенилаланин, гликокол** (2%), образующиеся при гидролизе белков древесины и содержащиеся в количестве от 11,4 до 82,8 мг/л в коньяках 3-х и 25-ти летней выдержки соответственно. Они в свою очередь, по видимому вступают в реакции с сахарами с образованием **меланоидинов**. В коньячных спиртах разного возраста найдены также **фенилэтиловый спирт**, образующиеся из **фенилаланина, фенилацетальдегид** – продукт окисления **фенилэтилового спирта**, а также минеральные соли (около 1% от всех экстрактивных веществ), в основном меди (2,2-3,3 мг/л) и железа (0,1-1,3 мг/л). В старых коньяках меди и железа меньше чем в молодых вследствие образования нерастворимых танатов. Оставшиеся же в растворе ионы этих металлов могут выступать в роли катализаторов окислительно-восстановительных реакции, происходящих при созревании коньяков.

Для интенсификации процессов коньячного производства как экстракционных так и химических в настоящее время применяются как физические (действие переменных температур, повышенного давления, ультразвука, облучения светом различной длины волны, радиационное воздействие), так и химические (использование окислителей –  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $NO_2$ ; органических перекисей и озонидов,  $SO_2$ , сернистой кислоты и сульфитов, аммиака растворов щелочей и катализаторов в виде солей и оксидов кобальта, церия, ванадия, урана, платины, золота, серебра, кадмия,

никеля, молибдена, и титана), а также биохимические (введение ферментативных систем и использование древесины подвергнутой воздействию мицелия **дереворазрушающих грибов**). Кроме этого для имитации вкуса коньячных напитков допускается добавление сахарозы и дубового экстракта, для придания цвета сахарной карамели – состоящей из ангидридов сахарозы\* и гидролизного лигнина, а запаха – ванилина, что ускоряет процесс, но не улучшает качество напитков.

### **6.2.4.3. Процессы получения углеводов, азотосодержащих и других биологически активных веществ**

К экстрактивным веществам углеводного характера относятся **пектины, гумми (камеди)** и некоторые **гемицеллюлозы**. В основном они содержатся в сочных плодах и патогенных выделениях древесных растений. Основным же водорастворимым полисахаридом древесины является **арабогалактан**, содержащийся в значительных количествах в различных видах **лиственницы**. Он представляет сильноразветвлённые гетерополисахарид хорошо растворимый в горячей воде, в отличие от большинства гемицеллюлоз не обладающих водорастворимостью (см. раздел 5.2.4.1).

Максимальное содержание арабогалактана наблюдается в древесине деревьев 120-140 летнего возраста. При этом в ядре его содержится от 12,4 до 14,5%, в заболони 2,0-4,4%, а в древесине пней 9,7-18,9%. Вытекая из повреждения на стволе, он образует камедь, называемую – «**гуммиляриксом**», а выделенный из древесины экстракцией – «**лиственничной камедью**».

В качестве сырья используется древесина лиственницы, очищенная от коры до камбиального слоя и измельчённая в щепу размером не более 3-4 мм по длине. Экстракция ведётся горячей водой, подогреваемой острым паром при температуре 80°C с добавлением 0,2% уксусной кислоты в течении 10-12 часов.

Полученный экстракт с концентрацией 7-8% предварительно выпаривают до 30%-й концентрации, а затем дополнительно упаривают до концентрации 55-70%. Готовый продукт содержит 74,7% остатков галактозы и 8,2% остатков арабинозы, а также примеси в количестве 17,1%, представленные пектинами и танинами, придающими ему коричневый цвет.

---

\* Ангидриды сахарозы образуются при её нагревании до 180-200°C и состоят из **кармеллана** –  $C_{24}H_{36}O_{18}$  (отщепление 10,5% воды), **кармеллена** –  $C_{36}H_{50}O_{25}$  (отщепление 14% воды) и **кармелина** (при отщеплении 18% воды) – нерастворимого в воде. Однако все ангидриды бесцветные, а цвет карамели и в последствие коньячному напитку придают гуминовые вещества – неизвестного состава образующиеся в результате вторичных превращений ангидридов.

«Лиственничная камедь» используется в текстильном производстве при изготовлении акварельных красок, в художественной литографии и кондитерском производстве.

Кроме древесины и коры в качестве сырья для экстракционных технологий используется «древесная зелень». Под этим термином понимаются мелкие побеги и ветви хвойных и лиственных пород толщиной до 8 мм и длиной 30-40 см. Древесная зелень хвойных пород называется «**хвойной лапкой**», её содержание в спелых древостоях колеблется от 6,4 до 7,0 т/га и более.

Хвоя содержит большой комплекс биологически активных веществ разной химической природы (табл. 309).

*Таблица 309*

Содержание экстрактивных веществ в хвое, % от абс. сухого вещества

Соединения	Сосна обыкновенная	Ель европейская
Углеводы	36,0	35,0
Белки	9,0	11,0
Жиры и воска	6,8	3,2
Эфирные масла и смолы	5,4	3,8
Таннины	4,6	10,0
Хлорофилл	1,15	0,95
Витамин С	1,0	1,5
Каротин	0,037	0,024

Кроме этого в хвое найдены витамины группы В, кальций, фосфор, марганец, железо, цинк, медь и кобальт.

По содержанию белков жиров и углеводов хвоя не уступает клеверному сену и с успехом используется в виде хвойной витаминной муки в качестве добавки к грубым растительным кормам.

Использование эфирных масел, смол и таннинов хвои рассмотрено ранее (см. разделы 6.2.4.1 и 6.2.4.2), а кроме этого она используется для получения хвойного лечебного экстракта, хлорофиллокаротиновой пасты и разнообразных витаминных препаратов. При этом используется только свежая хвоя, с выдержкой не более 10 суток, т.к. при более длительном хранении витамины, содержащиеся в ней разлагаются.

**Хвойный лечебный экстракт** получают из сосновой и еловой лапки путём горячей водной экстракции после отгонки эфирного масла острым паром из предварительно развальцованной и измельчённой хвои для нарушения кутикулярного покрова игл в течении 12 часов. Полученный экстракт выпаривают до 30%-й концентрации при нормальном давлении, а затем до 50%-й под вакуумом. Экстракт представляет собой жидкость тёмно-коричневого цвета с выходом 17-20% на сухое вещество,

содержащее не более 0,5% эфирного масла и 5% золы, обладающий «хвойным» запахом и используемый в качестве лечебного средства.

Путём экстракции «хвойной лапки» бензином получают другой витаминный продукт – **хлорофиллокаротиновую пасту**. Экстракцию ведут при температуре кипения растворителя. После отгонки последнего из экстракта его нейтрализуют раствором NaOH при температуре 60-80°C. Готовый продукт представляет собой пасту буровато-зелёного цвета с выходом 4,5-5,0% с характерным хвойным запахом влажностью около 50% и содержанием хлорофилла не менее 0,1 %, каротина 0,01 % и зольностью 5-7%. Параллельно с этим получают 0,2-0,3% **хвойного воска**. Используется паста в мыловарении и для получения из неё чистых препаратов, таких как концентраты, **хлорофиллина**, **йодфитализина**, **фитола** и т.д.

**Хлорофиллин натрия** получают из пасты обработкой 30 % раствором NaOH и 15% раствором  $H_2SO_4$  до pH=7 и водной экстракцией с выходом 80 мг/кг абс. сухой хвойной лапки в виде раствора зелёного цвета со слабым запахом и горьким вкусом. Этот препарат применяется в качестве кроветворного, тонизирующего и заживляющего средства.

**Йодфитализин** получают введением в пасту 7,5% кристаллического йода и растительных масел в соотношении 1:1 с последующим УФ-облучением, и применяют при излечении различных грибковых заболеваний.

Неомыляемые вещества оставшиеся после нейтрализации раствора при получении хлорофиллокаротиновой пасты перегоняют при глубоком вакууме и температуре 130-140°C с получением фитольной фракции с выходом 0,05% от хвои, из которой сорбционной хроматографией получают **фитол**. Последний конденсируют с триметилгидрохиноном с получением **токоферола (витамин Е)**.

Другое производное хлорофилла – **феофетин** получают экстракцией хвои водным изопропиловым спиртом 75-80%-ой концентрации в соотношении 1:2 в течении 2 часов при температуре 15-25°C, с последующим подкислением 10% соляной кислотой в количестве 1% в течении 1 часа, разбавлением 10% дистиллированной водой и осаждением феофетина в течении 16-18 часов при температуре 5°C с выходом 0,42% от абс. сухой хвои. Химические процессы происходящие при получении хлорофиллина, фитола, токоферола, феофетина представлены на рисунке 270.

Технология комплексной переработки древесной зелени подразумевает применение водно-бензиновой экстракции при пониженной температуре кипения смеси около 60 °C. С максимальным сохранением нативной природы экстрагируемых веществ и последующим выделением их из соответствующих слоёв экстракта, а также использование зелени лиственных древесных пород (табл. 310).

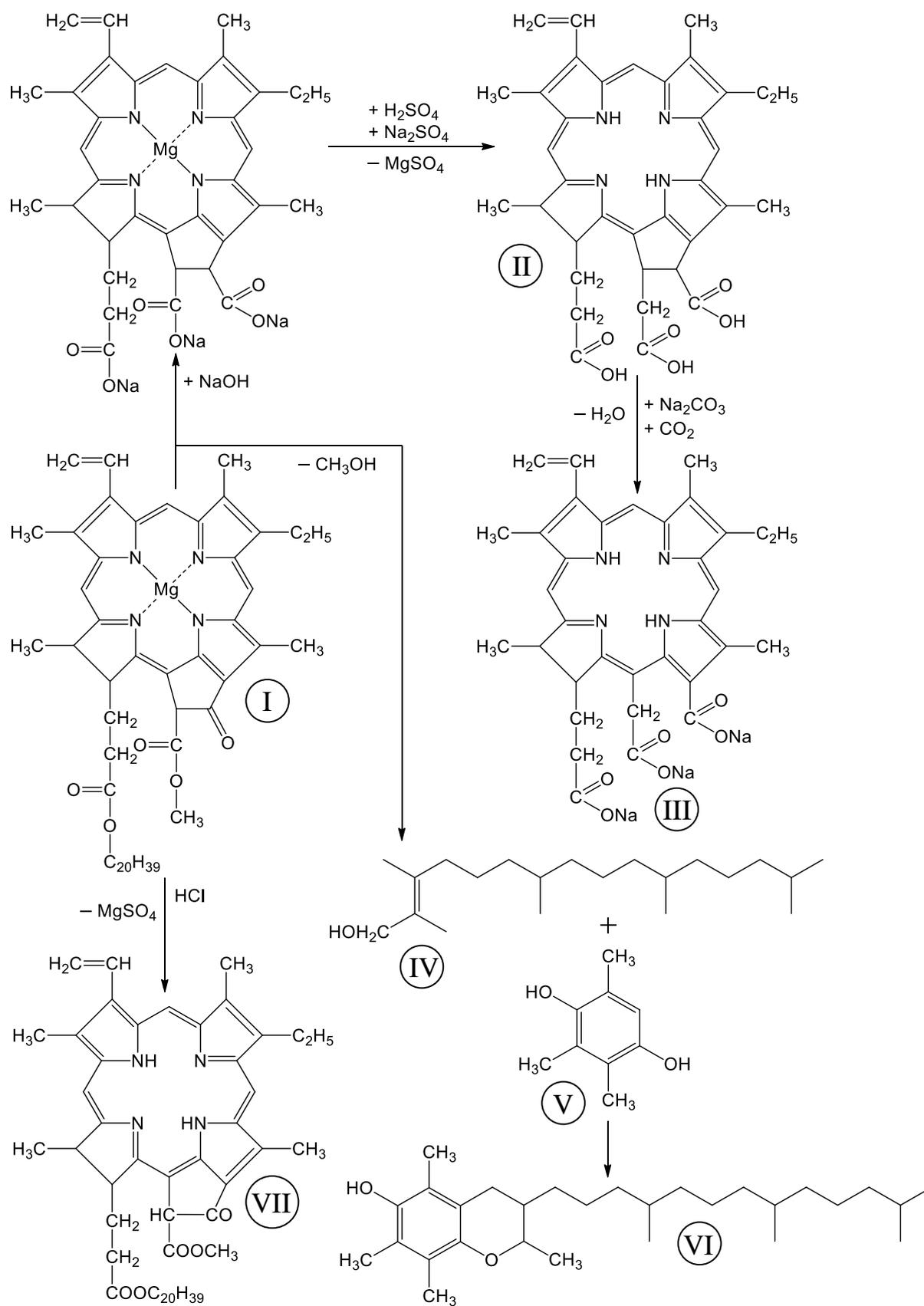


Рисунок 270. Схема превращения хлорофилла А при получении целевых продуктов:  
 I – хлорофилл-А, II – хлорин, III – хлорофиллин натрия, IV – фитол,  
 V – триметилгидрохинон, VI – токоферол, VII – феофитин.

Содержание хлорофилла и выход феофитина из древесной зелени  
лиственных пород

Древесная порода	Содержание хлорофилла, % от абс. сухого сырья	Степень извлечения из сырья, %	Выход феофетина, % от хлорофилла
Тополь	0,44	84,5	77,3
Клён	1,03	60,9	53,0
Берёза	0,42	73,4	69,0
Ольха	0,61	20,8	12,9
Липа	0,27	83,2	70,5
Акация	0,64	83,2	79,5

При извлечении **каротина** из хвои после отгонки эфирного масла её быстро сушат при 100°C, измельчают и экстрагируют петролейным эфиром. Эфирные экстракты омыляют спиртовым раствором КОН промывают водой и упаривают в вакууме. Выход смеси каротинов составляет от 100 до 150 мг/кг абс. сухой хвои, из которых около 4 мг приходится на **β-каротин (провитамин А)**. Растворы каротина имеют жёлтый цвет, при концентрировании переходящие в оранжевый и жёлто-зелёную флуоресценцию, а при действии хлорида сурьмы (III) дают голубую окраску, на воздухе быстро окисляются, теряют окраску и биологическую активность.

**Витамин С (аскорбиновую кислоту)** получают из измельчённой хвойной лапки экстракции горячей водой (70-80 °С) в соотношении 1:5 в эмалированных или алюминиевых резервуарах, т.к. медь и железо разрушают её. Выход кристаллического продукта составляет около 0,1% от абс. сухой хвои.

Ещё одну группу биологически активных соединений – алкалоиды можно выделять из различных частей древесных растений – алкалоидоносов.

Существует два основных метода выделения алкалоидов из растительного сырья:

1. В виде солей. Алкалоиды экстрагируют обработкой сырья содой и спиртом, подкисленным виннокаменной кислотой. Очистку от примесей осуществляют подщелачиванием раствора с последующей экстракцией алкалоидов соответствующими органическими растворителями, нерастворимыми в воде и последующей кислотной обработкой, при которой соли алкалоидов переходят в водный слой, а примеси остаются в среде органического растворителя. Воднокислый слой солей алкалоидов отделяют и снова подщелачивают, а затем алкалоиды извлекают органическими растворителями. После этого растворитель отгоняют, а смесь алкалоидов подвергают разделению на индивидуальные вещества.

2. В виде оснований алкалоиды выделяют из сырья обработкой слабыми щелочными растворами ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ), с последующей экстракцией органическими растворителями. Дальнейшую очистку осуществляют описанными выше способами. В качестве органических растворителей применяют эфир, хлороформ, бензол и некоторые другие.

Для разделения смеси алкалоидов и выделения индивидуальных представителей используют дробную перегонку при пониженном давлении, дробное осаждение с применением различных растворителей, дробное солеобразование, хроматографию и другие методы.

Выделенные алкалоиды используются в большинстве своём в качестве лекарственных препаратов, инсектицидов и т.д., а некоторые в составе пищевых продуктов, как тонизирующие и стимулирующие средства (чай, кофе, какао, кола).

### **6.3. Процессы биогенного воздействия на древесные растения и их ткани**

Процессы микробиологического (вирусы, бактерии), фитологического (растения), микологического (грибы), энтомологического (насекомые) и других биогенных воздействий на биомассу древесных растений можно условно разделить на три группы. К первой относятся защитные процессы, в растительных тканях при воздействии патогенов и фитофагов. Ко второй – процессы происходящие под воздействием биогенных факторов как со здоровыми древесными растениями, так и больными, отмершими их частями, органами и тканями (вирусные заболевания, растения и грибы-паразиты и т.д.). К третьей группе относятся технологические процессы получения тех или иных продуктов, повышения питательности грубых кормов, получения кормовой патоки, силоса, промышленное выращивание грибов-ксилофитов – вешенки, ситаки и др. С точки зрения биохимии процессы двух последних групп имеют одну и ту же природу, поэтому такое разделение в известной степени условно.

#### **6.3.1. Защитные процессы в растениях при воздействии патогенов и фитофагов**

Уже на ранних этапах развития растения оно подвергается воздействию со стороны вирусов, бактерий, паразитических грибов и других патогенов и фитофагов.

Исход взаимодействия в системе растение-патоген определяется главным образом двумя обстоятельствами: во-первых способностью патогенна синтезировать специфические токсины, и во вторых,

способностью растения узнавать токсичные и нетоксичные метаболиты патогена. В процессе инфицирования события могут развиваться по двум направлениям. В том случае когда патоген синтезирует специфические токсины, наблюдается гибель клеток и всего растения в целом. При втором варианте взаимодействия растительные клетки распознают патоген по продуктам его метаболизма и гибнут вместе с ним раньше чем патоген успевает распространиться по тканям растения.

Различают три вида защитных процессов в растительных организмах: **видовой иммунитет**, **реакции сверхчувствительности** и **приобретенный иммунитет**. Биохимические механизмы этих процессов различны.

Причиной **видового иммунитета** растения часто является его пищевая непригодность для патогена. Растения обладают большим спектром токсичных соединений. Некоторые из них, например, сапонины всегда находятся в активной форме, другие же хранятся в виде неактивных предшественников в вакуолях (**цианогенные гликозиды, глюкозинолаты**) и активируются только при повреждении клеток. Синтез таких протоксинов, называемых **фитоантисипинами**, осуществляется цитоплазматическими ферментами, которые активируются при повреждении тканей патогеном.

Одним из самых эффективных способов защиты растения от действия патогена является **реакция сверхчувствительности**, т.е. быстрая локальная гибель инфицированных растительных клеток вместе с патогенами, что обеспечивает жизнедеятельность всего растения. Растение, быстро распознает чужеродные белки, пептиды, липиды, полисахаридные фрагменты, принадлежащие клеткам патогена. Эти вещества называются **элиситорами**, и через несколько минут после их воздействия на клетку растения запускают каскад процессов, приводящих к образованию большого количества короткоживущих кислородосодержащих радикалов ( $\text{HO}_2\bullet$ ,  $\text{HO}\bullet$ ) – называемый **окислительным взрывом**, и приводящий к перекисному окислению липидов, нарушению целостности клеточных мембран, инактивации ферментов, разрушению нуклеиновых кислот и как следствие гибели клеток как растения так и патогена. Следствием этого является активация синтеза **лигнина**, или **каллозы**, которые обеспечивают дополнительную прочность клеточной стенки, и препятствуют проникновению метаболитов патогена. Образование больших количеств перекисных радикалов является также причиной активации синтеза **фитогормонов - салициловой и жасмовой кислот и этилена**. Повышение содержания салициловой кислоты усиливает реакцию сверхчувствительности, после запуска которой салициловая кислота при взаимодействии с глюкозой образует гликозиды. Жасмовая кислота активирует образование **тионинов** и **экстенсинов** – ферментов, участвующих в синтезе ряда токсичных

углеводородных и фенольных **фитоалексинов**. Завершающий этап ответных реакций растения на заражение патогеном связан с синтезом большого количества ферментов и веществ вторичного метаболизма подавляющих развитие инфекции. Так, образующаяся под действием **фитогормона** – этилена,  **$\beta$ -1,3-хитиназа** разрушает **хитин** грибных патогенов и низкомолекулярные белки **тионины**, обладающие высоким сродством к фосфолипидам, способные вызывать серьезные нарушения проницаемости клеточных мембран. Некоторые растения синтезируют **фитоалексины** – большую группу вторичных метаболитов образующихся в месте повреждения растения, так у бобовых это чаще всего **изофлавоноиды**, а у большинства древесных хвойных – различные **терпены**.

Повышение содержания определенных защитных соединений, таких как **лигнин**, **фитоалексины**, **хитиназа** и гидролитических ферментов является основным условием для появления у растения **приобретенного иммунитета**. В регулировании процессов приобретенного иммунитета наиболее важное значение имеют **фитогормоны** – **салициловая** и **жасмовая кислоты**, а также их метиловые эфиры, которые являясь летучими соединениями, способны передавать информацию о заражении патогеном по воздуху не только к другим органам растения, но и к соседним неповрежденным растениям.

Кроме вирусов, бактерий и грибов, растения могут повреждаться простейшими и более высокоорганизованными живыми организмами например, насекомыми. Для таких фитофагов, как правило, токсичны многие **терпеноиды**, **цианогенные гликозиды** и **некоторые непротеиногенные аминокислоты**. **Цианогенные гликозиды** при повреждении тканей растения разлагаются с выделением синильной кислоты, а токсичность непротеиногенных аминокислот связана с тем, что они могут включаться в белки при их биосинтезе, таким образом нарушая генетический код. Важным компонентом защитных реакций растения являются также ингибиторы ферментов, участвующих в переваривании пищи насекомыми, а также защитные **белки-лектины**, связывающиеся с углеводами и **гликопротеидами** в неперевариваемые комплексы. Защитную функцию могут выполнять и **фитонциды**. Так, например, листья **желтой акации**, **дуба**, **ольхи** и **смородины** выделяют **2-гексеналь**  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ , способный даже в малых концентрациях убивать простейших. Высокими фунгицидными свойствами обладает **пиносильвин** и его **монометиловый эфир** (сосна), **L-цитронелловая кислота** (кипарис), **туеплецины** (гигантская туя), **подокарпоновая кислота** (ногоплодник),  **$\alpha$ -атлантон** (кедр), **таннины** (дуб) и  **$\beta$ -метилантрахинон** (тик).

### 6.3.2. Деструктивные процессы при патогенных воздействиях

Кроме положительного воздействия на жизнедеятельность древесных растений, некоторых микроорганизмов (клубеньковые бактерии) и грибов (образование микоризы) (см. разделах 3.2 и 3.4), другие виды этих живых организмов и более высокоорганизованные группы растительного и животного мира оказывают на древесные растения далеко не благоприятное воздействие.

К таким организмам относятся **болезнетворные вирусы, микоплазменные организмы, бактерии, дереворазрушающие грибы, растения-паразиты, и многочисленные беспозвоночные в основном, насекомые.**

#### 6.3.2.1. Микробиологические воздействия (вирусы, микоплазменные организмы, бактерии)

Большинство вирусов, микоплазменных организмов и бактерий поражают живые ткани **хвои, листьев, цветов и плодов** древесных растений вызывая изменения их химического состава, а как следствие функции, приводящие к вирусным заболеваниям и бактериозам, таким как: вирусный «**хлороз**» **хвои ели**, «**мозаика**» **хвои сосны**, «**ведьменные мётла**» на **ясене** (вирус *Ast witeh's broom*), «**штриховая мозаика**» **листьев вяза** (вирус *Ulmus stripe mosaic*), «**желтуха**» древесных растений (микоплазменные организмы класса *Mollieutes*), **бактериальный рак сливы и вишни** (*Pseudo monas cerasi*), **бактериальный ожог груши и яблони** (*Erwinia amylovora*) и др.

Деятельность **вирусов** приводит к отмиранию клеток флоэмы и камбия (**яблоня, клен**), патологические изменения внутри клеток (**сирень, груша**) и др. Под влиянием вирусных инфекций происходит снижение содержания хлорофилла изменения объема клеточных ядер, резкая редукция величины клеток и всего растения.

**Микоплазменные организмы** занимают промежуточное положение между вирусами и бактериями. При попадании в клетку флоэмы они быстро размножаются и при большом скоплении могут закупоривать сосуды флоэмы.

Фитопатогенные **бактерии** проникают в растения чаще всего через механические повреждения, устицы, водяные поры, и чечевички в коре. Бактериозы сопровождаются образованием слизи на пораженных органах вследствие ослизнения их капсул. Сохраняются бактерии в основном на поверхности и внутри **плодов, семян, опавшей листвы**. **Древесина** же и **кора** в основном состоящая из мертвых клеток ими поражаются в меньшей степени, но за счёт наличия небольшого количества паренхимных клеток, бактериальное заражение также может иметь место.

**Термофильные бактерии** сбраживают углеводы древесины при условии ее интенсивного измельчения. Так, сбраживание целлюлозы термофильными бактериями в древесных опилках составляет 34%, а в древесной муке – 80%. Возможно, что интенсивный размол древесины вызывает гидролитическую деградацию, приводящую не только к снижению степени полимеризации углеводов, но и расщеплению связей в лигноуглеводном комплексе. Самопроизвольное разогревание измельченной древесины также может быть связано с действием термофильных как аэробных так и анаэробных бактерий.

Углубить процесс сбраживания древесины термофильными бактериями можно путём мягкого предгидролиза (табл. 311).

*Таблица 311*

Влияние предгидролиза древесины на её бактериальное разрушение

Древесина	Выход органических кислот, %	
	Необработанная древесина	Предгидролизованная древесина
Берёза	19,1	22,5
Клён	8,3	21,0
Осина	13,8	23,6
Лиственница:		
- Заболонь	3,1	22,7
- Ядро	6,4	21,6

Разрушение древесины под действием бактерий протекает очень медленно. Начальная колония бактерий в древесине возникает в лучевых паранхимных клетках. Воздействие бактерий в основном ограничивается заболонной древесиной, но при повышенной влажности они могут заражать и древесину ядра, при этом смола хвойных не предохраняет древесину от бактериального заражения.

Бактериальное брожение древесины достигает своего максимума после 3-4 недель. В течение этого времени выделяется сравнительно мало газообразных веществ, таких как CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>, впоследствии происходит значительное выделение CH<sub>4</sub>, благодаря разложению первичных продуктов брожения лигнина и углеводов, таких как спирты и летучие жирные кислоты (табл. 312). При этом степень сбраживания, основных компонентов древесины осины составляет: для целлюлозы – 73,5%; пентозанов – 87,9%; лигнина – 11%.

Частичная делигнификация древесины активизирует деятельность бактерий. Так снижение массовой доли лигнина в древесине **бука** с 25,8% до 20,1% приводит при последующей четырехнедельной инкубации бактериями к потере массы на 71,3%, а 200-дневное хранение исходной древесины в присутствии популяции тех же бактерий оказывает лишь

Продукты брожения древесины под действием культуры  
термофильных бактерий

Древесина	Длительность брожения, дни	Объем газов брожения, мл/г		Количество продуктов брожения от массы древесины, %				
		CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Спирты	Муравьиная кислота	Уксусная кислота	Масляная кислота	Молочная кислота
Осина	18	58,7	12,3	10,1	1,4	35,1	6,7	1,2
Береза	27	15,5	5,4	3,8	0,8	56,7	5,8	0,7

очень слабое воздействие с потерей массы на 4,5%. При этом уменьшение массовой доли целлюлозы составляет 5,2% гемицеллюлоз 13,3%, лигнин же разрушается незначительно за счет потери метоксильных групп на 13,6%. Но некоторые штаммы **бактерий *Pseudomonas*** интенсивно разрушают лигнин, так при действии на древесину тополя в течении 7 дней они удаляют 30% лигнина, а через 30 дней его содержание уменьшается на 53%. Метаболизм этих бактерий включает последовательные реакции окисления  $\alpha$ -углеродного атома фенолпропановых единиц лигнина, окислительного расщепления арилэфирных связей и отщепление двух атомов углерода от пропановых цепей (рис. 271).

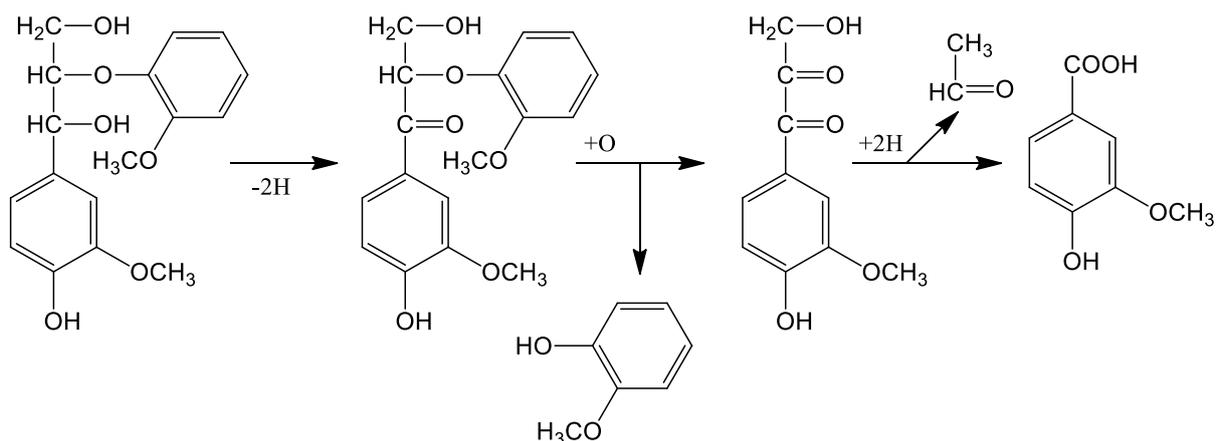


Рисунок 271. Ферментативное разложение лигнина под действием бактерий *Pseudomonas*

Бактерии, имея возможность по своему набору ферментных систем атаковать отдельные участки клеточных структур, все же не играют решающей роли в деструкции компонентов лигноуглеводного комплекса

прежде всего потому, что не образуют мицелия и не могут проникать через древесные ткани перенося питательные вещества. Влияние некоторых групп бактерий, например *Streptomyces* сказывается в том, что они способны разрушать мембраны пор в стенках клеток заболони, тем самым улучшая газовую диффузию и создавая условия для микологического заселения древесины.

### 6.3.2.2. Микологические воздействия (дереворазрушающие и деревоокрашивающие грибы)

Наиболее глубокие изменения как физических свойств, так и химического состава древесины наносит деятельность дереворазрушающих грибов, приводящих к образованию так называемых «гнилей».

Правильные взгляды на процессы «гниения»\* древесины были высказаны профессором Сорокиным в 1882 году в его работе «Гниль наших древесных пород, употребляемых на постройки»\*\*. Ранее господствовала теория, согласно которой гниение вызывалось «брожением древесных соков», а по Ю.Фон Либиху – «медленным горением». Грибы разрушающие древесину можно разделить на две категории. К первой относятся грибы-«паразиты» – вредители растущих деревьев, обычно прекращающие свое развитие после срубки или естественной гибели дерева. Ко второй относятся грибы – «сапрофиты», заражающие древесину мертвого дерева как в природной среде, так и в виде материалов, изделий или построек из нее. В настоящее время известно более 2000 видов дереворазрушающих грибов.

«Гнили» вызываемые дереворазрушающими грибами по характеру разрушения древесины, обусловленному набором ферментов гриба с преобладанием среди них оксидаз и гидролаз можно разделить на четыре типа: **пеструю** (коррозионную), **белую**\*\*\* (коррозионно-деструктивную), **бурю** (деструктивную), и **мягкую** (умеренную).

В **пестрой гнили** древесина разрушается неравномерно с образованием мелких пустот, волокна мягкие, но не крошиться. В **белой гнили** древесина расслаивается по годичным слоям, а в более поздних стадиях расщепляется на волокна. В **бурой гнили** древесина разрушается равномерно, растрескиваясь поперек и вдоль волокон распадается на

---

\* Использование этого термина не совсем корректно, так как под гниением подразумевается процесс распада азотсодержащих органических соединений ( в основном белков), под действием ферментов выделяемых гнилостными бактериями и плесневыми грибами (фискомицетами и аскомицетами).

\*\* обширные материалы по этому вопросу изложены в сочинении Р.Гартига «Болезни деревьев» изданного в Мюнхене также в 1882 году в котором даются ссылки на работы М.Вилькома (1866 год, 1868 год), Е.Гальера (1868 год), П.Зауэра (1874 год) и Б.Франка (1880 год). В русском переводе работа Р.Гартига Была опубликована только в 1894 году.

\*\*\* Термины «белая» и «бурая» гниль для обозначения вида микологического разрушения древесины впервые введены Фальком В 1927 году.

призмы легко растирающиеся в порошок. В **мягкой гнили** древесина становится гомогенной, без структуры.

По цвету перечисленные гнили тоже различны. В пестрой гнили появляются светлые или даже белые пятна на фоне «темнены» - характерной окраски появляющейся на начальных стадиях, а в целом гниль приобретает пестрый рисунок. В белой гнили древесина светлеет, становится светло-желтой, белой или полосатой от желтых и белых прожилок, в ней часто появляются так называемые «**черные линии**», отчего она приобретает «**мраморный**» рисунок. В бурой гнили древесина равномерно темнеет и становится бурой или красновато-бурой. В мягкой гнили, древесина также темнеет и становится однородно шоколадного цвета.

Во всех случаях происходит потеря прочности древесины, снижение объемного веса, повышается водопоглощение, при бурой гнили повышается теплопроводная способность за счет увеличения относительного содержания лигнина.

Потеря массы древесины при разрушении грибами на 5-10% приводит к потере твердости и прочности на изгиб на 60-80%.

Коррозионную гниль, в основном вызывают **грибы-паразиты**, а деструктивную – **грибы сапорофиты**.

Характерными **паразитами-возбудителями** гнилей на живых деревьях являются:

- для **пестрой гнили**: сосновая губка (*Phellinus pini* (Fr.) Ames), еловая губка (*Phellinus pini* var. *Abietis* (Karst.)), лиственничный пленчатый гриб (*Stereum abietinum* Fr.), лиственничная губка (*Fomitopsis officinalis* (Fr.) Bond. Et Sing.), еловый или треугольный трутовик (*Polystictus circinatus* (Fr.) Karst. var. *Triqueter* Bres.) (на хвойных), дубовый трутовик (*Inonotus dryophilus* (Berk.) Murr), раздробленный пленчатый гриб (*Stereum frustulosum* Fr.) (на дубе) корневая губка (*Fomitopsis annosa* (Fr.) Karst.);
- для **белой гнили**: ложный трутовик (*Phellinus igniarius* (Fr.) Quel) (на лиственных), настоящий трутовик (*Fomes fomentarius* (Fr.) Kickx), инотис скошенный-«чага» (*Inonotus obliquus* (Fr.) Pil), плоский трутовик (*Ganoderma applanatum* (Wallr.) Pat.) (на лиственных), настоящий опенок (*Armillariella mella*), ложный дубовый трутовик (*Phellinus robustus* (Karst.) Bourd. et Galz), трутовик гартигаг (на пихте), ложный осиновый трутовик (*Phellinus tremulae* (Bond.) Bond. Et Boriss.) кленовый трутовик (*Oxyporus populinis* (Fr.) Donk) и другие виды;
- для **бурой гнили**: окаймленный трутовик (*Fomitopsis pinicola* (Fr.) Karst.), северный трутовик (*Abortiporus borealis* (Fr.) Sing.), трутовик Швейнитца (*Phaeolus schweinitzii* (Fr.) Pat.) (на хвойных), серно-желтый трутовик (*Laetiporus sulphureus* (Fr.) Bond. Et Sing.), дубовая

губка (*Daedalea quercina* Fr.), березовая губка (*Piptoporus betulinus* (Fr.) Karst.) и другие виды;

- для **мягкой гнили** возбудителями являются комплексы несовершенных и сумчатых грибов и некоторых других организмов.

Некоторые виды **микроскопических грибов**, например *Clasterosporium carpophilum* поражают все наземные органы дерева, следствием чего является вытекание **камеди** в местах поражения грибами (на **вишне, сливе, абрикосе, персике** и других косточковых).

Характерными **сапрофитами-возбудителями** гнилей на древесине мертвых деревьев и древесных материалах и изделиях являются:

- для **открытых сооружений**: заборной или столбовой гриб (*Gleophyllum sepiarium*), шпальный гриб (*Lentinus lepideus*) и некоторые другие, вызывают **бурую гниль**, трутовики-сапрофиты рода *Cordius* – вызывают **белую гниль**, **пестрая гниль** в этих условиях встречается очень редко.
- для **закрытых сооружений**: настоящий домовый гриб (*Merulius lacrymans*), пленчатый домовый гриб (*Coniophora cerebella*), белые домовые грибы (*Poria vaporaria*), шахтный или пластинчатый гриб (*Paxillus panuoides*) – вызывают **бурую гниль**.
- для **мокрых конструкций**: определяющим типом разрушения древесины в этих условиях является **мягкая гниль**, проявляющаяся в том, что поверхностные слои древесины иногда на значительную глубину превращаются в темно-коричневую или черную мягкую грязеподобную массу. После высыхания поверхностных слоёв твердеет, очень сильно усыхает и покрывается мелкой сеточкой трещин вдоль и поперек волокон. Возбудителями мягкой гнили являются комплексы из некоторых сумчатых и несовершенных грибов бактерий и водорослей, важнейшими из которых являются грибы родов *Fusarium*, *Chaetomium*, *Rhizorus* и другие.

**Плесневые грибы** – это очень разнообразная группа микромицетов относящихся к родам *Penicillium*, *Aspergillus* и другие, в определенных условиях поселяющихся на древесине и производящих частичные разрушения клеточных стенок, в частности вторичного слоя, а иногда и срединной пластинки. Сильно поражаются ими листовые материалы такие как **фанера, картон**, а также **технологическая щепка**. В отличие от **опилок**, вследствие, по-видимому, глубокого разрушения анатомической структуры древесины. За краткий отрезок времени плесневелые грибы успевают частично разрушить мембраны пор и использовать вещества выстилающие клетки («бородавчатый слой»), не затрагивая их стенок. В результате повышается проницаемость древесины. Иногда даже

рекомендуется предпропиточная обработка такими грибами труднопропитываемой древесины.

**Деревоокрашивающие грибы**, как и плесневые относятся к первичным, т.е. первыми заселяют древесину, предпочитая свежую древесину проявляют таким образом некоторые свойства паразитов. Окраски появляющиеся от деятельности этих грибов наблюдаются преимущественно в заболони в виде различных по размеру и цвету пятен и полос, при этом физико-механические свойства древесины изменяются незначительно.

К основным представителям этой группы грибов относятся:

- дающие **красную и розовую** окраску («краснина» и «розоватость»): гигантская пенифора (*Peniophora pini*) и краснеющий стерий (*Stereum sanguinolentum*) (на хвойных породах в начальной стадии), *Corticium leae* (розовая или светло-оранжевая окраска, исчезающая при просыхании на свету), грибы рода *Fusarium* (розовые, малиновые и красные тона, а также грибы родов *Penicillium*;
- дающие **желтую** окраску («желтизна») – грибы родов *Verticillium* и *Trichoderma* на хвойных породах, проявляющиеся в виде лимонно-желтых или зеленовато-желтых пятен и полос, обычно исчезающих при просушке;
- **малахитово-зеленую** окраску («ярь-медянка») придаёт древесине лиственных пород гриб *Chlorosplenium aeruginosum*;
- **синевато-серую и зеленовато-голубую** окраску («синева») вызывают деятельность многочисленных сумчатых грибов родов *Ophiestoma*, *Ceratostomella* и несовершенных грибов родов *Pullularia*, *Phialophora* и других;
- гриб *Epicoecium purpurascens* вызывает **пурпурные** поверхностные пятна на хвойной древесине;
- **коричневую, бурую и кофейную** окраску («темнина») дают грибы родов *Diseuli* и *Graphium*;
- **серая или почти черная** окраска древесины характерна для деятельности гриба *Aspergillus niger*.

Перечисленные грибные окраски мертвой древесины обусловлены либо цветом «гиф» - образующих мицелий, либо цветом «конидей» - цепочек спор, образующихся на концах мицелия, либо цветом пигментов выделяемых мицелием.

Кроме грибных окрасок на древесине могут появляться «химические» окраски, причиной возникновения которых являются процессы происходящие в паренхимных клетках живой и свежесрубленной древесины, заключающиеся, в большинстве случаев, в окислении дубильных веществ и других соединений фенольного

характера, или их взаимодействием с солями различных металлов, в основном железа. К ним относятся:

Для древесины живого дерева – **«раневая окраска»** – возникающая в заболонной древесине лиственных пород в виде участков **красноватого, буроватого или коричневого цветов**, в результате раневой реакции древесины, сущность которой заключается в отмирании паренхимных клеток и образовании в них красящих веществ неопределенного химического состава. Следствием этих процессов является появление таких пороков древесины как **«пятнистость»** у лиственных, и **ложное ядро** у хвойных. Процессы образования настоящего ядра у лиственных пород, по видимому, имеет ту же химическую природу.

Для древесины свежесрубленного дерева:

- **«желтизна»** – наблюдаемая при подсыхании древесины. В отличие от желтизны грибного происхождения она не меняет цвета при действии на нее 10% водного раствора NaOH.
- **оранжевая окраска** – наблюдается на сплавной древесине березы. После искусственной сушки окраска становится ещё ярче, но со временем на свету исчезает.
- **«продубина» - красновато-коричневая или буро-синяя окраска**, свойственна сплавной древесине пород, кора которых богата дубильными веществами.
- **«чернильные пятна»** - наблюдаются на древесине пород богатых дубильными веществами в виде пятен и полос **серовато-синего или черного цвета** в местах соприкосновения влажной древесины с железом или его сплавами. При соприкосновении древесины с черными сплавами она подвергается разложению, при этом считают, что оксиды железа, образующиеся при ржавлении отдают компонентам древесины кислород и вызывают медленное их окисление. По другой теории оксиды железа могут выступать в качестве катализаторов, активизирующих окислительные процессы в лигноуглеводном комплексе. Таннины – образуют таннаты  $Fe^{+2}$  и  $Fe^{+3}$ . В отличие от «синевы» грибного происхождения «чернильные пятна» окрашиваются раствором роданида аммония или калия в кроваво-красный цвет (качественная реакция на ион  $Fe^{+3}$ ).

Условиями способствующими микологическому воздействию на древесину являются: наличие питательных веществ, достаточная влажность, наличие кислорода, воздуха, благоприятная температура, отсутствие токсичных экстрактивных веществ в древесине.

Вещества, необходимые для питания всех типов грибов преимущественно находятся в самой древесине, это низкомолекулярные компоненты лигно-углеводного комплекса, образующие клеточную стенку

прозенхимных клеток, а также крахмал, низкомолекулярные сахара и другие соединения находящиеся в вакуолях паренхимных клеток. Полисахариды и лигнин клеточных стенок непригодны для питания грибов, но с помощью ферментов, выделяемых гифами грибов они превращаются в низкомолекулярные растворимые и легкоусвояемые соединения.

Для оптимального развития большинства грибов необходимое влагосодержание должно быть значительно выше, «точки насыщения волокна». При низком влагосодержании развитие грибов сильно замедляется, а при его значении ниже 20% полностью прекращается. Однако гриб будет оставаться в состоянии покоя лишь до восстановления необходимого для его развития влагосодержания. Иногда это время может измеряться десятилетиями.

Для развития грибов необходим доступ воздуха в количестве не менее 20% от объема древесины. Существует определенная зависимость между количеством воздуха и воды в древесине и ее восприимчивостью к гниению. Так в древесине полностью насыщенной водой и при отсутствии воздуха развитие грибов не происходит. Так обстоит дело с затопленной древесиной («мореной») и древесиной находящейся глубоко в земле (археологической) именно из-за недостатка воздуха древесина затопленных свайных оснований, поддерживающих каменные фундаменты мостов и зданий не поражается грибами и служит сотни лет.

Оптимальная температура для развития большинства грибов колеблется в пределах от 20 до 36 °С. При 100% влажности воздуха большинство видов грибов погибает при температуре от 50 до 70 °С, но в сухом воздухе эта температура может даже превышать 100 °С. При низких температурах деятельность грибов сильно замедляется, а при температурах ниже -5 °С они погибают. Однако, благодаря низкой теплопроводности древесины, грибной мицелий, находящийся в ее толще может переносить значительно более низкие температуры.

Заболонь всех древесных пород весьма восприимчива к гниению, в отличие от ядра достаточно стойкого к такому разрушению. Большая природная стойкость ядра объясняется теми химическими изменениями, которые протекают в древесине, связанными с переходом заболони в ядро – отмиранием протоплазмы паренхимных клеток с образованием экстрактивных веществ, в большинстве случаев, токсичных по отношению к грибам и их накоплением в ядровой древесине. К таким веществам могут относиться различные компоненты эфирных масел, терпены, таннины и другие соединения. По стойкости к микологическому воздействию ядровая древесина различных пород может быть разделена на следующие группы:

1. **Очень стойкие.** Хвойные: кедр, кипарис, можжевельник, секвойя, тис ягодный. Лиственные: акация белая, каштан, орех, шелковица.

2. **Средней стойкости.** Хвойные: дугласовая пихта, лиственница, сосна. Лиственные: гледичия, дуб белый, дуб горный.
3. **Нестойкие.** Хвойные: Ель, пихта. Лиственные: береза, бук, ива, клен, липа, осина, платан, тополь, ясень.

Различают 3 стадии гниения:

1. **Начальная** – появление «темнены», древесина пронизанная гифами ещё сохраняет нормальную структуру и твердость. В это время гриб питается, в основном содержимым паренхимных клеток. Визуально анатомические разрушения не заметны.
2. **Развитая** – в древесине появляются видимые нарушения структуры, равномерные, характерные для гнили цвет, трещины, мелкие пустоты, пленки мицелия. При значительном сохранении твердости у древесины заметно снижены объемный вес и прочность.
3. **Конечная** – древесина приобретает характерный для гнили того или иного типа внешний вид и структуру, она легко ломается, крошится, растирается в порошок.

Конечная стадия гниения может привести к полному разложению древесинного вещества с последующей гуминификацией с участием почвенных микроорганизмов и в конечном счете минерализацией образующихся веществ (см. раздел 6.4).

**Анатомическая** картина разрушенной древесины у **пестрой** и **белой гнили** практически одинакова. В древесине сначала появляются молодые гифы, тонкие, прозрачные, нерегулярно ветвящиеся, затем они стареют, превращаясь в толстые сильноветвящиеся, окрашенные в различные цвета. Обычно они следуют вдоль оси клетки, иногда прижимаясь к стенке и переходя из клетки в клетку через поры или непосредственно через клеточную стенку, причем отверстия, образующиеся в ней могут быть шире самой гифы. В пестрой и белой гнили наряду с отверстиями в клеточных стенках, наблюдается утончение последних, начинающиеся со стороны клеточной полости, а также **мацерация** клеток. В **бурой гнили** клеточные стенки разрушаются более или менее равномерно и растрескиваются. **Мягкая гниль** по анатомической картине сильно отличается от предыдущих. Гифы развиваются во вторичной стенке, где они разрушая целлюлозу образуют полости, ориентированные спирально или параллельно продольной оси клетки в соответствии с направлением целлюлозных фибрилл.

**Химические** изменения древесинного вещества для разных типов гнилей различны. **Пестрые** и **белые гнили** являются результатом гидролиза и окисления веществ лигно-углеводного комплекса под

воздействием грибных ферментов<sup>\*</sup>, причем разложению подвергается как хллоцеллюлоза так и лигнин.

В зависимости от вида гриба и стадии процесса соотношения этих компонентов могут изменяться. Цвет и структура гнилей на 2-й и 3-й стадии, в некоторой степени являются показателем этого соотношения. Белый цвет и волокнистая структура свидетельствует об относительном увеличении доли целлюлозы и наоборот преобладания желтого и коричневого цвета и менее выраженная волокнистость свидетельствует об относительном увеличении содержания лигнина. Растворимость в щелочи веществ пестрой и белой гнили в начале незначительно возрастает, а затем снижается до показателя здоровой древесины или ниже ее. Это свидетельствует о частичной деструкции целлюлозы и растворении ее продуктов вместе с гемицеллюлозами на ранних стадиях, и использовании большей части олигосахаридов грибом на последующих стадиях.

Мицелии некоторых грибов вызывающих белую гниль (опенок настоящий (*Armillariella mella*), а также по видимому т.н. «**светящиеся бактерии**») выделяют фермент **люцеферазу**. Образующие при этом хемлюминисцент **люцеферин** в водном растворе в присутствии кислорода и фермента люцеферазы подвергается окислению с образованием **оксилюцеферина**. Возбужденные молекулы оксилюцеферина, обладающие избыточной энергией, передают ее люцеферазе, которая выделяет ее в виде света, вызывающего **хемлюминисценцию (фосфорисценцию** – длительное свечение) гнилой древесины.

В **бурой гнили** процесс разложения древесины подобен мягкому гидролизу ее в кислой среде. Разложению подвергаются сначала гемицеллюлозы, а затем целлюлоза, вплоть до ее полного разрушения. Количество лигнина остается почти постоянным или слегка уменьшается за счет отщепления метоксильных групп. Вследствие этого относительное содержание лигнина в бурой гнили возрастает пропорционально количеству потерянной целлюлозы и накоплению первичных олигосахаридных продуктов ее разложения.

**Мягкая гниль** по химизму образования, по видимому аналогична бурой гнили, но деструктивные процессы идут значительно глубже. Разлагается преимущественно углеводная часть и в меньшей степени лигнин, растворимость в щелочи увеличивается медленно, но постоянно, что может свидетельствовать о появлении веществ как олигосахаридного, так и фенольного характера.

Что же касается **кинетики** микологического разрушения компонентов древесины, то различные виды грибов на разных древесных породах ведут себя не одинаково. Если оценивать процесс деструкции компонента по **периоду** его **полураспада**, то для древесины осины

---

<sup>\*</sup> Первые исследования грибных ферментов были проведены Целлером в 1916 году, список ферментов, составленный им включал 21 название

максимальная скорость разрушения целлюлозы (Т = 64 суток) присуща грибу *Spongipellis litsehaueris*, а минимальная (Т = 153 суток) - грибу *Peniophora sanguinea*; для лигнина максимальная (Т = 50 суток) – грибу *Peniophora sanguinea*, а минимальная (Т = 153 суток) - грибу *Spongipellis litsehaueris*. В целом древесина этой породы наиболее быстро разлагается (Тср = 59,5 суток) грибом *Coriolus versicolor*, а наиболее медленно (Тср = 225 суток) грибом *Inonotus rheades*.

Для древесины ели аналогичные показатели – целлюлоза (Т = 28 суток) – гриб *Tyromyces stipticus*; (Т = 108 суток) – гриб *Polistoscus toupentosus*; лигнин (Т = 20 суток) – гриб *Polystictus tomentosus*, (Т = 262 суток) – гриб *Tyromyces stipticus*. Наиболее быстро древесину ели разлагает гриб *Glocophyllum sepiarium* (Т = 38 суток), а наиболее медленно гриб *Sporgipellis borealis* (Т = 149 суток).

Приведенные данные касаются деятельности чистых культур грибов того или иного вида в оптимальных температурно-влажностных условиях. Что же касается реальных условий в лесных экосистемах умеренной зоны, то период полураспада древесинного вещества может длиться от нескольких месяцев до 200-300 лет в зависимости от размера древесного растения, его видовой принадлежности, климатических условий и пр.

Качественным методом определения процесса гниения древесины на ранних стадиях является цветная реакция с **пикроанилиновым голубым**, окрашивающим гифы грибов, за счет присутствия в них протеина.

Первым ферментом, выделенным из гифов дереворазрушающих гифов была целлюлаза – открытая Де Бори в 1886 г.

Первые анализы элементного состава древесины пораженной грибами провел Буллер в 1905 г., а первым компонентный анализ Риз и Лисс в 1917г.

Результаты химического анализа древесины пораженной грибами бурой гнили свидетельствуют о возрастающей потере полисахаридов (табл. 313), а белой – лигнина, в особенности на начальных стадиях «гниения» (табл. 315).

При образовании **бурой гнили** целлюлоза разрушается дифференцируемым действием ферментов по схеме:

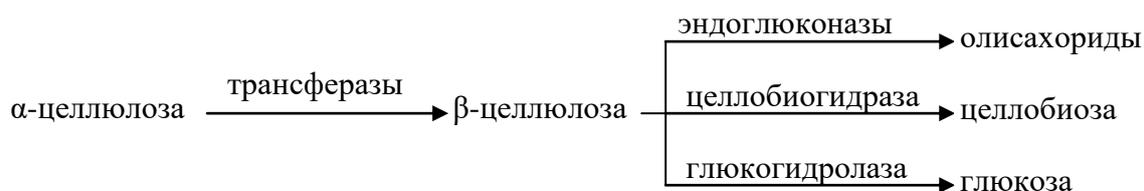


Таблица 313

Изменение относительного содержания основных компонентов древесины пораженной грибами бурой гнили, %

Древесина	Общая потеря массы	Лигнин	Целлюлоза	Маннаны	Ксиланы
Ель*	10	9	12	14	18
	19	4	22	47	37
	43	11	55	80	65
Сосна**	9	–	13	25	1
	24	2	29	58	26
	45	4	68	81	69

\* Гриб *Cleophyllum trabea*

\*\* Гриб *Poria placenta*

Таблица 314

Изменение относительного содержания основных компонентов древесины пораженной грибом белой гнили\*, %

Древесина	Общая потеря масса	Лигнин	Целлюлоза	Маннаны	Ксиланы
Ель*	13	27	4	13	13
	22	33	17	22	21
	43	52	43	47	47
Сосна*	21	31	20	26	26
	36	39	39	54	39

\* Гриб *Coridius versicolor*

**Трансферазы** разрушают кристаллическую структуру целлюлозы, вызывая набухание и расщепление некоторых гликозидных связей, **эндоглюконазы** действуют на цепи целлюлозы в случайных местах что приводит к возникновению новых центров для деполимеризующего действия **целлобиогидралазы** и **глюкогидролазы**, деполимеризующих образующиеся олигосахариды с конца цепей.

Ферменты расщепляющие гемицеллюлозы также состоят из разных компонентов. Так из гриба бурой гнили *Tyromyces palustris* были выделены различные  **$\beta$ -ксилаказы**,  **$\beta$ -манназы** и  **$\beta$ -маннозиды**, а из плесневого гриба *Aspergillus niger* –  **$\alpha$ -галактозидаза** и  **$\beta$ -маннозидаза** и другие ферменты. Перечисленные ферменты имеющие тенденцию атаковать макромалекулы гемицеллюлоз по закону случая, не только на участках без боковых ответвлений, но и с их наличием, так в продуктах деструкции ксиланов были найдены не только **ксилоза** и **ксилобиоза**, но и **4-о-метилглюкуроноксилобиоза** и **4-о-метилглюкуроноксилотриоза**.

Благодаря накоплению в гнилой древесине продуктов распада углеводов, редуцирующая способность ее значительно выше (медное число 7-13%), чем у здоровой (3,2-3,5 %).

После частичного разрушения древесины грибами бурой гнили остающийся **биолигнин** становится растворимым в диоксане, при этом химически изменяясь. Он характеризуется пониженным содержанием углерода и водорода и повышенным – кислорода, а также пониженным содержанием метоксильных групп и повышенным содержанием суммарных гидроксидов, карбониллов и карбоксидов (табл. 315).

Таблица 315

Состав лигнинов здоровой древесины ели и пораженной бурой гнилью\*

Образец лигнина	Массовая доля, %			Полуэмпирическая формула	Содержание функциональных групп на 1 ФПЕ				
	С	Н	О		ОН, олиф.	ОН, фенол	СО	СООН	ОСН <sub>3</sub>
ЛМД здоровой древесины	62,85	6,08	31,07	$C_9H_{8,66}O_{2,75}(OCH_3)_{0,92}$	0,92	0,24	0,07	0,10	0,92
ЛМД древесины с бурой гнилью	58,98	5,31	35,73	$C_9H_{8,44}O_{3,75}(OCH_3)_{0,61}$	0,78	0,58	0,14	0,23	0,61

\*гриб *Gloephyllum trabea*

Следовательно, основными реакциями являются реакции окислительной деструкции и диметилирования лигнина. Окисление приводит к образованию значительных количеств CO<sub>2</sub> с потерей углерода пропановых цепей и метоксильных групп, но при этом потери массы частично компенсируется введением кислорода.

Ферменты грибов **белой гнили** деструктируют в первую очередь лигнин, но также действуют на гемицеллюлозы и даже целлюлозу. Основными из них являются медьсодержащие фенолаза и лакказа, и возможно, пероксидаза. Под действием этих ферментов в лигнине увеличивается содержание карбонильных и карбоксильных групп и уменьшается содержание алифатических гидроксидов. Содержание фенольных гидроксидов может и возрастать и понижаться. Отношение кислорода к углероду увеличивается, а водорода к углероду и содержание метоксильных групп понижается (табл. 316).

Увеличение содержания кислорода происходит в результате окисления α-углеродных атомов (I) и окислительной деструкции связей между α и β углеродными атомами пропановой цепи (II) (рис. 272)

Дальнейшей ступенью деструкции лигнина является окислительное расщепление связей β-O-4' с концевыми фенилпропановыми единицами. Возможно также расщепление связей α-O-4', β-5', β-1', β-β'. Эти реакции

Таблица 316

Состав лигнинов здоровой древесины и пораженной белой гнилью\*, %

Образец лигнина	Массовая доля				Полуэмпирическая формула
	С	Н	О	-OCH <sub>3</sub>	
ЛМД здоровой древесины ели	62,85	6,08	31,07	15,11	C <sub>9</sub> H <sub>8,66</sub> O <sub>2,75</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>0,92</sub>
ЛМД древесины ели с белой гнилью	57,97	4,70	37,23	11,33	C <sub>9</sub> H <sub>7,26</sub> O <sub>3,95</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>0,74</sub>
ЛМД здоровой древесины сосны	63,70	6,29	30,01	15,5	C <sub>9</sub> H <sub>8,86</sub> O <sub>2,58</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>0,94</sub>
ЛМД древесины сосны с белой гнилью	61,41	6,11	32,48	10,1	C <sub>9</sub> H <sub>8,56</sub> O <sub>3,20</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>0,61</sub>

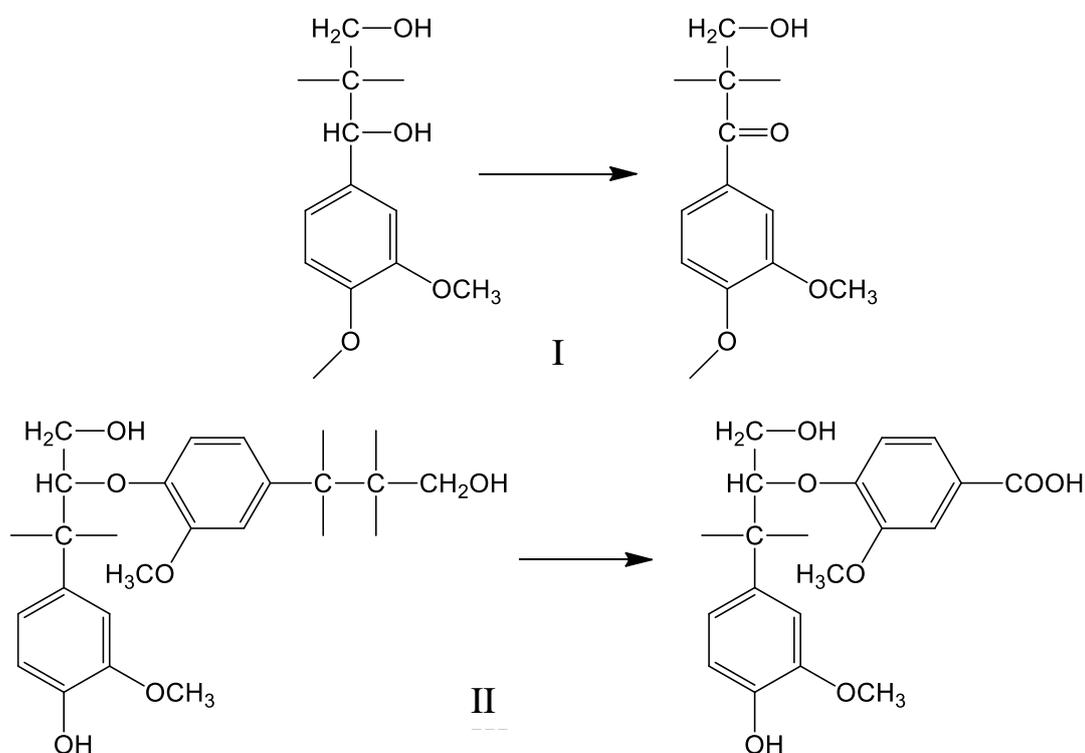
\*гриб *Coridius versicolor*

Рисунок 272. Схема окислительных процессов в лигнине под действием ферментов грибов белой гнили

приводят к образованию мономерных и димерных соединений, большинство из которых содержат карбоксильные и хинонные группы (рис. 273).

Для включения этих соединений в обмен веществ гриба необходимо расщепление ароматических колец под действием фермента диоксигеназы, выделенного из грибов белой гнили (рис. 274)



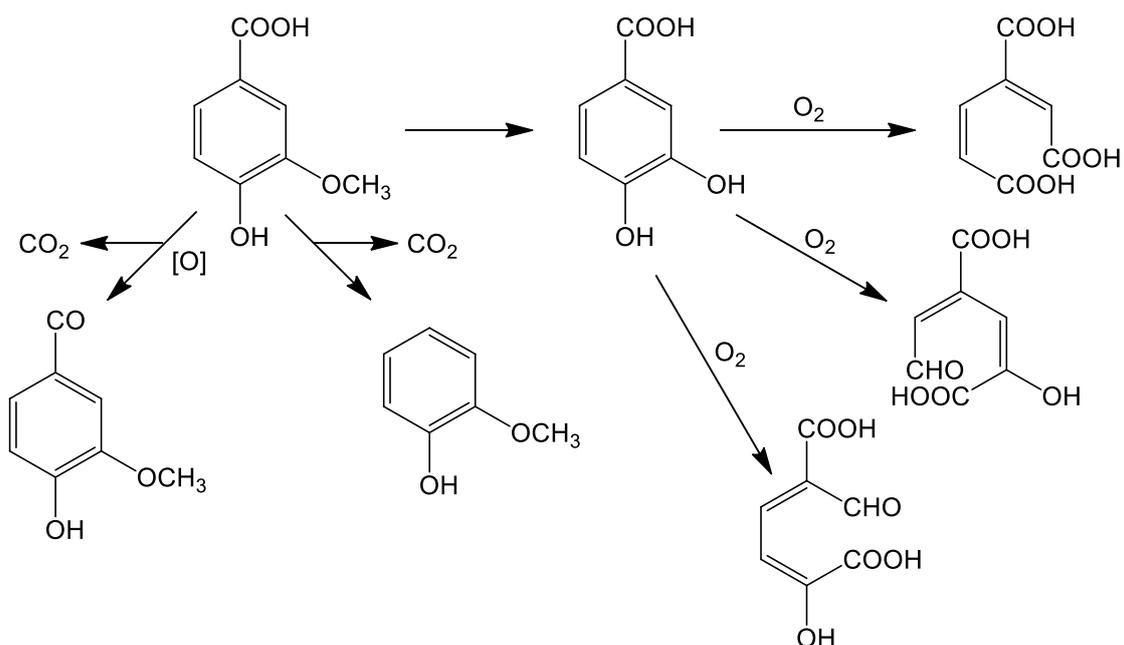


Рисунок 274. Окислительное расщепление мономерных продуктов ферментативного разложения лигнина

Конденсированные продукты лигнина содержащие углерод-углеродные дифенильные структуры проявляют высокую устойчивость к действию ферментов грибов. В листовенном лигнине сирингильные фрагменты подвергаются деструкции быстрее чем гваяцильные. Это объясняется большим содержанием в гваяцильной части конденсированных дифенильных структур, которые несклонны к образованию низкомолекулярных продуктов.

Некоторая часть фенольных продуктов деструкции лигнина и хиноны превращаются в высококонденсированный «**гуминоподобный комплекс**» под действием фермента лакказы, что приводит к образованию цепочек темных гранул, в древесине образующих затем крупные агломераты, являющихся причиной появления т.н. «мраморного» рисунка древесины поражённой белой гнилью.

Образование **гуминоподобного комплекса** начинается на мицелярной стадии развития гриба, и продолжается с образованием плодовых тел, интенсивно накапливающих его в своих тканях.

Исходными компонентами его образования являются низкомолекулярные продукты деструкции лигнина и в незначительной степени олигосахариды и полипептиды, образующиеся из полисахаридов и белков тканей дерева при действии ферментов гриба. В результате ферментативной окислительной конденсации перечисленных низкомолекулярных продуктов образуются высокомолекулярные соединения по составу близкие к гумусовым кислотам почвы (см. раздел

6.4), но отличающиеся от них пониженным содержанием азота, и значительно большим содержанием метоксилов (табл. 317).

Таблица 317

Состав продуктов гидролиза гуминоподобных комплексов образуемых грибами белой гнили на древесине берёзы в сравнении с гуминовыми кислотами почвы

Гуминоподобный комплекс гриба	Содержание в мицелии, %	Азот, %	-ОСН <sub>3</sub> , %	Продукты гидролиза				
				Карбо- нильные соединения	Сер- невая кис- лота	Вани- лино- вая ки- слота	п-окси- бензой- ная кислота	Моно- сахари- ды
<i>Fomes fomentarius</i>	11,5	—	—	12,48	5,33	2,84	1,71	
<i>Phellinus tremulae</i>	29,0	—	—	15,37	12,07	7,33	Следы	2,0–5,0
<i>Inonotus obliquus</i>	15,2	0,4	5,81	18,24	14,62	6,85	3,81	
Гуминовые кислоты лесной почвы	—	3,28	1,92	9,30	4,02	3,63	5,34	21,0

В состав азотосодержащих фрагментов входит более 15 аминокислот, а углеводные компоненты в основном представлены глюкозой, галактозой и ксилозой.

Использование грибом низкомолекулярных фрагментов лигнина древесного растения, а не синтез их в процессах собственного метаболизма подтверждается тем, что чистая культура **чаги** культивируемая на биолигнине бурой гнили обеспечивает биосинтез гуминоподобного комплекса в 2 раза быстрее, а её культивирование на делигнифицированной древесине даёт продукты не содержащие ароматических фрагментов.

Исследования по использованию грибов белой гнили для делигнификации древесины показали необходимость добавки питательных азотных веществ и введение молекулярного кислорода при этом максимальная скорость разрушения лигнина составляет около 3% в сутки.

Ферментативные системы грибов **пёстрой гнили** действуют на древесину, по видимому, в основном по типу её разрушения грибами бурой гнили нежели белой гнили.

Грибы **мягкой гнили** содержат ферменты разрушающие все компоненты клеточной стенки древесной клетки. В грибах мягкой гнили найдены **целлюлаза, ксиланаза, манназа**, расщепляющие соответствующие полисахариды. Грибы мягкой гнили обычно

предпочитают древесину хвойных пород, однако гемицеллюлозы как хвойных так и лиственной древесины они разлагают с одинаковой активностью.

По отношению к лигнину грибы мягкой гнили вырабатывают лишь слабую ферментную систему. Лигнин при этом разлагается с выделением CO<sub>2</sub>, в образовании которого участвуют метоксилы, пропановые цепи и ароматические кольца, что было обнаружено методом меченых атомов на дегидрополимеризатах с <sup>13</sup>C.

На ранних стадиях деструкции лигнин теряет метоксильные группы, с увеличением потери массы лигнин разлагается по типу разложения бурой гнилью, а образование щелочерастворимых продуктов происходит по типу действия грибов белой гнили. При этом происходит расщепление ароматических колец или в самом лигнине или в продуктах его деструкции, поскольку ароматических соединений в продуктах распада не накапливается.

Деструкция целлюлозы при воздействии различных грибов мягкой гнили протекает очень быстро и приблизительно с постоянной скоростью, тогда как удаление гемицеллюлоз происходит с возрастающей скоростью (табл. 318).

Таблица 318

Относительные потери основных компонентов древесины, пораженной грибами мягкой гнили\*, %

Древесины	Общая потери масса	Лигнин	Целлюлоза	Ксиланы	Маннаны
Сосна	15	12	18	18	13
Ольха	10	9	15	6	14
	17	12	23	18	18
Тополь	10	0	14	17	14
	21	4	27	29	25

\* Гриб *Papulospora*

Грибы «синевы» - типичные обитатели древесины хвойных пород, но могут встречается и на древесине лиственных. Окраску древесины вызывает темный материал отлагающийся в вакуолях гиф грибов. Гифы растут главным образом в паренхимных клетках и живут за счет их белкового содержимого. Грибы синевы вырабатывают ферменты, деструктирующие целлюлозу, гемицеллюлозы (галуктураназу, манназу) и пектиновые вещества. Найдены также ферменты деструктирующие лигнин – **фенолоксидазы**. Так при воздействии гриба синевы *Aureobasidium pullulans* на древесину сосны потери массы составляет 1,7-2,1%, при этом содержание целлюлозы снижается соответственно на 6,9 – 3,5%, а пентазанов – на 3,9 – 3,1%, количество лигнина на 1,3%, а массовая доля щелочерастворимых полисахаридов возрастает на 29%. Таким образом,

грибы синевы преимущественно расщепляют молекулы полисахаридов, продукты, которых растворяются в щелочи.

Заражение древесины **плесневыми грибами** в течении 12 месяцев приводит к потере массы всего на 1,9%, но растворимость в щелочи возрастает с 10% до 16,5%, а содержание целлюлозы снижается с 60% до 55,4%. Поражение древесины плесневелыми грибами аналогично начальным стадиям бурой гнили.

При пиролизе древесины березы пораженной гнилями в связи с изменением компонентного состава резко возрастает выход угля-сырца из бурой гнили (36,1%) по сравнению с белой гнилью (29,9%).

При гидролизе легкогидролизуемых полисахаридов (гемицеллюлоз) образование моносахаридов ( в пересчете на ксилозу) из белой гнили возрастает с повышением стадии гниения с 18,8% для I-II стадии до 22,8% для III, а для бурой снижается с 16,3% для I-II стадии до 15,2% для III, что значительно меньше чем для здоровой древесины березы – 24,0%. Что же касается гидролиза трудногидролизуемых полисахаридов (целлюлозы и целлюлозанов), то образование глюкозы из белой гнили I-II стадии гниения практически не отличается от здоровой древесины 22,26% и 22,22% соответственно, для III стадии гниения незначительно снижается до 20,3%, а для бурой гнили уменьшение значительно, в среднем до 15,2%.

Заражение грибами древесной массы приводит к снижению длины волокна, большей садкости, и снижению прочности бумаги из нее.

Натронная варка гниющей древесины дает более низкий выход и качество волокна, чем сульфатная варка. Полученная целлюлоза труднее отбеливается и не пригодна для химической переработки.

Среди кислот – продуктов метаболизма грибов найдены **муравьиная, уксусная, масляная, янтарная, молочная, лимонная**. Так при смешивании 500 г сосновой стружки зараженной культурой гриба *Coniophora cerebella* со 130 г карбоната кальция в течении 30 суток образуется 117 г солей, в основном оксалата кальция, и выделяется **биолигнин** почти в чистом виде.

Пигмент **кселиндеин** малахитово-зеленого цвета синтезируемый грибом *Chlorosplenium aeruginosum* на древесине лиственных пород (часто березы) был впервые выделен в 1813 году, а в 1868 г Бруксом был рекомендован в качестве природного красителя. В 1925 г Кегель и **Тоиренбарх** определили его элементный состав который соответствовал эмпирической формуле  $C_{14}H_{26}O_{11}$ .

Культуры дереворазрушающих грибов обладают большим разнообразием специфических запахов, что указывает на продуцирование ими большого количества ароматических продуктов метаболизма (**ванилина, ванилиновой кислоты** и летучих с паром метилового эфира, **п-метокси коричной кислоты (I), метилового эфира коричной кислоты**



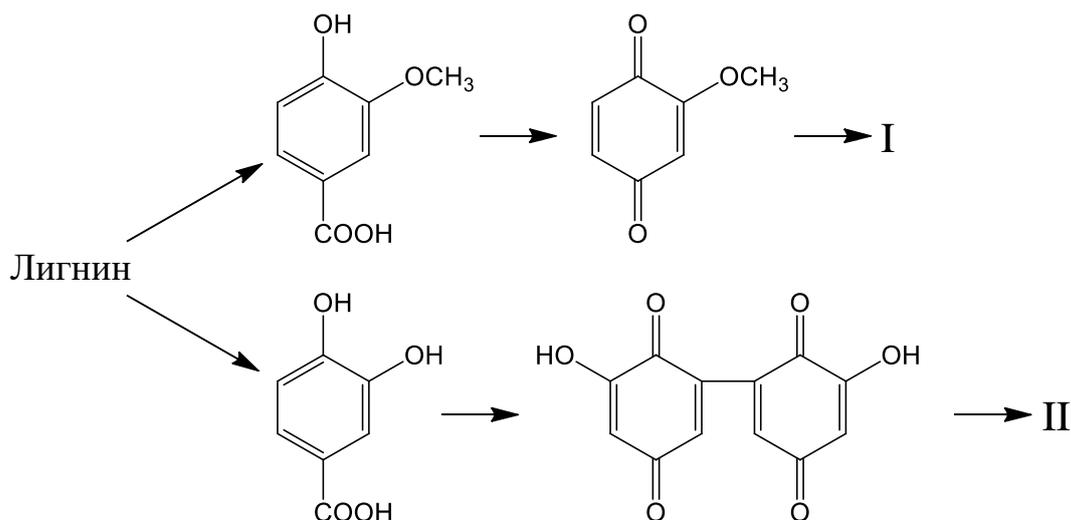


Рисунок 276. Схема гумификации лигнина грибами белой гнили

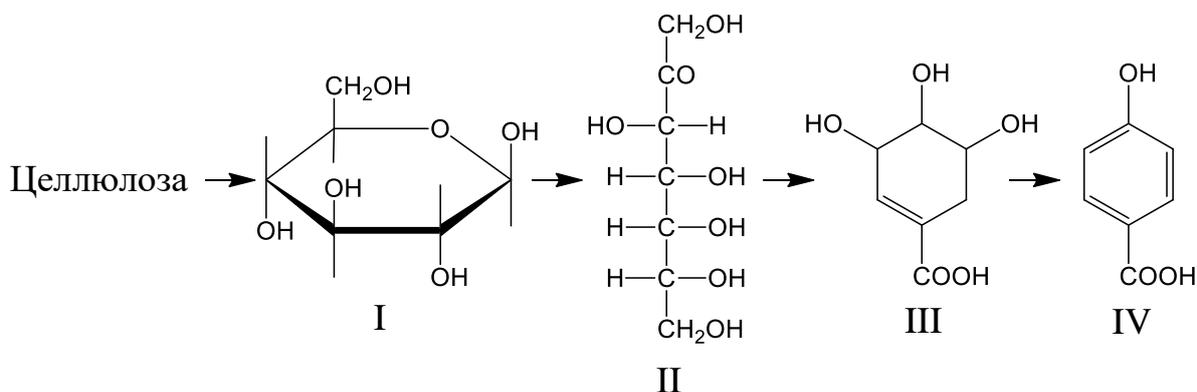


Рисунок 277. Схема гумификации целлюлозы грибами бурой гнили

Некоторые древесные породы обладают высокой стабильностью к воздействию дереворазрушающих грибов, благодаря присутствию в их древесине некоторых экстрактивных веществ, фенольной природы обладающих **фунгицидной** активностью (см. раздел 5.4.1.1.1). К таким древесным породам относятся **хвойные**, и в первую очередь **тисс ягодный**, содержащий **туяплицины** относящейся к группе **трополонов**. По своей птоксичности туяплицины близки к пентахлорфенолу и останавливают рост дереворазрушающих грибов при концентрациях  $5 \cdot 10^{-4}$  М. К этой же группе веществ относится **нооткатин** содержащийся в древесине **кипарисовика нутканского**, который также присутствует в ядровой древесине большинства видов рода **кипарисовых**. Из ядровой древесины **сосны** выделены **пиносильвин** и его **монометилловый эфир** обладающие фунгицидной активностью и содержащиеся в ней в количестве до 3%, а в древесине лиственницы присутствует **кверцетин**,

являющийся антиоксидантом тормозящий действие окислительных ферментов дереворазрушающих грибов.

Вещества сходного биологического действия встречаются и в древесине **лиственных** пород. Так микологическая стойкость **акации** обусловлена присутствием в её древесине пентаоксифлавона – **дигидроробинетина**, содержание которого в ядре достигает 5,3% (рис. 278).

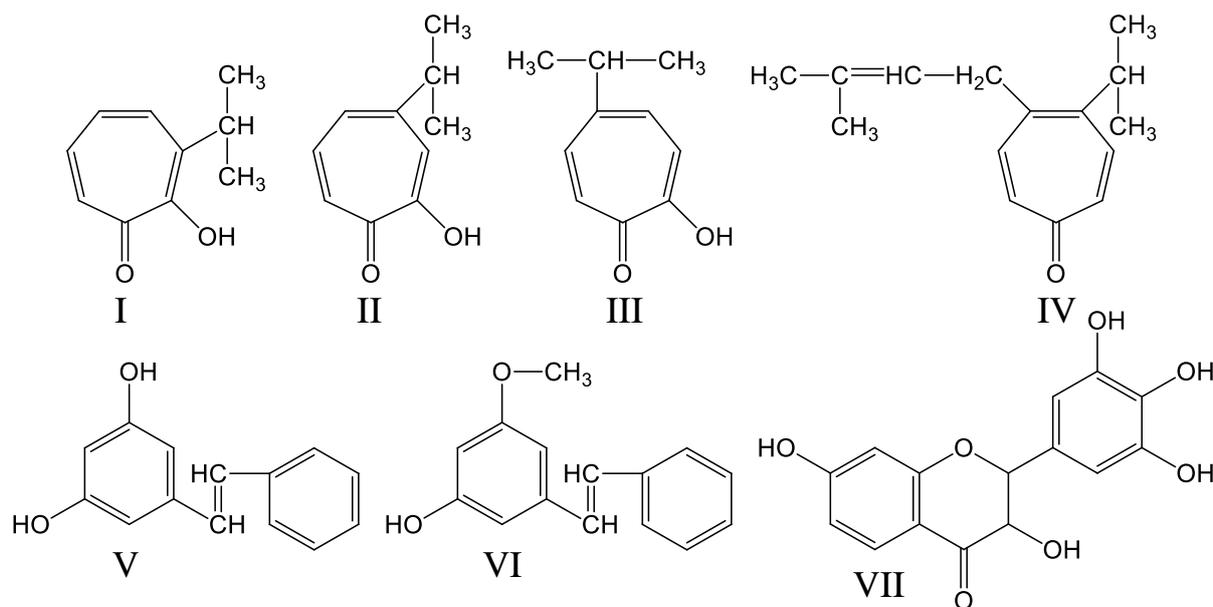


Рисунок 278. Фитофунгициды древесных растений:

I – α-туяилицины; II – β-туяилицины; III – γ-туяилицины; IV – нооткатин;  
V – пиносильвин; VI – метилэфир линосильвина; VII – дигидроробинетин.

Все перечисленные **фитофунгициды** носят характер ядов изолирующих дыхательный процесс (так же как нитрованные и хлорированные фенолы), вызывающих в малых концентрациях ингибирование окислительного фосфорилирования, что приводит к прекращению переноса энергии окисления на макроэнергетические фосфатные связи и освобождению фосфора, что ведёт к отмиранию гриба.

Фунгицидные свойства **таннинов** можно объяснить их специфическим воздействием на плазматические белки грибов и способностью инактивировать некоторые их ферменты однако таннины легко окисляются и переходят в полимеризованные формы не обладающие токсичностью. Поэтому микологическую стойкость древесины нельзя полностью приписывать содержанию таннинов в ней (табл. 219).

Но существуют грибы способные разлагать древесину содержащую токсины вследствие наличия в них очень активных окислительных ферментов – **лакказы**, **тирозины** и **пероксидазы**, способных подвергать

## Микологическая стойкость древесины некоторых лиственных пород

Древесная порода	Потеря массы древесины за 4 месяца, % вызванная грибом					Стойкость древесины
	<i>Merilius lacrymans</i>	<i>Coniophora puteana</i>	<i>Trametes versicolor</i>	<i>Gloeoplyllum trabeut</i>	<i>Poria vaillantii</i>	
Явор	26,6	20,8	39,8	22,2	–	Очень нестойкая
Каптан конский	33,6	29,9	32,8	24,3	27,3	Очень нестойкая
Граб	21,4	11,8	33,2	20,1	9,4	Очень нестойкая
Каштан съедобный	–	–	7,4	–	–	Стойкая
Орех грецкий	4,3	–	9,6	–	9,3	Мало-стойкая
Рябина	11,9	29,1	40,2	30,8	–	Очень нестойкая
Дуб летний	–	4,0	3,7	–	–	Стойкая
Падуб	3,1	3,0	25,2	6,1	2,9	Нестойкая
Бук	39,5	36,5	36,6	37,6	13,2	Очень нестойкая

токсины окислительному разложению. К таким грибам относятся *Phellinus pini*, *Phellinus robustus* и др. (белая гниль); *Lentinus lepideus*, *Phaeolus sehweinitzii* и др. (бурая гниль).

Повышенная микологическая устойчивость коры по сравнению с древесиной обусловлена присутствием в оболочках её клеток **суберина** (см. раздел 3.8.1), делающего их практически непроницаемым для гиф грибов, а также тритерпеноида – **бетулина** (берёза) (см. раздел 5.4.2.1.1), обладающего как и терпеноиды хвойных, антисептическим действием и большим содержанием таннинов.

Кроме собственных токсинов древесина может содержать токсины продуцируемые другим организмами заселяющими её поверхность. Так некоторые низшие грибы проявляют антагонизм по отношению к дереворазрушающим грибам. Из таких грибов наиболее известен *Triehoderma viride*, выделяющий вещество **глиотоксин (виридин)** с брутто-формулой  $C_{13}H_{14}N_2O_4S_2$ , совершенно приостанавливающее рост большинства дереворазрушающих грибов или замедляющее его в 3-5 раз. С другой стороны поверхностные слои частично микологически разрушенной древесины поросшей различными лишайниками практически не подвергается дальнейшему разрушению. Это по видимому связано

с фунгицидным действием т.н. **лишайниковых кислот** – **физодовой, физодаловой, d-усниновой, эверновой, фурфурациновой** и др.

### 6.3.2.3. Фитологические воздействия (низшие и высшие растения)

В отличие от грибов-паразитов и сапрофитов низшие растения (**водоросли, лишайники и мхи**), а также некоторые высшие растения проявляя свойства паразитов не приводят к изменению химического состава тканей дерева. Являясь хлорофилосодержащими организмами они имеют в своем распоряжении фотосинтетический аппарат, обеспечивающий биосинтез необходимых питательных веществ без участия компонентов тканей дерева. Однако иногда их опосредованное воздействие на биохимические процессы в древесных растениях очевидно.

Так густой покров из лишайников и мхов затрудняет приток кислорода к чечевичкам коры и этим может быть объяснен тот факт, что обилие лишайников на ели или листовиннице приводит к отмиранию ветвей внутри кроны, а водоросли рода *Cephaleuras* вызывают «красную ржавчину», проникая в живые ткани листа.

Высшие растения, такие как паразит **повилика** (на **тополе и ольхе**), и полупаразиты **ремнецветник** (на **дубе**) и **омела** (на большинстве как хвойных так и лиственных пород) образуют корневую систему состоящую из совокупности «ризоидов» (или присосок – густарий для повилики), внедренных в кору растения-хозяина. Вершины ризоидов растут в молодой ситовидной ткани коры не достигая камбиального слоя и не повреждая его. Однако перед вершиной ризоида ситовидные ткани коры растворяются и по-видимому продукты растворения поглощаются ризоидом. Омела способна отнимать азот, поэтому в ее тканях его больше чем в растении-хозяине. Ризоиды корневой системы ремнецветника двигаясь внутри молодой древесины дуба откалывают паренхимные клетки от ткани и растворяя их поглощают питательные вещества. Подобного рода деятельность указанного растения приводит к замедлению роста вершинной части дерева, и заканчивается образованием **каппа**.

Кроме перечисленных растений, относящихся к стволовым паразитам существуют еще корневые паразиты наиболее распространенными из которых являются **заразиха** (на **барбарисе**), **Петров крест** (**лещина, липа, ольха, черемуха, бук**) и **Иван да-Марья** (молодая **сосна**). Первые два растения являются абсолютными безхлорофильными паразитами, а Иван да Марья - хлорофилосодержащим полупаразитом, причём Петров крест является ещё и растением – хищником. Беспозвоночные животные попадающие в полость листа этого растения перевариваются и таким образом оно восполняет недостаток азота.

Некоторыми свойствами сапрофитов обладают **вертляница**, некоторые **орхидные**, питающиеся перегнивающими остатками деревьев.

#### **6.3.2.4. Энтомологические и другие воздействия (насекомые, клещи, нематоды и пр.)**

Целлюлозоразрушающими моллюсками являются **садовая** (*Helic aspersa*) и **виноградная** (*H. Pomatia*) **улитки**, питающиеся листвой.

Из морских древоточцев **корабельный червь** (*Toredo norvega*), благодаря ферментам печени переводит полисахариды древесины в глюкозу и другие моносахариды, при этом разрушая около 80% целлюлозы и 15-16% гемицеллюлоз.

Вторыми после дереворазрушающих грибов по масштабу разрушения древесины являются насекомые – древоточцы, они поражают стволы, ветви, пни и корни, особенно в сочетании с грибами.

**Термиты** и их личинки питаются древесными полисахаридами, за счет симбиотичных **бактерий** и **спирохет** содержащихся в кишечнике хозяина. При этом происходит снижение содержания целлюлозы с 55% до 18%, пентозанов – с 18 до 8,5%, а продукты их деструкции ассимилируются насекомыми.

Личинки **«лубоедных жуков»** семейства *Lyctidae* развиваются в заболони широколиственных деревьев, в паренхимных клетках которых содержатся крахмал в качестве запасного питательного вещества. После их деятельности содержание крахмала в заболони дуба снижается с 3,1% до 0,87%. Кроме этого они ассимилируют азот из белков содержащихся живых клетках заболони, за счет действия фермента, подобного трипсину. Выдержанная древесина ими не разрушается.

Личинки **«мебельных жуков»** семейства *Anobiidae* во время древоточения выдержанной древесины снижают содержание целлюлозы и гемицеллюлоз на 20-30%, а азота на 21%. Гниль благоприятствует развитию их личинок, по видимому, за счет обогащения древесины азотом из-за наличия гифов дереворазрушающих грибов.

Действие некоторых **нематод, клещей, тлей, орехотворок, галлиц** и прочих также заслуживают внимания.

Перечисленные группы животных организмов паразитируя на различных органах древесных растений образуют **«галлы»** (от лат. *Galla* – чернильный орешек) – патологические новообразования, разрастающиеся под влиянием какого-либо паразита за счёт выделения последним токсинов которые диффундируют в тканях растения и действуют в малых дозах как стимуляторы роста. В следствии этого паразит развивается в живой ткани галла и питается ею. Примером таких галл могут служить **«дубильные орешки»** на листьях дуба. По своему химическому составу галлы отличаются от нормальных тканей значительным содержанием воды,

большим количеством питательных веществ и особенно большим содержанием **таннинов**. У некоторых галл **дуба** образуемых насекомыми рода *Cynips* содержание дубильных веществ составляет более 50% сухой массы ткани галлы. Ещё богаче таннинами китайские «**дубильные яблоки**» образующиеся на листьях древесного растения *Rhus semialata* за счёт деятельности тлей из рода *Schlechtendalie*. Многие галлы нарушают нормальное питание органов растения замедляют их рост и приводят иногда к преждевременному отмиранию. Кроме дуба галлы образуются на листьях **клёна** (клещи и нематоды), **ольхи** (клещи), **граба** (галлицы), **бересклета** (клещи), **ясеня** (галлицы), **жимолости**, **тополя** и **смородины** (тли и галлицы), **розы** (ореховертки), **ивы** (галлицы), **рябины** (клещи), **сирени** (нематоды), **липы** (галлицы и клещи), **вяза** (галлицы), **лиственницы** и **сосны** (галлицы).

Сложнейшие биохимические процессы происходят в результате жизнедеятельности шелкопрядов, лаковых червецов, медоносных пчел и других насекомых, использующих различные вещества таких органов древесных органов растений как листья (**шелковица**), молодые побеги (**фикусы**), цветы (**липа**, **акация** и другие **медоносы**).

**Шелкопряды** - бабочки семейств *Bombycidae* и *Saturniidae*, личинки которых питаются листвой некоторых древесных растений (**шелковица**, **дуб** и прочие) за счёт деятельности шелкоотделительных желез вырабатывают натуральное волокно состоящие (для **тутового шелка**) из белка **фибрина** (70-80%) покрытого клейким белком **серицином** (20-30%), склеивающим две элементарные нити (шелковины) выделяемые гусеницей в двойную коконную нить из которой формируется шелковая оболочки будущей куколки – «**кокон**». Кроме белковых веществ в состав тутового шелка входит 1-1,5% восков, жиров и столько же минеральных веществ – солей калия, натрия и кальция, а также красители придающие шелку цвет от желтого до коричневого – каротин, ксантофилл и пр. В волокне **дубовых шелкопрядов** доля **серицина** меньше (8-12%), а минеральных веществ больше (3-4%). Плотность у первого 1,35-1,37 г/см<sup>3</sup>, а у второго 1,55-1,56 г/см<sup>3</sup>, длина шелковой нити одного кокона колеблется от 400-1200 м, площадь поперечного сечения 160-350 мкм<sup>2</sup>. Натуральный шелк используется в текстильной промышленности, в качестве изоляционного и хирургического материала.

Молодые побеги некоторых древесных растений семейства **тутовых**, **молочайных** и **фикусовых**, например **баньяна** (*Ficus bengalensis*) при участии так называемых «**лаковых червецов**» (*Laecifer coecus*) паразитирующих на них выделяют натуральную смолу называемую «**шеллаком**» содержащую 85% смолистых веществ состоящих из смеси полимерных оксикислот алифатического ряда и 15% восков служащих пластификаторами. Он представляет собой аморфное вещество тёмно-коричневого или оранжевого цвета с  $T_{пл.} = 115-120$  °С, с кислотным

числом 35-80, числом омыления 174-200 и плотностью 1,01-1,03 г/см<sup>3</sup>, хорошо растворимое в низших спиртах, и не растворимое в углеводородах, жирах и маслах. Шеллак применяется в лакокрасочной промышленности для получения лаков и красок, в производстве дорогой мебели и покраске кузовов эксклюзивных автомобилей (см. раздел 6.1.2.5).

**Медоносная пчела** (*Apis mellifera*) перерабатывая сладкие выделения медовых желез или нектарников, а также пыльцу цветов древесных растений – медоносов, к которым относятся: **липа, миндаль, персик, абрикос, слива, вишня, черешня, яблоня, груша, айва, рябина, боярышник, калина** и др., получает целый спектр ценных продуктов: **мед, пчелиный воск и пчелиный клей («прополис»)**. При получении 1 кг меда, образуется около 350 гр. воска и небольшое количество прополиса.

**Нектар** выделяют главным образом цветки однако у растений некоторых видов нектароносная ткань находится на вегетативных органах. Кроме нектара пчелы собирают т.н. «**падь**» и «**медвяную росу**», первая из себя представляет выделения тлей и других насекомых питающихся соками растений, вторая – выделения растительных соков на листе и хвое при резких колебаниях суточных температур. Эти выделения содержат значительное количество моно- и дисахаридов, минеральных солей, эфирных масел и являются основным источником углеводного питания пчелы. Источником белкового питания пчел является цветочная пыльца отличающиеся по химическому составу у растений разных видов.

За один прилет в улей пчела приносит несколько миллиграммов пыльцы содержащих до 3-4 миллионов пыльцевых зерен, посещая при этом от 200 до 300 цветков, за 1 сезон количество принесенной пыльцы одной пчелой составляет от 25 до 30 кг.

Уже с момента выделения в нектаре начинает изменяться состав и соотношение углеводов, а при его забирании пчелой в него поступает секрет ее нижнечелюстных желез содержащий определенные ферменты, белки, углеводы, жиры, витамины, органические кислоты и минеральные соли. Во время доставки нектара в улей в нем появляется мальтоза и ещё ряд сахаров и начинает удаляться вода.

В состав зрелого **меда** входят более 40 углеводов (75,7%) почти всегда **глюкоза** и **фруктоза**, часто **мальтоза** и **сахароза**, реже **мальтулоза, тураноза, изомальтоза, эрлоза, мелизитоза, мелибиоза** и ряд других, моно и дисахаридов, декстрины (4,8%) и азотистые соединения (0,45%). В составе меда обнаружено 7 витаминов комплекса В, а также витамины А, С, Е, К, их содержание в мкг/г: С – 30; F -10; В<sub>3</sub>, В<sub>5</sub>, В<sub>6</sub> и Н – от 3 до 4; В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub> и А – от 0,1-0,4, а также ферменты: диастаза, каталаза, инькртаза и липаза. Из 26 карбоновых и оксикарбоновых кислот (0,1%) преобладают **глюконовая, яблочная, лимонная и молочная**. Общая кислотность при этом составляет 25 мг-экв/кг. В меде найдено 37 микроэлементов из которых основным являются: калий, кальций, фосфор,

хлор, сера, натрий, магний, железо, марганец, медь и кобальт. При этом зольность меда составляет в среднем 0,27%. Содержание воды в меде колеблется от 13 до 55%. В одном грамме меда содержится в среднем 3000 пыльцевых зерен.

В **пчелином воске** найдено 24 сложных эфира (72%) одноатомных спиртов и жирных кислот, в основном **мелиссового спирта**  $C_{31}H_{63}OH$ , и **пальмитиновой кислоты**. Кроме того 12 свободных кислот с долей кислот жирного ряда до 60%: **неоцеротиновая**  $C_{25}H_{50}O_2$ , **церотиновая**  $C_{27}H_{54}O_2$ , **монтановая**  $C_{29}H_{58}O_2$ , **мелиссиновая**  $C_{31}H_{62}O_2$ , а также ряд эпокси, кето и окси кислот. Найдены также спирты: **неоцерилловый**  $C_{25}H_{51}OH$ , **церилловый**  $C_{26}H_{53}OH$ , **мерициловый**  $C_{30}H_{61}OH$  и **мелисилловый**, каротиноиды и витамин А. Содержание углеводов в пчелином воске составляет в среднем 14%.

**Пчелиный клей** («прополис») вырабатывается пчелами для укрепления восковых сот и покрытий стенок улей. Он представляет собой упругую вязкую массу зеленовато-бурого или коричневого цвета, с специфическим запахом и горьковато-жгучим вкусом, растворимую в спирте. Этот продукт является смесью воска, бальзамических веществ и полисахаридов содержащую сложный комплекс фенольных соединений – **фенолкарбоновых кислот, оксикумаринов и флавоноидов**. Идентифицированы следующие фенолкарбоновые кислоты: **кофейная, п-кумаровая и феруловая**; кумарины: **скополетин, эскулетин и умбеллиферон**; и флавоноиды: **лютеолин, апигенин, кверцетин, кемпферол и рабиданол**.

Биомасса древесных растений в виде листвы, хвои молодых побегов и даже древесины используется в пищу не только беспозвоночным животным но даже некоторым грызунами и копытными млекопитающими. Так бобр может поглощать древесину в количестве до 20% собственного веса, а лось и зубр за сезон употребляют в пищу до 7 тонн древесины **берёзы, ивы, тополя, липы**, но не **ольхи и дуба**, содержащей большое количество танинов. Процессы деструкции древесины ферментной системой кишечных микроорганизмов этих животных начинается с разрушения лигно-углеводных связей в древесине с последующим образованием целого спектра низкомолекулярных соединений, но детальное рассмотрение этих процессов выходит за рамки данной монографии.

### 6.3.3. Процессы в микробиологических технологиях

**Ферментативный гидролиз** полисахаридов древесины (**ферментолиз**) с переводом их в растворимое, ассимилируемое состояние лежит в основе углеводного питания дереворазрушающих грибов бурой гнили, ассимилирующих целлюлозу бактерий, симбиотической

микрофлоры желудочно-кишечного тракта жвачных животных и других микроорганизмов, выделяющих сложные ферментативные системы, катализирующие процессы гидролитического распада полисахаридов лигно-углеводного комплекса высших растений.

Положительные особенности ферментализации, такие как, ступенчатость, обеспечивающая избирательный гидролиз гликозидных связей, и отсутствие вторичных превращений образующихся моносахаридов, позволяют получать их с выходом близким к теоретическому без значительных энергетических затрат при температурах 40-50 °С.

Ферментализация чрезвычайно медленный процесс, его скорость зависит от химического состава, растительного сырья, его надмолекулярной структуры, анатомического строения, обеспечивающего доступность полисахаридов, действию ферментов. Процесс начинается с поверхности, доступной деятельности ферментов, приводит к гидролитическому набуханию, переходящему в растворение полисахаридов и завершается гидролизом до олиго- и моносахаридов в гомогенной среде.

Помимо особенностей надмолекулярной структуры полисахаридов, низкая скорость ферментализации и невысокая глубина их превращений связана с ингибированием ферментов конечными продуктами превращений – целлобиозой, глюкозой и другими ди- и моносахаридами. Кроме этого защитное действие оказывает лигнин, заключающееся в стерических препятствиях создающихся его макромолекулами в лигно-углеводных комплексах и абсорбцией ими ферментов, а также в ингибирующем действии низкомолекулярных продуктов его деструкции таких как **фенол, гваякол, п-оксибензойная и ванилиновая кислоты, ванилиновый спирт** и пр., образующихся при предварительной обработках сырья.

На скорость гетерогенного ферментализации большое влияние оказывает влагосодержание гидролизуемого материала. В частности максимальная скорость ферментализации достигается при влагосодержании 400%, при ее снижении до 100% скорость снижается в 2 раза, а при увеличении до 1000% - 1,5 раза. Это связано с тем, что при недостаточном содержании воды угнетающе действуют продукты реакции, а при её избыточном содержании снижается степень связывания фермента с субстратом.

Большое влияние на скорость и глубину ферментализации оказывает предварительная подготовка сырья. Так при ферментализации целлюлозы в водной суспензии с концентрацией 10г/л при 40 °С, рН=4,5 и присутствии ферментного препарата полученного из культуры грибов *Trichoderma* (0,4 г/л) и *Aspergillus* (0,4 г/л) с соответственной предварительной обработкой были получены результаты представленные в таблице 320.

Из приведённых данных видно, что наиболее эффективно повышает реакционную способность целлюлозы обработка реагентами, вызывающими ее набухание и растворение. В частности при обработке

Таблица 320

Влияние предварительной обработки целлюлозы на эффективность её ферментативного гидролиза

Вид обработки	Начальная скорость гидролиза, (г/л)·ч	Концентрация глюкозы через 48 ч, %	Глубина превращения за 48 ч, %
Без обработки (контроль)	0,13	1,0	9,1
Радиолтз, поглощённая доза, МГр:			
- 0,25	0,14	0,4	3,6
- 0,5	0,15	0,8	7,3
- 1,0	0,14	2,2	20,0
- 1,5	0,15	3,2	31,7
- 2,0	0,29	5,1	46,4
Измельчение в шаровой вибромельнице, мин:			
- 2	0,16	3,5	31,8
- 5	0,41	6,1	55,4
- 10	0,61	8,2	74,5
- 20	0,56	8,1	73,6
Термообработка (200 °С, 2 ч)	0,07	0,6	5,5
Обработка:			
- водяным паром (200 °С, 2 ч)	0,18	2,5	22,7
- водой (200 °С, 2 ч)	0,42	3,0	27,3
- кадоксеном	0,96	9,5	86,4
- 80%-ной Н <sub>3</sub> РO <sub>4</sub> (25 °С)	0,84	10,5	95,4
- 1%-ным NaOH, 100 °С	0,40	4,6	41,8
- 10%-ным NaOH, 25 °С	0,54	5,0	45,5
- 22%-ным NaOH, 25 °С	0,62	10,0	90,9
- Охлаждение до -196 °С (5 раз)	0,14	1,1	10,0

целлюлозы **кадоксеном** и концентрированной **ортофосфорной кислотой** её реакционная способность возрастает в 10 раз. Примерно такой же эффект дает **мерсеризация** в 22% растворе гидроксида натрия.

При ферментализе древесной целлюлозы особое значение имеют целлюлолитические ферменты – **целлюлазы**. В целлюлазный комплекс входят четыре карбогидразы: **эндоглюконаза, экзоглюконаза, экзоглюкозидаза и целлобиаза**.

Первая стадия ферментативного гидролиза протекает под действием эндоглюконазы и заключается в активации целлюлозы путём её деструкции и снижения степени ориентации макромолекул. Процесс сопровождается интенсивным набуханием целлюлозных волокон и очень незначительным повышением растворимости целлюлозы в воде.

Образование растворимого олигомера – целлобиозы происходит под действием экзофермента – экzogлюконазы хотя не исключается и прямой путь её образования из целлюлозы под действием эндоглюконазы.

Конечный продукт реакции – D-глюкоза образуется в результате гидролиза целлобиозы при участии фермента целлобиазы, либо под действием экzogлюкозидазы непосредственно из частично деструктурированной целлюлозы.

Эндоферменты атакуют гликозидные связи целлюлозы внутри макромолекулы целлюлозы, экзоферменты – концевые элементарные звенья деструктурируя целлюлозу.

На примере одной из эндоглюконаз – фермента **лизоцима** процесс ферментативного расщепления целлюлозы может быть представлен схемой изображённой на рисунке 279.

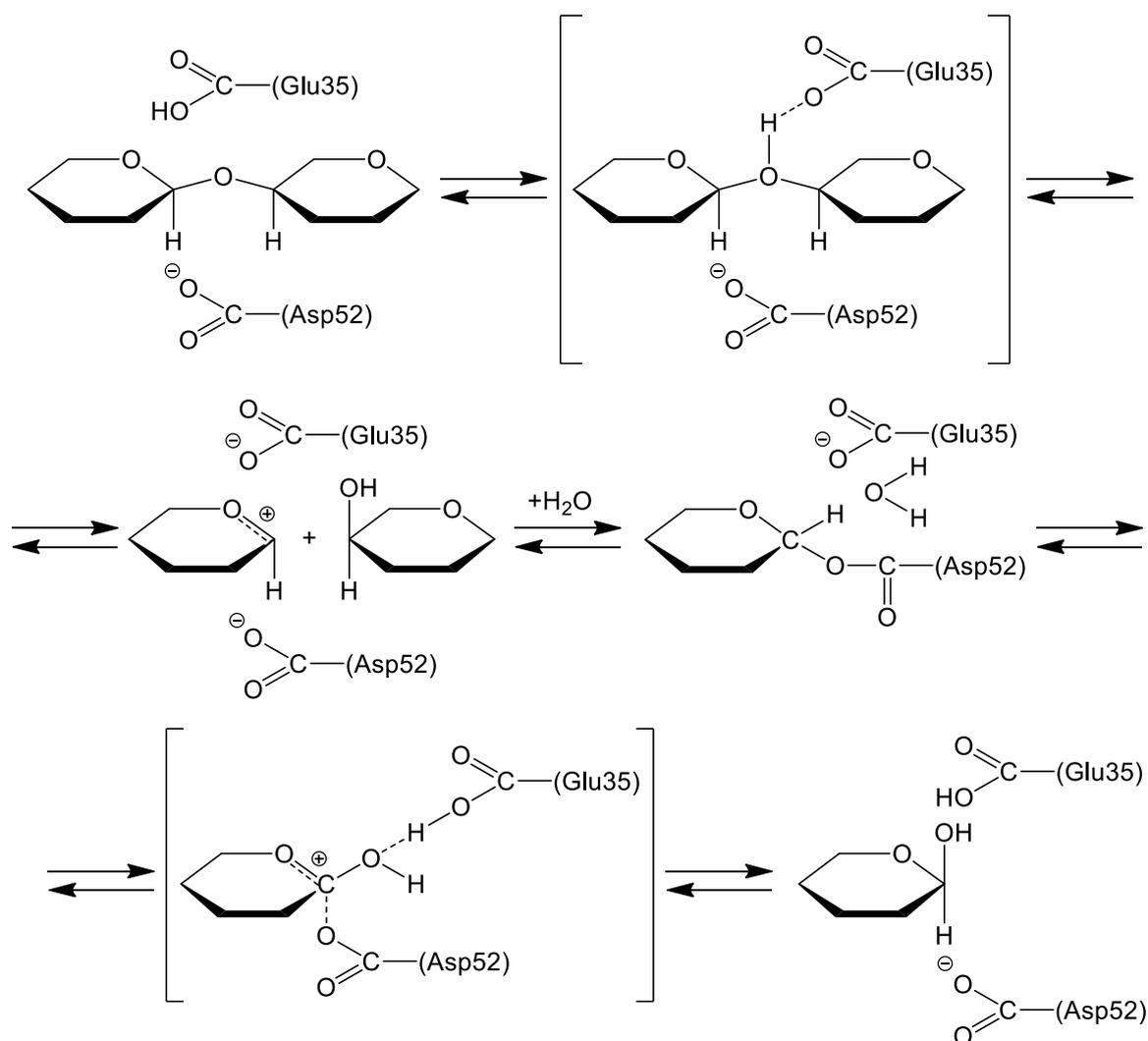


Рисунок 279. Схема ферментативного расщепления целлюлозы

В результате стерического взаимодействия гидроксиметиленовой группы элементарного звена целлюлозы с полипептидной цепью фермента происходит изменение конформации пиранозного цикла, после чего происходит разрыв  $\beta$ -4-гликозидной связи по гетеролитическому механизму, при участии карбоксильных групп остатков глутаминовой кислоты – 35 звена полипептидной цепи (Glu 35) и аспарагиновой кислоты – 52 звена полипептидной цепи фермента (Asp 52).

Микробиологическая переработка продуктов ферментолиза может быть совмещена с ним. Так предложены технологии ферментативного гидролиза древесины совмещенного со спиртовой ферментацией его продуктов при температуре 45°C под вакуумом с отгонкой этанола по мере его образования, с выходом глюкозы 40% от целлюлозы, и этанола около 50% от глюкозы. При прямой спиртовой ферментации глюкозы обеспечивается больший выход этанола – 55-58 %, а из ксилозы – 38-47 %.

В гидролизно-спиртовом производстве используются дрожжи (сумчатые одноклеточные немичельные грибы) родов *Schizocaccharomyces* и *Saccharomyces*.

В качестве посторонней микрофлоры в гидролизно-спиртовом производстве иногда встречаются бактерии молочно-кислого, уксусно-кислого и масляно-кислого брожения, а также некоторые грибы, что является нежелательным. Отрицательное влияние на спиртовую ферментацию оказывают **фурфурол, ванилин, ванилиновая кислота** и другие продукты вторичных превращений моносахаридов и деструкции лигнина. При спиртовом брожении также происходят нежелательные превращения моносахаридов в анаэробных условиях, приводящие к их полному окислению и сопровождающиеся выделением энергии. В этих окислительных реакциях акцептором водорода являются промежуточные продукты превращения углеводов, например **уксусный альдегид**.

Биохимические процессы спиртового брожения протекают внутри дрожжевых клеток, куда через их полупроницаемую оболочку поступают моносахариды и необходимые неорганические соединения К, Mg, Са, Mn, Zn и Со, являющиеся активаторами ферментов. Продукты метаболизма – **этанол, диоксид углерода** и примеси выделяются из клетки в раствор.

Основные стадии биохимических превращении глюкозы, при ее превращении в этанол представлены на схеме (рис. 280).

Основными стадиями процесса являются:

1. Фосфорилирование D-глюкозы (I) происходящее при участии в качестве катализатора фермента **гексокиназы**. Каталитическая активность этого фермента повышается в присутствии ионов  $Mg^{2+}$ . Переносчиком группы —  $PO_3H_2$  является три-фосфат адениловой кислоты (аденозинтрифосфат — АТФ), который превращается в аденозиндифосфат (ADP). D-Глюкоза в этой реакции этерифицируется в пиранозной форме, ее реакционная способность при этом возрастает. Скорость образования

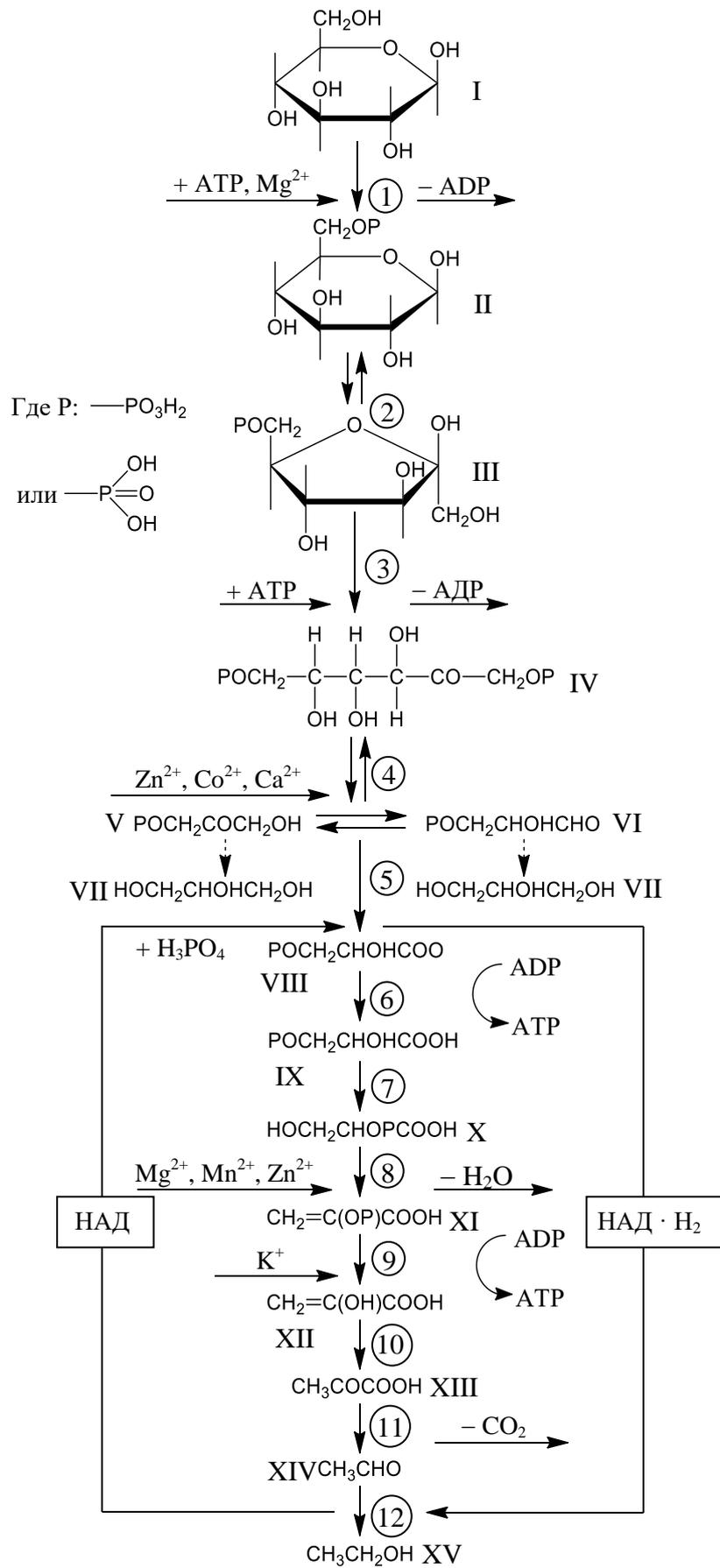


Рисунок 280. Схема анаэробиза D-глюкозы

фосфорного эфира **D- (глюкозо-6-фосфата) (II)** определяет общую скорость брожения.

2. Изомеризация глюкозо-6-фосфата (II) в **фруктозо-6-фосфат (III)** протекает при участии фермента **глюкозофосфатизомеразы**. Равновесная система, получившая название эфира **Эмдена**, состоит на 70—75% из фосфата глюкозы и на 30—25 % из фосфата фруктозы.

3. Этерификация ОН-группы при  $C_1$  фруктозо-6-фосфата (III) проходит при участии АТР как переносчика остатка ортофосфорной кислоты и фермента **фосфофруктокиназы** в качестве катализатора. Раскрытие пиранозного цикла приводит к образованию лабильной оксоформы **фруктозо-1,6-дифосфата (IV)**.

4. В результате обратимой реакции при действии **альдолазы** расщепляется С—С-связь (**реакция десмолиза**) в дифосфате фруктозы (IV) и образуются две триозы: **фосфодио-ксиацетон (V)** и **3-фосфоглицериновый альдегид (VI)**, которые при участии фермента **триозофосфатизомеразы** способны к взаимным превращениям. Основным компонентом равновесной системы является 3-фосфоглицериновый альдегид (VI) который участвует в дальнейших превращениях. Фермент альдолаза активируется ионами  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ . В индукционный период брожения в качестве побочного продукта при участии **альдегидмутаза** образуется **фосфоглицерин** и затем **глицерин (VII)**.

5. Превращение 3-фосфоглицеринового альдегида (VI) в **1,3-дифосфоглицериновую кислоту (VIII)** протекает с участием неорганической ортофосфорной кислоты в присутствии **триозофосфатдегидрогеназы**. В расчете на 1 молекулу глюкозы требуется 2 молекулы  $H_3PO_4$ . Переносчиком водорода в окислительном процессе является **никотинамидадениннуклеотид (НАД)**, который как кофермент анаэробной дегидрогеназы обладает способностью отнимать водород от фосфоглицеринового альдегида.

6. Образование **3-фосфоглицериновой кислоты (IX)** протекает при участии **фосфоглицераткиназы**; акцептором остатка фосфорной кислоты является ADP, который при этом превращается в АТР.

7. Изомеризация 3-фосфоглицериновой кислоты (IX) в **2-фосфоглицериновую кислоту (X)** проходит при участии фермента **фосфоглицеромутаза**.

8. Дегидратация кислоты (X) приводит к образованию **фосфоэнолпировиноградной кислоты (XI)**. Катализатором служит **энолаза**, активируемая ионами  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ . Максимальная активность этого фермента при pH 5,2— 5,5; при pH 4,2 происходит агрегатация макромолекул фермента, а при pH 3—4 их денатурация.

9. **Энолпировиноградная кислота (XII)** образуется в результате дефосфорилирования ее фосфата (XI) при действии **пируваткиназы** и ADP.

10. В результате изомеризации нестойкая энолпировиноградная кислота (XII) превращается в ее кетоформу — **пировиноградную кислоту (XIII)**, отличающуюся более высокой стабильностью.

11. Декарбоксилирование пировиноградной кислоты (XIII) при участии **пируватдекарбоксилазы** приводит к образованию **уксусного альдегида (XIV)**.

12. Восстановление ацетальдегида (XIV) в **этанол (XV)** протекает при участии НАД-2Н и фермента **алкогольдегидрогеназы**. При этом кофермент регенерируется путем окисления в НАД.

По такой же схеме происходит биосинтез этанола и из других моносахаридов.

При спиртовом брожении в качестве примеси образуются спирты, альдегиды, кетоны, кислоты и сложные эфиры. Значительный выход эфиров при спиртовом брожении связан с протеканием реакций этерификации, катализируемых ферментами **эстеразами**. Основным компонентом эфирной фракции являются **этилацетат**. В качестве побочных продуктов биосинтеза образуются высшие спирты («сивушные масла»). Их выход возрастает при наличии аминокислот, образующихся при автолизе белков отмерших дрожжевых клеток. Основным компонентом «сивушных масел» являются **изоаминовый спирт**, образующийся из **лейцина** (рис. 281).

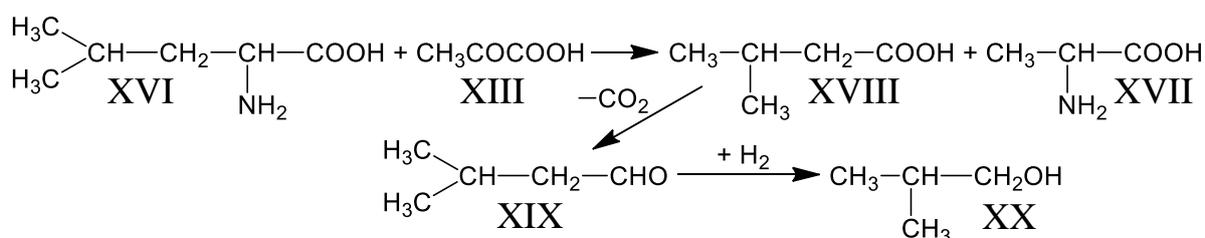


Рисунок 281. Схема образования изоамилового спирта из лейцина

На первой стадии происходит процесс переаминирования между **лейцином (XVI)** и **пировиноградной кислотой (XIII)** при этом образуется **аланин (XVII)** и **изопробилвиноградная кислота (XVIII)**, декарбоксилирование которой приводит к **изовалериановому альдегиду (XIX)**, при восстановлении которого образуется **изоамиловый спирт (XX)**. Все стадии процесса протекают с участием ферментов.

Подобным образом из **валина** образуется **изобутиловый**, а из **изолейцина-амиловый**. Снижение выхода высших спиртов достигается путем, торможения размножения дрожжей.

Скорость ферментализа моносахаридов в гидролизатах зависит от многих факторов. Так резкое замедление скорости брожения наблюдается в интервалах значения рН=3,0-4,0 и 6,0-7,0, наибольшая скорость наблюдается при рН=4,0-6,0 (табл. 321).

Таблица 321

Влияние рН на скорость спиртового брожения

рН	Концентрация моносахаридов до брожения, %	Остаточные концентрации моносахаридов после брожения:		
		6 часов	12 часов	48 часов
3,05	2,66	2,42	1,65	1,56
4,07	2,66	2,26	0,94	0,71
5,17	2,64	2,35	0,88	0,63
6,09	2,56	2,56	0,97	0,75
7,14	2,60	2,40	1,85	1,85
8,09	2,56	2,44	1,85	1,85

Наиболее благоприятная температура брожения древесных гидролизатов лежит в пределах 28-31 °С. При повышении температуры скорость брожения возрастает, но дрожжи при этом быстро теряют свою ферментативную функцию и отмирают (табл. 322).

Таблица 322

Влияние температуры на скорость спиртового брожения

Температура, °С	Температурный коэффициент	Температура, °С	Температурный коэффициент
5	5,6	20	2,25
10	3,8	25	1,95
15	2,8	30	1,60

В сравнительно широких пределах концентраций моносахаридов от 1,0 до 8,0% скорость брожения мало зависит от концентрации. При снижении концентрации ниже 1,0% наблюдается резкое падение скорости процесса, а при повышении выше 10-20% медленное снижение за счёт тормозящего действия спирта на деятельность дрожжей.

При сбраживании моносахаридов получаемых при гидролизе древесины разбавленными кислотами конечная концентрация этанола составляет 1,0-2,0%, а в случае применения при гидролизе концентрированных кислот – 6,0-10,0%. Кроме спирта в бражке содержатся: **метанол, уксусная кислота, фурфурол** и его гомологи, **фурфуроловый спирт, акролеин, ацетон, скипидар** и т.д.

Имеются также попытки замены дрожжей в процессе ферментации моносахаридов эффективными бактериальными культурами, например

*Zymomonas mobilis* со степенью конверсии ксилозы 62%, целлобиозы – 97%.

**В гидролизно-дрожжевом производстве используются спорогенные дрожжи** относящиеся к классу несовершенных грибов родов *Candida*, *Trichosporon*, *Torulopsis* и *Cryptococcus*. Высокопродуктивные штаммы дрожжей обеспечивают выход биомассы 55-60% от исходных моносахаридов с содержанием белка 45-53% с продуктивностью 4,5-6,0 кг/м<sup>3</sup>·ч.

Наряду с дрожжами в состав микрофлоры в виде инфекции могут входить бактерии, плесневые грибы и реже актиномицеты. Высокие репродуктивные свойства дрожжей при ферментации моносахаридов реализуются при их содержании 70-90% от общей микрофлоры.

Биосинтез аминокислот и белков является аэробным процессом, и ему подвержены как гексозы, так и пентозы. Причем химизм превращения углеводов до образования пировиноградной кислоты сходен как в аэробных, так и в анаэробных условиях, рассмотренных ранее на примере превращения D-глюкозы в этанол. В приведенной ниже схеме (рис. 282) показаны основные этапы ферментативных превращений D-ксилозы (I) с образованием **пировиноградной кислоты (XIII)**, в качестве основного промежуточного продукта.

В результате изомеризации **D-ксилозы (I)** образуется **D-ксилулоза (II)** которая в результате фосфорилирования превращается в **D-ксилулозо-5-фосфат (III)** переносчиком H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> групп является 1-аденозинтрифосфат (АТФ), превращающийся в этой реакции в аденозиндифосфат (АДФ). При расщеплении C<sub>2</sub>—C<sub>3</sub>-связи в соединении (III) образуются фосфат уксусной кислоты (IV) и **пировиноградная кислота (XIII)**. Промежуточными продуктами ее образования являются **3-фосфоглицериновый альдегид (V)**, **3-фосфоглицериновая кислота (VI)**, **фосфоэнолпировиноградная кислота (IX)** и другие соединения, показанные на схеме. При образовании фосфата уксусной кислоты участвует H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> или ее соли.

Основной особенностью аэробиза является полное окисление пировиноградной кислоты до CO<sub>2</sub> и воды в цикле трикарбоновых кислот (**цикле Кребса, лимонно-кислотном цикле**). Под действием специфических **дегидрогеназ** происходит перенос водорода на растворенный в культуральной жидкости молекулярный кислород, являющийся акцептором водорода. В конечном итоге остаток уксусной кислоты (в форме **ацетилкофермента А (XVI)**) превращается в CO<sub>2</sub> и воду.

Цикл Кребса начинается с образования **лимонной кислоты (XVIII)** при конденсации **ацетилкофермента А (XVI)** (активированной **коферментом А уксусной кислоты**) с **щавелевоуксусной кислотой (XXX)** при участии фермента **цитратсинтетазы**. Лимонная кислота (XVIII) в результате дегидратации превращается в **цис-акопитовую**

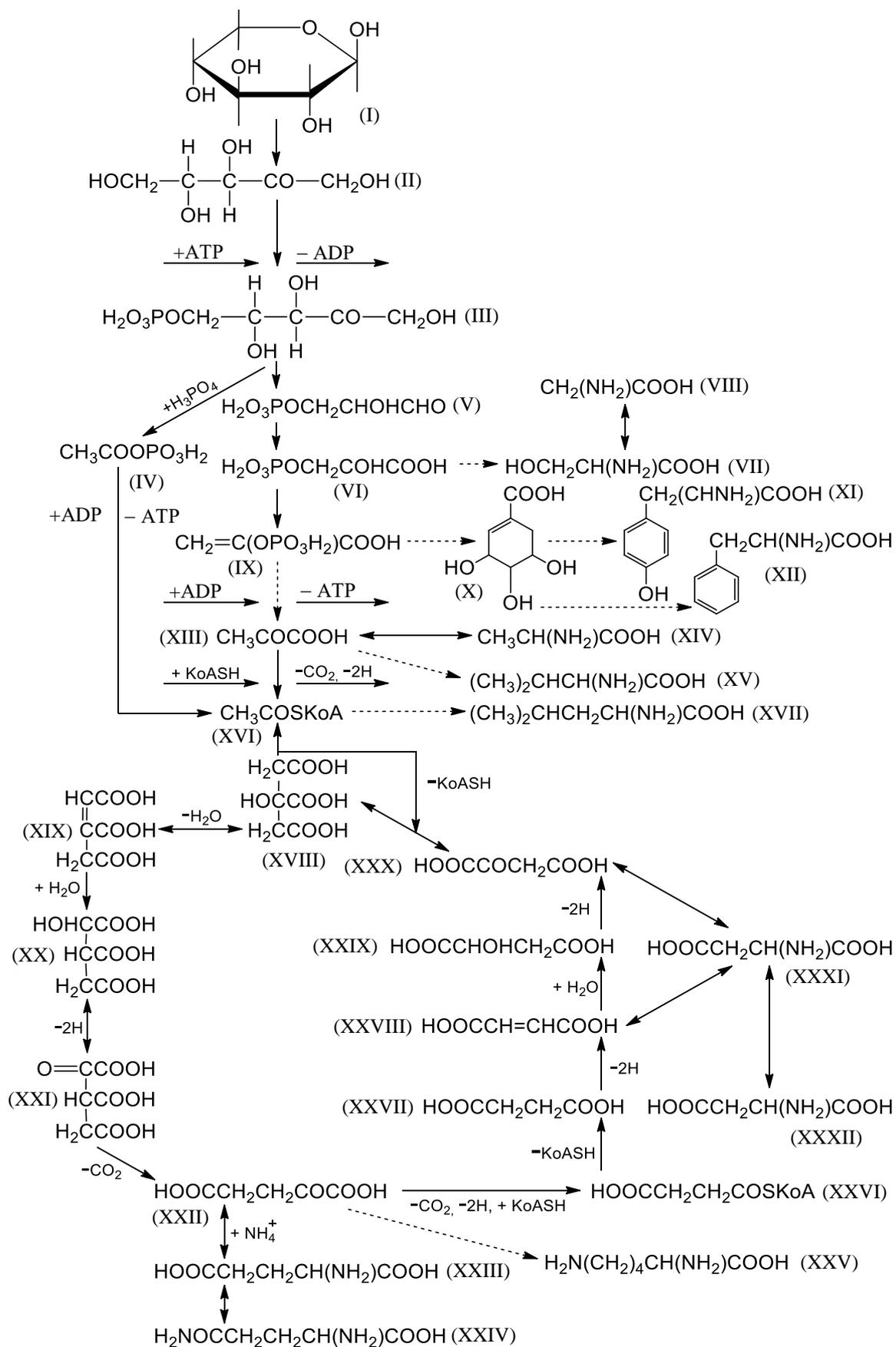


Рисунок 282. Схема аэробиза D-килозы

**кислоту (XIX)** под действием **аконитатгидратазы**. Этот же фермент способствует образованию **изолимонной кислоты (XX)** в результате гидратации. Окислительное декарбоксилирование изолимонной кислоты (XX), катализируемое **изоцитратдегидрогеназами**, приводит к появлению  **$\alpha$ -кетоглутаровой кислоты (XXII)** с образованием **щавелевоянтарной кислоты (XXI)** в качестве промежуточного продукта. При дегидратировании и декарбоксилировании  $\alpha$ -кетоглутаровой кислоты (XXII) образуется **сукцинилкофермент А (XXVI)** при участии фермента  **$\alpha$ -кетоглутаратдегидрогеназы**. Образование **янтарной кислоты (XXVII)** происходит под действием **сукцинатилокиназы**. В результате дегидрирования этой кислоты при участии **сукцинатдегидрогеназы** образуется **фумаровая кислота (XXVIII)**, которая обратимо превращается в **L-яблочную кислоту (XXIX)** под влиянием **фумаратгидратазы**. Дегидрирование последней кислоты с участием **малатдегидрогеназы** приводит к образованию исходного соединения цикла — **щавелевоуксусной кислоты (XXX)**.

Атомы водорода, отщепленные от соединений (XX, XXII, XXVII, XXIX) по цепи промежуточных переносчиков, входящих в дыхательную цепь, поступают к кислороду с образованием воды. Кроме углеводов, в цикле трикарбоновых кислот окислительно-восстановительным превращениям подвергаются также органические кислоты и аминокислоты после их предварительного превращения в **ацетилкофермент А (XVI)**.

Процесс аэробного дыхания сопровождается освобождением значительного количества энергии:  $(2,8—3,0) \cdot 10^3$  кДж из одного моля глюкозы. Часть этой энергии теряется в виде тепла, но часть аккумулируется и расходуется микроорганизмами на поддержание жизнедеятельности и биосинтез компонентов живых клеток. Дыхательные ферменты сосредоточены в митохондриях дрожжевых клеток, где также осуществляется биосинтез белка. Основной синтез белка происходит в рибосомах. Помимо высвобождения энергии, необходимой для биосинтетических процессов в живых клетках, биохимический распад углеводов обеспечивает получение аминокислот — предшественников для синтеза белка и других высокомолекулярных компонентов. При биосинтезе белка из углеводов наиболее важное значение имеют моноаминодикарбоновые кислоты: **аспарагиновая** и **глутаминовая**. Из приведенной выше схемы видно, что глутаминовая кислота (XXIII) образуется в результате восстановительного аминирования  $\alpha$ -кетоглутаровой кислоты (XXII). При этом также синтезируется **глутамин (XXIV)** — моноамин глутаминовой кислоты. Предшественники **аспарагиновой кислоты (XXXI)** и **аспарагина (XXXII)** — **фумаровая (XXVIII)** и **щавелевоуксусная (XXX)** кислоты;  $\alpha$ -кетоглутаровая кислота является также далеким предшественником **лизина (XXV)**, относящегося к диаминокарбоновым кислотам.

На схеме также отмечено направление биосинтеза моноаминокарбоновых кислот: **серина (VII), глицина (VIII), аланина (XIV), валина (XV) и лейцина (XVII)**. Ароматические аминокислоты **тирозин (XI) и фенилаланин (XII)** образуются через циклическую **шикимовую кислоту (X)** из **фосфоэнолпировиноградной кислоты (IX)**. Образующиеся аминокислоты являются основой дальнейших процессов биосинтеза белков – основы биомассы **кормовых дрожжей**.

Биомасса кормовых дрожжей в спрессованном, частично обезвоженном виде содержит от 25 до 30% сухих веществ. Сухие вещества биомассы, представляют собой мёртвые дрожжевые клетки при содержании в них до 55% белков, элементный состав представлен 46,0% - углерода, 6,9% - водорода, 30,0% – кислорода, 9,1% - азота, 8,0% серы и фосфора. Содержание золы колеблется от 6,5 до 12,0% (табл. 323).

Таблица 323

Состав золы кормовых дрожжей

Оксид	Содержание, %	Оксид	Содержание, %
K <sub>2</sub> O	23,3–39,5	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06–0,07
Na <sub>2</sub> O	0,5–2,2	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	44,8–59,4
CaO	1,0–7,5	SO <sub>3</sub>	0,6–6,3
MgO	3,8–6,3	SiO <sub>2</sub>	0,9–1,9

Органические вещества дрожжей состоят из двух основных групп: азотсодержащих (44-58%) и безазотистых (32-48%).

Общее содержание азота в сухом веществе дрожжей колеблется от 7,0 до 9,3% и разделяется на белковый (64%), нуклеиновый (26%) и амидный (10%).

Белки дрожжей содержат в своём составе: **лизин (I), триптофан (II), цистин (III), тирозин (IV), метионин (V), арганин (VI) и гистидин (VII)**. Первые три аминокислоты являются незаменимыми – не синтезируемые организмами человека и животных. Значительная часть азота входит также в производные **пурина (VIII)** и аммонийных солей (рис. 283).

К безазотистым соединениям входящим в состав клеточных стенок дрожжей относятся полисахариды (**маннаны и глюканы**), **гликоген**, растворимые углеводы (**трегалоза** и др.), **дульцит, лицин, эргостерин** и комплекс витаминов (табл. 324).

Кроме этого в дрожжах присутствуют жиры в количестве от 1,5 до 3,0%, содержатся **стеариновая, пальмитиновая, лауриновая, олеиновая** и **лимонная** кислоты.

Усвояемость дрожжевого белка составляет 85%, что соответствует усвояемости белков животного происхождения. Так приём в пищу 100 г спрессованных дрожжей, содержащих 15% усвояемого белка, полностью заменяет суточное потребление белков животного происхождения.

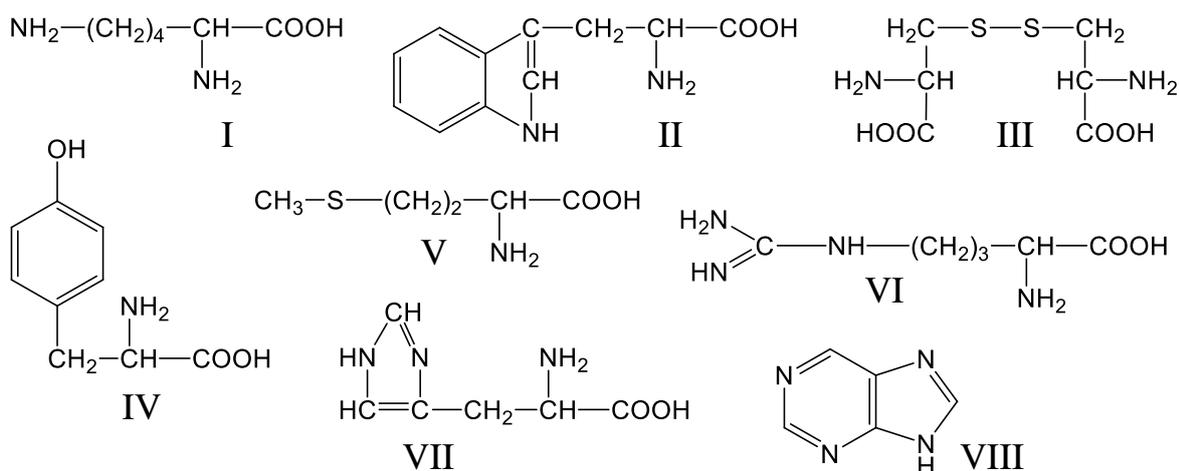


Рисунок 283. Аминокислоты белков и другие азотсодержащие соединения кормовых дрожжей

Таблица 324

Биологически-активные соединения дрожжей

Соединения	Содержание в 100 г. Сухих дрожжей, мг.
Тиамин (витамин B1)	6,0–15,0
Рибофлавин (витамин B2)	30,0–40,0
Никотиновая кислота (витамин PP)	34,0–45,0
Эргостерин	Более 200,0

Помимо дрожжей в качестве продуцентов белковой биомассы испытаны многочисленные бактериальные штаммы. Так при культивировании на древесных гидролизатах бактерии *Micobacterium rubrum* и *Microcoecus luteus* получен выход биомассы 45-53% от исходных моносахаридов при содержании белков в ней 63-75%. Однако применению бактериального биосинтеза препятствует низкая скорость процесса и вытеснение бактерий дрожжевыми микроорганизмами в нестерильных условиях.

**6.4 Процессы почвообразования с участием древесной биомассы**

После прекращения жизнедеятельности древесного растения или в связи с сезонными изменениями происходит отмирание различных частей или растения в целом с образованием **растительного опада** попадающего в почву, химический состав которого представлен в таблице 325.

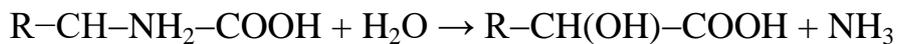
## Химический состав органических остатков древесных растений, %

Древесные растения и их ткани		Белки и другие азотосодержащие соединения	Углеводы		Лигнины	Липиды, таннины, флавоноиды, терпены и пр.
			Целлюлоза	Гемицеллюлозы и пектины		
Хвойные	Древесина и кора	0,5–1,0	45–50	15–25	25–30	2–12
	Хвоя	3,0–8,0	15–20	15–20	20–30	5–20
Лиственные	Древесина и кора	0,5–1,0	40–50	20–30	20–25	5–15
	Листва	4,0–10,0	15–25	10–20	20–30	5–15

Количество растительного опада колеблется для хвойных растений от 3500 до 7000 кг/га, для лиственных от 4500 до 6000 кг/га, при этом его толщина в уплотненном состоянии не превышает 1 мм. Благодаря химическим и биохимическим процессам происходящим в почвенном покрове указанные компоненты частично минерализуются до  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $H_2S$ , карбонатов, нитратов, сульфатов и фосфатов, постепенно превращаются в гумус (лат. *Humus* – почва) подвергаясь процессам **гумификации**. Содержание гумуса в почвенном слое колеблется от 1-2% до 35% и более, в зависимости от типов почв. Морфологическими формами гумуса являются: подводные – **гития, сапрпель, болотный ил**, полуназемный – **верховой торф**, наземный – **модер, муль и почвенный гумус**. Гумус состоит из специфических **гумусовых кислот** к которым относятся **гуминовые, гиматомелановые и фульвокислоты**. Строение этих соединений недостаточно изучено. Впервые гумусовые кислоты были выделены из торфа Ф.Ахардом в 1786 году и его можно считать родоначальником **педохимии** (от греческого *πεδον* – почва). Методы выделения их из почвы основаны на их растворимости. Смесь гумусовых кислот экстрагируют из почвы растворами щелочей (обычно 0,1 – 0,5 N NaOH), гуминовые кислоты отделяют от других компонентов щелочного экстракта путем его подкисления до pH= 1-2. В кислой среде гуминовые и гиматомелановые кислоты выпадают в осадок серо-бурого цвета в растворе остаются фульвокислоты. Из полученного осадка гиматомелановые кислоты выделяют экстракцией этанолом с образованием вишнево-красного раствора.

### 6.4.1 Дегградация азотосодержащих соединений

Процесс разложения в почве **белков, аминокислот, амидов** и других азотосодержащих соединений получил название **аммонификации**, а организмы его вызывающие – **аммонификаторов**. При разложении белков аммонификаторы прежде всего гидролизуют их с помощью ферментов, образуя **аминокслоты**, которые в дальнейшем **дезаминируются** с образованием **аммиака**. Период полураспада в почве аминокислот составляет от нескольких часов до суток. Простейший путь дезаминирования – гидролитическое дезаминирование, при котором из аминокислоты и воды образуется оксикислота и аммиак:



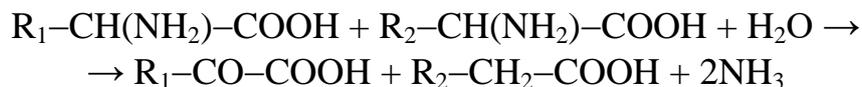
Если разложение белков идет в аэробных условиях, то дезаминирование приводит к образованию аммиака и соответствующих кетокислот:



При восстановительном дезаминировании из аминокислоты получается аммиак и жирная кислота:



В анаэробных условиях многие микроорганизмы разлагают аминокислоты таким образом, что одна из них окисляется, а другая восстанавливается с выделением аммиака:

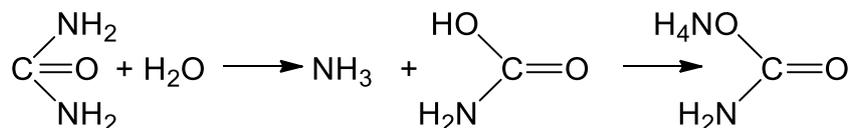


В анаэробных условиях может также происходить декарбоксилирование аминокислот с образованием амина и углекислого газа:

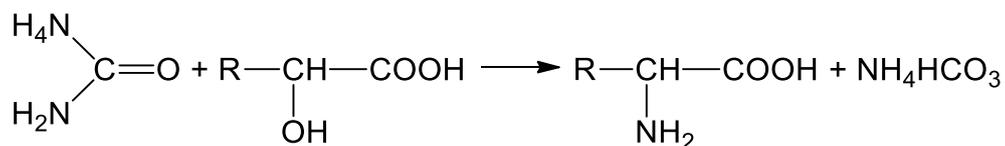


Амины далее разлагаются бактериями до углекислого газа, воды и аммиака. Значительное количество аммиака образуется при разложении **карбамида**, поступающего в почву в том числе и с растительными остатками. Аммонификация карбамида осуществляется особой группой бактерий – **уробактериями**. По-видимому, процесс разложения карбамида

идет таким образом, что наряду с аммиаком образуется аммониевая соль карбаминовой кислоты.



Образовавшаяся соль карбаминовой кислоты далее взаимодействует с какой-либо оксикислотой, так же продуктом аммонификации и дает гидрокарбонат аммония и соответствующую аминокислоту, дезаминируемую по одной из приведённых выше схем:



Аммиак образовавшийся в почве при аммонификации азотосодержащих продуктов метаболизма либо поглощается корневой системой растений в виде иона аммония, либо подвергается окислению до **нитритов** и **нитратов** благодаря жизнедеятельности **нитрофицирующих бактерий**. Образующиеся при этом нитраты так же как и аммиак ассимилируются растениями (см. раздел 3.2) и используются для биосинтеза аминокислот, белков и других азотосодержащих соединений (см. разделы 3.5.3, 3.5.4 и 3.5.5).

Параллельно с процессом аммонификации белков, аминокислот и амидов протекает процесс **гумификации** этих растительных метаболитов с участием таких соединений как **углеводы**, **нуклеиновые кислоты**, **фенольные соединения** включая **лигнин**. Процесс гумификации подразумевает превращение перечисленных веществ в наиболее устойчивые соединения почвы – **гуминовые кислоты**.

Процесс образования гуминовых кислот по одной из теорий заключается в распаде исходных веществ до низкомолекулярных соединений с последующей их конденсацией и полимеризацией с образованием высокомолекулярных продуктов. При этом образующиеся при распаде лигнина и таннинов фенольные соединения окисляются **фенолоксидазами** до **хинонов**. Специфической реакцией гумификацией является конденсация фенолов с хинонами, аминокислотами и пептидами, образующимися из белков с образованием **тёмноокрашенных прогуминовых веществ**. Заключительная стадия гумификации это поликонденсация или полимеризация с участием крупных фрагментов лигнина с образованием высокомолекулярных гуминовых кислот. В подтверждение этой теории говорит факт образования темноокрашенных продуктов со спектрами поглощения идентичными спектрами гуминовых

кислот при конденсации пирокатехина с лизином в присутствии фенолоксидазы и аналогичные реакции. Однако эта теория не объясняет образование карбоксильных групп в конечных продуктах.

Другая гипотеза говорит о том что на первом этапе образуются высокомолекулярные кислоты. Вторым элементарным звеном гумификации является формирование азотистой части гуминовых кислот и по мере развития процесса снижается доля легко гидролизующихся фрагментов и нарастает относительное содержание трудно гидролизующихся, в том числе с гетероциклическим азотом, а так же происходит нарастание степени ароматизации. В ходе второго этапа новообразованные молекулы приобретают черты характерные для гуминовых кислот и в таком состоянии могут находиться в почве сотни и даже тысячи лет подвергаясь медленной минерализации.

После длительного пребывания в почве гуминовые кислоты либо полностью минерализуются до углекислого газа, воды и аммиака, либо образуют фрагменты участвующие в синтезе новых молекул гуминовых кислот.

Очевидно, что эти теории не противоречат, а дополняют друг друга. Предложено несколько формул строения гуминовых кислот, но все они имеют гипотетический характер. Первая структурная формула была предложена В.Фуксом (рис. 284, I).

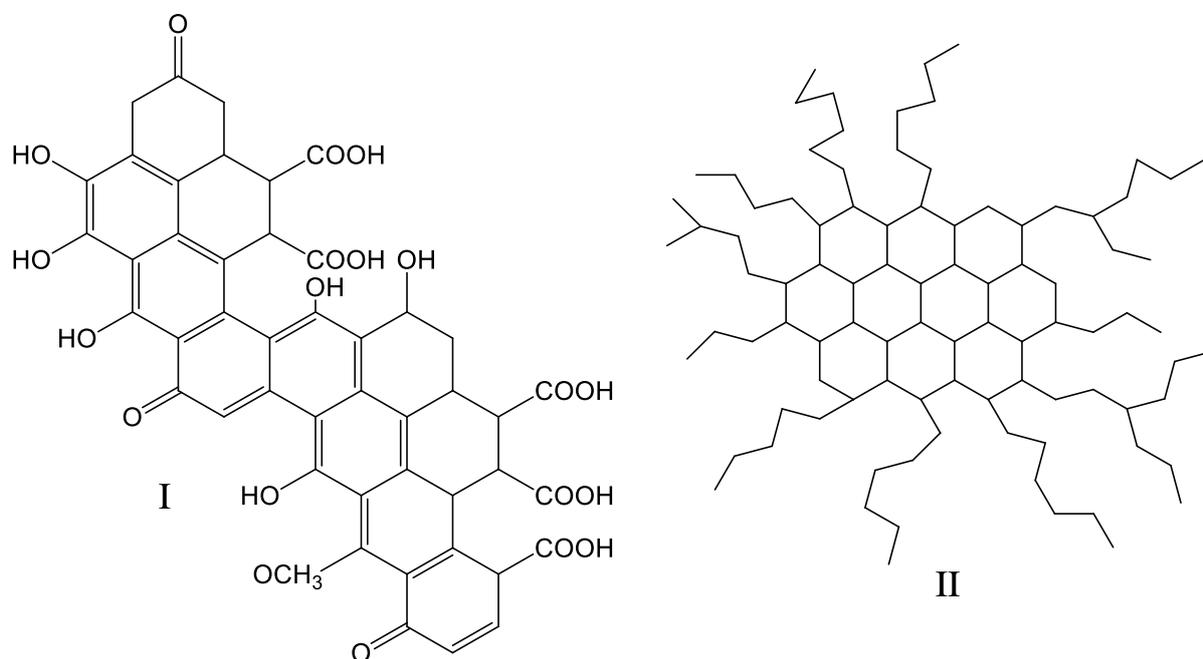


Рисунок 284. Схема строения гуминовых кислот:  
I – по В.Фуксу; II – по Н.И. Касаточкину

Она имеет сейчас только историческое значение, поскольку очень далека от реального строения гуминовых кислот, тем что в ней не отражено участие сильно разветвлённых периферических цепочек, построенных из остатков углеводов и полипептидов.

Этот недостаток преодолён в формуле Н.И. Касаточкина, который сохранил идею конденсированного углеродного ядра, но ввёл боковые линейные разветвлённые цепи, несущие различные функциональные группы (рис. 284, II).

С.С. Драгунов в 1948 г. предложил формулу гуминовой кислоты, в которой ароматические ядра расположены линейно (рис. 285).

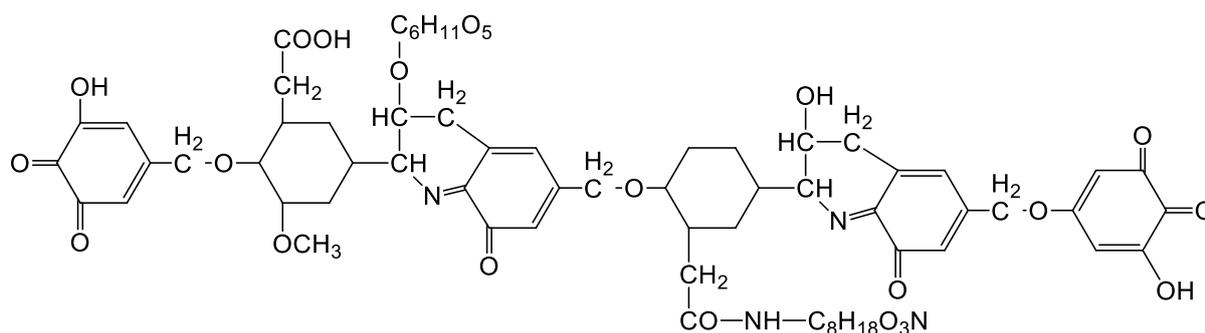


Рисунок 285. Формула гуминовой кислоты по С.С. Драгунову

Идея присутствия конденсированных углеродных структур в молекулах гуминовых кислот была возвращена в формуле, предложенной И.Д. Комиссаровым в 1971 году (рис. 286).

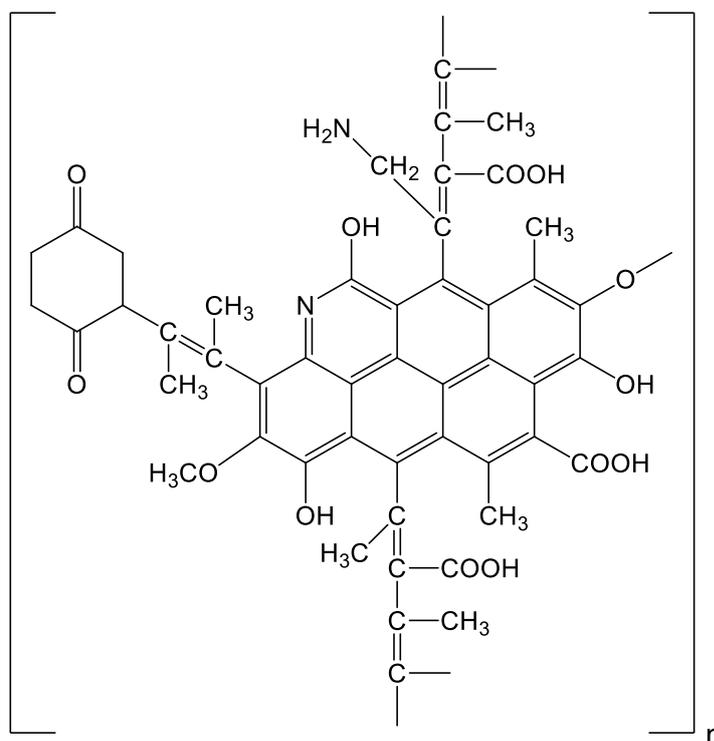


Рисунок 286. Фрагмент молекулы гуминовой кислоты по И.Д. Комиссарову

По современным представлениям гуминовые кислоты представляют собой высокомолекулярные соединения переменного состава, включающие не гидролизуемую (**гумин**) и гидролизуемую части. Гипотетическая схема строения фрагмента гуминовых кислот представлена на рисунке 287.

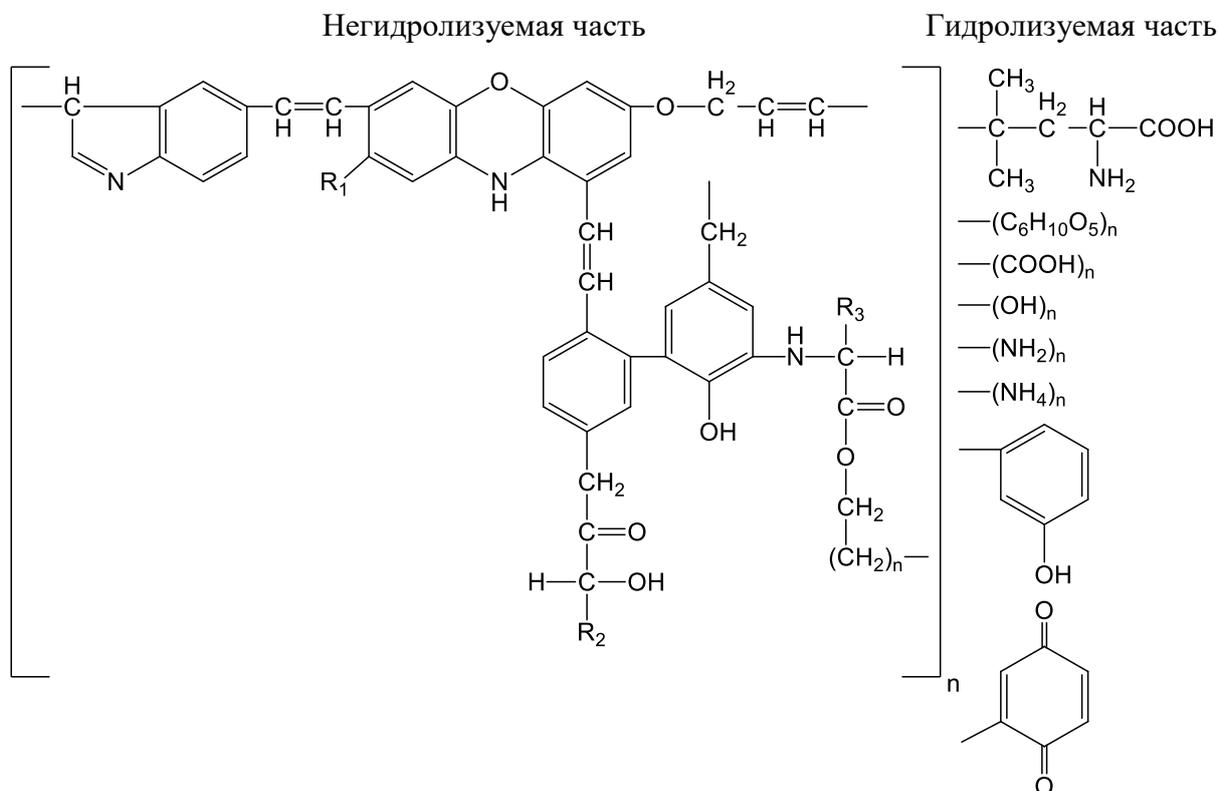
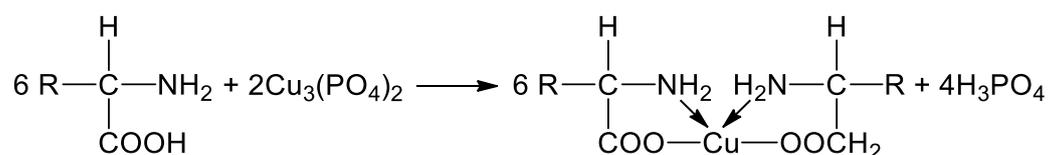


Рисунок 287. Фрагмент молекулы гуминовой кислоты по Д.С. Орлову

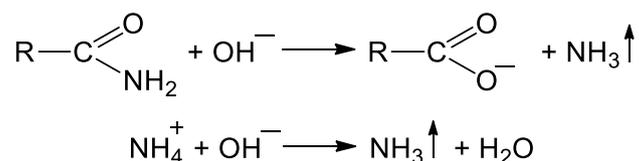
Макромолекулы гуминовых кислот могут содержать до 40-45 таких фрагментов, при этом их молекулярная масса может достигать 60 000 – 70 000 Da.

Гидролизуемую часть гуминовых кислот изучают методами гидролиза, а негидролизуемую – методом окисления, при этом степень гидролиза составляет 40 – 60%. Гидролиз проводят 6N HCl при кипячении. Для определения **аминокислотного азота** слабощелочному гидролизату с pH=10-11 добавляют суспензию фосфата меди (II), при этом в раствор переходят медьсодержащие комплексы аминокислот:



Суспензия фильтруется и из фильтрата осаждается медь в виде ацетата действием ледяной уксусной кислоты. По количеству меди определяют содержание аминокислотного азота. Для определения индивидуальных кислот в гидролизате используют аминокислотный анализ.

**Амидный и аммонийный азот** в гидролизате определяют путем отгонки аммиака образующегося при разложении амидов и аммонийных солей из щелочного раствора.



Азот в отогнанном аммиаке определяют объёмным методом. Содержание азота в различных типах почв представлено в таблице 326.

Таблица 326

Содержание азота различных соединений в почвах кг/га

Соединения	Серозём	Дерново-подзолистая почва	Чернозём
Аминокислоты	400	425	1010
Амиды и соли аммония	650	500	1040
Аминосахара	220	400	670
Негидролизуемая часть гуминовых кислот – гумин	1400	1080	4340
Суммарный азот	3420	3560	9890

Как видно из приведенных данных основная масса азота содержится в негидролизуемой части гуминовых кислот – **гумине**, биохимическая минерализация которого приводит к повышению плодородия почв. Так запасов азота с учетом гумина для формирования высоких урожаев на дерново – подзолистых почв хватило бы на 50-60 лет, а на черноземах на 300-400 лет.

Аминокислотный состав гидролизуемой части гуминовых кислот различного происхождения весьма схож. Обычно идентифицируются 15-20 аминокислот, в том числе: **аспарагиновая, сицин, глицин, глютаминовая, треонин, α-аланин, валин, метионин, лизин, гистидин, аргинин, аминомасляная, пролин, тирозин, фенилалонин, цистин**. Общее содержание аминокислот достигает 500-800 мкмоль на 1г гуминовых кислот, при чем преобладают первые 10 из перечисленных. Набор аминокислот и их количественное соотношение близки к аминокислотному составу тканей растений и микроорганизмов. Это позволяет считать, что в синтезе гуминовых кислот принимают участие сравнительно крупные фрагменты белков растительного и микробного

происхождения. Количественное содержание аминокислот приведено в таблице 327.

Таблица 327

Аминокислотный состав гидролизуемой части гуминовых кислот, ммоль/г

Аминокислоты	Серозём	Дерново-подзолистая почва	Чернозём
Аспаргиновая + серин + глицин	260–330	200–290	180–190
Глютаминовая + трионин	90–110	100–120	60–75
Валин + метеонин	80–120	50–110	50–60
$\alpha$ -аланин	40–50	50–60	30–40
Лейцин	50–60	40–60	20–30
Лизин	35–70	20–60	25–30
Гистидин	30–40	25–35	18–20
Аргинин	25–30	25–30	15–20
Аминомасляная	20–25	15–25	10–15
Пролин	15–20	10–20	10–15
Тирозин	7–12	7–15	5–8
Фенилаланин	8–11	8–15	6–12
Цистин	8–15	5–12	5–15

В образовании гетероазотных фрагментов гуминовых кислот может принимать участие гумифицированный **хлорофилл**, биохимическая дегградация которого в почве происходит по схеме (рис. 288).

Под действием микроорганизмов хлорфилл (I) вначале теряет магний образуя **феофитин** (II), а затем отщепляется фитольная боковая цепь формированием **феофорбида** (III). После этого осуществляется глубокий распад при возможном включении пирольных фрагментов в состав гуминовых кислот.

Кроме хлорофилла в образовании гуминовых кислот могут принимать участие желтые пигменты листьев – **каротиноиды**, благодаря наличию в них длинных углеводородных цепей с развитой структурой сопряженных связей. (см. раздел 5.4.2.1.1)

**Нуклеиновые кислоты** так же участвуют в процессах гумификации с образованием **фульвокислот**, вероятные структуры углеродного скелета которых представлены на рисунке 289. (см. раздел 3.5.4.3)

При этом представленные фрагменты с молекулярной массой около 700 Да включают 6 карбоксильных групп, 2 кетонные, 2 фенольные, 2 спиртовые и до 19% азота **пуриновых** и **пиримидиновых оснований**.

Продукты гидролиза и окисления гумусовых кислот подтверждают предположение о возможном участии в их образовании кроме перечисленных метаболитов, так же **углеводов** древесных растений и **лигнина**.

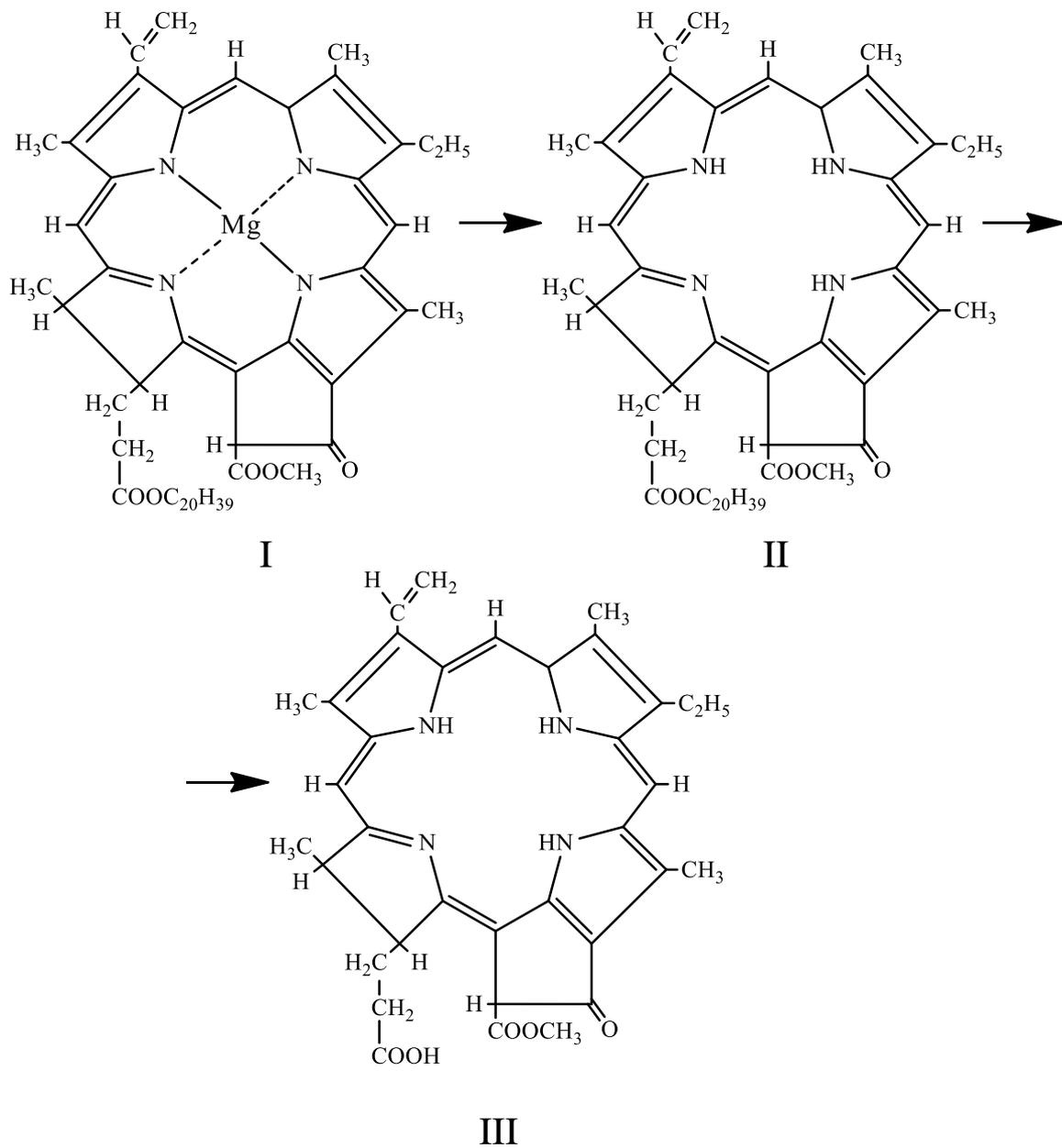


Рисунок 288. Дегградация хлорофилла в почве

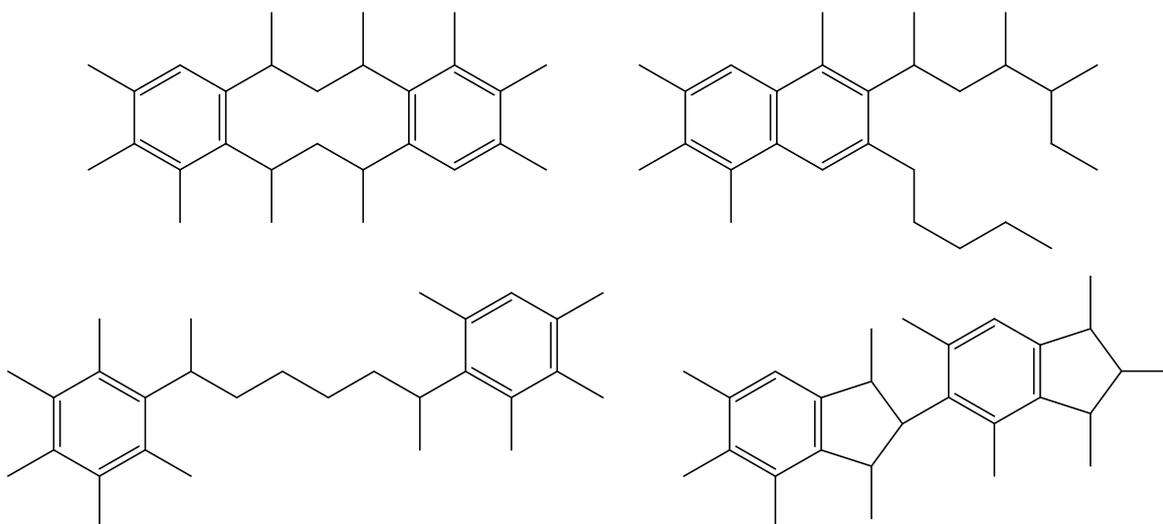


Рисунок 289. Строение углеродного скелета фульвокислот

#### 6.4.2 Дегградация углеводов и лигнина

Общее содержание углеводных компонентов в почвах колеблется от 5-7 до 25-30%. Их подавляющая часть находится в связанной форме и входит в состав гуминовых кислот. Выход моносахаридов при гидролизе гуминовых кислот колеблется от 10-15 до 20-30% и в их составе преобладают пентозы и гексозы примерно в одинаковых количествах. Гуминовые кислоты различных почв содержат: **глюкозу, галактозу, маннозу, арабинозу, ксилозу, рибозу, фукозу и рамнозу**. Сравнительная стабильность соотношения различных моноз указывает на то, что они представлены в гуминовых кислотах олигосахаридными цепями, хотя их длина и последовательность чередования моноз в них не установлена.

Свободные моно- и олигосахариды – продукты гидролиза **целлюлозы и гемицеллюлоз** активно участвуют в почвено-химических процессах, образуя комплексные соединения с ионами металлов и адсорбционные структуры на глинистых минералах. В дальнейшем они минерализуются в течении 8-16 недель после попадания в почву.

**Лигнин** достаточно хорошо гумифицируется, причем его превращения осуществляется как путем частичной трансформации макромолекулы, так и путем её распада до мономерных структур. При трансформации лигнина содержание углерода в нем постепенно падает с 62-65 до 59-60%, несколько уменьшается и содержание водорода с 6-6,5 до 5,5-6%. Резко снижается количество метоксильных групп с 11-12 до 7-8%. Так же несколько снижается количество гидроксильных. Характерно изменение количества карбоксильных групп: на начальной стадии гумификации оно составляет 80-100 мгэкв./г, а в дальнейшем возрастает до

140-160 мг экв./г, что соизмеримо с количеством карбоксилов в гуминовых кислотах.

Второй путь гумификации лигнина это распад до мономерных структур под действием ферментов микроскопических «почвенных» грибов, таких как *Flavobacterium* с последующим деметилированием и окислением продуктов распада, схема процесса представлена на рисунке 290.

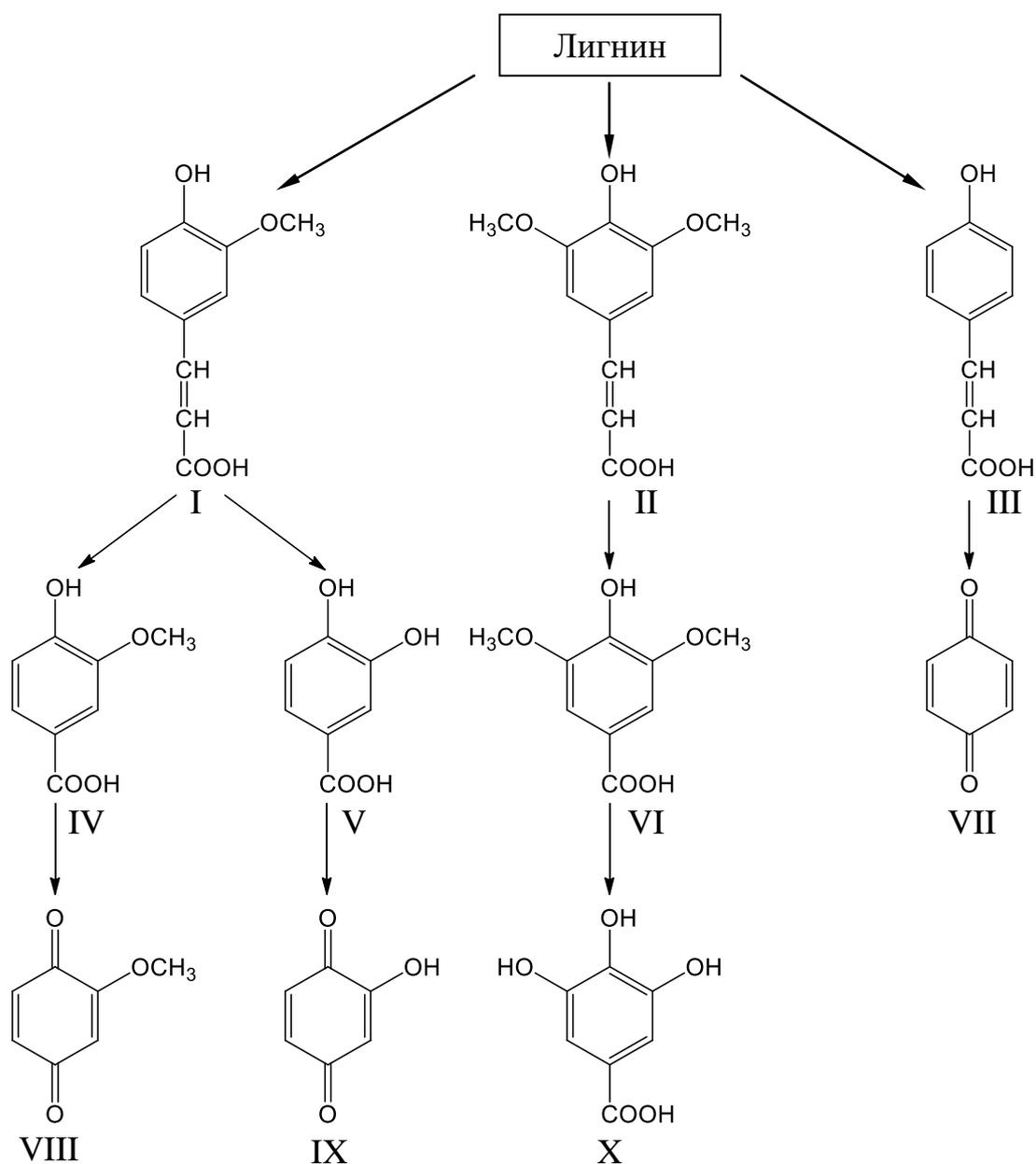


Рисунок 290. Схема фрагментации лигнина при гумификации:  
 I – феруловая кислота; II – синаповая кислота; III – п-кумаровая кислота;  
 IV – ванилиновая кислота; V – катехиновая кислота; VI – сиреновая кислота;  
 VII – бензохинон; VIII – метоксибензохинон; IX – гидроксибензохинон;  
 X – галловая кислота.

Распад лигнина осуществляется в результате реакции гидролиза, окисления, деметилирования и декарбоксилирования, что приводит к появлению различных ненасыщенных **фенолов, ароматических кислот и хинонов**, способных вступать в реакции с образованием структур негидролизуемой части гуминовых кислот – **гумина**.

В подтверждение этого говорит тот факт, что в продуктах окисления негидролизуемой части гуминовых кислот оксидами меди (II) и перманганатом калия найдены ароматические соединения представленные на рисунке 291.

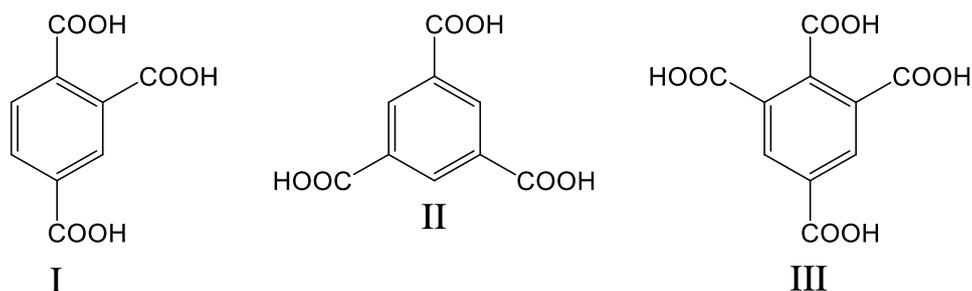


Рисунок 291. Продукты окисления гумина:  
 I – тримелитовая кислота; II – тримезиновая кислота;  
 III – 1,2,3,5-бензол тетракарбоновая кислота.

Исходя из этого главными ароматическими фрагментами негидролизуемой части гуминовых кислот могут быть соединения с углеродным скелетом представленным на рисунке 292.

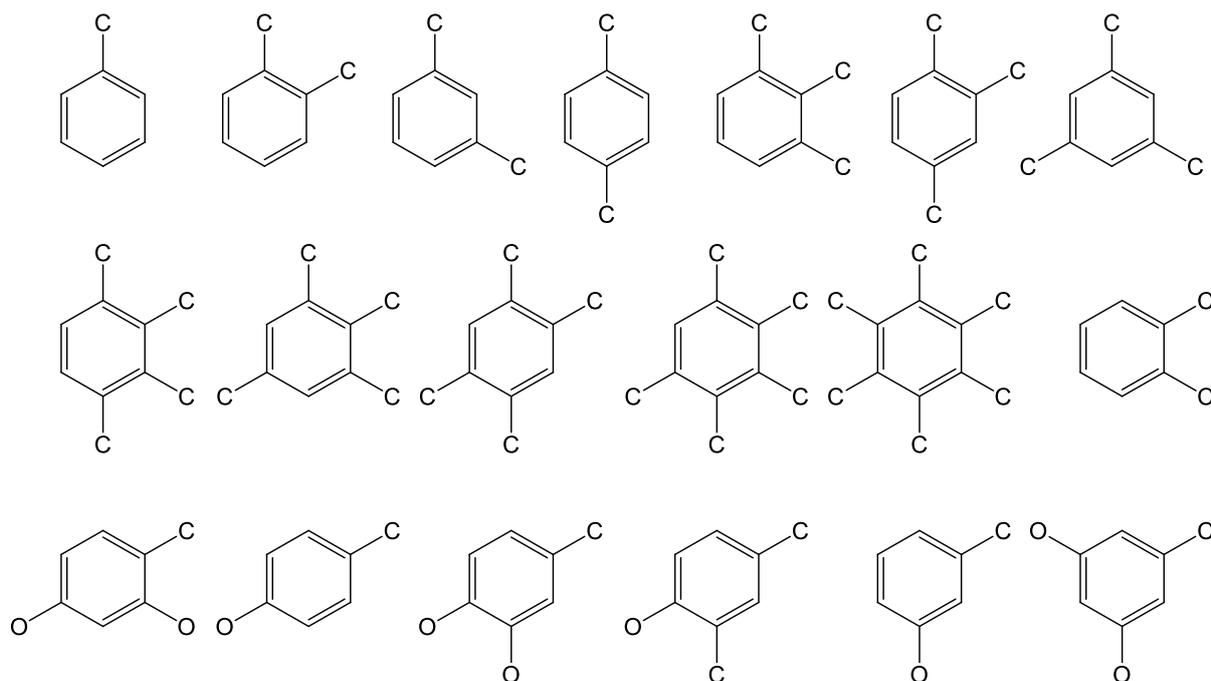


Рисунок 292. Углеродный скелет ароматических фрагментов гуминовых кислот

Таким образом, сходство углеродных скелетов продуктов распада гуминовых кислот и структур лигнина указывают на генетическую связь гуминовых кислот с лигнином и, возможно, другими ароматическими соединениями древесины.

Кроме конденсационных процессов продуктов распада лигнинов между собой они могут реагировать и с другими реакционноспособными соединениями, например с аминокислотами – продуктами распада белков. Так в присутствии **фенолоксидаз** пирокатехин взаимодействует с аминокислотами, так что атом азота оказывается непосредственно связан с углеродным атомом кольца, происходит окисление фенола до хинона и декарбоксилирование второй молекулы аминокислоты (рис. 293, I).

Важное значение имеют так же реакции фенолов, ведущие к замыканию циклов через атомы азота и образованию гетероциклических продуктов конденсации. Так например аминифенолы, которые могут образовываться из многоатомных фенолов и аммиака в присутствии окислителей, конденсируются в полимерные структуры или образуют производные фенозина. Примером может служить конденсация 4-амино-катехола (рис. 293, II).

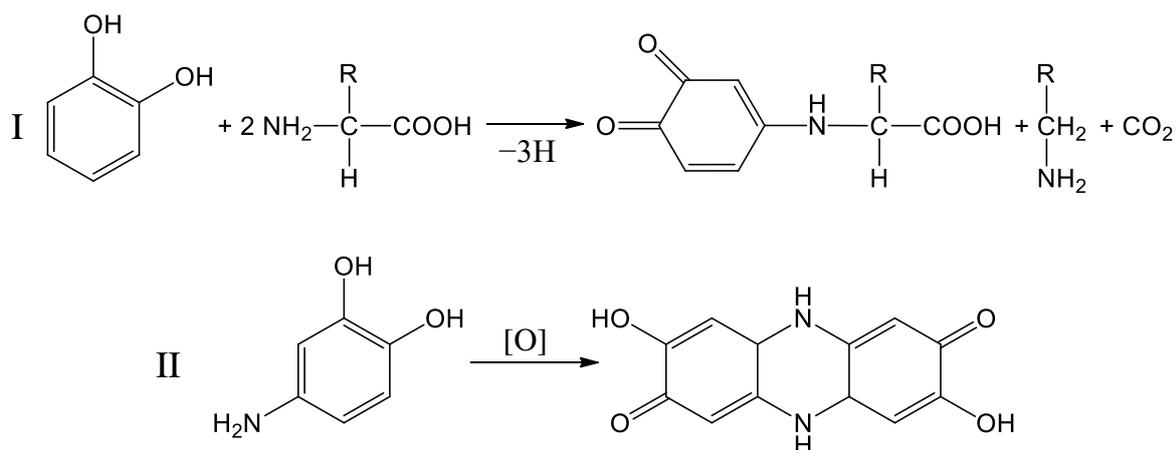


Рисунок 293. Возможный процесс конденсации фенольных и азотсодержащих соединений при гумификации

Приведенные выше реакции показывают возможные механизмы включения азота в формирующиеся молекулы гуминовых кислот.

Исходя из вышеизложенного, можно предположить, что негидролизуемая часть гуминовых кислот образуется из модифицированных осколков макромолекулы лигнина с участием вновь образовавшихся структур, а в формировании гидролизуемой части принимают участие низкомолекулярные продукты распада лигнина.

Период полураспада лигнина в почве составляет несколько лет.

Итак основными предшественниками гуминовых кислот являются: азотосодержащие соединения, углеводы и лигнин древесных растений. Баланс структурных фрагментов гуминовых кислот, образующихся из перечисленных компонентов представлен в таблице 328.

Таблица 328

Баланс структурных фрагментов гуминовых кислот, %

Структурные фрагменты гуминовых кислот	Типы почв	
	Чернозём	Дерново- подзолистая почва
Гидролизуемая часть:		
- Аминокислоты	5,8	8,4
- Углеводы, в том числе:	29	27
• пентозы	6	6
• метилпентозы	8	7
• гексозы	15	14
- Фенольные соединения	6	7
Негидролизуемая часть:		
- Ароматические продукты окисления	4,2	17
- Аминокислоты	1,9	2,8

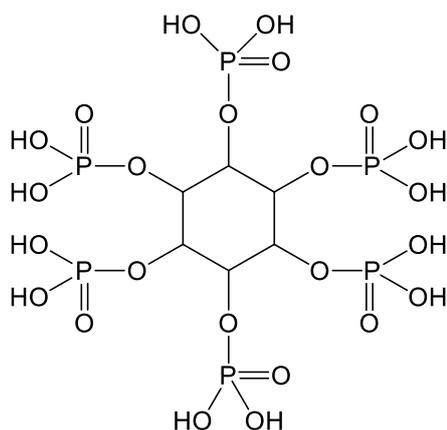
Данные таблицы говорят о том, что процесс гумификации наиболее глубоко происходит в черноземах и что они являются потенциально наиболее плодородными почвами.

### 6.4.3 Дегградация соединений фосфора и серы

Значительная, а не редко преобладающая часть **фосфора** в почве представлена органическими соединениями. В состав органической части почвы входят **фосфолипиды**, при отщеплении остатков ортофосфорной кислоты от которых образуются кислоты с числом углеродных атомов от 16 до 26, причем преобладают насыщенные кислоты с четным числом углеродных атомов: **пальмитиновая** –  $C_{19}H_{31}COOH$ , **стеариновая** –  $C_{17}H_{35}COOH$ , **арахиновая** –  $C_{19}H_{47}COOH$ , **бегеновая** –  $C_{21}H_{51}COOH$ , **лигноцириновая** –  $C_{23}H_{47}COOH$  и **церотиновая** –  $C_{25}H_{51}COOH$ . В незначительном количестве образуются так же ненасыщенные кислоты, в большинстве случаев представлены олеиновой кислотой –  $C_{17}H_{33}COOH$ .

Кроме фосфолипидов в почву попадают **гликолипиды, жиры, воска, Кутин и субирин**, распадающиеся под действием ферментов до выше перечисленных кислот и спиртов с четным количеством атомов углерода от 20 до 30. Доля липидов в составе органического вещества почвы колеблется от 2-4 до 10-11%, при чем их количество находится в обратной зависимости от степени гумификации, то есть от содержания гуминовых кислот. При анаэробном превращении смол, восков и жиров

образуются продукты, называемые **битумами**. Отщепившиеся от фосфолипидов, а так же ADP и ATP остатки фосфорной кислоты образуют с другими компонентами распада растительных тканей **инозитолфосфаты, фосфопротеины, сахарофосфаты и фосфорилированные карбоновые кислоты**. Во многих почвах до 60% органического фосфора представлено **моно-, ди-, тетра-, пента- и гексаинозитолфосфатами** – солями инозитгексафосфорной кислоты:



Под действием различных ферментов, например **фитаз**, от органических фосфорсодержащих соединений отщепляются остатки ортофосфорной кислоты с образованием ортофосфатов кальция и других металлов, ассимилируемых растениями (см. раздел 3.4)

К наиболее важным органическим соединений **серы**, попадающих в почву, относятся аминокислоты серосодержащих белков, например **цистеин** и **метонин**, а так же: **тиамин (I)**, **липоевая кислота (II)**, и **глутатион (III)**. В почвах они разлагаются и вступают во взаимодействие с продуктами деструкции других компонентов древесины, например цистеин из белков и бензохинон – продукт деградации лигнина образует соединение (IV), способное к дальнейшей конденсации (рис. 294).

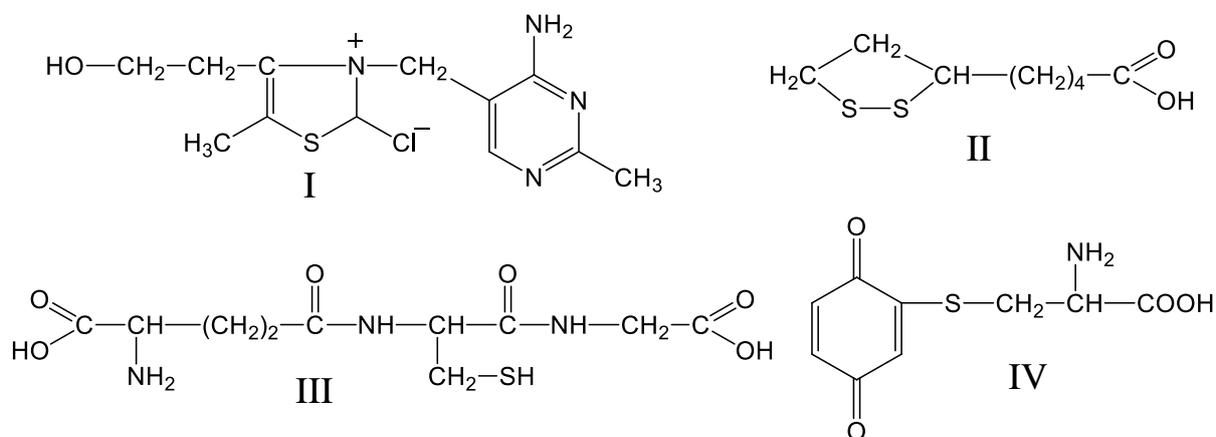
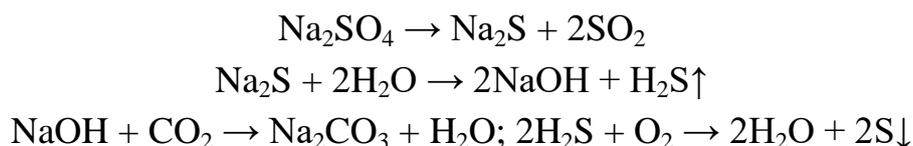


Рисунок 294. Серосодержащие соединения почвы

При последующем микробиологическом разложении, особенно в анаэробных условиях, часть серосодержащих соединений образует летучие продукты, такие как **метилмеркаптан**, **диметилсульфид** и другие. В дальнейшем эти соединения минерализуются до сульфатов, способных ассимилироваться растениями (см. раздел 3.3), а в присутствии органических соединений восстанавливаться до сульфидов и серы под действием сульфатредуцирующих бактерий рода *Desulfovibrio*. Так в почвах обогащенных органическим веществом, осуществляется цепочка сопряженных реакций с участием сульфатов:



В результате образуются целая гамма неорганических веществ, одновременно появляются продукты частичной гидроокислительной деструкции органических компонентов **ила**. Так, формируется **лечебные грязи**, а также **содово-засолённые почвы** и **солонцы**.

#### 6.4.4 Поведение микроэлементов в почве

Соединения **железа** поступают в почву с растительными остатками в составе коферментов различных ферментов, а присутствующие в минеральной части почвы, могут образовывать многочисленные комплексы с продуктами деградации компонентов тканей растений, в том числе и древесных. Так с продуктом деструкции лигнина и других фенольных компонентов древесины – **пирокатехином**, ион трехвалентного железа может образовывать комплекс (I). **Глюкуроновая кислота** – продукт гидролиза ряда **гемицеллюлоз** или окислительной деструкции **целлюлозы**, может образовывать комплексный глюконат железа (II). Ионы трехвалентного железа могут образовывать комплексы так же с гуминовыми кислотами (III) (рис. 295).

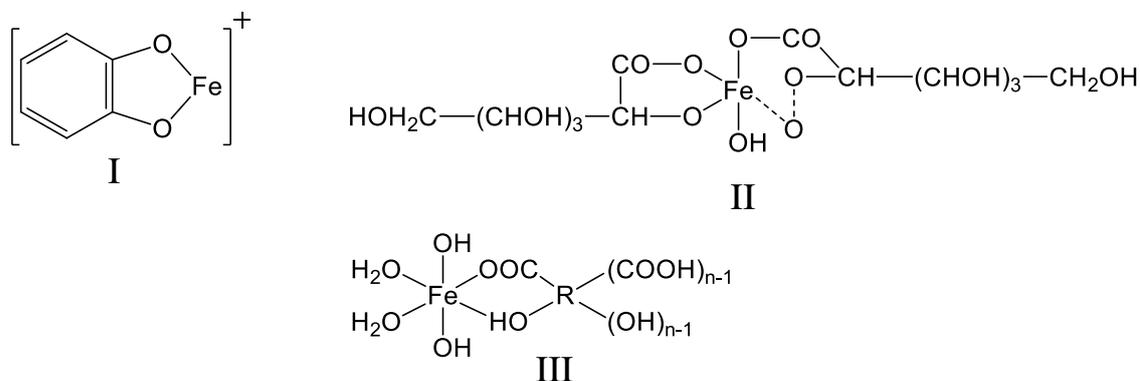


Рисунок 295. Железосодержащие комплексы почвы

Прямыми опытами было подтверждено, что стерильные водные вытяжки из листьев и хвои сравнительно легко растворяют оксиды и гидроксиды железа. Наиболее значительно повышается растворимость почвенных соединений железа после инкубирования почвы с растительными остатками.

По-видимому, следствием образования некоторых из приведенных комплексов является так называемое **заохривание** дренажных систем илистыми отложениями аморфного характера. Ликвидацию последних осуществляют установкой фильтров из измельченной древесины, **миимозы** или **желудей дуба**, богатых таннинами, восстанавливающими Fe (III) до Fe (II), ионы которого менее склонны к комплексообразованию.

Более 30 **микроэлементов** попадают в почву в составе активаторов ферментов, таких как **карбоксилаза** ( $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ), **полипептидаза** ( $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ), **аминопептидаз** ( $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ), **лецитиназа** ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ), **аргиназа** ( $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ).

Дальнейшее их превращение в почвах связано с изменением строения и свойств слоистых алюмосиликатов минеральной части почв при изоморфных замещениях ионов содержащихся в них на указанные ионы. С другой стороны микроэлементы стимулируют деятельность микроорганизмов. В результате интенсифицируются процессы образования гумуса из растительных остатков. Общая схема участия микроэлементов в различных почвенных процессах представлена в таблице 329.

Таблица 329

Участие микроэлементов в различных почвенных процессах

Процесс	Почвенные образования	Накапливающиеся микроэлементы
Первичное разложение растительных остатков	Частично разложившийся растительный опад	Mo; Zn; Cu; Co; B; I; Br; Se; Ni; U; Ba; Mn; Sr; V.
Синтез гумуса	Гумусовые кислоты	B; I; Mn; Co; Cu; Mo; Zn; Ni; Pb; Br; F.
Образование глин и синтез коллоидов	Высокодисперсная часть почвы	Mn; Fe; Cu; Co; V; Cr; Ni; Mo; Li; Rb; Cs; Ba; Sr; Pb; Zn; Mn; I; B.

Катионы металлов поступающих в почву при минерализации растительных остатков, а так же при растворении горных пород и минералов связываются с гумусовыми кислотами в комплексные соединения, которые поглощаются почвенными коллоидами, а так же частично переходят в гидроксиды, карбонаты, сульфаты и фосфаты твердых фаз. Другие микроэлементы – не металлы, могут входить в состав соответствующих кислот, так **бор**, чаще всего представлен солями

ортоборной кислоты  $H_3BO_3$  – **ортоборатами**, а так же он образует соединения с углеводами и продуктами их деградации. Так с шестиатомным спиртом – **маннитом**, производным маннозы, входящим в состав гемицеллюлоз древесины ортоборная кислота образует сложный эфир – **маннитоборную кислоту** (рис. 296).

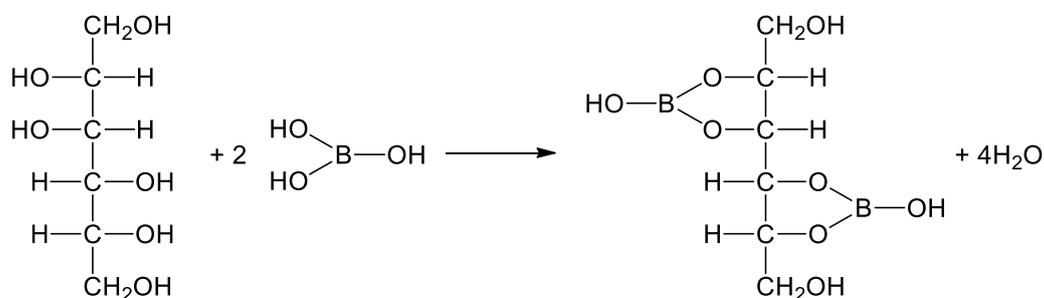


Рисунок 296. Схема образования маннитоборной кислоты

Некоторые растения, например **бамбук** могут накапливать **кремний** с последующим образованием его аморфных соединений типа **опала**. Отложения вторичного аморфного кремнезема и кварца вокруг живых мочковатых корней древесных растений (например **ели**) формируют «**кремнеземистую присыпку**» на глубинах от 20 до 100 см дерново-подзолистых почв и сероземов.

Соединения **свинца** ингибируют ферментативные реакции, так как вступая в химическое взаимодействие с белковыми компонентами ферментов денатурируют их.

**Мышьяк** в почвах представлен солями мышьяковистой  $H_3AsO_3$  и особенно мышьяковой  $H_3AsO_4$  кислот – **арсенитами** и **арсенатами**. Последние аналогичны фосфатам по общим свойствам и химическому поведению в почвах.

Соединения селена в почвах представлены **селенитами**, **селенатами** и **селеноорганическими соединениями**. Угнетающее действие селена на микроорганизмы объясняется антагонизмом серы и селена вследствие конкурирующих реакций с участием ферментов. Токсическое действие селена снижает содержание сульфатов и серосодержащих аминокислот.

**Йод** входит в состав органической части почвы прочно связываясь с гуминовыми кислотами.

Сравнительное содержание микроэлементов в литосфере, в почве (педосфере) и растениях (фитосфере) представлены в таблице 330.

Биогеохимическое сравнение данных таблицы говорит об аккумуляции многих элементов растениями после отмирания которых они попадают прежде всего в почву. Это отчетливо видно на примере элементов – **биофилов**, содержание которых в растениях во много раз

Таблица 330

Среднее содержание микроэлементов в биосфере, мг/кг

Элемент	Литосфера	Педосфера	Фитосфера
Li	32	30	11
Be	4	6	2
B	12	10	400
F	660	200	10
Na	25000	6300	20000
Mg	18700	6300	70000
P	930	800	70000
S	470	850	50000
Ti	4500	4600	1000
V	90	100	61
Cr	83	200	250
Mn	1000	850	750
Co	18	10	15
Ni	58	40	50
Cu	47	20	200
Zn	85	50	900
Se	0,05	0,01	–
Mo	1,1	2,0	20
I	0,4	5,0	50
Au	0,004	–	1,0
U	2,5	1,0	0,5

превышает их содержание в литосфере и почве. Таковы например Mo, Zn, Cu, I, В. В настоящее время даже предложен способ обнаружения жизни в любых почвогрунтах, в том числе и на других планетах: если в верхних слоях грунтов содержание элементов – биофилов повышено, это может служить признаком прошлой или настоящей жизни на поверхности данной планеты.

### 6.5. Геохимические процессы с участием древесной биомассы

В этом разделе рассматриваются вопросы связанные с воздействием геохимических факторов на ткани древесных растений (в основном на древесину). Раздел включает описание химических процессов происходящих как на поверхности земли, так и под её поверхностью, на глубине от несколько десятков метров в грунтах до нескольких десятков и даже сотен километров в земной коре и верхних слоях мантии. Если на поверхности земли протекают в основном процессы связанные с превращением компонентов древесных ткани под действием физических факторов (солнечного излучении разных зон спектра) и в меньшей степени химических (кислород воздуха и атмосферные осадки) приводящие к

«старению» древесины. То под поверхностью земли начинают превалировать химические процессы **силикатизации** и **карбонизации**, приводящие к образованию в первом случае **археологической** и **окаменелой древесины**, а во втором горючих ископаемых – **торфа**, **углей** и **битумов** и органогенных минералов – **гагата**, **шунгита** и **янтаря**.

Это процессы тесно связаны с процессами почвообразования, так как для большинства перечисленных геохимических продуктов исходными являются гуминовые кислоты почвы. Однако немаловажную роль в глубинных геохимических процессах играют и физические факторы – высокое давление и температура, благодаря действию которых образуются такие минералы как **графит** и **алмаз**.

### 6.5.1. Процессы старения древесины

Древесина со временем под действием факторов окружающей среды изменяет свой цвет. При этом изменяется её химический состав (табл. 331).

Таблица 331

Химический состав частично деструктированной древесины, %

Компоненты	Сосновые опилки				Берёзовые опилки					
	Складское хранение		Открытое хранение		Складское хранение		Открытое хранение			
	Свежие	Выдержанные 1 год	Жёлтые	Каштановые	Свежие	Жёлтые	Свежие	Выдержка 1 год при влажности, %		
								40	70	100
Целлюлоза	46,64	46,48	48,02	47,67	42,61	43,30	44,94	43,31	42,93	46,12
Лигнин	26,45	28,06	29,43	32,89	20,52	21,58	17,10	21,83	18,60	16,69
Гемипцеллюлозы	13,81	13,61	12,20	9,46	19,46	18,00	17,04	17,45	14,35	16,65
Вещества экстрагируемые горячей водой	4,09	3,19	2,00	2,20	4,14	2,61	3,28	4,03	9,26	7,28
Вещества экстрагируемые спирто-бензолом	4,75	2,58	2,09	2,05	2,50	1,62	2,44	2,21	2,15	1,76

Основным фактором физического воздействия, вызывающего **старение** древесины является свет. Термин «свет» относится к интервалу электромагнитных волн, охватывающему ультрафиолетовое, видимое и инфракрасное излучение. Действие инфракрасного (теплого) излучения рассмотрено в разделе 6.2.3.

Видимый и ближний ультрафиолетовый свет изменяет цвет древесины на более тёмный или светлый в зависимости от древесной породы и чаще всего от присутствия тех или иных экстрактивных веществ в ней.

На изменение цвета влияют также другие факторы, так древесина **ели** и **лиственницы** при выдерживании на солнечном свету с периодическим воздействием дождя становится серой, а при защите от него принимает красновато-бурую окраску. При выдержке в атмосферных условиях поверхность древесины становится более грубой вследствие **мацерации** и разрушения анатомической структуры. **УФ-излучение** проникает в древесину на глубину не более 0,075 мм, **видимый свет** до 0,2 мм, а **ИК-излучения** на глубину до 1,0-1,5 мм.

Наибольшее разрушительное действие на древесину оказывает УФ-излучение. Разрушение древесины начинается при относительно малой интенсивности УФ-излучения с атаки на сложную срединную пластинку. При этом наблюдается **контракция** древесины вдоль сложной срединной пластинки и вдоль между слоями  $S_1$  и  $S_2$ , особенно в поздней древесине. Появляются также диагональные борозды, идущие в направлении ориентации фибрилл в слое  $S_2$ , отверстия окаймлённых пор расширяются и повреждаются микротрещинами.

Потеря массы древесины при УФ-облучении зависит от температуры и энергии излучения, при чём даже при низких температурах потеря массы значительно выше, если образцы погружены в воду. Это указывает на образование кроме летучих, также водорастворимых продуктов.

В результате воздействия солнечного излучения на лиственную древесину наблюдается заметная делигнификация, с образованием продуктов растворимых в воде, чего не наблюдается у хвойных, число же редуцирующих веществ за счёт деструкции углеводов в обоих случаях резко возрастает.

Древесина сосны, выдержанная на солнце в течении 10 лет потеряла в массе более 16%, в то время как аналогичные образцы помещённые в тень потеряли всего 9,3% первоначальной массы.

Деструктивному воздействию подвергаются все компоненты древесины, но присутствие лигнина тормозит фотолитическую деструкцию, полисахаридов, за счёт высокого УФ-поглощения лигнина и способности его к аутоокислению. В общем коэффициенте поглощения вклад лигнина составляет 80-95%, полисахаридов - 3-18%, экстрактивных веществ – около 2%. Энергия УФ-излучения поглощённая **лигнином** в

интервале 200-400 нм инициирует процессы деструкции лигнина, за счёт наличия в молекулярной сетке лигнина хромофорных групп (рис. 297).

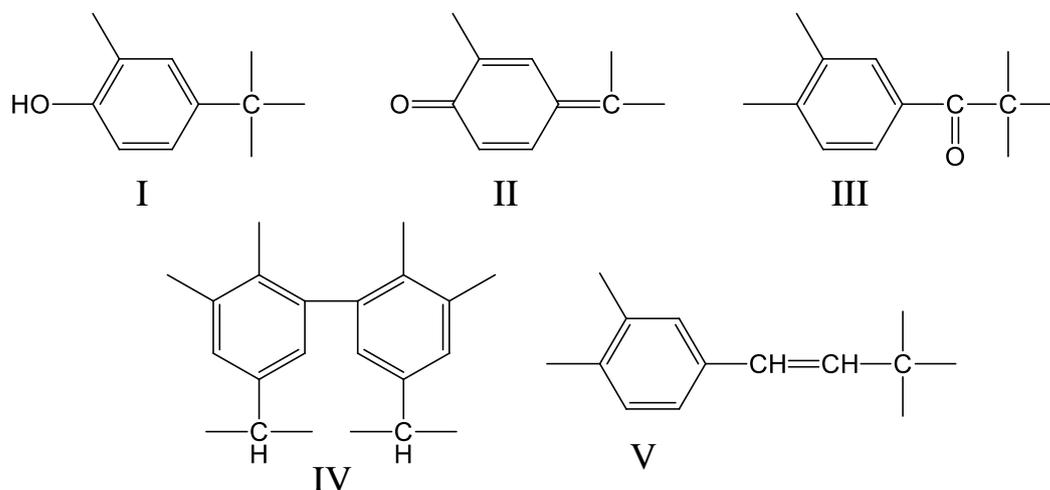


Рисунок 297. Хромофорные группы лигнина: I – фенольная –ОН группа; II – хинонная группа; III – α-карбонильная группа; IV – бифенильная структура; V – сопряжённая двойная связь.

Эта энергия излучения поглощается главным образом α-карбонильной группой, которая в возбуждённом состоянии отнимает водород от соседней фенилпропановой единицы с образованием свободных радикалов (рис. 298).

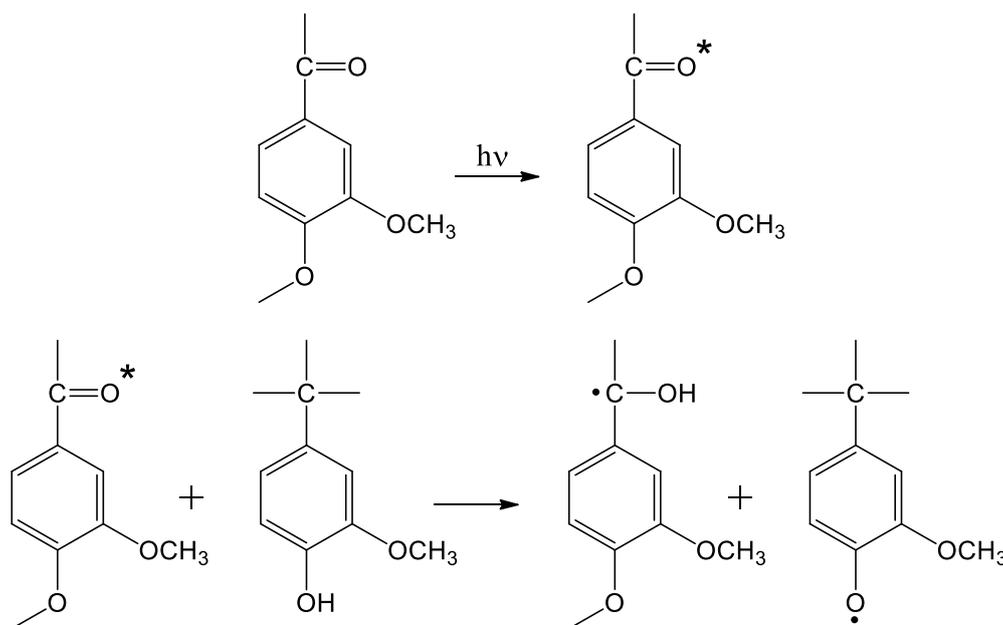


Рисунок 298. Механизм образования свободных радикалов в лигнине

В присутствии кислорода происходит дополнительное образование **феноксильных радикалов** в лигнине (рис. 299).

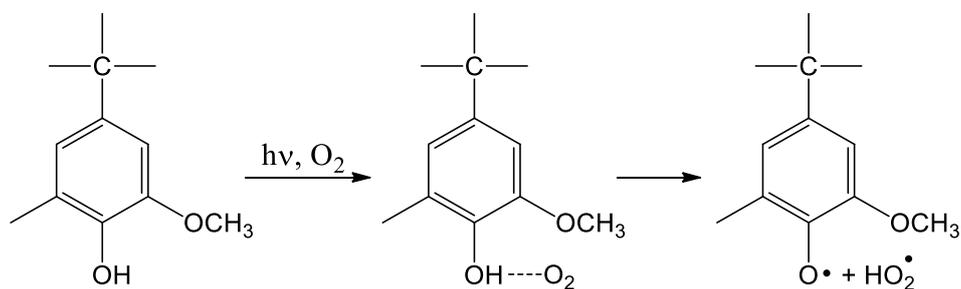


Рисунок 299. Механизм образования свободных радикалов в лигнине в присутствии кислорода

Присутствие ионов металлов особенно  $\text{Fe}^{3+}$  ускоряет образование феноксильных радикалов.

При фотодеструкции лигнина наблюдается различные её стадии, в том числе уменьшение содержания метоксильных групп и отщепление мономерных единиц в присутствии кислорода. Так при воздействии солнечного света на древесину **ели** и **лиственницы** в течении 120 лет в отсутствии капельножидкой влаги лигнин полностью деструктируется, а растворимость древесины в кипящем 1% растворе NaOH составляет 55-75%.

У **целлюлозы** локализация поглощённой энергии происходит по соседству с гликозидной связью, что приводит к разрыву цепи с образованием **ароксильных радикалов** в положении  $\text{C}_1$  и  $\text{C}_4$ , как в присутствии кислорода, так и без него (рис. 300, I).

Возможно также образование аналогичных свободных радикалов у  $\text{C}_5$  за счёт отщепления радикалов водорода и формила (рис. 300, II), а также  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$  и  $\text{C}_6$  за счёт отщепления радикалов водорода в соответствующих положениях глюкозидных циклов, за счёт их разрыва (рис. 300, III).

Под действием УФ-излучения происходит уменьшение содержания  $\alpha$ -целлюлозы, при этом наблюдается линейная зависимость потери массы от продолжительности облучения. Резко снижается степень полимеризации с 2000 до 600 в течении первого часа облучения, и медленно до 300 после 5 часов облучения, а потеря массы достигает 5,6%. При фотодеструкции целлюлозы кислород может играть роль катализатора основной реакции расщепления гликозидных связей. Так при облучении целлюлозы в течении 10 часов в вакууме доля  $\alpha$ -целлюлозы снизилась с 88% до 50%, а в присутствии кислорода до 40%.

Вследствие неглубокого проникания УФ-излучения в древесину фотодеструкция представляет собой поверхностный процесс. Так в образцах древесины подвергавшейся действию солнечного света в течении

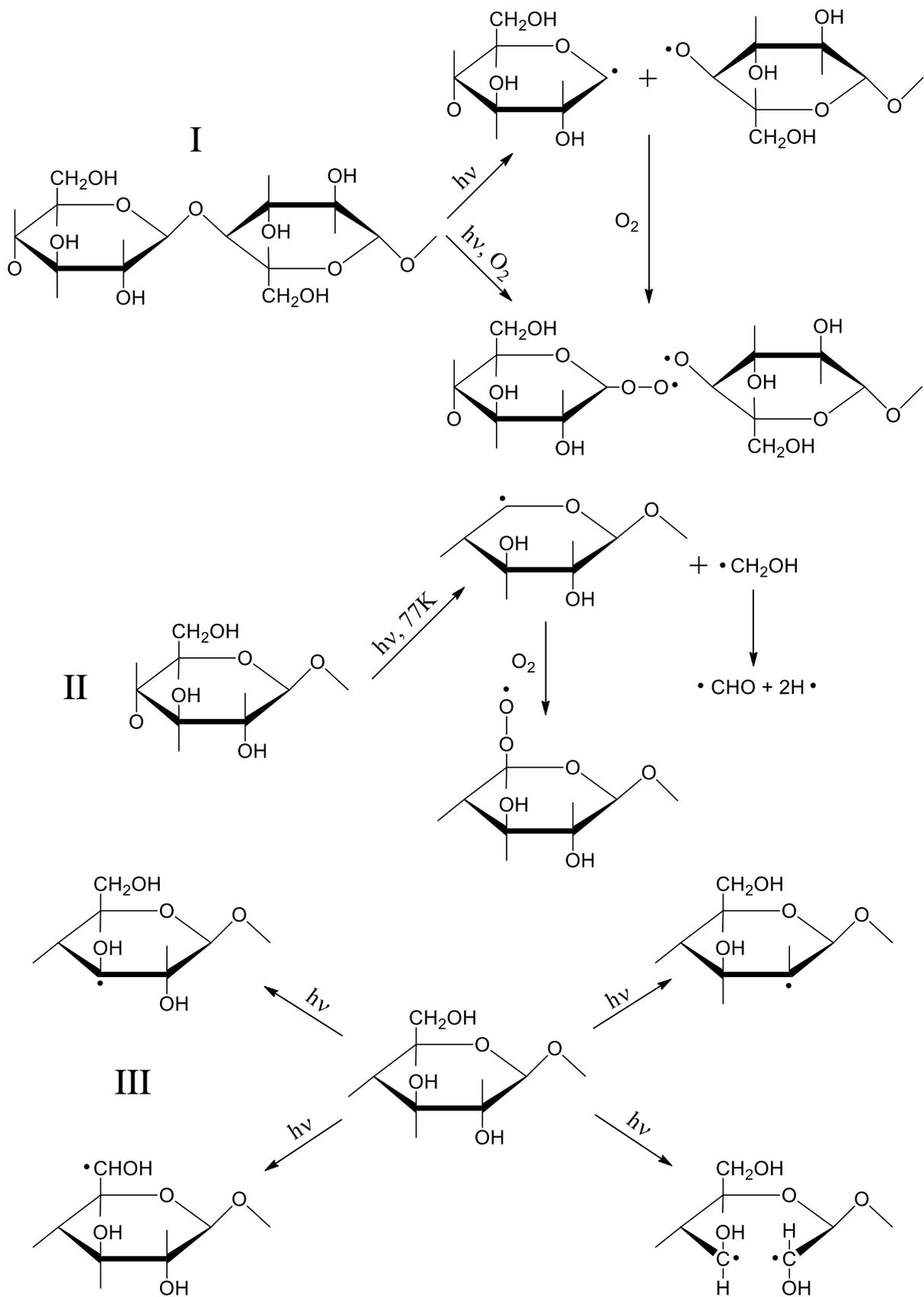


Рисунок 300. Механизм образования ароксильных радикалов в целлюлозе

120 лет степень полимеризации целлюлозы из поверхностного слоя составила менее 100, а на глубин 30 мм – около 1600. Более короткие волны УФ излучения вызывают образование альдегидных групп, а более длинные приводят к образованию пероксидных групп в целлюлозе, что может повлечь её незначительное пожелтение (рис. 301).

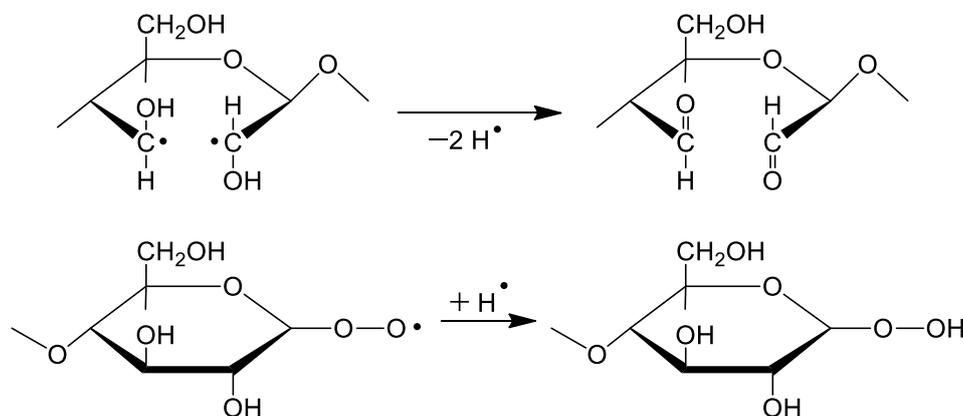


Рисунок 301. Схема образования альдегидных пероксидных групп в целлюлозе

В растворимых продуктах, полученных при облучении целлюлозы обнаруживается глюкоза, целлобиоза, целлотриоза, а также ксилоза, ксилоолигомеры, арабиноза и 3-β-D-глюкозидо-D-арабиноза. Возможный механизм образования пентоз из глюкозных звеньев целлюлозы представлен на рис 302.

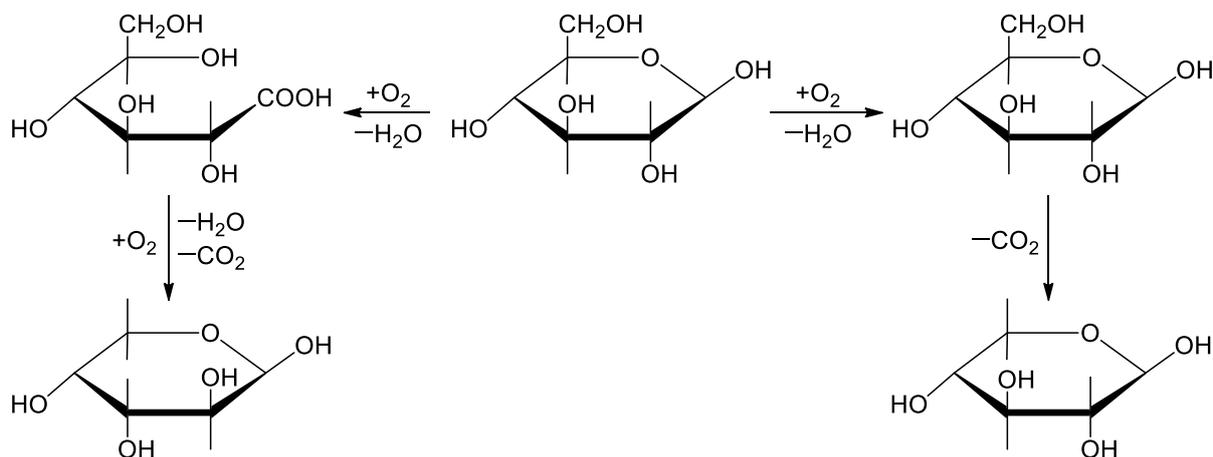


Рисунок 302. Схема образование пентоз из глюкозы

Среди летучих продуктов деструкции целлюлозы обнаружен диоксид углерода, уксусный и пропионовый альдегиды, метилформиат, ацетон, метанол, этанол, метан, этан, пропан.

**Пожелтение же** технических целлюлоз, содержащих остаточный **лигнин** в основном связано с образованием продуктов его разложения таких как **хиноны**, **хинонметиды** и **стильбены**, и в меньшей степени с образованием в целлюлозе новых карбонильных, карбоксильных и гидроперокисных групп и низкомолекулярных продуктов её деструкции.

На начальных стадиях фотодеструкции лигнина происходит расщепление  $\beta$ -арилэфирных связей инициируемое возбуждённой  $\alpha$ -карбонильной группой (рис. 303).

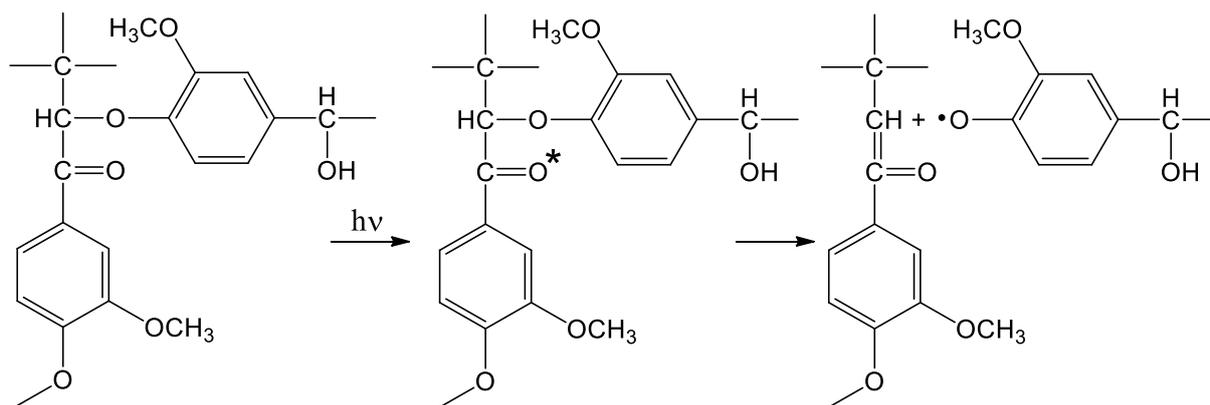


Рисунок 303. Механизм расщепления  $\beta$ -арилэфирной связи в лигнине

Дальнейшие реакции заключаются в окислительном отщеплении метоксильных групп и элиминировании пропановой цепи с образованием хиноидных и стильбеновых структур (рис. 304).

Одним из способов стабилизации этих нежелательных процессов является применение антиоксидантов и поглотителей УФ-излучения, таких как  **$\beta$ -каротин**, **2,4,6-триметилфенол** и др.

Очень показательным следствием воздействия УФ-излучения на лигнин является интенсивное пожелтение древесины, древесной массы и сортов бумаги содержащих её.

Древесная масса даже после её отбелики подвержена пожелтению, интенсифицированному УФ-облучением или повышенной температурой (рис. 305).

Убедительно доказано, что основной причиной пожелтения древесной массы является поглощение световой энергии лигнином в присутствии кислорода. Так при облучении газетной бумаги, содержащей в композиции 80% древесной массы происходит интенсивная потеря метоксильных групп. После 900 часов облучения солнечным светом отщепляется почти 30% метоксильных групп, что позволяет сделать вывод, что поверхностные слои подвергаются почти полному деметоксильрованию. В ряде исследований показано, что хромофорная *o*-хинонная группа может образовываться после отщепления метоксильной группы в структурных единицах лигнина с последующим их окислением (рис. 306).

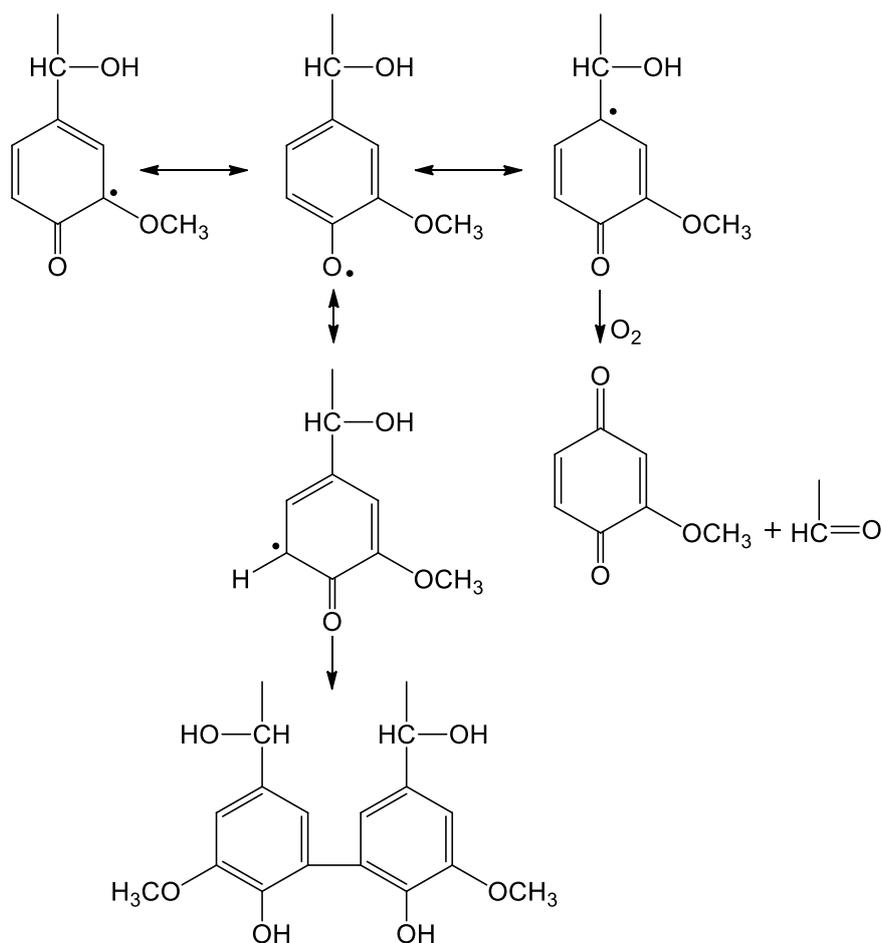


Рисунок 304. Механизм образования хинодных и стильбеновых структур

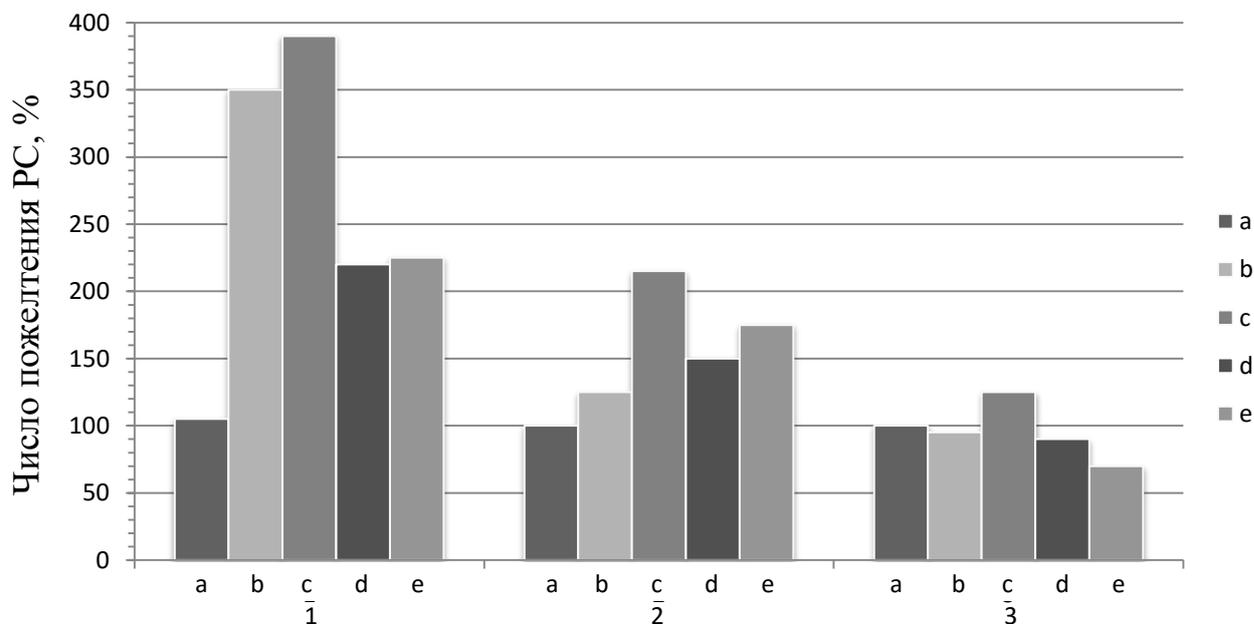


Рисунок 305. Изменение цветности древесной массы: 1 – при хранении в темноте, 2 – нагревании, 3 – облучении дневным светом; а – небелёная масса, в – масса отбелённая боргидридом натрия, с – гидросульфатом натрия, d – перуксусной кислотой, e – пероксидом водорода (см. раздел 6.2.1.2 и 6.2.1.7).

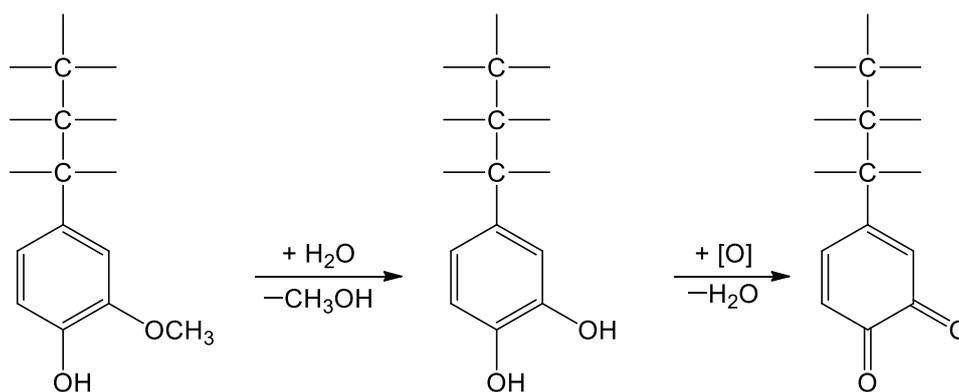


Рисунок 306. Схема деметоксилирования и окисления структур лигнина

Гемицеллюлозная часть при облучении также претерпевает некоторые химические превращения: повышается медное число, что связано с деструкцией углеводов, возрастает их растворимость в щелочных растворах. При этом, по видимому разрушаются лигно-углеводные связи и повышается доступность лигнина и его активация. Предполагается, что углеводы представляют собой защитную среду для лигнина. Так если образцы газетной бумаги обработать 1% раствором глюкозы, эффект пожелтения значительно уменьшается.

**Экстрактивные вещества** также влияют на процесс пожелтения древесной массы. Было показано, что белизна древесной массы из ядровой древесины хвойных пород чрезвычайно не стабильна по сравнению с заболонной древесной массой с более низким содержанием экстрактивных веществ. Так при облучении этих образцов солнечным светом белизна первой понизилась почти на 10 единиц, а второй – только на 4. После спиртобензольной экстракции эти показатели почти выровнялись, в следствии удаления **терпенов, смоляных кислот и фенольных соединений**, способных к образованию окрашенных веществ.

Отбеливание древесной массы как восстановителями (**гидросульфит и боргидрид натрия**), так и окислителями (**пероксидными соединениями, кислородные соединения хлора**) не препятствует последующему её пожелтению. Это происходит потому что восстановители только превращают хиноидные структуры в фенольные, но не разрушают их. И восстановленная форма под действием кислорода и облучения снова переходит в окисленную – хинонную интенсивно окрашенную. **Флавоноидные** структуры после восстановления гидросульфитом также постепенно переходят в окисленную форму.

Боргидрид более эффективно восстанавливает конденсированные хромофорные структуры хиноидного типа, разрушая карбонилы сопряженные с ароматическим ядром, которые гидросульфит не разрушает. Повышенная кислотность или щелочность катализирует образование вторичных хромофоров устойчивых к восстановлению.

Окислители разрушают не только простые, но и конденсированные хромофорные группы, тем самым, исключая их вторичное восстановление. По этой причине древесная масса после отбеливания окислителями менее склонна к пожелтению. Однако не все карбонилы сопряженные с бензольным ядром разрушаются окислителями, а часть гваяцильных структур может окисляться до хинонов. Остающиеся хромофорные структуры могут конденсироваться и превращаться в более глубокоокрашенные высокомолекулярные соединения. Препятствовать этому можно метилированием, ацетилизацией или бензоилированием древесной массы.

**Ионизирующие излучения** высоких энергий проникая в толщу древесины могут инициировать реакции деструкции и полимеризации. При облучении в малых дозах наблюдается незначительное повышение прочности и равновесной влажности. С увеличением дозы облучения эти показатели снижаются.

После  $\gamma$ -облучения в дозах 2,0 МДж/кг древесины **ели, сосны и бука** потеря массы сравнительно невелика 2,3-2,7%, и обусловлена, по видимому, реакциями декарбоксилирования гемицеллюлоз и деметилирования лигнина. При дальнейшем повышении дозы облучения до 5,5 МДж/кг, содержание **целлюлозы** резко падает на 80%, а при 6,5 МДж/кг она не определяется вообще. Потеря **лигнина** при этом составляет лишь 10%, но повышается его растворимость в этаноле и диоксане. Деструкция лигнина начинается с атаки на фенольные гидроксилы, а также  $\beta$ -углеродный атом, смежный с  $\alpha$ -карбонильной группой и структуры с сопряженными двойными связями. Деструкцию инициируют образующиеся при этом свободнорадикальные центры. Количество же **экстрактивных веществ** резко возрастает за счёт образования многочисленных низкомолекулярных продуктов радиолитического распада всех компонентов древесины (табл. 332).

Таблица 332

Химический состав исходной и  $\gamma$ -облученной 6,5 МДж/кг  
древесины ели, %

Компоненты	Древесина	
	до облучения	после облучения
Целлюлоза	47,94	0,00
Гемицеллюлозы	8,68	2,89
Лигнин	29,95	27,34
Водоэкстрактивные вещества	0,19	44,22
Вещества растворимые в этанолбензоле	3,60	25,50

Облучение целлюлозы в дозах до 0,5 МДж вызывает лишь слабое увеличение растворимости в щёлочи, медного числа, карбоксильных групп и слабое снижение СП. При этом возникает множество дефектов кристаллической структуры на всём протяжении фибрилл, но последние сохраняют свою исходную форму. Возрастание доз облучения увеличивает содержание легкогидролизуемых веществ и ненасыщенных соединений. Процесс деструкции целлюлозы продолжается и после прекращения облучения вплоть до 100 суток. При полной деструкции целлюлозы 1/3 разрывов гликозидных связей обусловлена появлением карбонильных групп в глюкозных звеньях, вследствие их окисления, а 2/3 – образованием свободных радикалов, генерируемых во время облучения (см. раздел 6.5.1). В молекулах целлюлозы-I свободнорадикальные центры образуются у 1, 4 и 5 атома углерода, а у целлюлозы-II за счёт отрыва атома водорода или гидроксила от 6-го атома, что обусловлено различием характера водородных связей у этих модификаций целлюлозы.

### 6.5.2. Процессы образования археологической и окаменелой древесины

Археологическая древесина находящаяся в различных грунтах, подвергается биогеохимическому воздействию. Её долговечность определяется сохранностью лигно-углеводного комплекса и анатомической структуры. В течение длительного времени соприкосновения древесины с грунтами наиболее устойчивым компонентом является **лигнин**. Содержание же **целлюлозы** значительно снижается в результате её деструкции до низкомолекулярных веществ, определяемых как экстрактивные (табл. 333).

Таблица 333

Относительное содержание компонентов и прочностные характеристики археологической\* и современной древесины дуба

Древесина	Лигнин	Целлюлоза	Экстрактивные вещества	Статическая твёрдость	Прочность на сжатие вдоль волокон
	% от массы			МПа	
Современная	27,80	47,30	6,10	62,00	57,50
Археологическая	42,71	19,88	37,41	67,81	19,20

\* Возраст 500 лет

Еще одним устойчивым компонентом при образовании археологической древесины является **бетулин**, содержащийся в коре, в особенности в березовой бересте, в которую раньше обвёртывали подземные части деревянных столбов, тем самым предохраняя их от

гниения, этим же объясняется хорошая сохранность берестяных грамот, пролежавших в земле более 1000 лет.

Прочностные характеристики археологической древесины, на первый взгляд могли бы являться косвенными характеристиками степени деструкции её компонентов. Однако они в большей степени зависят от степени минерализации, а не от компонентного состава древесины.

Компонентный состав большинства грунтов представляет смесь большого количества минералов, в основном **кальцита** ( $\text{CaCO}_3$ ), **пирита** ( $\text{FeS}_2$ ), **кремнезёма** ( $\text{SiO}_2$ ) и **алюмосиликатов**. В процессе соприкосновения древесины с грунтами происходит постепенное насыщение минеральными элементами путём проникновения в клеточные полости, стенки клеток или путём замещения элементов в компонентах древесины, например углерода на кремний (табл. 334).

Таблица 334

Относительное содержание элементов в современной и археологической\*  
древесине дуба, %

Древесина	Fe	Ca	Al	Si
Современная	0,07	0,24	0,08	0,01
Археологическая	0,28	1,62	0,43	0,24

\*Возраст 500 лет

Распределение элементов грунтов между компонентами археологической древесины неодинаково. Так степень **кальцинирования** целлюлозы в несколько раз выше чем лигнина. Аналогичная зависимость наблюдается и для **алюминия**. Скорее всего это связано с наличием большого количества карбоксильных групп в окисленных продуктах деструкции целлюлозы и их взаимодействием с высокоактивными ионами кальция и алюминия. При этом менее основные ионы железа дают менее значительную минерализацию, равномерно распределяясь между целлюлозой и лигнином.

Кроме химических процессов деградации основных компонентов древесины в процессе её превращения в археологическую могут иметь место и биохимические. Так в археологической древесине **дуба** с возрастом 500 лет обнаружены споры **дереворазрушающих** (*Candida* и *Ophiostoma*) и **плесневых** (*Penicillium*) грибов. При этом количество жизнеспособных спор этих грибов колеблется от 44 до 117 на 1г древесины.

При нахождении в глубоких слоях земной коры различают два типа превращений древесины: **силикатизацию (окремнение)** и **карбонизацию (углефикация)** (см. раздел 6.5.3).

**Силикатизация** – это пропитка клеточных стенок водой, богатой минеральными веществами. Эти вещества в клеточных стенках медленно кристаллизуются и постепенно замещают разрушенные компоненты древесины. Этот процесс приводит к образованию т.н. **окаменелой древесины**.

Деградация полисахаридов начинается на ранних стадиях процесса силикатизации древесины. Однако незначительная их часть может сохраняться в окаменелой древесине миллионы лет. Так в гидролизатах окаменелой древесины из нижнего мелового периода (140 млн. лет) были найдены следы глюкозы и маннозы.

Лигнин также может сохраняться в течение миллионов лет, но в тоже время он может подвергаться окислительным превращениям за более короткие промежутки времени в несколько тысяч лет.

Процессу силикатизации древесины предшествуют по видимому, многочисленные процессы растворения, **хелатообразования** и миграции элементов входящих в состав минералов и горных пород, окружающих погребённую частично деградированную древесину под действием активных продуктов её разрушения. Так гуминовые кислоты и оксихиноны, являющиеся продуктами дегградации лигнина являются сильными кислотами, способными растворять определённые компоненты горных пород, а продукты распада хлорофилла и аминокислот являются хелатообразующими агентами для ионов ванадия никеля, меди, железа, предпочитающих аминный азот в качестве донорного элемента, а ионы берилия, германия, галия, титана, кобальта, алюминия и кремния могут связываться кислородом фенольных гидроксильных продуктов распада лигнина.

Преобретающие подвижность ионы элементов горных пород в ткани деградированной древесины, обогащённой продуктами деструкции её компонентов, и взаимодействуя с ними с образованием хелатов создают возможность образования различных минералов повторяющих анатомическую структуру древесины.

Образовавшаяся таким образом окаменелая древесина содержит оксид кремния, карбонаты кальция, магния, железа, сульфиды железа и меди, различные алюмосиликаты, представленные следующими минералами: кварц, холцедон, опал, магнезит, пирит, серпентин, кальцит, каолинит, доломит, бурый железняк, гидрогитит, гидрогематит и др. (табл. 335).

Некоторые образцы окамлённой древесины полностью минерализованы, а некоторые содержат небольшое количество органического вещества. Последнее в основном представлено **гуминовыми кислотами**, глубокосконденсированным лигнином, следами углеводов и экстрактивными веществами ароматической природы (табл. 336).

Таблица 335

Состав минеральной части окамлённой древесины  
(1 – хвойная, 2 – древовидные плаун *Lipidodendropsis razachstanica*), %

Образец	1	2
SiO <sub>2</sub>	88,33	94,12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,09	2,89
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,89
CaO	0,75	0,42
MgO	2,18	0,21
SO <sub>3</sub>	0,35	0,14
Be	0,0005	–
Ge	0,003	–
Mn	–	0,03
Sn	0,003	–
Ni	0,01	0,005
V	0,03	–
Cu	0,003	0,003
Zn	0,01	–
Ti	0,0005	0,001
Zr	0,005	0,01
Co	0,01	–
Ba	0,01	0,01
Cr	0,001	0,001
Ag	–	0,0001

Таблица 336

Состав органической части окамлённой древесины  
(1 – хвойная, 2 – древовидные плаун *Lipidodendropsis razachstanica*), %)

Образец	1	2
Содержание органической части	0,10	0,22
Элементный и функциональный состав, %:		
– С	53,20	44,15
– Н	5,68	2,76
– N	0,30	0,49
– О	40,82	52,60
– –ОСН <sub>3</sub>	0,58	0,49
Компонентный состав, % от содержания органической части:		
– Гуминовые кислоты	27,2	0,00
– Лигнин	41,0	89,3
– Углеводы	Следы	0,00
– Экстрактивные вещества в спирто-бензоле	31,8	10,7

Результаты, приведённые в таблице свидетельствуют, о том что наиболее устойчивыми в течении геологического времени из компонентов древесины является лигнин и продукты его трансформации (гуминовые кислоты) и дегградации (экстрактивные вещества), среди которых отчетливо обнаружены следы ванилина. Углеводы же полностью разрушаются уже на ранних стадиях, а лигнинный скелет состоящий в основном из срединных пластинок, соединяющих клетки древесины превращается по определению В.И. Вернадского в **псевдоморфозу** называемую **окамлённой древесиной**.

### 6.5.3. Процессы образования горючих ископаемых и органогенных минералов

**Карбонизация** – это увеличение содержания углерода в клеточных стенках, что приводит к образованию горючих ископаемых. **Карбонизацию** древесины обуславливают различные факторы. Так процесс приводящий к образованию **торфа** и **бурого угля** начинается с частичной деструкции древесины аэробными микроорганизмами, тогда как образование **битумизированного угля** и **антрацита** начинается с атаки анаэробным микроорганизмами в отсутствии кислорода. В более поздней фазе происходят геохимические процессы под действием высокого давления и температуры, приводящие к образованию **графита** и возможно **алмаза** (табл. 337).

Таблица 337

Элементный состав древесины и продуктов её карбонизации

Материал	Возраст, млн. лет	С, %	Н, %	О, %
Древесина	–	48–51	5–7	43–45
Торф	0,6	55–60	5–6	34–38
Бурый уголь	0,6–60	65–76	5–6	17–25
Битумизированный уголь	60–280	78–91	4–5	4–15
Антрацит	280–350	92–98	1–4	1–3
Графит	800–1000	98–100	0–2	0
Алмаз	–	100	0	0

Существует несколько теорий происхождения углей. По **торфяно-антрацитовой теории метаморфизма** все бурые и каменные угли являются углефикационными ступенями одного генетического ряда: гумусовые вещества **торфа** – **бурые угли** – **каменные угли** – **графит**. По теории **дифференцированного метаморфизма** целлюлоза не ароматизируется и образует угли, которые не графитизируются. В присутствии белков, жиров, восков и смол из неё образуются

**высокобитуминизированные угли.** При участии же лигнина формируются **бурые** и **переходные** к каменным углям, которые могут превращаться в графитизирующиеся **антрациты** и **графит**.

Основными углеобразователями растительного происхождения являются **целлюлоза** и **лигнин**, но в этом процессе также принимают участие **белки**, **смолы**, **жиры** и **воски** (табл. 338).

Таблица 338

Состав древесных углеобразователей

Компонентный состав, %	Элементный состав, %				
	С	Н	О	N	S
Целлюлоза – 50	44,4	6,2	49,4	–	–
Лигнин – 30	60–63	6,0–6,4	30–35	–	–
Белки – 2-10	53–55	6,5–7,2	20–23	15,2–17,0	0,3–2,4
Смолы – 2-4	75–85	9–12	5–14	–	0,5
Жиры – 1-2	76–79	11–13	10–13	–	–
Воски – 0,5-1	80–82	13–14	4–6	–	–

После накопления растительного материала начинается процесс преобразования его компонентов – **диагенез**. Он начинается с торфяной стадии, по химизму схожей с процессами гумификации при почвообразовании (см. раздел 6.4) и заканчивается образованием бурых углей.

При образовании торфа наиболее долго в нём сохраняется лигнин, а полисахариды и белки быстро исчезают превращаясь в **гуминовые кислоты**. **Битумы** образуются в результате биохимических превращений жиров, смол, кутикулярных восков и других растительных метаболитов. **Древесный торф**, особенно образованный из лиственных пород характеризуется высокой степенью разложения древесины, 50% и более, однако присутствие в некоторых древесных породах веществ антисептического характера таких как **пиносильвин (сосна)** и **танины (дуб)** могут значительно снизить этот показатель (табл. 339)

Таблица 339

Групповой состав древесного торфа, %

Степень разложения, %	Целлюлоза	Трудно-гидролизуемые	Легко-гидролизуемые	Водорастворимые	Лигнин	Гуминовые кислоты	Битумы
45	2,8	5,5	27,7	3,4	19,8	38,8	1,7
50	2,3	2,6	28,7	4,3	17,6	41,6	2,6

Стадия торфообразования характеризуется интенсивным накоплением гуминовых кислот, по видимому отличающихся по строению от гуминовых кислот почв (рис. 134).

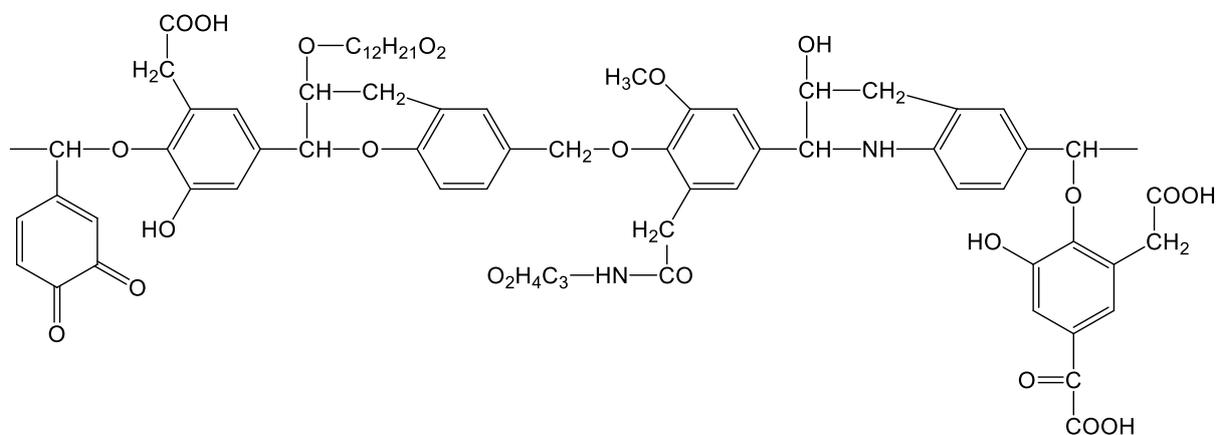


Рисунок 307. Строение фрагмента гуминовых кислот торфа по Сарканену

В процессе торфообразования уже на ранних стадиях лигнин может терять до 2/3 метоксильных групп. Затем происходит конденсация ароматических колец. С увеличением возраста торфа превращение лигнина в конденсированные ароматические системы усиливается, что служит причиной увеличения содержания углерода.

Ароматические структуры могут возникать и из продуктов деградации полисахаридов. Так **пировиноградная кислота** образующаяся из моносахаридов может легко ароматизироваться (рис. 308).

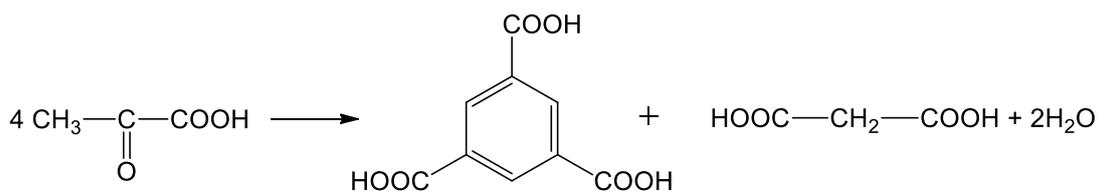


Рисунок 308. Схема ароматизации пировиноградной кислоты

**Торф** является продуктом бактериального разложения растительных остатков под слоем воды без доступа воздуха под действием ферментативных систем микроорганизмов. Он состоит из остатков растений в разной степени разложившихся и карбонизированных, с небольшим содержанием гумусовых кислот. Одна из разновидностей торфа называется **деревянистой** и состоит из остатков стеблей и корней древесных растений представляя собой гигроскопичную кусковатую массу бурого цвета. Его влажность в воздушно-сухом состоянии составляет

около 20%, плотность 0,7-0,75 г/см<sup>3</sup>, а теплотворная способность 3120 ккал/кг.

Торф единственный вид возобновляемого ископаемого топлива. Ежегодный прирост торфяного слоя составляет 1-2 мм, что означает ежегодное увеличение запасов до 1,5 т. на 1 га. Современное использование торфа составляет менее его годового прироста. Он используется для получения горючего газа, дёгтя, аммиака, уксусной кислоты и других веществ и продуктов, а также в качестве удобрения и грязелечебного средства.

Торф является исходным материалов для образования **гумусовых углей** или **гуммитов (бурые, битуминозные угли и антрациты)**. При их образовании протекают два процесса:

- **Карбонизация** – в сравнительно сухой среде и небольшом доступе кислорода. Образующиеся при этом угли сохраняют отчётливо видимое под микроскопом клеточное строение древесины, они похожи на древесный уголь-сырец;
- **Гелификация** – в сильно обводнённой среде без доступа воздуха заключается в разбухании растительных тканей и превращении их в аморфную массу – твёрдый коллоид.

На стадии образования **бурых углей** по сравнению с торфом увеличивается содержание углерода и уменьшается кислород, а также снижается содержание гуминовых кислот и изменяется их состав и строение на разных стадиях карбонизации (**углефикации**) (табл. 340).

Таблица 340

Состав бурых углей, %

Стадия углефикации	Гуминовые кислоты	С	Н	О
Торф	41,6	54,5	6,2	34,0
I	45,6	57,6	5,6	31,0
II	40,1	69,2	4,6	25,5
III	22,9	72,8	4,7	21,7

В гуминовых кислотах бурых и частично окисленных каменных углей по сравнению с торфяными больше углерода и меньше водорода, практически нет метоксидов, меньше гидроксидов, но больше хиноидных групп и парамагнитных центров (ПМЦ) (табл. 341).

Гумусовые кислоты углей, это смесь соединений различных по молекулярной массе и количеству кислородсодержащих групп. Часть из них растворимы в воде (**фульвокислоты**), часть в спирте и ацетоне (**гиматомелановые кислоты**), но значительное количество растворимых только в водных растворах щелочей (**гуминовые кислоты**) (табл. 342).

Таблица 341

## Характеристика гуминовых кислот

Источник гуминовых кислот	Элементный состав, %			Функциональный состав, мг-экв./г				ПМЦ N·10 <sup>-17</sup> /г
	С	Н	О	-OCH <sub>3</sub>	-COOH	-OH	=CO	
Торф	52–61	5,0–6,0	33–42	0,7–4,0	1,6–3,2	3,6–8,0	0,5–1,3	9–11
Бурый уголь	60–72	3,1–5,6	21–31	0,1	0,6–4,9	1,5–4,5	0,5–3,4	1,5–12
Каменный уголь	68–80	3,5–3,8	14–26	–	2,8–3,3	2,3–3,3	1,8–4,0	39

Таблица 342

## Гумусовые кислоты углей

Кислоты	Элементный состав, %			Функциональный состав, мг-экв./г	
	С	Н	О	-COOH	-OH
Фульвокислоты	41,5	5,7	47,1	10,0	3,0
Гиматомелановые	62,9	5,5	36,1	5,0	4,0
Гуминовые	66,0	4,5	25,0	6,0	4,3

По химическому строению гуминовые кислоты углей представляют собой высокомолекулярные соединения с молекулярной массой до 35000. Основной их структуры являются конденсированные структуры, включающие алициклические и ароматические кольца и достаточно длинные боковые ответвления, дающие при окислительном отщеплении такие кислоты, как **пимелиновую, корковую и азелаиновую**. Фрагменты структуры соединены между собой как углеродными, так и простыми эфирными связями, а функциональные группы содержатся как в углеродных циклах, так и в боковых ответвлениях. Парамагнетизм структур обусловлен наличием радикалов арильного или семихинонового типа, стабильность которых обеспечивается присутствием полисопряжённых систем.

**Бурые угли** отличаются слоистой структурой и хорошей сохранностью фрагментов растений, обычно различимых только с помощью микроскопа, но иногда (**лигнит**) и невооружённым глазом. Они состоят в основном из гуминовых кислот с примесью углеводов (**битумов**) и углеродистых фрагментов – «**карбидов**». Их естественная влажность 10-25%, степень битуминозности составляет 40-50%, плотность 1,1-1,2 г/см<sup>3</sup>, теплотворная способность 5-6 тыс. ккал/кг, цвет коричневый. Разновидность бурого угля – **лигнит** характеризуется ярко выраженным древесным строением. Обычно состоит из остатков хвойных древесных

пород, размер которых варьируется от небольших фрагментов до целых стволов. В бурых углях возраста около 60 млн. лет с включением остатков древесины лиственных пород найдены пентациклические тритерпеноиды – производные **бетулинола**, содержащегося в коре современных берёз – **аллобетулин**, **оксиаллобетулин**, **фриделин**, **фриделанол** и др. Этот факт, свидетельствует о чрезвычайной биогеохимической устойчивости соединений этого класса. Бурые угли используются в качестве топлива, для получения полукокса, дёгтя, горного воска – **озокерита** (от греч. *οξω* – издало запах, *ηρος* – воск) и горючего газа.

В результате **метаморфизма** – изменения вещества под воздействием совокупности геологических факторов на протяжении геологического времени, **буроугольная** стадия переходит в **каменноугольную** с содержанием углерода в начальный период 78%, уменьшенным содержанием кислорода и водорода за счёт выделения диоксида углерода и в меньшей степени воды и незначительного количества метана. На следующем этапе углефикации ( $C \approx 87-88\%$ ) выделение воды превалирует над выделением диоксида углерода и возрастает выделение метана. На границе **каменных углей** и **антрацитов** ( $C \approx 91\%$ ) в основном происходит выделение метана. При этом битуминозные вещества адсорбируются углём и химически связываются с ним. Битуминизация начинается уже при переходе от бурых углей к каменным, при этом в них исчезают остатки компонентов древесины, гуминовые кислоты конденсируются и теряют кислые свойства, и образуются битуминозные угли.

**Битуминозные угли** состоят из сложного сочетания аморфной гелифицированной массы с элементами растений (спорами, пылью, смоляными телами, фрагментами лигно-углеводной матрицы, кутикулой). В отличие от бурых углей, битуминозные уже не содержат гуминовых кислот, которые преобразуются в **карбоиды** – сильно уплотнённые высокомолекулярные углеродные структуры. Битуминозные угли имеют тонкослоистую структуру, нередко хрупки, раскалываются по многочисленным трещинам на толстые плитки или протоугольные бруски. Бурые угли обладают чёрным цветом, плотностью около  $1,2 \text{ г/см}^3$  и теплотворной способностью более  $8700 \text{ ккал/кг}$ . Используются в основном для получения металлургического кокса.

На конечном этапе битумы конденсируются с отщиплением низкомолекулярных продуктов удаляемых в газовую фазу и метаморфизм переходит в стадию образования **антрацитов**.

**Антрациты** состоят из углеводородов с высокой степенью карбонизации, карбоидов и тонко рассеянных **графитовых** частиц. Цвет антрацитов чёрный с металлическими отливами, иногда с пёстрой побегалостью, плотность  $1,5-1,7 \text{ г/см}^3$ , теплотворная способность более  $8350 \text{ ккал/кг}$ .

Если уголь рассматривать как горную породу, то его петрография выделяет три группы **мацералов**: **витринит**, **липтинит** и **инертинит**.

В группу **витринита** входят **телинит** имеющий ячеистую структуру, образующуюся из стволов, корней и листьев деревьев; **коллинит** – бесструктурный компонент образующийся из гумусового геля и заполняющими ячейки тилинита и **витро** – **детринит** образующийся из фрагментов растений и гумусового торфа.

Группа **липтинита** включает **споринит** образующийся из оболочек спор, **кутинит** – из кутина листьев и стеблей, **суберинит** – из суберина коры, **резинит** – из смол и т.д.

Группа **инертинита** включает **фюзенит** и **семивитрит**, образующиеся в результате частичного обугливания исходной древесины в результате лесных пожаров или окислительно-восстановительных процессов в условиях слабого обводнения и другие мацералы.

Дальнейшая карбонизация антрацитов под действием высоких температур приводит к образованию графита.

**Графит** состоит из углерода с микропримесями  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ . В его структуре содержатся тонкочешуйчатые агрегаты и волокнистые массы. Цвет графита железо-чёрный, он жирен на ощупь, электропроводен и кислотоупорен, плотность  $2,2 \text{ г/см}^3$ . Разновидность графита – **шунгит** – скрытокристаллический агрегат, плотностью  $1,8-2,0 \text{ г/см}^3$ , возможно имеющий метеоритное происхождение, содержит **фуллереновые** структуры.

По одной из теорий происхождения **алмазов** т.н. «ксеногенной» (лат. ксенос – чужой) они образовались за счёт поступления углерода из земной коры на глубину 150-200 км за счёт перемещения литосферных плит, а процесс их образования протекал при давлении 45 ГПа и температуре 900-1400°C.

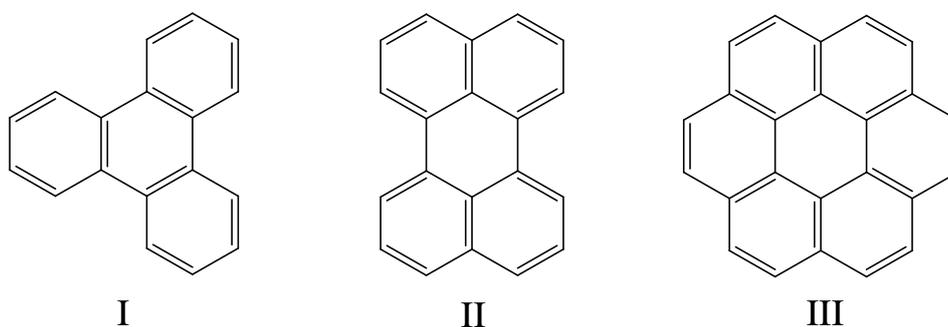
Химически чистому углероду соответствует лишь бесцветный алмаз. Цвет алмазов полихромной окраски обусловлен присутствием микропримесей  $\text{Si}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ti}$  и др. Плотность алмаза  $3,5 \text{ г/см}^3$ , он хрупок, но чрезвычайно твёрд. Его твёрдость в 1000 раз превышает твёрдость стекла.

Минералом органогенного (древесного) происхождения условно можно считать **гагат** – состоящий из углерода и высококарбонизированных углеводородов, образующий отдельные гнёзда среди песчанно-илистых пород. Гагат образовался из некоторых хвойных пород, чаще всего **араукарий** в результате метаморфизма смолистых деревьев погребённых в морском известковом иле. Цвет гагата чёрный, он не хрупок, с плотностью  $1,3-1,4 \text{ г/см}^3$ .

В генезисе **нефти** и **керогена** – рассеянного органического вещества, содержащегося в осадочных породах в суммарных количествах в 1000 раз превышающих запасы углей, также принимали участие древние

древесинные растения. Этот процесс заключался в распространении пыльцы и спор воздушными потоками на большом расстоянии с выносом их речными стоками в дельты рек и морскую литораль в течение геологического времени становящиеся либо материковой сушей, либо шельфом. Этим же путём туда попадали и растворимые компоненты гумусовых кислот, быстро коагулирующих при соприкосновении с морской водой. Таким образом с течением длительного времени образовывались массивные илистые осадки, погребяемые слоями осадочных пород\*. Благодаря наличию во внешней гомогенной оболочке пыльцевых зёрён – **экзине** сложных комплексов лигнина с полимеризованными каротиноидами и их эфирами, впервые выделенными Цетше и Викари в 1931 г. и названными **спорополенинами** ( $C_{90}H_{134}O_{15}(OH)_2$  – **тасманин**,  $C_{90}H_{111}O_{12}(OH)_9$  – **ботродендрин**), а во внутренней фибриллярной оболочке – **интине** многочисленных первичных метаболитов и активных ферментных систем возможно протекание большого разнообразия превращений этих компонентов.

При высоких давлениях на дне океана возможно протекание процессов ароматизации и конденсации приводящих к образованию многоядерных ароматических структур типа **трифенилена** (I), **перилена** (II) и **коронена** (III), найденных в нефти и керогене.



Подобные структуры образуются и на различных стадиях углефикации при образовании бурых, каменных углей и антрацита. По мере увеличения давления и температуры часть конденсированных структур керогена превращается в алифатические структуры нефти, а его степень конденсации возрастает.

Ещё одним органоминералом является **янтарь** – твёрдая ископаемая смола некоторых хвойных древесных пород (**гинко**). Образование янтаря (в основном **сукцинита**) связано с **фоссилизацией** смол сопровождается значительным их окислением и полимеризацией их компонентов по радикальному механизму с образованием кристаллических структур, при этом установлено превращение производных **абиединовой кислоты** в погребённой древесине в минералы

---

\* Современные реки выноса в океан около 700.000.000 т. органического вещества ежегодно

**фихтелит и ретен.** Приблизительная эмпирическая формула янтаря –  $C_{10}H_{16}O$ , кроме окисленных углеводородов он иногда содержит серу. Цвет в большинстве случаев – разные оттенки жёлтого, но присутствие микропримесей в поверхностном слое может его окрашивать в сине-зеленый и даже чёрный цвет. Плотность янтаря 1,1 г/см<sup>3</sup>, температура размягчения 150°C, плавления 300°C, горит, он светлым слегка коптящим пламенем, распространяя приятный запах, хорошо растворим в бензоле и сероуглероде.

# **ПРИЛОЖЕНИЯ**

# **I. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА РАСТИТЕЛЬНЫХ ТКАНЕЙ**

## **I.1. Отбор образцов, подготовка и разделка проб древесины для химического анализа**

Необходимость отбора образцов возникает в связи с неоднородностью древесины в пределах одной породы.

Для этого из различных мест партии древесины отбирают несколько бревен. Каждое бревно распиливают на три равные части; две крайние отбрасывают, а из средней выпиливают три диска – два с краев и один из середины, толщиной 15 мм. Диски должны быть окорены и не иметь пороков и местных засмолений. Все диски из одной партии сырья объединяют и получают среднюю пробу.

Из технологической щепы и технологических опилок также отбирают средние пробы, которые составляют из десяти индивидуальных проб (не менее 10 кг каждая), отобранных из различных мест партии.

Отобранные образцы в виде дисков или щепы измельчают до опилок. При этом необходимо измельчать весь образец целиком, иначе проба может оказаться непредставительной. Полученные опилки подсушивают на воздухе до влажности 8...10 % и подвергают дополнительному измельчению в мельницах режущего типа. При измельчении древесина не должна нагреваться и загрязняться материалом мельницы, который должен быть стоек к действию кислот, танинов и т. п.

Доизмельченные опилки сортируют на ситах и отбирают фракцию, как правило, 0,5...0,25 мм. Отбираемая для анализа фракция должна составлять 90...95 % от первоначального образца, во избежание отбрасывания частей древесины, которые труднее размалываются (например, поздняя или ядровая древесина). Однородные по размеру опилки объединяют и тщательно перемешивают.

Размеры опилок определяют таким образом, чтобы их максимальный размер обеспечивал проникновение реагентов внутрь частиц, с другой стороны, образец не должен быть слишком измельчен, так как это может привести к изменению компонентов древесины в процессе размола.

При фракционировании опилок по размеру происходит некоторое перераспределение компонентов. Тонко измельченный и более грубый древесный материал может несколько отличаться по составу. Так, например, вещество истинной срединной пластинки измельчается легче, чем вещество клеточных стенок, и фракция наиболее мелких частиц может обогатиться лигнином. Особенно заметные различия наблюдаются в распределении экстрактивных веществ. В идеальном случае использование для анализа образца в целом позволяет избежать опасности

перераспределения компонентов в результате фракционирования. Однако присутствие тонко измельченного материала может при некоторых анализах привести к недостаточно точным результатам вследствие влияния различий в поверхности частиц, влияющих на протекание реакции, а также вызвать трудности при фильтровании. Следует, однако, помнить, что при анализе древесных пород, богатых экстрактивными веществами, отбрасывание очень мелких частиц может привести к заниженным данным в определении этих веществ, а при определении целлюлозы требуются частицы, однородные по размеру.

Отсортированные опилки выдерживают некоторое время на воздухе (24...48 часов), при этом их влажность доводится до равновесного состояния с относительной влажностью воздуха. Сушка проб древесного сырья, предназначенного для химического анализа, в сушильных шкафах недопустима.

Иногда средняя проба древесины бывает очень большой, а из нее необходимо отобрать лабораторную пробу для анализа в количестве не более 0,5 кг, состав которой точно воспроизводит бы средний состав анализируемого материала. С этой целью проводят так называемую разделку проб.

Разделка первичной пробы состоит из перемешивания и сокращения, которое проводят методом квартования. Для перемешивания первичную пробу насыпают конической горкой с помощью лопатки. При этом каждую лопатку пробы насыпают на вершину горки. Затем весь материал переносят на другое место, насыпая его в виде новой горки вышеописанным способом. Эту операцию повторяют несколько раз.

После перемешивания пробы таким способом, ее уменьшают. Для этого горку расплющивают, делят на четыре равные части и отбирают два противоположных сектора. Перемешивают отобранный материал, снова собирают в горку, расплющивают, делят на четыре части и т. д. После последнего сокращения расплющенную горку делят на 16...20 квадратов и из середины квадратов, расположенных в шахматном порядке, совком отбирают пробы по всей глубине слоя. Отбранную пробу помещают в стеклянную банку с притертой пробкой и используют для проведения всех анализов с определением влажности в каждом отдельном случае.

## **I.2 Оборудование и техника проведения анализа древесины**

### *Лабораторная посуда*

При анализе древесины применяют следующую стеклянную посуду: колбы конические (Эрленмейера); стаканы высокие и низкие с носиком и без носика; стаканчики для взвешивания (бюксы) высокие и низкие; воронки простые конусообразные; капельницы; колбы мерные с притертой

пробкой и без нее; мензурки; цилиндры измерительные с носиком или с пришлифованной пробкой (емкостью 5, 10, 25, 50, 100, 1000 и 2000 мл) и с делениями (емкостью 1, 2, 5, 10 и 25 мл); бюретки различной конструкции и емкости; колбы для перегонки круглодонные (Вюрца); колбы для фильтрования под вакуумом (Бунзена) со шлифами и без шлифов; изделия с пористыми пластинками (стеклянные пористые фильтры) двух видов – воронки фильтрующие пористые и тигли фильтрующие; холодильники шариковые, предназначенные для охлаждения, конденсации и возвращения конденсата в реакционное пространство, и прямые для перегонки (Либиха); эксикаторы без крана и с краном (вакуумные), предназначенные для высушивания и сохранения веществ легко поглощающих влагу; газометры, предназначенные для отбора и хранения под давлением небольших количеств газа; аппараты для экстрагирования (Сокслета). Предназначенные для извлечения твердых веществ при помощи растворителя; плоские чашки (Петри); часовые стекла; стеклянные палочки.

Кроме стеклянной, необходима также фарфоровая посуда: стаканы фарфоровые; кружки с носиком; воронки Бюхнера, предназначенные для фильтрования осадков под вакуумом; тигли низкие и высокие и крышки к ним; чашки выпарительные.

Приборы для проведения реакций собирают из отдельных частей, имеющих стандартные шлифы. Для крепления колб используют зажимы и круглые лапки.

При необходимости перемешивания содержимого реакционного сосуда применяют мешалки различных типов: плоские, пропеллерные, лопастные, магнитные (последние применяют для перемешивания в закрытом сосуде). Мешалки крепят или при помощи стеклянной трубки, укрепленной в резиновой пробке, или применяют жидкостные затворы (например глицериновые).

### *Нагревание и охлаждение*

Реакционные сосуды нагревают преимущественно при помощи электрических приборов, используя для этого инфракрасные лампы (например, при сушке древесины), электрические плитки и колбонагреватели. Для обеспечения равномерности нагрева и повышения безопасности при работе с горючими жидкостями используют нагревательные бани. В качестве теплопроводящей среды в них применяют воздух, воду, растворы солей, органические жидкости или сплавы металлов, реже – песок. Для температур до 250 °С наиболее удобны масляные или парафиновые бани; однако следует помнить, что попадание воды в эти бани вызывает её резкое вскипание и разбрызгивание горячей жидкости. При высоких температурах глицериновые и масляные бани

«дымят», поэтому работать нужно в вытяжном шкафу. Баню закрепляют на штативе таким образом, чтобы ее можно было при необходимости легко опустить и убрать от прибора. Для контроля температуры в баню вводят термометр. Для регулировки температуры применяют приборы, состоящие из контактного термометра и реле, однако, наиболее удобны и точны применяемые для этой цели термостаты.

Особую осторожность следует проявлять при нагревании огнеопасных жидкостей.

Категорически запрещено пользоваться при нагреве этих жидкостей открытым пламенем или электрической плиткой с наружными спиралями. Нагрев необходимо вести в вытяжном шкафу, используя водяную баню. К числу наиболее опасных жидкостей, используемых в лабораторных работах, относится эфир, имеющий плотность паров больше плотности воздуха и опускающийся в отсутствие вытяжки вниз, где может образоваться взрывоопасная концентрация.

Для охлаждения реакционной смеси применяют воду, лед, смесь льда с поваренной солью (температура до  $-20^{\circ}\text{C}$ , соотношение 3:1), смесь твердой углекислоты со спиртом или ацетоном (до  $-78^{\circ}\text{C}$ ). Для получения более низких температур (до  $-198^{\circ}\text{C}$ ) используют жидкий азот, который хранят в сосудах Дьюара.

### ***Работа под вакуумом***

Для создания вакуума применяют обычно водоструйные и масляные насосы.

Водоструйный насос создает вакуум, величина которого ограничена упругостью паров воды (2000 Па). Максимальный вакуум, достигаемый в масляном насосе, составляет  $1,33 \dots 0,133$  Па. Следует помнить, что вакуум ухудшается, если разряжаемая газовая среда содержит легко конденсируемые газы, способные переходить в зоне давления насоса в жидкое состояние и разбавлять масло. Во избежание этого применяют подсос небольшого количества атмосферного воздуха через газобалластный вентиль насоса, а также используют промежуточную емкость – ловушку, охлаждаемую, например, смесью сухого льда с ацетоном.

Приборы, работающие под вакуумом, должны иметь, возможно, меньшее число сочленений и деталей небольшого сечения. Вакуумный насос следует присоединить к прибору только через промежуточную емкость.

## ***Фильтрация и центрифугирование***

Обычно фильтрация проводят через воронку с предварительно смоченным бумажным фильтром. Для ускорения фильтрации используют вакуумирование. Размер воронки должен соответствовать количеству осадка, который должен покрывать всю поверхность фильтра равномерно, не слишком толстым слоем. Для удаления остатка исходного раствора производят промывку осадка небольшими порциями подходящего растворителя, отключая вакуум перед добавлением растворителя.

Сильные кислоты и щелочи, а также окислители могут разрушать бумажный фильтр, поэтому в их присутствии применяют пористые стеклянные фильтры с различным размером пор (№ 1, 2, 3).

## ***Выделение из растворов***

Получение осадков веществ из растворов путем изменения температуры или изменением растворяющей способности среды в химии древесины используется лишь в некоторых специальных случаях; например, при получении полиморфных модификаций целлюлозы, разделения гемицеллюлоз и экстрактивных веществ различных классов. Следует помнить, что целлюлоза в ряде растворителей, например щелочах, на холоду растворяется лучше, чем при нагревании, а для выделения органических соединений используют, как правило, смеси растворителей, состав которых подбирается предварительно.

## ***Перегонка и ректификация***

Перегонка является важнейшим методом разделения и очистки жидкостей. В химии древесины она используется, например, при определении пентозанов для выделения фурфурола. Прямоточная перегонка заключается в нагревании жидкостей до кипения и конденсации их паров в холодильнике. Если часть конденсата стекает навстречу пару и возвращается в колбу, то такая перегонка называется противоточной, или ректификацией. Простую перегонку используют, когда летучести двух жидкостей отличаются существенно. Температура кипения испаряемой жидкости должна составлять 40...150 °С во избежание значительных потерь или разложения растворителя. Жидкости с температурой кипения более 150 °С перегоняют под вакуумом или с водяным паром (терпены).

## ***Экстрагирование***

Для экстракции твердых веществ их помещают с растворителем в колбу с обратным холодильником, нагревают, фильтруют или

декантируют. Для более полной экстракции используют автоматически работающие приборы. Наиболее распространен экстрактор Сокслета, имеющий боковую сифонную трубку, через которую экстракт сливается периодически в колбу, когда уровень жидкости в насадке поднимается до верхнего колена сифона.

Экстракцию жидкостей проводят в делительной воронке, которую осторожно взбалтывают, удерживая пробку и кран. Делительную воронку периодически переворачивают и открывают кран для выпуска образовавшихся паров. После отстаивания разделяют образующиеся два слоя: нижний слой сливают через кран, а верхний – через верхнее отверстие.

Для повышения количества экстрагируемых веществ экстракцию проводят в несколько приемов небольшими порциями растворителей.

### **1.3. Особенности и последовательность химического анализа древесины, коры и древесной зелени**

Анализ древесины включает в себя определение состава древесины, выделение, очистку и характеристику ее отдельных компонентов.

Большой трудностью при анализе древесины является то, что основные компоненты клеточной стенки как структурно, так и химически связаны между собой. Вследствие этого разделение компонентов невозможно без их значительной деструкции и изменения свойств. Выделенные компоненты всегда содержат примеси других составных частей древесины. Для химического анализа древесины наряду с классическими методами аналитической и органической химии применяются модифицированные методы. Методы количественного определения основных компонентов древесины могут быть прямыми – основанными на непосредственном выделении их из древесины (холоцеллюлоза, целлюлоза, лигнин) или косвенными. Косвенные методы подразделяются на две группы:

1. Методы, основанные на расчете компонента по разности (гемицеллюлозы = холоцеллюлоза – целлюлоза);
2. Методы с количественным определением производных, с последующим пересчетом по эмпирическим формулам (пентозаны по фурфуролу).

Для определения экстрактивных веществ применяются методы, при помощи которых определяют целые группы веществ, характерных для данной древесной породы.

При проведении суммарных анализов необходимо придерживаться определенной последовательности определения (выделения) компонентов древесины – схем анализа (рис. I).

Но ни одна схема анализа древесины не обеспечивает абсолютного количественного выделения чистых неизменных химически индивидуальных компонентов. Поэтому химический анализ древесины в определенной степени условен. Все методы анализа позволяют практически определять не индивидуальные компоненты, а лишь условные фракции.

Из-за сложности и трудоемкости суммарных анализов в практике химического анализа древесины часто предпочитают определять индивидуальные компоненты по стандартным методам.

Критерием правильности результатов химического анализа древесины служит суммирование данных анализа. Если все компоненты древесины определены точно, при анализе не было их потерь, наложения компонентов друг на друга в виде примесей, неучтенных компонентов из-за условности и неточности всех примененных методик, то сумма всех компонентов должна быть близка к 100 %. На практике сумма, равная точно 100 %, может получиться лишь случайно, и суммирование дает обычно значение в интервале 95...102 %. Суммирование можно проводить по разным схемам, например: экстрактивные вещества + холоцеллюлоза + лигнин + зола = 100 %. При этом допустимые погрешности анализов (разница между результатами анализа параллельных проб) должна составлять не более: целлюлоза Кюршнера-Хоффера – 1,0 %; лигнин Класона – 0,5 %; пентозаны (по фурфуролу) – 0,4%; полиурониды – 0,5 %; экстрактивные вещества, растворимые в органических растворителях – 0,5 %; водорастворимые экстрактивные вещества – 0,5 %; зольность – 0,02 %; влажность – 0,5 %.

Методы анализа коры и древесной зелени отличаются от методов применяемых при анализе древесины, что приводит к использованию и других схем анализа (рис. II, III).

#### **I.4. Определение содержания воды в древесине**

Относительную влажность (влажность) исследуемого образца определяют в отдельных параллельных пробах (не менее двух) и рассчитывают по ней коэффициент сухости  $K_{\text{сух}}$ , показывающий относительное содержание в древесине абсолютно сухого материала. От правильного определения влажности зависит точность всех химических анализов. Для определения влажности древесины используют различные методы: высушивание в различных условиях, отгонку воды с неполярными растворителями и др.

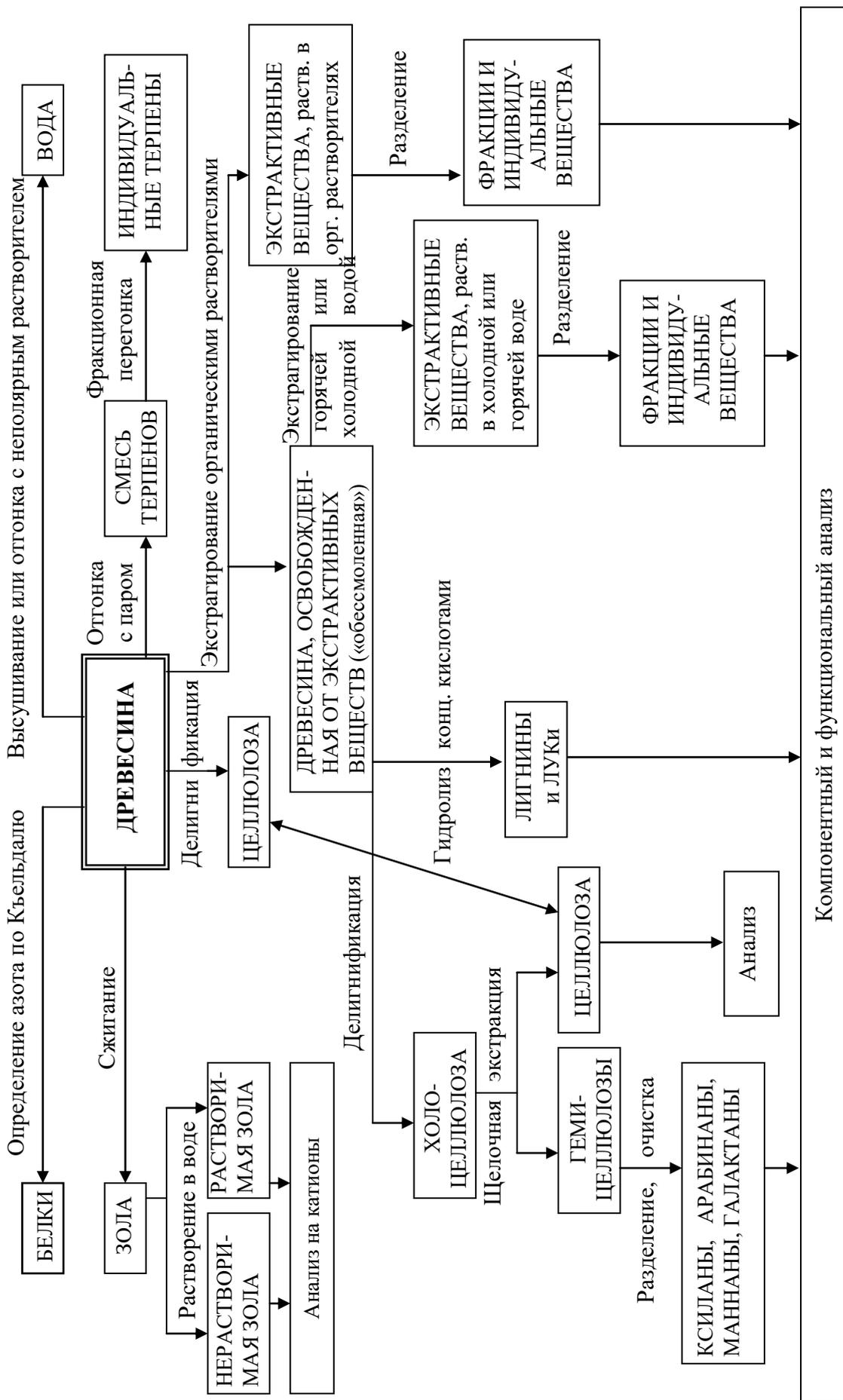


Рисунок 1. Схема анализа древесины

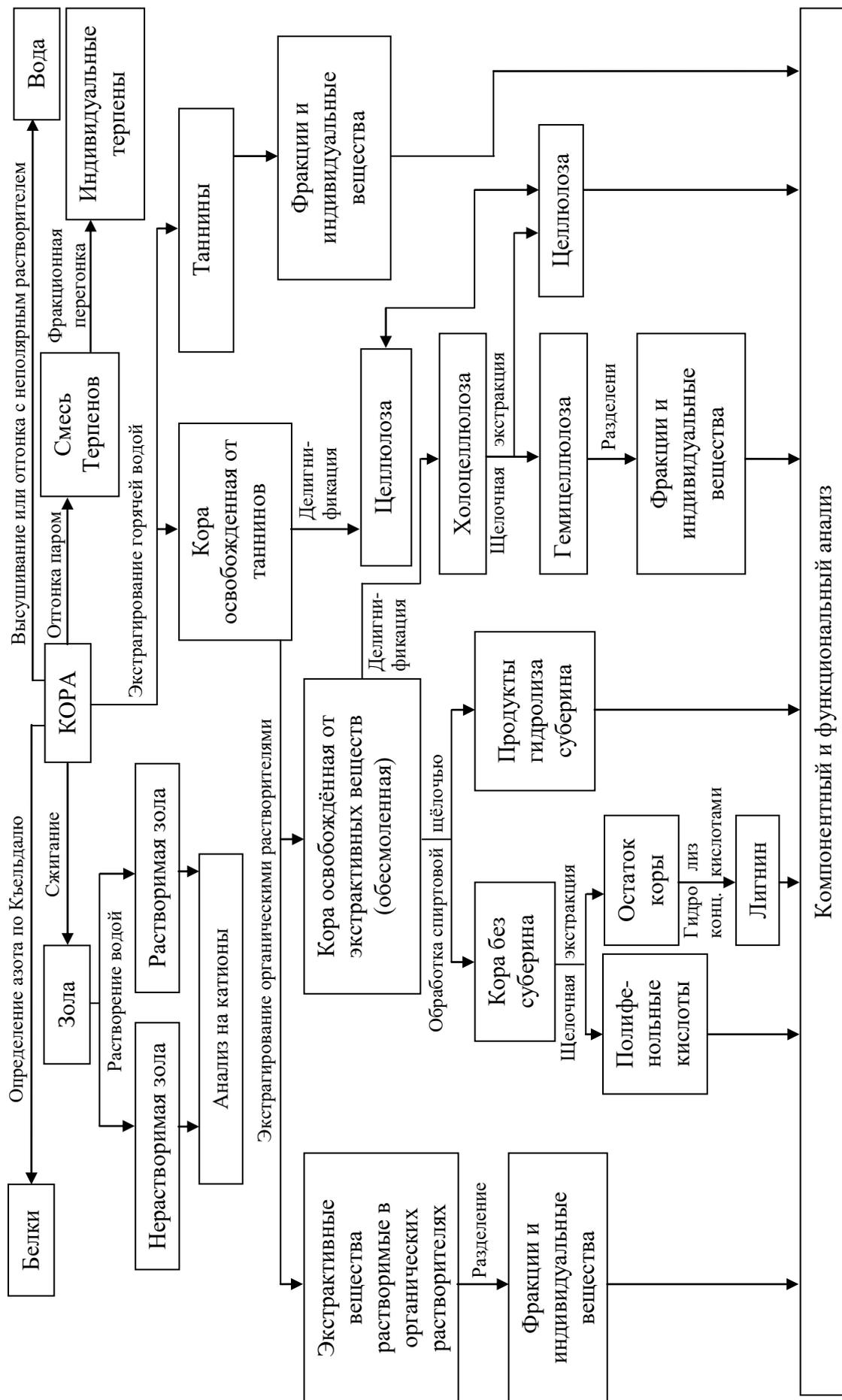


Рисунок П. Схема анализа коры



#### 1.4.1. Определение влажности гравиметрическим методом

Анализ основан на высушивании навески древесины (около 1 г или более) в стаканчике для взвешивания (бюксе), стеклянном или алюминиевом, до постоянной массы.

Этот метод наиболее простой, хорошо воспроизводимый и достаточно точный для большинства случаев. Однако он в известной степени условен. При высушивании могут удаляться летучие эфирные масла. Это приводит к завышению значения влажности. Сушка может сопровождаться окислением компонентов древесины, что будет приводить к увеличению ее массы.

**Методика анализа.** Чистый бюкс (в открытом виде вместе с крышкой) высушивают в сушильном шкафу при  $103 \pm 2$  °С до постоянной массы. Помещают в бюкс навеску опилок около 1 г и сушат бюкс с навеской в течение 3 часов. Перед извлечением из сушильного шкафа бюкс закрывают крышкой, а затем помещают в эксикатор и после охлаждения взвешивают. Время охлаждения должно быть строго постоянным. Перед взвешиванием крышку бюкса на короткое время приоткрывают, чтобы уравнять давление воздуха. Повторяют сушку по 1 ч (с последующим охлаждением и взвешиванием) до постоянной массы.

Относительную влажность древесины в процентах рассчитывают по формуле

$$W_{\text{отн}} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} \cdot 100\% ,$$

где  $m$  – масса пустого бюкса, г;

$m_1$  – масса бюкса с навеской до высушивания, г;

$m_2$  – масса бюкса с навеской после высушивания, г.

Коэффициент сухости древесины рассчитывают по формуле

$$K_{\text{сух}} = \frac{m_2 - m_1}{m_1 - m} = \frac{100 - W_{\text{отн}}}{100} .$$

**Во всех последующих химических анализах для расчета абсолютно сухой навески древесины значение взятой воздушно-сухой навески умножают на  $K_{\text{сух}}$ .**

#### 1.4.2. Определение влажности объемным методом по Дину и Старку

Метод основан на отгонке воды в виде азеотропной смеси с несмешивающимся с водой органическим неполярным растворителем. В качестве такого растворителя чаще всего используется толуол.

Анализ проводят в специальном приборе (рис. IV), состоящим из колбы для перегонки 2, обратного холодильника 4, снабженного

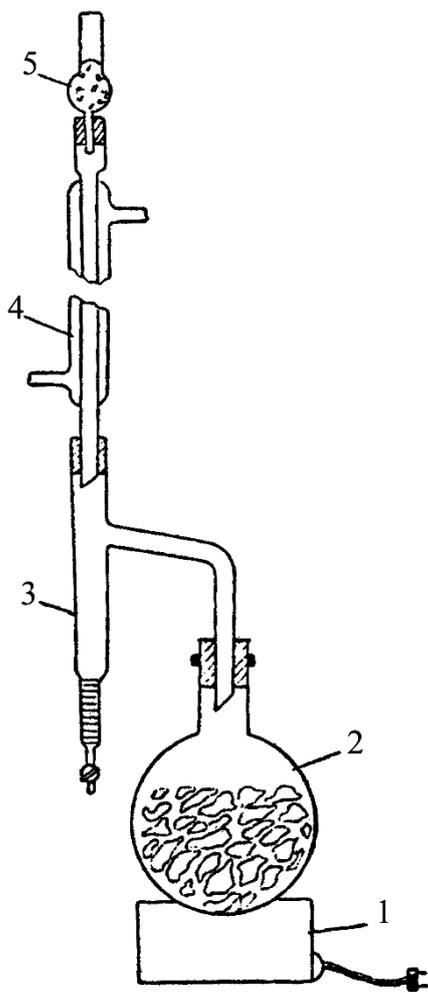


Рисунок IV. Прибор для определения влажности древесины отгонкой воды с неполярным растворителем

хлоркальциевой трубкой 5 и приемника 3 (ловушки-сифона) с краном в нижней части. Количество отогнанной воды определяют либо измерением ее объема (в градуированном приемнике), либо взвешиванием (после слива из приемника).

Этот метод особенно пригоден для определения влажности древесины с высоким содержанием летучих компонентов. Ошибку в результаты анализа вносят летучие вещества, растворимые в воде. Для получения достаточно точных данных необходимо применять большие навески (от 20 до 100 г).

**Методика анализа.** Древесные опилки в количестве 30 г помещают в колбу емкостью 250 мл и заливают таким количеством растворителя (толуол, ксилол, бензол), чтобы его содержание не превышало половины объема колбы. Колба соединяется с градуированной ловушкой и затем с холодильником, после чего начинают нагревать колбу в колбонагревателе 1 (см. рис. 9).

Пары растворителя и воды поступают в холодильник, где конденсируются и стекают в градуированную ловушку, образуя два несмешивающихся слоя. Скорость перегонки регулируется степенью нагрева бани, с таким расчетом, чтобы из трубки холодильника падало 2...3 капли в секунду.

Отгонка воды с растворителем прекращается с отключением нагрева, после того, как уровень воды в ловушке перестанет изменяться.

По охлаждении прибора отключают холодильник, стеклянной палочкой сталкивают со стенок ловушки крупные капли воды, определяют объем отогнанной воды в градуированной части ловушки и вычисляют влажности относительную и абсолютную, %, по формулам:

$$W_{\text{отн}} = \frac{m_1 \cdot 100}{m_2} ; \quad W_{\text{абс}} = \frac{m_1 \cdot 100}{m_2 - m_1} ,$$

где  $m_1$  – масса отогнанной воды, г;  
 $m_2$  – начальная масса древесины, г.

## I.5. Определение содержания минеральных веществ

Минеральные вещества содержатся в соках дерева, входят в состав экстрактивных веществ и компонентов клеточной стенки. При сжигании древесины они образуют золу. Количество золы характеризует содержание минеральных веществ в древесине, но точно не равно ему, так как при сжигании с последующим прокаливанием многие неорганические соединения переходят в оксиды или карбонаты. При анализе золы можно применять эмиссионный спектральный анализ. А также химический анализ с использованием гравиметрических, объемных, фотоколориметрических и комплексонометрических методов.

### I.5.1. Определение зольности древесины

Методы определения зольности основаны на сжигании навески с последующим прокаливанием золы до постоянной массы. Неопределенность анализа заключается в том, что для одного и того же образца древесины количество золы изменяется в зависимости от температуры озоления. При озолении следует избегать слишком высоких температур, так как при этом могут улетучиться хлориды и карбонаты щелочных металлов. Карбонаты же щелочноземельных металлов частично разлагаются, а также проходят вторичные реакции с образованием силикатов и других солей. Поэтому нужно применять, возможно, более низкую температуру, обеспечивающую полное сгорание углерода и не превышающую температуру красного каления муфельной печи (550...600 °С). При озолении древесины нельзя допускать ее воспламенения, так как при этом возможны потери золы.

**Методика анализа.** Пустой фарфоровый тигель с крышкой прокаливают в муфельной печи при стандартной температуре  $575 \pm 25$  °С или другой заданной температуре до постоянной массы. Помещают в тигель навеску опилок 2...3 г. Опилки должны занимать не больше половины объема тигля. Осторожно озоляют пробу древесины на электрической плитке (в вытяжном шкафу) или на краю муфельной печи. Если тигель не вмещает всю навеску, то ее вносят по частям, осторожно помещая новую порцию после окончания озоления предыдущей. Затем тигель с золой прокаливают в муфельной печи при заданной температуре в течение 3...4 ч (до полного удаления углерода, о чем свидетельствует отсутствие черных частичек). Если зола при этом имеет темный цвет, ее осторожно смачивают несколькими каплями 3%-ного раствора пероксида водорода. Затем выпаривают жидкость, помещая тигель на плитку, и вновь прокаливают около 1 часа. Тигель извлекают из муфельной печи щипцами, закрывают крышку и дают немного остыть, поместив на несгораемую подставку (1...2 мин), после чего переносят в эксикатор. После

охлаждения в эксикаторе (30...40 мин) тигель с золой взвешивают и продолжают прокаливание по 1 ч до достижения постоянной массы (разница двух взвешиваний не более 0,0002 г).

Массовую долю золы (зольность) в процентах по отношению к абсолютно сухой древесине рассчитывают по формуле

$$Z = \frac{m_1 - m}{m_2} \cdot 100\% ,$$

где  $m_1$  – масса тигля с золой, г;

$m$  – масса пустого тигля, г;

$m_2$  – абсолютно сухая навеска древесины, г.

## **I.6. Определение содержания экстрактивных веществ**

При химическом анализе древесины чаще всего определяют не индивидуальные соединения, а определенные группы экстрактивных веществ, а именно:

1. Вещества, летучие с паром.
2. Вещества, растворимые в органических растворителях (либо в одном из них, либо в смеси растворителей).
3. Вещества, растворимые в воде (холодной или горячей).

Очень часто экстрагирование проводят как предварительную операцию перед определением других компонентов древесины, например, лигнина или холоцеллюлозы.

### **I.6.1. Определение веществ, летучих с водяным паром**

Метод основан на пропускании водяного пара через колбу с исследуемой древесиной (рис. V). Исследуемый образец древесины помещают в 500-мл круглодонную колбу 2. Пар в эту колбу поступает из парообразователя 1, в который опущена трубка для его сообщения с атмосферой. Нагревание парообразователя ведут на газовой горелке Бунзена через асбестовую сетку. Пар из парообразователя поступает в колбу через сифон, который должен быть полностью погружен в образец древесины. Между парообразователем и перегонной колбой устанавливают тройник, который закрывается винтовым зажимом. Он необходим для периодического удаления конденсата, образующегося в процессе перегонки в соединительной системе.

Так как в перегонной колбе всегда конденсируется некоторое количество водяного пара, во время перегонки ее следует также нагревать.

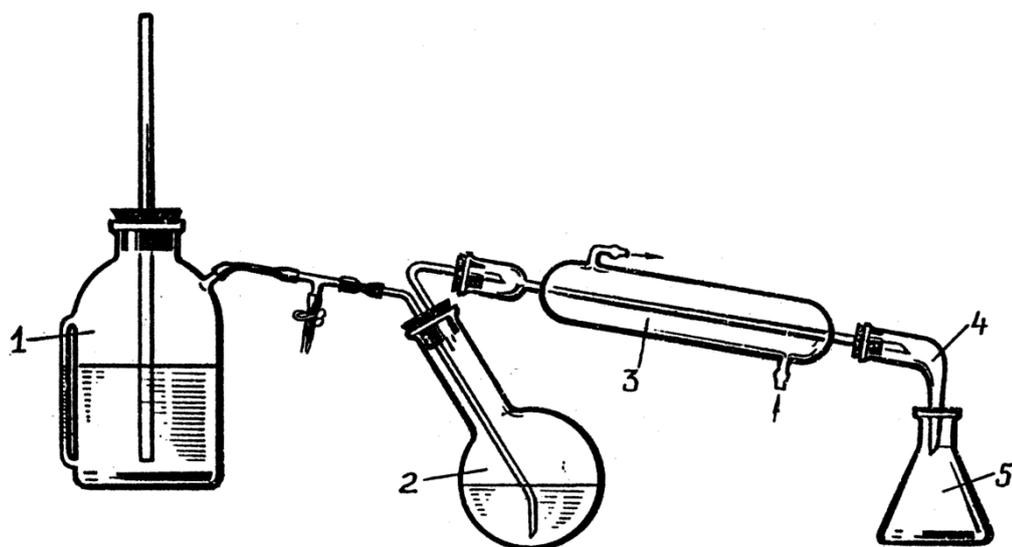


Рисунок V. Прибор для определения летучих веществ в древесине

Выходящие из перегонной колбы экстрактивные вещества вместе с водяным паром поступают в нисходящий холодильник Либиха 3. Холодильник соединяется с приемной колбой 5 с помощью алонжа 4.

**Методика анализа.** В парообразователь 1 наливают дистиллированную воду, заполняя его приблизительно наполовину. Закрывают его пробкой с трубкой. Нижнее отверстие трубки должно доходить почти до дна парообразователя. В перегонную колбу 2 через воронку помещают образец древесных опилок массой 20–30 г. Закрывают колбу пробкой с сифоном. Сифон должен быть соединен с парообразователем через тройник. Начинают нагревать парообразователь на газовой горелке через асбестовую сетку. Когда вода закипит и через тройник пойдет «сухой» пар, **осторожно закрывают** тройник винтовым зажимом и уменьшают скорость нагревания. Если в процессе перегонки в перегонной колбе будет увеличиваться количество вещества (за счет конденсации водяного пара), то её следует нагревать. Периодически приоткрывать винтовой зажим на тройнике для удаления конденсата, скапливающегося в соединительных трубках.

Влажность древесины определяют в отдельной пробе методом отгонки с растворителем. Содержание летучих веществ –  $\text{Э}_{\text{В.П.1}}$  – определяют по уменьшению массы древесины после их отгонки, её высушивания и взвешивания. Под действием пара могут дополнительно образоваться летучие кислоты – уксусная и муравьиная. В полученном же дистилляте определяют количество летучих веществ нерастворимых в воде –  $\text{Э}_{\text{В.П.2}}$  –, отделяющихся от конденсата в виде слоя масла – терпены и их производные.

Содержание веществ, летучих с водяным паром  $\text{Э}_{\text{П.В.1}}$  и  $\text{Э}_{\text{П.В.2}}$  определяют по формулам:

$$\mathcal{E}_{\text{В.П.1}} = \frac{m_2 - m_1}{m_2} \cdot 100\% ; \quad \mathcal{E}_{\text{В.П.2}} = \frac{m_3}{m_2} \cdot 100\% ,$$

где,  $m_1$  – масса древесины после отгонки летучих веществ, г;

$m_2$  – абсолютно сухая навеска древесины, г;

$m_3$  – масса терпенов и их производных, г.

После определения сравнивают два этих показателя, делая определенные выводы. Следует заметить, что для определения летучих с водяным паром веществ необходимо использовать отдельный, быстро приготовленный образец древесины. Образцы, подготовленные для других анализов, не подходят для отгонки летучих веществ, так как во время подготовки большой партии древесины к анализу при размалывании, подсушивании на воздухе и просеивании может теряться часть летучих веществ.

### **1.6.2. Определение веществ, растворимых в органических растворителях**

При определении веществ, растворимых в органических растворителях, используют либо один определенный растворитель, либо последовательно ряд растворителей, либо смеси растворителей. В зависимости от применяемых растворителей и условий, количество и состав извлекаемых веществ будут различными. Применяя последовательно экстрагирование различными растворителями, можно экстрактивные вещества разделить на фракции. Однако полностью извлечь эти вещества не всегда удастся.

По растворяющей способности, наиболее часто применяемые органические растворители можно расположить в следующий ряд: этанол > ацетон > дихлорметан > дихлорэтан > диэтиловый эфир > петролейный эфир. Наилучшим растворителем считается спирто-бензольная или спирто-толуольная смесь (1:1 или 1:2).

Необходимую продолжительность экстрагирования лучше всего установить на опыте. С этой целью проводят несколько операций экстрагирования с увеличением его продолжительности до получения постоянных значений количества экстрагируемых веществ.

Экстрагирование органическими растворителями производят в специальных аппаратах: аппаратах Сокслета (рис. VI) или аппаратах ускоренного действия (рис. VII). Нагревают аппарат на водяной бане с регулируемой температурой или на песчаной бане, в зависимости от температуры кипения растворителя.

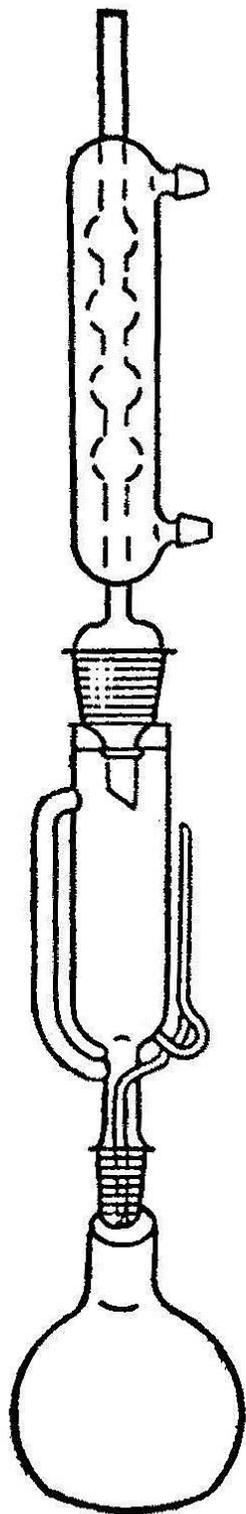


Рисунок VI. Аппарат Сокслета

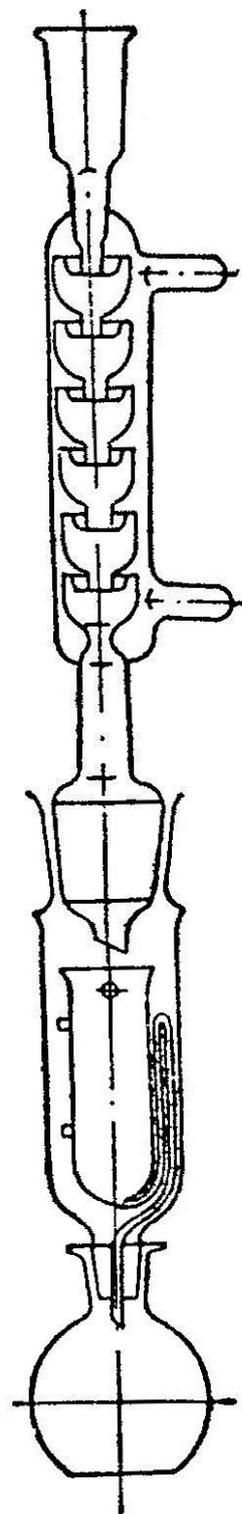


Рисунок VII. Прибор для экстракции древесины ускоренным методом

Количественное определение экстрактивных веществ можно осуществить двумя способами:

- 1) взвешиванием сухого экстракта после отгонки растворителя;
- 2) по уменьшению массы древесины после экстрагирования.

Второй метод менее точен, но он позволяет учесть летучие экстрактивные вещества, теряющиеся при отгонке растворителя.

Экстрагирование проводят так же, как предварительную обработку («обессмоливание») при определении других компонентов древесины – холоцеллюлозы и лигнина. В этих случаях при расчете массовой доли определяемого компонента в процентах от абсолютно сухой исходной (необессмоленной) древесины учитывают коэффициент экстрагирования.

**Методика анализа.** Навеску воздушно-сухих опилок (около 2–3 г) помещают в гильзу, свернутую из фильтровальной бумаги. Гильзу с опилками помещают в насадку для экстрагирования, причем уровень опилок в гильзе должен быть на 1...1,5 см ниже уровня сифонной трубки. В колбу наливают 200 мл растворителя. Собирают аппарат, ставят его на водяную (или песчаную) баню. Температуру бани регулируют в зависимости от применяемого растворителя. Вода в холодильник подается со скоростью, обеспечивающей полную конденсацию паров растворителя. Пары поднимаются по трубке насадки, конденсируются в обратном холодильнике, и растворитель стекает на опилки. По достижении верхнего уровня сифонной трубки растворитель стекает в колбу. Экстрагирование продолжают в течение 2...3 ч (18...20 сливов растворителя) затем аппарат снимают с бани, отсоединяют насадку от колбы и холодильника. Раствор (экстракт) переливают в высушенную до постоянной массы колбу и отгоняют растворитель на водяной (или песчаной) бане через прямой холодильник. Колбу со смолой сушат в сушильном шкафу при  $103 \pm 2$  °С до постоянной массы и взвешивают.

Массовую долю экстрактивных веществ в процентах по отношению к абсолютно сухой древесине рассчитывают по формуле:

$$\mathcal{E}_{\text{о.р.}} = \frac{m_1 - m}{m_2} \cdot 100\% ,$$

где  $m_1$  – масса колбы со смолой, г;

$m$  – масса пустой колбы, г;

$m_2$  – абсолютно сухая навеска древесины, г.

По полученному результату рассчитывают **коэффициент экстрагирования**:

$$K_{\mathcal{E}} = \frac{100 - \mathcal{E}_{\text{о.р.}}}{100}$$

который используют при расчете массовых долей холоцеллюлозы и лигнина. Обессмоленные опилки после подсушивания на воздухе используют для дальнейшего анализа, экстрактивные вещества оставляют для определения их компонентного состава.

### 1.6.3. Определение веществ, растворимых в холодной воде

Обычно определяют суммарное количество веществ, растворимых в холодной или горячей воде. Количество этих веществ находят или по уменьшению массы абсолютно сухой древесины, или по количеству сухого остатка после выпаривания водного экстракта (аликвотной пробы).

Экстрагирование водой, как правило, проводят после экстрагирования органическими растворителями, при котором может извлекаться часть водорастворимых веществ – танины, красители. В этом случае показатель растворимости древесины в воде оказывается несколько заниженным, но при суммировании данных анализа получаются более точные результаты.

Иногда экстрактивность древесины в воде определяют и без предварительного экстрагирования органическими растворителями. Тогда, если количество растворенных веществ определяют по уменьшению массы древесины, в это уменьшение будут включены летучие масла.

**Методика анализа.** Навеску воздушно-сухих опилок около 2 г помещают в стеклянный стакан емкостью 400 мл и заливают 300 мл дистиллированной воды с температурой  $20 \pm 2$  °С. Смесь выдерживают в течение 48 ч при указанной температуре, периодически перемешивая. Затем опилки отфильтровывают на высушенном до постоянной массы пористом стеклянном фильтре под вакуумом, смывая опилки из стакана на фильтр дистиллированной водой. Фильтр с опилками сушат в сушильном шкафу при температуре  $103 \pm 2$  °С до постоянной массы и взвешивают.

Массовую долю веществ, растворимых в холодной воде, в процентах по отношению к абсолютно сухой древесине рассчитывают по уменьшению массы древесины по формуле

$$\mathcal{E}_{\text{х.в.}} = \frac{m_2 - (m_1 - m)}{m_2} \cdot 100\% ,$$

где  $m_1$  – масса фильтра с остатком древесины, г;

$m$  – масса пустого фильтра, г;

$m_2$  – абсолютно сухая навеска древесины, г.

#### I.6.4. Определение веществ, растворимых в горячей воде

Горячий водный экстракт обычно содержит больше полисахаридов, чем холодный. При обработке горячей водой возможен также частичный гидролиз полисахаридов под действием органических кислот, отщепляющихся при термической обработке. В результате в водном экстракте увеличивается содержание низкомолекулярных сахаров.

**Методика анализа.** Навеску воздушно-сухих опилок (около 2 г) помещают в коническую колбу емкостью 250 мл и заливают 100 мл дистиллированной воды. К колбе присоединяют обратный холодильник и помещают ее в кипящую водяную баню, причем уровень воды в бане должен быть несколько выше уровня воды в колбе. Экстрагирование проводят в течение 3 часов. Затем опилки отфильтровывают на высушенном до постоянной массы пористом стеклянном фильтре с вакуумированием, смывая опилки из колбы на фильтр горячей дистиллированной водой. Фильтр с опилками сушат до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре  $103 \pm 2$  °С и взвешивают.

Массовую долю веществ, растворимых в горячей воде, в процентах к абсолютно сухой древесине рассчитывают по уменьшению массы древесины по формуле, приведенной в методике I.6.3.

При определении количества водорастворимых веществ по сухому остатку смесь опилок с водой фильтруют через воронку Бюхнера с бумажным фильтром. Фильтрат и первую порцию промывных вод переносят в мерную колбу на 250 мл, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и снова фильтруют его через простую конусообразную воронку с бумажным фильтром. Из фильтрата пипеткой отбирают пробу 50 или 100 мл (в зависимости от содержания водорастворимых веществ), помещают в высушенную до постоянной массы фарфоровую чашку (или стеклянный стакан) и выпаривают на водяной бане досуха. Чашку с сухим остатком сушат в сушильном шкафу при температуре  $103 \pm 2$  °С до постоянной массы и взвешивают.

Массовую долю веществ, растворимых в горячей воде, в процентах по отношению к абсолютно сухой древесине рассчитывают по формуле

$$\mathcal{E}_{\text{г.в.}} = \frac{(m_1 - m) \cdot 250}{V \cdot m_2} \cdot 100\% ,$$

где  $m_1$  – масса чашки с сухим остатком, г;

$m$  – масса пустой чашки, г;

$V$  – объем пробы фильтрата, отобранной для выпаривания, мл;

$m_2$  – абсолютно сухая навеска древесины, г.

### I.6.5. Определение веществ растворимых в разбавленных растворах щелочей

Экстрагированию разбавленными растворами щелочей применяют для определения продуктов деструкции древесинного вещества при его микологическом разрушении, для определения содержания полифенольных кислот в древесине и коре, а в последнем случае и как предварительную обработку коры после её экстрагирования спирто-толуолом перед определением в ней лигнина, и наконец для определения содержания кино в тканях киноносных древесных пород.

**Методики анализа.** Воздушно сухую навеску опилок (древесина, кора, «гнилая» древесина) в 2 г. помещают в коническую колбу на 250 мл и заливают 100 мл 1% водного раствора NaOH. После тщательного перемешивания колбу устанавливают на кипящую водяную баню и выдерживают в течении 1 часа, трижды перемешивая через 10, 25 и 50 мин. Затем опилки отфильтровывают на взвешенном стеклянном фильтре, смывая на фильтр 100 мл горячей дистиллированной воды, промывают 50 мл 10%-ного раствора уксусной кислоты и ~200 мл горячей дистиллированной воды до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Фильтр с опилками сушат до постоянной массы при температуре 105°C и взвешивают. Содержание щелочерастворимых веществ рассчитывают по формуле:

$$Э_{р.щ.} = \frac{m_2 - (m_1 - m)}{m_2} \cdot 100\% ,$$

где  $m$  – масса пустого фильтра, г;

$m_1$  – масса фильтра с остатком древесины, г;

$m_2$  – абсолютно сухая навеска древесины, г.

Для извлечения **кино** из древесины тропических пород, опилки предварительно экстрагируются спирто-толуольной смесью. Затем 2,5 г. обессмоленных опилок обрабатывают 500 мл 0,5% раствора NaOH на кипящей водяной бане в течении часа. Экстракт подкисляют 10% раствором уксусной кислоты и отфильтровывают выпавший осадок.

### I.7. Определение содержания нерастворимых посторонних веществ

Нерастворимый **протопектин**, содержащийся в тканях древесных растений извлекают обработкой горячими растворами оксалата или цитрата аммония, в результате обменных реакций с которыми ионы

кальция и магния образующие надмолекулярные структуры протопектина дают нерастворимые оксалаты и цитраты, а пектины переходят в раствор.

Соли кальция, магния, железа и других металлов содержащиеся в тканях, косвенно определяют по нерастворимой части золы (см. методику I.5.1).

Косвенные же определения содержание белков осуществляется определением общего азота по Кьельдалю.

### I.7.1. Определение пектиновых веществ

**Методика анализа.** Навеску измельченной растительной ткани после обессмоливания спиртотолуольной смесью массой около 1 г. помещают в колбу объёмом 100 мл и добавляют в неё 40 мл 1%-ного раствора оксалата аммония. Колбу соединяют с обратным холодильником и помещают на электрическую плитку. Содержимое колбы кипятят в течении 1 часа. Полученный раствор отфильтровывают на горячем предварительно взвешенном стеклянном фильтре, остаток промывают горячей дистиллированной водой. Фильтр с остатком растительной ткани высушивают при температуре 105°C, до постоянной массы, охлаждают и взвешивают. Содержание пектиновых веществ рассчитывают по формуле:

$$П* = \frac{m_2 - (m_1 - m)}{m_2} \cdot 100\% ,$$

где:  $m$  – масса пустого фильтра, г;

$m_1$  – масса фильтра с остатком древесины, г;

$m_2$  – абсолютно сухая навеска древесины, г.

\*В формуле не учитывается увеличение массы проэкстрагированной древесины за счёт появления в ней оксалат-ионов в составе нерастворимых солей Са и Mg. Избежать этого недостатка метода можно следующим образом:

Фильтрат с промывными водами обрабатывают 50 мл 10% раствора смеси СаCl<sub>2</sub> и MgCl<sub>2</sub> (2:1) при нагревании до кипения. При этом выпадает хлопьевидный или студенистый осадок протопектина, который отфильтровывают, через стеклянный фильтр и промывают горячей водой до отрицательной реакции на ион хлора с AgNO<sub>3</sub>. Затем осадок на фильтре высушивают при 105°C до постоянной массы (~12 часов). Содержание протопектина рассчитывают по формуле:

$$П = \frac{m_1 \cdot 100}{m_2} ,\%$$

где:  $m_1$  – масса осадка на фильтре, г;

$m_2$  – абсолютно сухая навеска древесины, г.

## I.7.2. Определение азотосодержащих веществ по Кьельдалю

**Методика анализа.** Около 1 г исследуемой древесины помещают в колбу Кьельдаля объемом 50 мл, добавляют 10 мл концентрированной серной кислоты (плотность 1,84), 0,5 г сульфата калия (для повышения температуры сжигания) и 0,1 г оксида меди (II) в качестве катализатора. Колбу устанавливают в наклонном положении, в горло колбы вставляют маленькую стеклянную воронку и затем смесь в колбе нагревают, поддерживая слабое кипение раствора.

Сжигание ведут до тех пор, пока содержимое колбы не будет совершенно прозрачным. Если на горлышке колбы остаются бурые пятна или твердые частицы, после охлаждения колбы их осторожно смывают небольшим количеством дистиллированной воды обратно в колбу и снова продолжают сжигание до обесцвечивания раствора. По окончании сжигания прозрачный раствор из колбы Кьельдаля переносят через воронку во внутреннюю часть прибора для отгонки аммиака (рис. VIII).

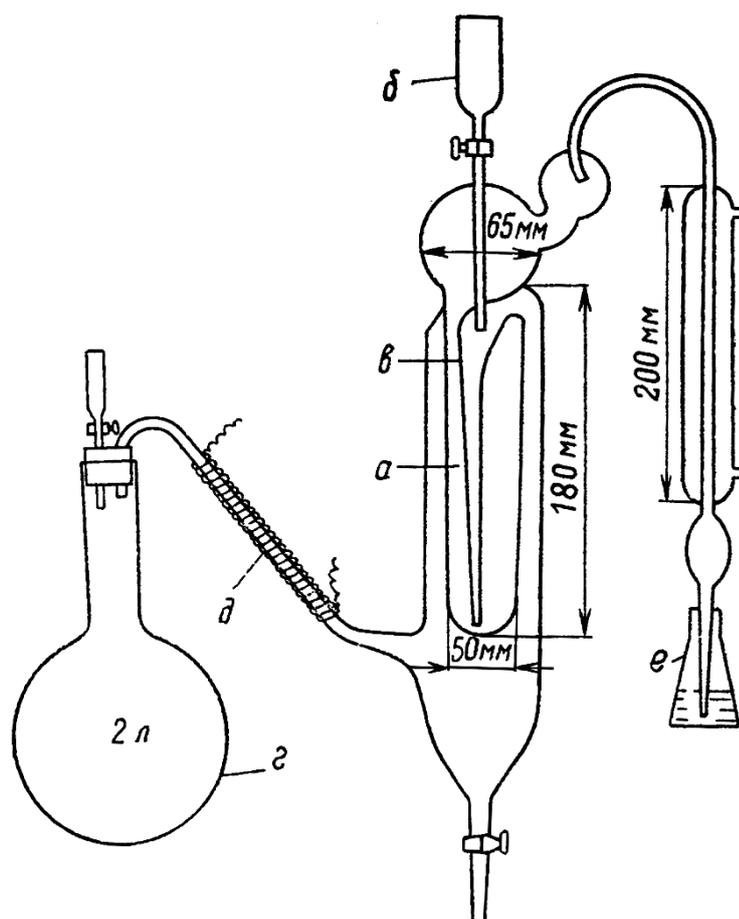


Рисунок VIII. Прибор для определения аммиака по Кьельдалю

Колбу Къельдаля в несколько раз споласкивают водой, и раствор каждый раз сливают через воронку б в колбу для отгонки а. Затем туда же через воронку добавляют 150 мл 40%-ного раствора NaOH. В приемник е наливают 25 мл 0,05 н раствора серной кислоты. Пар из парообразователя г через трубку, снабженную нагревателем д, поступает в прибор в. Образовавшийся аммиак поглощается в приемнике раствором серной кислоты. Отгонку паром ведут в течение 40 мин. Избыток кислоты в приемнике титруют 0,05 н раствором щелочи. Содержание азота в расчете на абсолютно сухое вещество вычисляют по формуле

$$N = \frac{(25 \cdot K_{\text{H}_2\text{SO}_4} - V \cdot K_{\text{NaOH}}) \cdot 0,014}{m} \cdot 100\% ,$$

где 25 – объем 0,05 н раствора серной кислоты, взятой в приемник, мл;  
 V – объем 0,05 н раствора щелочи, израсходованной на титрование избытка кислоты в приемнике, мл;  
 $K_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  и  $K_{\text{NaOH}}$  – коэффициенты для приведения растворов серной кислоты и щелочи к точно нормальному раствору;  
 0,014 – количество азота, соответствующее 1 мл нормального раствора серной кислоты, г;  
 m – навеска абсолютно сухой древесины, г.

Содержание азотсодержащих веществ в условном пересчете на белок определяют путем умножения полученной величины на коэффициент 6,25.

В случае определения других азотсодержащих веществ (алкалоиды, цианогенные гликозиды и т.д.) в основном содержащихся в препарате используют другие пересчетные коэффициенты.

## 1.8. Определение содержания основных компонентов древесины

Основные компоненты (лигноуглеводный комплекс) древесины, являясь строительным материалом клеточных стенок древесных клеток, состоят из углеводной части – холоцеллюлозы (целлюлоза и гемицеллюлозы) и ароматической части – лигнина. Компоненты лигноуглеводного комплекса в отличие от посторонних веществ древесины достаточно прочно связаны между собой. Поэтому методы их количественного определения, основанные на их выделении, дают препараты, в той или иной степени измененные по сравнению с нативными. Следовательно, приводимые методы определения, в

большинстве случаев, не применимы для получения препаратов, предназначенных для их структурного и функционального анализа.

### I.8.1. Определение холоцеллюлозы с перуксусной кислотой

Этот метод основан на окислении лигнина древесины перуксусной кислотой, которую получают путем взаимодействия уксусного ангидрида с пероксидом водорода. Однако, как показано различными исследователями, при такой обработке древесины наблюдается некоторая потеря гемицеллюлоз, главным образом маннанов, а выделенная холоцеллюлоза содержит большое количество карбонильных групп. Деструкция гемицеллюлоз несколько уменьшается при обработке древесины перуксусной кислотой в спиртовой или диоксановой среде.

**Приготовление перуксусной кислоты.** К определенному объему предварительно охлажденного до  $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$  30%-ного пероксида водорода приливают равный объем уксусного ангидрида. После охлаждения смесь оставляют стоять в течение двух суток при комнатной температуре в неплотно закрытой колбе. Затем проводят анализ перуксусной кислоты по следующей методике:  $1\text{ см}^3$  перуксусной кислоты разбавляют дистиллированной водой до  $100\text{ см}^3$  в мерной колбе и хорошо перемешивают. Отбирают пипеткой  $5\text{ см}^3$  разбавленного раствора, добавляют  $5\text{ см}^3$  1%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и титруют **0,1 н раствором  $\text{KMnO}_4$**  до розового окрашивания. Затем добавляют  $10\text{ см}^3$  2%-ного раствора иодида калия и титруют выделившийся йод **0,1 н раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$** .

Массовую долю перуксусной кислоты (П) в процентах рассчитывают по формуле

$$P = 0,0038 \cdot a \cdot 20 \cdot 100 ,$$

где  $a$  – расход 0,1 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  на титрование,  $\text{см}^3$ ;  
20 – коэффициент, учитывающий разбавление раствора;  
0,0038 – количество перуксусной кислоты, соответствующее  $1\text{ см}^3$  0,1 н раствора  $\text{KMnO}_4$  или  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

**Методика анализа.** Навеску воздушно-сухих опилок около 2,5 г, предварительно проэкстрагированных (образец полученный по методике I.6.2), помещают в коническую колбу объемом  $500\text{ см}^3$  и заливают  $250\text{ см}^3$  свежеприготовленной 10%-ной перуксусной кислоты. Колбу закрывают часовым стеклом и помещают в термостат ( $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и выдерживают в течение 50 мин. Время исчисляют с момента достижения в смеси  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Содержимое колбы периодически помешивают и по истечении 50 мин разбавляют горячей водой ( $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и фильтруют через пористый стеклянный фильтр, предварительно высушенный до постоянной массы, высушивают при  $103 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  и взвешивают.

Массовую долю холоцеллюлозы в процентах от абсолютно сухой древесины вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_2 - m_1)}{m} \cdot K_3 \cdot 100 ,$$

где  $m_1$  – масса сухого фильтра, г;  
 $m_2$  – масса фильтра с холоцеллюлозой после сушки, г;  
 $m$  – абсолютно сухая навеска обессмоленной древесины, г;  
 $K_3$  – коэффициент экстрагирования органическим растворителем.

### I.8.2. Определение холоцеллюлозы хлоритным методом

Сущность метода заключается в делигнификации измельченной древесины, предварительно проэкстрагированной органическими растворителями, подкисленным раствором **хлорита натрия** при температуре 70...80 °С. Эффективными компонентами раствора являются диоксид хлора, кислород и хлорат натрия. Для достижения сравнительно низкого содержания остаточного лигнина в холоцеллюлозе обработку древесины хвойных пород следует удлинять примерно на 1 час по сравнению с лиственными. Однако к концу делигнификации во всех опытах наблюдается частичная потеря полисахаридов.

С целью снижения окислительной и гидролитической деструкции углеводной части древесины рекомендуется понижать температуру обработки до 30 °С и соответственно удлинять продолжительность до нескольких суток.

**Методика анализа.** 2,5 г воздушно-сухих опилок или муки, предварительно проэкстрагированных (образец полученный по методике I.6.2), помещают в колбу объемом 250 см<sup>3</sup>. Затем добавляют 160 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 10 капель ледяной уксусной кислоты и 1,5 г NaClO<sub>2</sub>. Хлорит натрия следует добавлять только после уксусной кислоты для того, чтобы раствор имел кислую реакцию. Колбу прикрывают перевернутой конической колбой объемом 25 см<sup>3</sup> и нагревают в термостате при 80...90 °С в течение 1 часа при осторожном периодическом перемешивании. Через 1 час добавляют еще 10 капель ледяной уксусной кислоты, а затем 1,5 г NaClO<sub>2</sub>, тщательно перемешивают и продолжают нагревать еще 1 час (для хвойной древесины применяют четыре такие обработки с общей продолжительностью 4 часа, а для лиственной – две с продолжительностью 3 часа). По окончании делигнификации смесь охлаждают в бане со льдом, фильтруют через пористый стеклянный фильтр, промывают несколько раз холодной дистиллированной водой и

сушат до постоянной массы. Холоцеллюлоза должна иметь белый или слегка желтоватый цвет.

Массовую долю холоцеллюлозы в процентах от абсолютно сухой древесины рассчитывают по формуле, приведенной в методике I.8.1.

### I.8.3. Определение целлюлозы по методу Кюршнера и Хоффера

Азотно-спиртовой метод, или метод Кюршнера и Хоффера, основан на обработке древесины спиртовым (этанольным) раствором азотной кислоты. Лигнин нитруется и частично окисляется. Продукты нитрования и окисления растворяются в спирте. Гемицеллюлозы гидролизуются (примерно на две трети). Деструкция целлюлозы под действием азотной кислоты в спиртовой среде по сравнению с водной уменьшается. Предварительного экстрагирования органическими растворителями не требуется, так как экстрактивные вещества удаляются в ходе обработки.

**Методика анализа.** Навеску воздушно-сухих опилок (около 1 г) помещают в коническую колбу объемом 250 мл и добавляют 25 мл азотно-спиртовой смеси, состоящей из одного объема концентрированной  $\text{HNO}_3$  (плотностью  $1,4 \text{ г/см}^3$ ) и четырех объемов этанола. К колбе присоединяют обратный холодильник и кипятят опилки со смесью на водяной бане в течение 1 часа. Нельзя допускать слишком бурного кипения во избежание выбрасывания целлюлозной массы в холодильник и разбрызгивания по стенкам колбы. После окончания кипячения дают опилкам осесть и осторожно сливают жидкость через высушенный до постоянной массы пористый стеклянный фильтр. Попавшие на фильтр опилки смывают обратно в колбу, используя 25 мл свежей азотно-спиртовой смеси, и снова кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 1 часа. Такую обработку проводят три-четыре раза. После третьей обработки делают пробу на полноту делигнификации и решают, нужно или нет продолжать обработку. Признаком конца делигнификации служит отсутствие красного окрашивания при действии на пробу целлюлозы (нескольких волокон) солянокислого раствора флороглюцина. Можно также провести микроскопическое исследование пробы с хлорцинкиодом, который окрашивает волокна древесной целлюлозы в фиолетовый цвет. Присутствие лигнина же обнаруживается по оранжево-желтому окрашиванию.

**Микроскопическое исследование** выполняют следующим образом. Стеклянной палочкой из реакционной смеси в колбе извлекают несколько волокон целлюлозы, обсушивают их фильтровальной бумагой и помещают на предметное стекло. Из капельницы наносят на пробу каплю раствора хлорцинкиода и дают волокнам хорошо им пропитаться. Твердые частицы размельчают тонкой препарировальной иглой. Затем препарат плотно

закрывают (притирающим движением) покровным стеклом. Избыток раствора удаляют фильтровальной бумагой и рассматривают препарат в микроскоп при малом увеличении (x80).

После последней обработки целлюлозу отфильтровывают на высушенном до постоянной массы пористом стеклянном фильтре, применяя вакуум, промывают 10 мл свежей азотно-спиртовой смеси, а затем горячей водой. При промывке тщательно смывают всю целлюлозу из колбы на фильтр. Отмывку кислоты проверяют по индикатору метиловому оранжевому, нанося каплю его раствора из капельницы на целлюлозу в фильтре. В присутствии кислоты индикатор принимает красноватый оттенок. В этом случае промывку продолжают. Если индикатор не изменяет цвета, промывку считают законченной. Индикатор смывают горячей водой и ее тщательно отсасывают. Фильтр с целлюлозой сушат в сушильном шкафу при температуре  $103 \pm 2$  °С до постоянной массы и взвешивают.

Массовую долю «сырой» целлюлозы в процентах по отношению к абсолютно сухой древесине рассчитывают по формуле:

$$Ц = \frac{m_1 - m}{m_2} \cdot 100 \% ,$$

где  $m_1$  – масса фильтра с целлюлозой, г;

$m$  – масса пустого фильтра, г;

$m_2$  – абсолютно-сухая навеска древесины, г.

Для расчета массовой доли чистой целлюлозы вносят поправку на остаточные пентозаны. Для этого массовую долю «сырой» целлюлозы умножают на поправочный коэффициент  $(100 - П)/100$ , где П – массовая доля остаточных пентозанов в целлюлозе в процентах. Пентозаны в целлюлозе определяют также, как и при анализе древесины в методике I.8.5. Обычно в целлюлозе, выделенной из древесных пород умеренной климатической зоны, остается 5...6 % пентозанов для хвойной древесины и 9...10 % для лиственной.

#### **I.8.4. Определение альфа-целлюлозы и гемицеллюлоз по методу Уайза**

α-целлюлоза – это практически чистая целлюлоза, нерастворимая в щелочах в отличие от гемицеллюлоз, растворимых в них.

Этот метод основан на последовательной обработке холоцеллюлозы 5%-ным и 24%-ным растворами едкого кали с последующим осаждением гемицеллюлоз из щелочных фильтратов спиртом и выделением альфа-целлюлозы в виде твердого остатка.

**Методика анализа.** Образец холоцеллюлозы полученный по методике I.8.1 помещают в широкогорлую коническую колбу, в пробку которой вставлена капельная воронка. Пробка также снабжена двумя стеклянными трубками, одна из которых достигает дна колбы. Через эту трубку в течение 10...15 мин пропускают азот для вытеснения воздуха из колбы. Затем из капельной воронки в колбу заливают 100 мл 5%-ного раствора КОН, не прекращая тока азота. Колбу осторожно встряхивают. Содержимое колбы должно приобрести янтарный цвет, после чего колбу помещают в термостат с температурой  $20 \pm 1$  °С на 110 мин, встряхивая содержимое ее через каждые 10 мин. По истечении этого времени смесь отфильтровывают через пористый стеклянный фильтр, применяя вакуум. В отсосную склянку добавляют избыток ледяной уксусной кислоты. Остаток на фильтре промывают 50 мл 5%-ного раствора КОН и 150 мл дистиллированной воды. Промывные воды присоединяют к фильтрату и проверяют его кислотность. Затем фильтрат переносят в двухлитровую коническую колбу, отсосную склянку ополаскивают небольшим количеством 95%-ного спирта и в колбу добавляют необходимое для высаживания гемицеллюлоз количество спирта. Выпавший хлопьевидный осадок представляет собой «гемицеллюлозы А».

Осадок с фильтра снова переносят в коническую колбу, и все операции обработки повторяют с использованием 24%-ного раствора КОН. Смесь затем переносят на предварительно взвешенный пористый стеклянный фильтр и промывают сначала 25 мл 24%-ного раствора КОН, затем 150 мл дистиллированной воды и 25 мл 10%-ной уксусной кислоты, высушивают при температуре  $103 \pm 2$  °С и взвешивают.

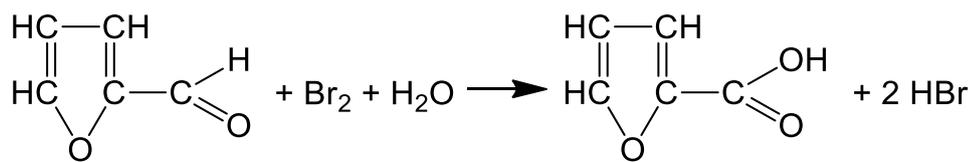
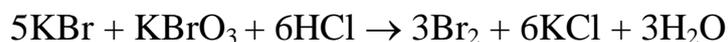
В фильтрат добавляют избыток уксусной кислоты, после чего к нему присоединяют промывные воды. Раствор должен иметь кислую реакцию. Фильтрат с промывными водами переносят в двухлитровую коническую колбу и осаждают гемицеллюлозы, как описано выше. Полученный осадок представляет «гемицеллюлозы Б», а твердый остаток на фильтре – альфа-целлюлозу.

Содержимому обеих колб дают отстояться, после чего проводят декантацию. Осадки гемицеллюлоз А и Б соединяют вместе и центрифугируют, промывая в центрифуге 95%-ным спиртом (для удаления воды), затем эфиром (для удаления спирта). Эфирную суспензию переносят на предварительно взвешенный пористый стеклянный фильтр, и, промывая эфиром, сушат сначала на воздухе, а затем в сушильном шкафу при температуре  $103 \pm 2$  °С и взвешивают.

Содержание гемицеллюлоз и альфа-целлюлозы рассчитывают в процентах от абсолютно-сухой древесины по формуле, приведенной в методике I.8.3.

### 1.8.5. Определение пентозанов и гексозанов

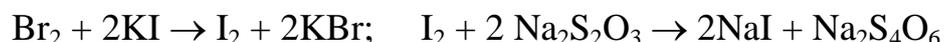
Определение общего содержания пентозанов в древесине основано на превращении их в фурфурол при обработке древесины 12...19%-ной соляной кислотой. Фурфурол в условиях анализа отгоняется с соляной кислотой. Количество фурфурола определяют гравиметрическими, объемными, колориметрическими и спектрофотометрическими методами. При гравиметрических методах фурфурол осаждают флороглюцином, барбитуровой кислотой, динитрофенилгидразином и другими реагентами. Из объемных методов наибольшее применение нашел бромид-броматный метод, основанный на обработке дистиллята, содержащего фурфурол, раствором бромида и бромата калия или натрия. Скорость реакции бромид-бромата с фурфуролом непостоянна. В первой стадии (примерно 5 мин) происходит быстрая реакция окисления фурфурола в пироглизовую кислоту, причем на моль фурфурола расходуется моль брома:



Для выдерживания стехиометрического соотношения реакцию рекомендуют проводить при низкой температуре (около 0 °С).

Во второй стадии происходят более медленные реакции бромирования (замещения и присоединения) пироглизовой кислоты, причем при увеличении длительности обработки на 1 час на моль фурфурола расходуется еще один моль брома.

По окончании обработки избыток брома определяют йодометрическим методом:



По расходу брома рассчитывают количество фурфурола в дистилляте и с помощью эмпирических коэффициентов пересчитывают его на пентозаны.

**Методика анализа.** Перегонку фурфурола ведут в установке, состоящей из круглодонной колбы для перегонки (колбы Вюрца) объемом 500 мл, градуированной капельной воронки, шарикового холодильника и градуированного приемника дистиллята. Все части аппарата соединяют шлифами (рис. IX).

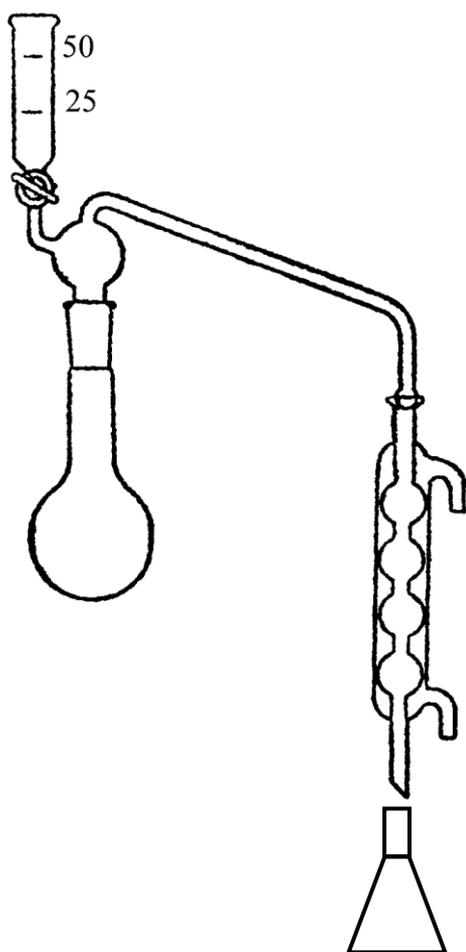


Рисунок IX. Прибор для определения пентозанов

Навеску воздушно-сухих опилок (около 1 г для лиственной древесины и 2 г для хвойной) помещают в колбу и добавляют 100 мл 12%-ной соляной кислоты.

Для предотвращения пенообразования в колбу можно поместить небольшой кусочек парафина, а для предотвращения перебрасывания жидкости — несколько стеклянных шариков или кусочков пемзы.

Колбу соединяют с капельной воронкой и холодильником и ставят на электрическую плитку с металлической сеткой или на колбонагреватель. Нагрев колбы регулируют таким образом, чтобы за каждые 10 мин отгонялось 30 мл дистиллята. По мере отгона 30 мл дистиллята из капельной воронки добавляют в колбу 30 мл 12%-ной соляной кислоты. Конец процесса определяют по цветной реакции с ацетатом анилина.

**Выполнение цветной реакции.** Каплю дистиллята наносят на фильтровальную бумагу. Из капельницы наносят каплю раствора ацетата анилина так, чтобы они сомкнулись краями. При наличии фурфурола на границе капель появляется малиновое окрашивание. К концу перегонки для получения четкой цветной реакции бумагу с нанесенными каплями осторожно нагревают (подсушивают) над плиткой. В отсутствие фурфурола не должно появляться малиновое окрашивание.

Отогнанный дистиллят (примерно 300...360 мл) переносят в мерную колбу на 500 мл, объем раствора доводят до метки добавлением 12%-ной HCl и содержимое колбы хорошо перемешивают. После этого определяют в дистилляте содержание фурфурола. **Рекомендуется проводить анализ дистиллята сразу после перегонки, так как растворы фурфурола нельзя долго хранить, при невозможности провести анализ в тот же рабочий день раствор фурфурола следует держать в холодильнике.**

Отбирают пипеткой с резиновой грушей 100 мл дистиллята в коническую колбу объемом 250 мл, добавляют из бюретки 25 мл 0,1 н раствора  $KBr + KBrO_3$ , закрывают колбу пробкой, перемешивают

содержимое и помещают колбу на 1 час в темноту. Затем к смеси добавляют измерительным цилиндром 10 мл (избыток) 10%-ного раствора KI, закрывают пробкой, перемешивают и снова помещают колбу в темноту на 10 мин. После этого оттитровывают выделившийся йод 0,1 н раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с крахмалом в качестве индикатора (сначала титруют без добавления крахмала до соломенно-желтого цвета, добавляют 1 – 2 мл раствора крахмала и продолжают титрования до резкого перехода раствора из темно-синего в бесцветный). Параллельно таким же образом проводят холостое определение, используя вместо дистиллята 12%-ную HCl.

Для дистиллята и холостого раствора проводят по два параллельных титрования, результаты которых должны различаться не более чем на 0,1 мл, и для расчета фурфурола берут среднее значение.

Выход фурфурола в процентах по отношению к абсолютно-сухой древесине рассчитывают по формуле

$$\Phi = \frac{(a - b) \cdot 500 \cdot 0,0024}{100m} \cdot 100 \% ,$$

где  $b$  – расход 0,1 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  при титровании 100 мл дистиллята, мл;

$a$  – расход 0,1 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  при холостом титровании, мл;

0,0024 – количество фурфурола, соответствующее 1 мл 0,1 н раствора  $\text{KBr} + \text{KBrO}_3$ , г;

500 – общий объем дистиллята, мл;

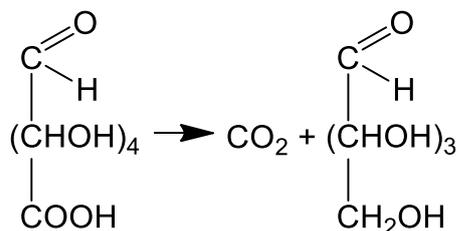
$m$  – абсолютно сухая навеска древесины, г.

Для пересчета выхода фурфурола на массовую долю пентозанов в процентах по отношению к абсолютно-сухой древесине умножают его на эмпирический пересчетный коэффициент 1,56 – для хвойных пород и 1,52 – для лиственных. Количество гексозанов вычисляют как разность между количеством гемицеллюлоз (см. методику I.8.4) и количеством пентозанов и полиуронидов (см. методику I.8.6).

### I.8.6. Определение полиуронидов по методу Беркера

Все методы количественного определения уроновых кислот основаны на их способности отщеплять  $\text{CO}_2$  при кипячении с 12...19%-ной соляной кислотой (реакции декарбоксилирования). Звенья уроновых кислот превращаются в звенья пентоз, из которых частично образуется фурфурол. Диоксид углерода при этом поглощается щелочью. По количеству связанной щелочи рассчитывают количество выделившегося

CO<sub>2</sub> и содержание уоновых кислот в древесине. Данная реакция протекает по следующей схеме:



Полумикрометод Беркера основан на обработке древесины 19%-ной соляной кислотой (повышение концентрации кислоты сокращает продолжительность реакции декарбонирования) с поглощением CO<sub>2</sub> раствором гидроксида натрия и последующим титрованием избытка щелочи соляной кислотой. Для того чтобы карбонат натрия не мешал установлению точки эквивалентности, добавляют раствор хлорида бария:

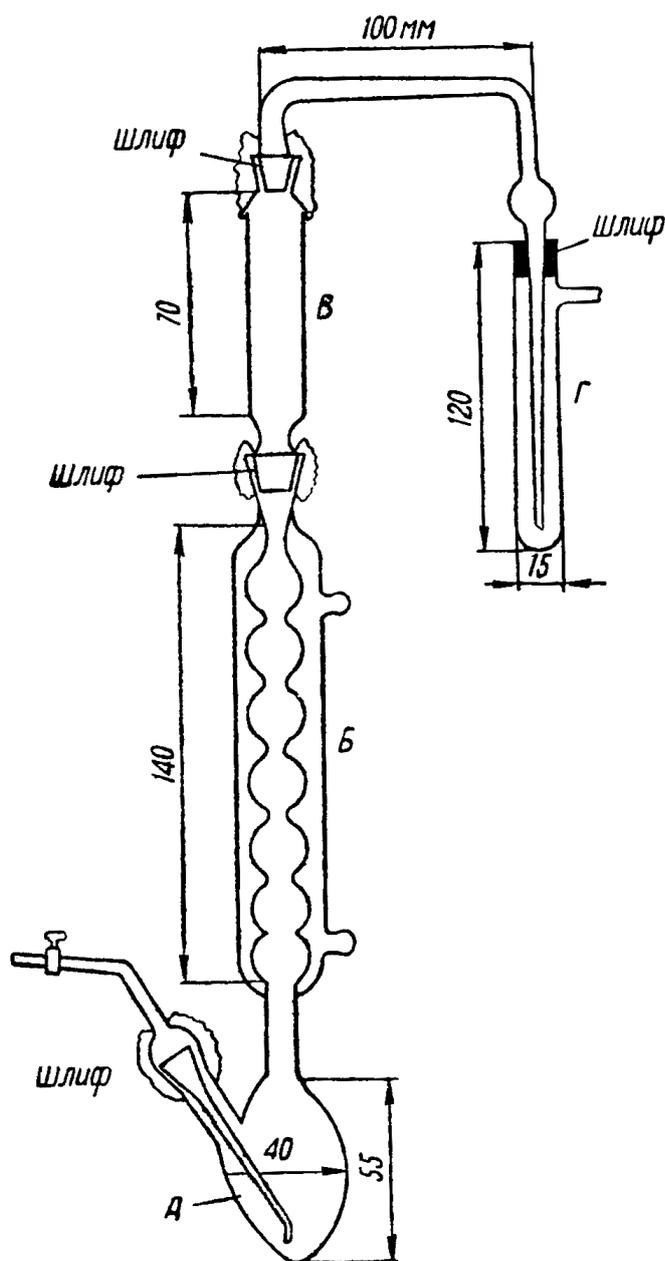
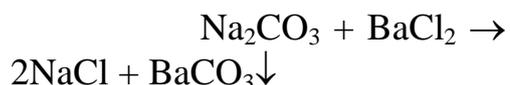
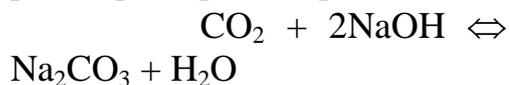


Рисунок X. Прибор для определения уоновых кислот по Беркеру

**Методика анализа.** Анализ проводят в установке, состоящей из двугорлой остродонной колбы (колбы Цейзеля) объемом 50 мл *а*, обратного шарикового холодильника *б*, ловушки *в*, заполненной гранулированным цинком (для поглощения паров соляной кислоты) и поглотителя *г*. Все части установки соединены шлифами (рис. X).

Навеску воздушно-сухих опилок 0,2...0,3 г помещают в реакционную колбу и добавляют пипеткой 3 мл 19%-ной соляной кислоты. Через установку в течение 10 мин пропускают ток азота для удаления  $\text{CO}_2$ . Затем в поглотитель пипеткой вливают 5 мл 0,35 н раствора  $\text{NaOH}$ , присоединяют поглотитель и устанавливают ток азота со скоростью 1 пузырек в 2...3 секунды. Под реакционную колбу ставят предварительно нагретую до  $145^\circ\text{C}$  баню со сплавом Вуда, так, чтобы уровень сплава был примерно на 2,5 мм ниже уровня жидкости в колбе. Нагревание колбы при температуре бани  $145^\circ\text{C}$  продолжают 2,5 часа. Затем баню убирают и пропускают азот еще 10 мин со скоростью 2...3 пузырька в секунду. После этого поглотитель отсоединяют, содержимое его выливают в коническую колбу объемом 100 мл с притертой пробкой, тщательно смывают остатки раствора дистиллированной водой (пять раз по 5 мл), присоединяя промывную воду к раствору в колбе. Добавляют в колбу 2 мл 10%-ного раствора  $\text{BaCl}_2$  и две капли раствора фенолфталеина. Оттитровывают избыток щелочи 0,1 н раствором соляной кислоты (титрование рекомендуется проводить в атмосфере азота) до обесцвечивания фенолфталеина. Аналогично проводится холостой опыт (без навески).

Массовую долю уроновых кислот в процентах по отношению к абсолютно сухой древесине рассчитывают по формуле

$$y = \frac{(a - b) \cdot 0,0097}{m} \cdot 100\%,$$

где  $a$  – расход 0,1 н раствора  $\text{HCl}$  в холостом опыте, мл;  
 $b$  – расход 0,1 н раствора  $\text{HCl}$  в рабочем опыте, мл;  
 0,0097 – количество уроновых кислот, соответствующее 1 мл 0,1 н раствора  $\text{HCl}$ , г;  
 $m$  – абсолютно-сухая навеска древесины, г.

Для пересчета уроновых кислот в полиурониды их количество умножают на коэффициент 0,9.

### **I.8.7. Определение лигнина Класона по методу Комарова**

Сернокислотный метод основан на гидролизе полисахаридов серной кислотой, осуществляемом в две стадии. Сначала действуют концентрированной (64...78%-ной) серной кислотой при нормальной температуре. А затем смесь лигнина с кислотой разбавляют и кипятят для доведения гидролиза до конца, то есть для превращения олигосахаридов в моносахариды. При этом довольно значительное количество лигнина, особенно в случае лиственной древесины, растворяется в

концентрированной серной кислоте, но осаждается при разбавлении и кипячении.

На результаты анализа влияют концентрация кислоты, температура и продолжительность обработки. При концентрации ниже 64 % целлюлоза гидролизуется не полностью, а при концентрации выше 80 % наблюдается обугливание сахаров. Наиболее точные результаты наблюдаются при использовании 72%-ной серной кислоты, как для хвойных, так и для лиственных пород.

**Методика анализа.** Навеску около 1 г воздушно-сухих опилок (образец полученный по методике I.6.2) помещают в коническую колбу объемом 50 мл с притертой пробкой. Влажность обессмоленной древесины определяют в отдельной пробе по обычной методике. К навеске добавляют 15 мл 72%-ной серной кислоты (плотностью 1,64 г/см<sup>3</sup>) и выдерживают в термостате при температуре 24...25 °С в течение 2,5 часов при периодическом осторожном помешивании во избежание образования комков. Затем смесь лигнина с кислотой переносят в коническую колбу объемом 500 мл, смывая лигнин 200 мл дистиллированной воды. Разбавленную смесь кипятят с обратным холодильником на электрической плитке (слабое кипение) в течение 1 часа. Частицам лигнина дают укрупниться и осесть. Затем лигнин отфильтровывают на пористом стеклянном фильтре, высушенном до постоянной массы. Фильтрация рекомендуется проводить на следующий день, с последующей промывкой дистиллированной водой.

Для установления конца промывки, каплю жидкости, стекающей с фильтра, наносят на фильтровальную бумагу и добавляют каплю индикатора (метилового оранжевого). Если последний не меняет цвета, промывку считают законченной.

Фильтр с лигнином сушат в сушильном шкафу при температуре 103±2 °С до постоянной массы и взвешивают.

Массовую долю лигнина в процентах к исходной абсолютно-сухой древесине рассчитывают по формуле

$$L = \frac{m_1 - m}{m_2} \cdot K_{\text{Э}} \cdot 100 \% ,$$

где  $m_1$  – масса фильтра с лигнином, г;

$m$  – масса пустого фильтра, г;

$m_2$  – абсолютно сухая навеска обессмоленной древесины, г;

$K_{\text{Э}}$  – коэффициент экстрагирования органическим растворителем.

### **I.8.8. Определение лигнина по методу Попова**

Наиболее распространенные методы определения лигнина (сернокислотный и солянокислотный) заключаются в обработке древесины концентрированными минеральными кислотами, гидролизующими углеводную часть и переводящими ее в растворимые продукты. Однако эти методы имеют ряд недостатков:

1. большая продолжительность анализа;
2. обработка образцов древесины серной кислотой или сверхконцентрированной соляной кислотами дает набухший лигнин с разрушенной структурой, что сильно затрудняет его фильтрование.
3. неудобства, связанные с применением низких температур при работе со сверхконцентрированной 42 % соляной кислотой (см. м П.3.3).

При обработке же древесины раствором хлорида цинка в соляной кислоте выделяемый лигнин сохраняет свою структуру, легко отделяется от раствора фильтрованием, а время анализа значительно сокращается. Этот метод рекомендуется для количественного определения лигнина в любом растительном сырье, в том числе и в древесине.

**Методика анализа.** Сухую проэкстрагированную пробу исследуемой древесины в количестве около 2 г помещают в стакан емкостью 200 мл и заливают 20 мл 40%-ного раствора хлорида цинка в 37%-ной соляной кислоте. Смесь тщательно перемешивают стеклянной палочкой, ставят на водяную баню и выдерживают при 45 °С в течение 30 мин. После этого пробу разбавляют водой и количественно переносят в колбу большей емкости. Общее количество прибавленной воды должно быть около 380 мл.

Колбу присоединяют к обратному холодильнику, и содержимое кипятят в течение 1 часа, после чего фильтруют через предварительно взвешенный стеклянный фильтр № 3. Остаток на фильтре промывают несколько раз водой и сушат при 105 °С до постоянной масс. Содержание лигнина рассчитывают по формуле, приведенной в методике I.8.7.

### **I.8.9. Определеиие суберина и полифенольных кислот**

Суберин коры представляет собой природные полиэферы состоящие из остатков высших предельных и непредельных двухосновных и оксикислот алифатического ряда, высших спиртов и небольших ароматических фрагментов полифенольных кислот. Древесина суберина не содержит.

**Методика анализа.** Около 5 г.обессмоленной коры помещают в колбу на 250 мл, заливают 100 мл спирто-щелочным раствором и нагревают на водяной бане при слабом кипении с обратным

холодильником в течении 6 часов. После этого содержимое колбы переносят на фильтр и осадок промывают 200 мл горячего этанола. Фильтрат помещают в колбу с прямым холодильником и отгоняют этанол на водяной бане. Остаток «суберинового мыла» в колбе растворяют в 50 мл горячей воды и подкисляют 10% раствором серной кислоты, при этом образуется осадок высших алифатических кислот и спиртов входящих в состав суберина. Осадок отфильтровывают, тщательно промывают водой и высушивают. Затем его растворяют в этаноле, этанол отгоняют и оставшийся сухой остаток высушивают до постоянной массы в вакууме при  $t = 50^{\circ}\text{C}$ . Содержание суберина рассчитывают по формуле

$$C = \frac{m_1 \cdot K_{\text{ЭК}} \cdot 100}{m_2}, \%$$

где  $m_1$  – масса сухого остатка, г;  
 $m_2$  – масса абсолютно сухой обессмоленной коры, г;  
 $K_{\text{ЭК}}$  – коэффициент экстрагирования органическим растворителем.

Остаток коры после выделения суберина помещают в колбу на 500 мл и заливают 300 мл 1% раствора NaOH. Колбу нагревают на водяной бане в течении 1 часа при постоянном перемешивании. Полученные экстракты сливают, подкисляют соляной кислотой до pH=3,0 и извлекают полифенольные кислоты эфиром в делительной воронке. После отгонки эфира остаток высушивают до постоянной массы при  $103 \pm 2^{\circ}\text{C}$ . Содержание полифенольных кислот рассчитывают по формуле:

$$\Phi K = \frac{m_1 \cdot K_{\text{ЭК}} \cdot 100}{m_2}, \%$$

где  $m_1$  – масса сухого остатка, г;  
 $m_2$  – масса абсолютно сухой обессмоленной коры, г;  
 $K_{\text{ЭК}}$  – коэффициент экстрагирования органическим растворителем.

## II. МЕТОДЫ АНАЛИЗА НЕКОТОРЫХ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ МЕТАБАЛИТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

### II.1. АНАЛИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Целлюлоза, выделенная из древесины различными методами, может подвергаться анализу с целью определения физико-химических констант (степени полимеризации, молекулярной неоднородности, молекулярной массы), количества функциональных групп (карбонильных, карбоксильных – для окисленных целлюлоз), технологических характеристик (набухаемости, содержания  $\alpha, \beta, \gamma$  - фракций, вязкости растворов) – для технических целлюлоз.

Для изучения структуры и свойств природной целлюлозы, входящей в состав лигноуглеводного комплекса той или иной древесной ткани, следует использовать образцы, выделенные наиболее мягкими методами (нативные). К таким образцам можно отнести альфа-целлюлозу, полученную из холоцеллюлозы по методу Уайза (см. методику I.8.4).

#### II.1.1. Определение средней степени полимеризации

Одним из растворителей для целлюлозы является раствор железовиннонатриевого комплекса (**ЖВНК**). Растворы целлюлозы в этом комплексе практически нечувствительны к кислороду, стабильны и прозрачны. При определенном составе раствор комплекса способен растворять целлюлозу с очень высокой степенью полимеризации. Обычно древесная целлюлоза растворяется в нем за 30–60 минут.

Основным компонентом раствора является комплексная соль тритартрато (III) феррат натрия  $[(C_4H_3O_6)_3Fe]Na_6$ , получаемая при реакции между тартратом натрия, нитратом железа (III) и гидроксидом натрия



#### Приготовление раствора железовиннонатриевого комплекса

Раствор ЖВНК готовят в течение 1 часа следующим образом. В стеклянную емкость объемом около 1,5 л, обернутую черной материей, помещают 207,09 г  $Na_2(C_4H_4O_6) \cdot 2H_2O$  и добавляют 500 мл воды. Слянку закрывают корковой пробкой с тремя отверстиями – для мешалки, воронки и термометра, помещают в открытую водяную баню и закрепляют в штативе. Через отверстие в крышке вводят мешалку и при энергичном перемешивании растворяют тартрат натрия. По окончании растворения в

емкость всыпают 121,21 г  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и продолжают интенсивное перемешивание до полного растворения нитрата железа (III).

Затем в водяную баню, в которой установлена склянка, заливают ледяную воду и охлаждают содержимое до 17–18 °С. По достижении этой температуры, в раствор через воронку заливают небольшими порциями охлажденный раствор гидроксида натрия (96 г NaOH растворяют в 150 мл дистиллированной воды, после растворения объем раствора доводят до 200 мл), следя за тем, чтобы температура в результате происходящей экзотермической реакции не поднялась выше 17–18 °С.

По окончании добавления гидроксида натрия раствор становится не светочувствительным. Он должен быть прозрачным и иметь темно-зеленую окраску. Раствор переливают в мерную колбу емкостью 1 л, добавляют для стабилизации 5 г тартрата натрия, доводят объем до 1 л и быстро встряхивают колбу, чтобы на поверхности раздела не произошло гидролиза соли.

Приготовленный раствор оставляют стоять на сутки в темноте и затем фильтруют через стеклянный фильтр № 2. После этого раствор готов к употреблению. Раствор ЖВНК при соблюдении условий приготовления всегда имеет один и тот же состав и одинаковую растворяющую способность. Поэтому проводить анализ раствора не требуется.

**Методика анализа.** Для растворения целлюлозы применяют стеклянную баночку-пробирку емкостью 45-50 мл с притертой пробкой, имеющей капиллярный канал диаметром около 1 мм. Пробирка снабжена крючками для крепления резинового колпачка, который удерживает пробку, а также препятствует выходу жидкости через капилляр. В пробирку для улучшения перемешивания помещают стеклянные шарики.

Концентрацию раствора целлюлозы выбирают в зависимости от предполагаемой степени полимеризации: от 0,1 г/л при степени полимеризации ~2500 до 1,0 г/л при степени полимеризации ~250. Для технических древесных целлюлоз со степенью полимеризации 800-1000 обычно применяют концентрацию 0,4 г/л, что при объеме раствора 40 мл соответствует навеске 0,0160 г.

Навеску целлюлозы помещают в пробирку и заливают 40 мл раствора ЖВНК. Затем в пробирку насыпают стеклянные шарики с таким расчетом, чтобы уровень жидкости после закрытия пробкой оказался в пределах капилляра. Пробирку закрывают пробкой, надевают на пробирку резиновый колпачок и закрепляют пробирку в аппарате для встряхивания.

После полного растворения целлюлозы, на что требуется от 30 минут до 5-6 часов в зависимости от типа целлюлозы и ее степени полимеризации, определяют вязкость раствора. Для этой цели используют вискозиметр с диаметром капилляра 9,6 мм, имеющий водяную рубашку, соединенную с термостатом. Раствор с помощью резиновой груши набирают в пипетку вискозиметра и выдерживают 3–3,5 минуты, чтобы

температура раствора выровнялась и достигла 20 °С, затем измеряют время истечения раствора между двумя метками вискозиметра  $\tau$ . Измерение повторяют 4–5 раз, каждый раз выдерживая раствор в вискозиметре для выравнивания температуры. Определяют также время истечения чистого растворителя  $\tau_0$ .

На основании полученных данных рассчитывают по формуле характеристическую вязкость.

$$[\eta] = \frac{\frac{\eta_{уд}}{c} - K_1 \eta_{уд}}{1 + K_2 \eta_{уд}},$$

$$\eta_{уд} = \frac{\tau}{\tau_0} - 1,$$

где:  $c$  – концентрация раствора целлюлозы, г/л;  
 $K_1$  и  $K_2$  – константы;  $K_1=0,25$ ;  $K_2=0,1$ .

Степень полимеризации целлюлозы вычисляют по формуле

$$n = \frac{[\eta]}{K_m},$$

где  $K_m = 8,14 \cdot 10^{-4}$ .

## II.1.2. Определение молекулярной неоднородности

### Приготовление раствора целлюлозы для фракционирования

Растворителем целлюлозы служит раствор железовиннонатриевого комплекса, который готовится по методике II.1.1.

Навеску 1 г воздушно-сухой целлюлозы, взвешенную с точностью до 0,0002 г, заливают в широкогорлой склянке с притертой пробкой, 500 мл растворителя. Для полного удаления воздуха из склянки уровень раствора доводят до пробки добавлением стеклянных шариков. Склянку с раствором помещают в аппарат для встряхивания. Растворение продолжается от 10 до 20 часов (лучше раствор оставить на ночь). После полного растворения целлюлозы раствор фильтруют через взвешенный стеклянный фильтр №1. Если в растворе имеется некоторое количество стеклянного порошка, образовавшегося в результате истирания стеклянных шариков, то раствор перед фильтрованием необходимо подвергнуть центрифугированию. Массу загрязнений, задержанных на фильтре, вычитают из массы навески абсолютно-сухой целлюлозы.

**Методика анализа.** 400 мл исходного раствора целлюлозы помещают в широкогорлую колбу емкостью 750 мл. Колбу устанавливают в водяном термостате при температуре 20 °С, при энергичном перемешивании в колбу добавляют по каплям из бюретки изопропиловый спирт до появления исчезающего помутнения раствора. Затем температуру раствора повышают до 30 °С и снова медленно понижают до 20 °С. После выдерживания при этой температуре в течение 20 минут раствор центрифугируют при 2800–3000 об/мин.

Прозрачный раствор сливают обратно в колбу, а осадок переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и сразу же заливают чистым растворителем. После полного растворения фракции (для чего при перемешивании требуется около 30 минут) определяют концентрацию целлюлозы в растворе. Для этого из полученного раствора отбирают пипеткой 50 мл и проводят осаждение целлюлозы добавлением 10 мл перегнанного изопропилового спирта, а затем, через 2 часа 100 мл 10%-го раствора уксусной кислоты. Осадок отфильтровывают через бумажный фильтр, предварительно высушенный под вакуумом при 50 °С до постоянной массы, и промывают 10 %-ной уксусной кислотой до полного удаления железа, при этом целлюлоза становится совершенно белой. Затем целлюлозу отмывают от уксусной кислоты дистиллированной водой и вытесняют воду метанолом. Высушивают фильтр с целлюлозой под вакуумом при 50 °С, определяют массу целлюлозы и рассчитывают ее концентрацию в растворе. Оставшуюся часть раствора можно использовать для определения молекулярной массы целлюлозы вискозиметрическим методом (см. методику П.1.1). На основании полученных данных рассчитывают среднюю степень полимеризации и массу фракции. При измерении вязкости необходимо следить за тем, чтобы время истечения раствора из вискозиметра не превышало 500 секунд, так как при большой концентрации целлюлозы в растворе исчезает прямолинейная зависимость между вязкостью и степенью полимеризации. В этом случае часть раствора разбавляют в 2-4 раза, и это принимают во внимание при расчете концентрации.

Последующие фракции осаждают добавлением небольшого количества изопропилового спирта (1-2 мл). В конце фракционирования изопропиловый спирт обычно перестает смешиваться с раствором ЖВНК, происходит расслоение раствора. В этом случае в раствор добавляют этиленгликоль в количестве, равном объему введенного изопропилового спирта. Раствор снова становится однородным и прозрачным. Далее осаждение ведут уже смесью изопропилового спирта и этиленгликоля в соотношении 1:1.

Когда дальнейшее добавление изопропанол-гликолевой смеси не вызывает осаждения целлюлозы, определяют последнюю низкомолекулярную фракцию. Для этого замеряют общий объем раствора,

затем из него 25 мл разбавляют в мерной колбе чистым растворителем до 100 мл и тщательно перемешивают в течение примерно 30 минут. После чего измеряют вязкость полученного раствора.

Чтобы определить вязкость растворителя, готовят смесь чистого раствора ЖВНК с изопропанолом и этиленгликолем, соответствующую по составу смеси, которую получают в конце фракционирования (объемы введенных изопропанола и этиленгликоля точно известны, так как их добавляют из бюреток). Из этой смеси берут 25 мл, разбавляют до 100 мл чистым раствором ЖВНК и определяют время истечения растворителя из вискозиметра.

Для определения содержания в растворе последней фракции берут половину полученного объема и высаживают целлюлозу добавлением 10 %-ной уксусной кислоты. Кислоту добавляют небольшими порциями до тех пор, пока полностью не прекратится выпадение целлюлозы. Полученный осадок обрабатывают по методике, описанной выше.

Показателем правильности проведения фракционирования является хорошее совпадение значений средней степени полимеризации целлюлозы, полученных экспериментально для исследуемого образца целлюлозы после растворения в ЖВНК (см. методику II.1.1) и вычисленных на основании данных фракционирования по формуле

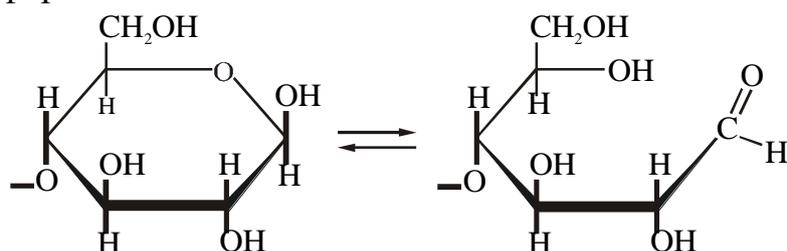
$$n = \frac{\sum \omega_i n_i}{\sum \omega_i},$$

где:  $\omega_i$  – содержание отдельной фракции, %;

$n_i$  – средняя степень полимеризации отдельной фракции.

### II.1.3. Определение редуцирующей способности и медного числа целлюлозы

Концевые звенья макромолекулы целлюлозы отличаются от остальных звеньев. Один концевой глюкозный остаток содержит дополнительный вторичный спиртовой гидроксил у четвертого атома углерода. Другой концевой остаток содержит свободный гликозидный гидроксил, т.е. полуацетальную группу, которая является редуцирующей (восстанавливающей) группой, т.к. она может существовать в открытой альдегидной форме:

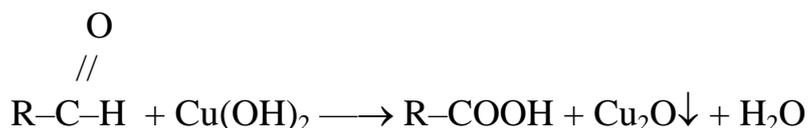


Таким образом, каждая целлюлозная макромолекула имеет на одном конце альдегидную группу.

В природной целлюлозе не удастся показать наличие редуцирующих групп из-за их очень малого содержания. Технические целлюлозы всегда более или менее разрушены и в зависимости от типа разрушения содержат большее или меньшее число редуцирующих групп. При гидролитическом расщеплении целлюлозы в месте разрыва гликозидной связи возникает одна редуцирующая и одна не редуцирующая группа. При окислительном разрушении целлюлозы могут возникать самые разнообразные группы и в том числе редуцирующие. Определение числа редуцирующих групп имеет большое значение для характеристики средней длины макромолекул целлюлозы, а также для характеристики степени разрушения и чистоты технических целлюлоз.

Выделенные целлюлозы, обладая редуцирующей способностью, восстанавливают соли железа, свинца, серебра, олова, золота, церия, ртути, меди и палладия, йод в йодид-ион, а также кубовые красители. Для определения редуцирующей способности целлюлозы используют метод определения ее медного числа.

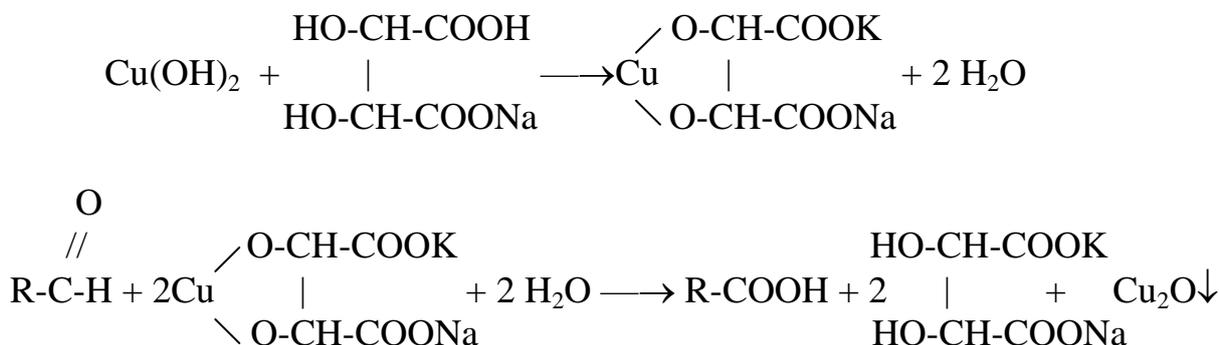
**Медным числом целлюлозы** называется количество меди в граммах, восстанавливаемой из двухвалентного состояния в одновалентное и осаждаемой в виде оксида меди (I) в определенных стандартных условиях, в пересчете на 100 г абсолютно сухой целлюлозы. Определение медного числа основано, таким образом, на восстановлении окисной меди в закисную согласно следующей схеме:



Чаще всего для определения медного числа целлюлозы пользуются жидкостью Феллинга, т.е. щелочным раствором гидроксида меди и тартрата калия – натрия (сегнетовой соли), с которым нагревают образец целлюлозы. Сегнетова соль не участвует в реакции окисления; она лишь препятствует выпадению осадка гидроксида меди (II) и поддерживает окисную медь в растворе.

Препараты тщательно, очищенной хлопковой целлюлозы имеют очень низкие медные числа (0,13-0,17), обычный хлопок 0,25–0,30, древесная беленая целлюлоза до 2,0–3,0, а иногда и выше. К повышению медных чисел приводит гидролиз целлюлозы в условиях варки и окисление при неосторожной отбелке. Медные числа гидроцеллюлозы и оксигеллюлозы – продуктов частичного поверхностного гидролиза и окисления целлюлозы – иногда очень сильно возрастают по сравнению с медными числами исходной целлюлозы.

Окисление редуцирующих групп целлюлозы феллинговой жидкостью можно представить следующими уравнениями реакций:



### Приготовление рабочих растворов

**Раствор 1.** 62,5 г сульфата меди (II) (трижды перекристаллизованного) растворяют в дистиллированной воде, доводят до 1 л в мерной колбе и фильтруют через бумажный фильтр.

**Раствор 2.** 346 г тартрата калия-натрия растворяют в 600 мл дистиллированной воды в мерной колбе при нагревании до 30 °С на водяной бане, добавляют раствор едкого натра (150 г в 150 мл воды), доводят объем до 1 л и фильтруют.

**Раствор 3.** 50 г безводного сульфата железа (III) растворяют в 300 мл дистиллированной воды, добавляют 200 г (113 мл) концентрированной серной кислоты. После охлаждения раствор фильтруют в мерную колбу и доводят объем до 1 л дистиллированной водой. Полученный раствор проверяют на отсутствие закисного железа добавлением к пробе раствора нескольких капель 0,1 н раствора перманганата калия, при этом должна появиться розовая окраска. Если этого не наблюдается, то к раствору прибавляют перманганат калия до появления окраски. В качестве раствора 3 можно использовать раствор железистоаммонийных квасцов (100 г железистоаммонийных квасцов растворяют в 700 мл дистиллированной воды, 140 г концентрированной серной кислоты и доводят объем до 1 л).

**Методика анализа.** Навеску целлюлозы около 1 г, взвешенную с точностью до 0,0002 г помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, заливают 20 мл дистиллированной воды и нагревают до кипения. В две сухие колбы емкостью по 50 мл наливают из бюреток по 20 мл растворов 1 и 2, нагревают до кипения и сливают вместе. Образовавшийся темно-синий раствор вливают в колбу с целлюлозой и кипятят в течение 3 минут. Колбу во время кипячения прикрывают часовым стеклом. После кипячения часовое стекло обмывают 50 мл дистиллированной воды, сливая ее в колбу (эта операция не должна занимать более 0,5 минут), после чего колбу быстро охлаждают холодной водой. Затем жидкость отфильтровывают через пористый стеклянный фильтр №1 или

фарфоровую воронку с плотным бумажным фильтром, применяя вакуум. Целлюлозу с осадком оксида меди (I) переносят на фильтр и промывают горячей водой до нейтральной реакции по фенолфталеину. Меняют фильтровальную колбу на чистую (при этом целлюлоза с осадком оксида меди (I) во избежание окисления последнего должна находиться на фильтре под водой) и растворяют оксид меди (I) в 15 мл раствора 3, перемешивая содержимое фильтра стеклянной палочкой, после чего жидкость отфильтровывают, применяя вакуум. Целлюлозу на фильтре обрабатывают еще раз 15 мл раствора 3. Затем промывают 4 н раствором серной кислоты (двумя порциями по 30 мл) и дистиллированной водой до отрицательной реакции на железо (III) – проба с роданидом аммония. Фильтрат титруют 0,04 н раствором перманганата калия до появления первой устойчивости розовой окраски.

Медное число вычисляют по формуле

$$M.Ч. = \frac{V \cdot 0,00254 \cdot 100}{m}, \text{ г}$$

где  $V$  – объем точно 0,04 н раствора  $KMnO_4$ , израсходованный на титрование, мл;

$m$  – навеска абсолютно сухой целлюлозы, г;

0,00254 – масса меди, соответствующая 1 мл 0,04 н раствора  $KMnO_4$ , г.

Расхождение между параллельными определениями должно быть не больше 3-4%.

#### II.1.4. Определение содержания $\alpha$ , $\beta$ и $\gamma$ – фракций

Термины « $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -целлюлозы» ввели Кросс и Вивен, подразумевая под  $\alpha$ -щелочеустойчивую целлюлозу, которая не растворялась при обработке 17,5%-ным раствором едкого натра при 20 °С.  $\beta$ -целлюлозой они называли фракцию, переходящую в раствор 17,5%-ной щелочи, но способную высаживаться при подкислении, а фракцию, остающуюся в растворе –  $\gamma$ -целлюлозой.

В настоящее время под  $\alpha$ -целлюлозой подразумевают ту часть целлюлозы, которая устойчива к растворяющему действию едкого натра любой концентрации при 20 °С, под  $\beta$ -целлюлозой – фракцию целлюлозы, растворимую в 18%-ной щелочи, а под  $\gamma$ -целлюлозой – фракцию целлюлозы, растворимую в 10%-ной щелочи.

**Методика анализа.** Образец целлюлозы разрезают на кусочки размером 10x10 мм, затем с точностью до 0,0002 г берут навеску, равную 3 г, помещают ее в фарфоровый стакан на 150-200 мл и заливают 40 мл 18%-ного ( $\pm 0,02\%$ ) раствора гидроксида натрия, температура которого равна

20±0,2 °С. Раствор гидроксида натрия добавляют порциями. Вначале заливают 15 мл щелочи, массу хорошо перемешивают стеклянной палочкой в течение 2-3 минут. После добавления остальных 30 мл щелочи содержимое стакана перемешивают еще в течение 1 минуты. Стакан затем покрывают часовым стеклом и ставят на водяную баню (20±0,2 °С) на 45 минут, считая с момента заливки щелочи.

По истечении этого времени к массе приливают 45 мл дистиллированной воды (20 ± 0,2 °С) и после перемешивания в течение 1-2 минут содержимое переносят на фарфоровую воронку или пористый стеклянный фильтр. Фильтрование проводят с небольшим вакуумом, дважды пропуская фильтрат через слой волокна. Остаток на фильтре затем промывают в три приема по 25 мл 10%-ным раствором гидроксида натрия (20±0,2 °С). Продолжительность промывки щелочью должна составлять 2-3 мин. После отделения щелочи вакуумным фильтрованием волокно промывают на фильтре отдельными порциями дистиллированной воды при температуре 10-20 °С. Промывку ведут до исчезновения следов щелочи (проба на фенолфталеин). Остатки растворителя удаляют с α-целлюлозы с помощью вакуума, переносят в стаканчик для взвешивания и сушат в сушильном шкафу при 103±2°С в течение 6-7 часов до постоянной массы.

Содержание α-целлюлозы рассчитывают в процентах к абсолютно сухой навеске.

Проводят два параллельных определения и за результат принимают среднее арифметическое с точностью до десятых долей процента.

Фильтрат и промывные воды после определения α-целлюлозы собирают в мерную колбу и доводят объем дистиллированной водой до 1000 мл. В коническую колбу на 250 мл вносят пипеткой 25 мл щелочного раствора из мерной колбы емкостью 1000 мл, из бюретки добавляют 50 мл 0,1 н раствора бихромата калия и осторожно при перемешивании приливают 35 мл концентрированной серной кислоты (плотность 1,84 г/мл). Смесь нагревают до кипения и кипятят в течение 3 минут.

Содержимое колбы после охлаждения количественно переносят в коническую колбу с притертой пробкой емкостью 750 мл и добавляют 300-400 мл дистиллированной воды и 10-20 мл 10%-ного раствора йодида калия. Пробу ставят в темное место на 5 минут и выделившийся йод оттитровывают 0,1 н раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала. Параллельно проводят холостое определение с 25 мл дистиллированной воды (вместо щелочного фильтрата).

Суммарное содержание β- и γ -целлюлоз рассчитывают по формуле

$$C_{\beta,\gamma} = \frac{(v_2 - v_1) \cdot 0,000675 \cdot 1000 \cdot 100}{25m}, \%,$$

где  $v_1$  – расход 0,1 н раствора тиосульфата натрия на титрование щелочного раствора, мл;  
 $v_2$  – то же при холостом определении, мл;  
 $m$  – навеска абсолютно сухой целлюлозы, г;  
0,000675 – масса целлюлозы, соответствующая 1 мл 0,1 н раствора  $K_2Cr_2O_7$ .

Для определения  $\gamma$ -целлюлозы в коническую колбу на 250 мл пипеткой вносят 25 мл щелочного фильтрата и титруют 1н раствором серной кислоты ( $v$  мл) в присутствии фенолфталеина. Точно такое же количество фильтрата помещают в другую коническую колбу емкостью 250 мл, добавляют ( $v-1$  мл) 1 н раствора серной кислоты и 1,5 мл 40%-ного раствора сульфата аммония. Содержимое колбы нагревают в течение 15 минут, охлаждают, добавляют 1 мл 1н серной кислоты и фильтруют через бумажный фильтр. Осадок на фильтре промывают несколько раз горячей дистиллированной водой, но с таким расчетом, чтобы общий объем фильтрата и промывных вод в колбе был около 50 мл.

К содержимому колбы добавляют из бюретки 50 мл 0,1 н раствора бихромата калия и осторожно при перемешивании приливают 35 мл серной кислоты (плотность 1,84 г/мл). Далее определение ведут точно так же, как описано выше.

Содержание  $\gamma$ -целлюлозы рассчитывают по формуле, приведенной выше. Содержание  $\beta$ -целлюлозы определяют по разности между суммарным содержанием ( $\beta+\gamma$ )-целлюлозы и содержанием  $\gamma$ -целлюлозы.

### **II.1.5. Определение степени набухания целлюлозы**

Определение способности целлюлозы к набуханию имеет большое практическое значение. Между степенью набухания целлюлозы и ее способностью к размолу и, следовательно, свойствами получаемой бумаги существует тесная взаимосвязь.

Набухание целлюлозного волокна обуславливается особенностями его строения, наличием кристаллических (ориентированных) участков – кристаллитов.

В настоящее время считают, что процесс набухания целлюлозы состоит из двух стадий: гидратации, сопровождающейся адсорбцией целлюлозой электролита и выделением тепла (при этом объем целлюлозного волокна почти не изменяется), и собственно набухания, связанного с поглощением большого количества жидкости и не сопровождающегося выделением тепла. Вторую стадию часто называют осмотическим набуханием. Степень набухания характеризуется линейным расширением, увеличением массы и объема целлюлозного образца,

высотой поднятия жидкости в полоске образца. Эти показатели в значительной степени зависят от толщины и пористости образца целлюлозы. Поэтому для полной характеристики способности целлюлозы к набуханию в дополнение к указанным показателям определяют также и плотность листа целлюлозы.

В практике контроля обычно определяют так называемое линейное и массовое набухание. С этой целью целлюлозу обрабатывают раствором 17,5%-ного гидроксида натрия, т.е. раствором щелочи такой концентрации, при которой проводят мерсеризацию целлюлозы. Однако для наиболее полной характеристики способности целлюлозы к набуханию можно определять степень ее набухания в растворах щелочи различных концентраций или даже в воде. По этим данным, выраженным в процентах, строят кривые массового и линейного набухания и определяют, при какой концентрации щелочи наблюдается максимальное набухание для данного образца целлюлозы.

**Методика анализа. Определение массового набухания.** Прибор для определения набухания состоит из стеклянного цилиндра с металлической крышкой и стержня с двумя дырчатыми пластинками из нержавеющей стали (рис. XI). Масса верхней пластинки  $10 \pm 0,05$  г. Общая масса стержня с пластинками не должна превышать 100 г.

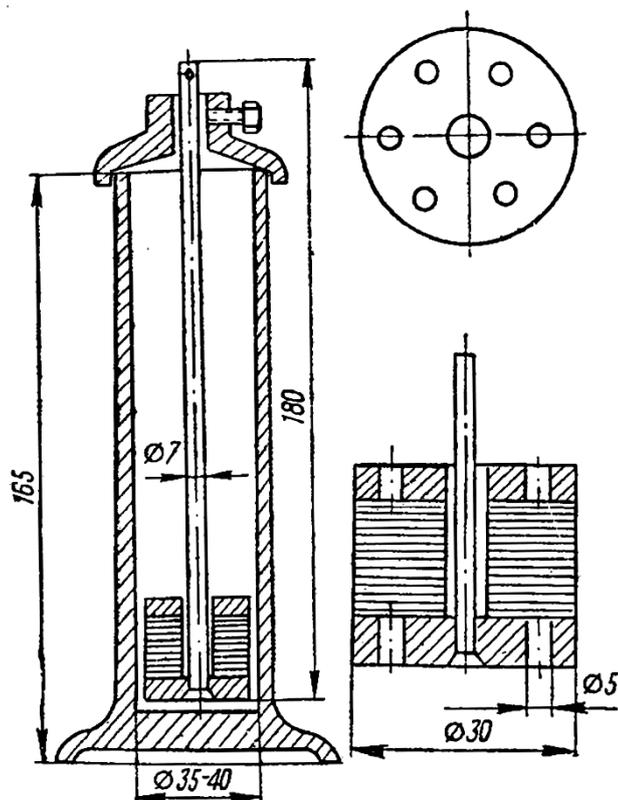


Рисунок XI. Прибор для определения набухания целлюлозы

Из разных листов средней пробы целлюлозы с помощью пробойника вырубают 10 кружков с внешним диаметром  $30 \pm 1$  мм и диаметром отверстия  $9 \pm 1$  мм. Края кружков должны быть ровными.

Стержень с двумя пластинками взвешивают с точностью до 0,01 г, нанизывают на него 10 кружков целлюлозы и снова взвешивают. По разнице находят массу кружков целлюлозы. Затем стержень с целлюлозой и пластинками опускают в стеклянный цилиндр с 60 мл 17,5%-ного раствора гидроксида натрия ( $20 \pm 0,2$  °С) и закрепляют на крышке цилиндра таким образом, чтобы нижняя пластинка находилась на расстоянии 5 мм от дна цилиндра. Цилиндр помещают в водяной термостат ( $20 \pm 0,2$  °С). После 5-минутного набухания целлюлозы (по секундомеру) стержень с образцами поднимают и закрепляют в крышке цилиндра так, чтобы образцы целлюлозы находились выше уровня щелочи. После 5-минутного стекания щелочи с целлюлозных образцов стержень вынимают из цилиндра. Осторожно осушив фильтровальной бумагой наружные стенки пластинок и стержень, стержень с целлюлозой и пластинками взвешивают.

Массовое набухание целлюлозы рассчитывают по формуле

$$M.H. = \frac{\Delta m}{m} \cdot 100\% ,$$

где:  $\Delta m$  – приращение массы 10 кружков;

$m$  – первоначальная масса 10 кружков.

За результат принимают среднее арифметическое из двух параллельных определений. Результаты каждого определения не должны отклоняться от среднего больше чем на 10%.

**Определение линейного набухания.** Под линейным набуханием понимают увеличение в процентах высоты определенного количества кружков целлюлозы, сложенных друг на друга, при набухании в щелочи при мерсеризации. Линейное набухание может быть определено одновременно с массовым набуханием. Для этого следует замерить высоту кружков целлюлозы на стержне до обработки щелочью, и после обработки.

Линейное набухание рассчитывают по формуле

$$Л.H. = \frac{\Delta h}{h} \cdot 100\% ,$$

где:  $\Delta h$  – приращение высоты кружков целлюлозы;

$h$  – первоначальная высота кружков.

За результат принимают среднее арифметическое из двух определений. При этом результат каждого определения не должен отклоняться от среднего более чем на 10%.

**Определение плотности листа.** Под плотностью листа понимают массу квадратного метра листа целлюлозы толщиной 1 мм в абсолютно сухом состоянии. Вначале определяют микрометром толщину листа (берут

среднее из 20 измерений), а затем – массу 1 дм<sup>2</sup> и влажность листа. Полученные данные рассчитывают на 1 м<sup>2</sup> абсолютно сухой целлюлозы. Можно также предварительно высушить лист (1 дм<sup>2</sup>) целлюлозы, взвесить его, после чего вычислить плотность листа путем деления массы 1 м<sup>2</sup> абсолютно сухого листа на толщину листа высушенного образца.

**Определение объема набухания.** При объемном набухании определяют величину так называемого объема набухания, под которым подразумевают объем в кубических сантиметрах, который занимает 1 г абсолютно сухой целлюлозы при обработке ее щелочью. Величина объема набухания более точно характеризует истинную способность целлюлозы к набуханию и не зависит от плотности листа и колебаний линейного расширения целлюлозы. Определение проводят следующим образом. Берут 20 кружков целлюлозы, и каждый последующий кружок нанизывают на стержень после полного погружения в щелочь предыдущего кружка. Затем на стержень надевают прижимную пластинку и через 4 минут сверху помещают груз массой 300 г. Через 1 минуту стержень вынимают из щелочи и измеряют высоту набухших кружков целлюлозы в четырех местах по внешней кромке. За результат принимают среднее значение. После этого со стержня снимают груз, и стержень с кружками снова опускают в щелочь и быстро вынимают. После минутного стекания щелочи снимают прижимную пластинку, и набухшие кружки целлюлозы переносят во взвешенный стакан и сразу же взвешивают.

Объем набухания целлюлозы рассчитывают по следующей формуле

$$V = \frac{10000 h}{n \cdot m \cdot 10}, \text{ см}^3 / \text{г} ,$$

где h – высота набухших кружков, мм;

n – количество кружков целлюлозы;

m – масса 1 м<sup>2</sup> абсолютно сухой целлюлозы, г.

**Определение высоты поднятия жидкости.** Под высотой поднятия жидкости понимают высоту в миллиметрах, на которую поднимается вода в полоске целлюлозы за определенный промежуток времени при погружении ее в воду на несколько миллиметров ниже уровня воды в цилиндре.

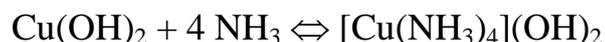
Из воздушно-сухой листовой целлюлозы вырезают в продольном и поперечном направлениях по 5 полосок длиной 20 см и шириной 15 мм. На каждую полоску карандашом наносят черту. Полоски укрепляют вертикально на штативе с горизонтальной планкой. Концы полосок перемещением горизонтальной планки опускают в воду до черты. Время соприкосновения полосок с водой точно отмечают по секундомеру. Установку помещают под колпак во избежание испарения воды с

поверхности полосок. Через 10 минут на каждой полоске помечают карандашом высоту поднятия воды. То же самое повторяют через 60 (или 30) минут. Температуру воды во время анализа следует поддерживать равной 20 °С.

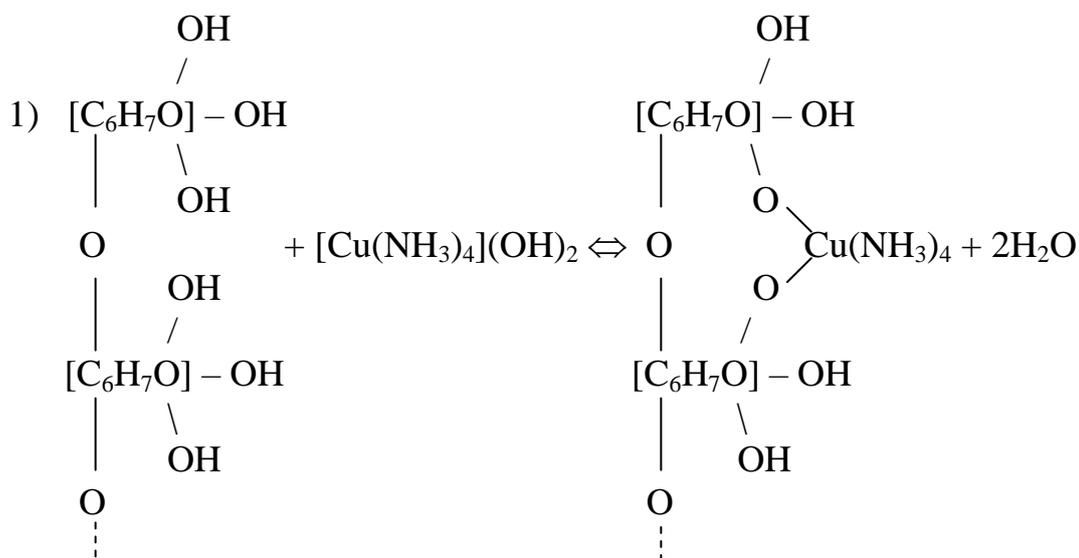
По истечении 60 минут полоски снимают с планки, линейкой измеряют высоту поднятия жидкости и вычисляют среднее значение для продольного и поперечного направлений, выражая результаты измерений в миллиметрах за определенный промежуток времени: за 10, 60 (или 30) мин.

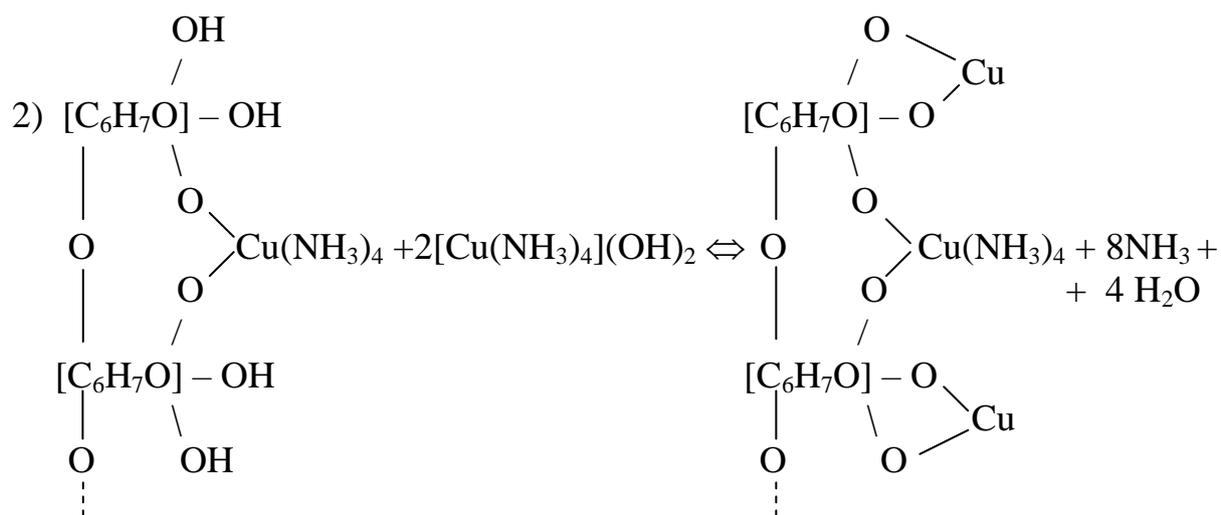
### II.1.6. Определение вязкости медноаммиачного раствора целлюлозы

Этот метод основан на растворении целлюлозы в медноаммиачном растворе (реактиве Швейцера), содержащем комплексное основание, образующееся по схеме



На механизм растворения целлюлозы в медноаммиачном растворе существуют различные взгляды. Наиболее распространенным является мнение об образовании характерного соединения целлюлозы с медью в результате химической реакции, идущей в две стадии:





Некоторые исследователи считают маловероятным образование алкоголятного соединения и предполагают, что при растворении целлюлозы в медноаммиачном растворе образуется молекулярное соединение за счет взаимодействия медноаммиачного основания с гидроксилами целлюлозы или медноаммиачное основание просто адсорбируется целлюлозой, и растворение представляет собой чисто физический процесс.

Целлюлоза в медноаммиачном растворе очень чувствительна к окислению кислородом воздуха. В результате окисления происходит деструкция целлюлозы и снижается вязкость ее раствора. Поэтому при определении вязкости медноаммиачных растворов необходимо максимально сокращать время контакта раствора с воздухом. Иногда к медноаммиачному реактиву добавляют различные восстановители, препятствующие процессу окисления целлюлозы.

**Приготовление медноаммиачного раствора.** Установка для приготовления медноаммиачного раствора состоит из колонки, помещенной в охлаждающий сосуд, и двух склянок Тищенко (рис. XII).

Для приготовления реактива используют медь в виде проволоки диаметром 1-2 мм или листов толщиной 1-1,5 мм и 27%-ный водный раствор аммиака. В колонку загружают свежеччищенную медь до 2/3 ее объема и наливают до этого же уровня 27%-ный раствор аммиака, содержащий 0,2% сахарозы. В одну склянку Тищенко, соединенную с колонкой, наливают также раствор аммиака, а в другую склянку – 40%-ный раствор NaOH. Водоструйным насосом просасывают через жидкость воздух (со скоростью 2-3 пузырька в секунду). Для улучшения растворения колонку с реакционной смесью охлаждают льдом или холодной водой. Для получения раствора нужной концентрации обычно требуется 5-6 часов.

Готовый раствор хранят в темной склянке в холодильнике. Раствор необходимо заменять свежим каждые 2 месяца.

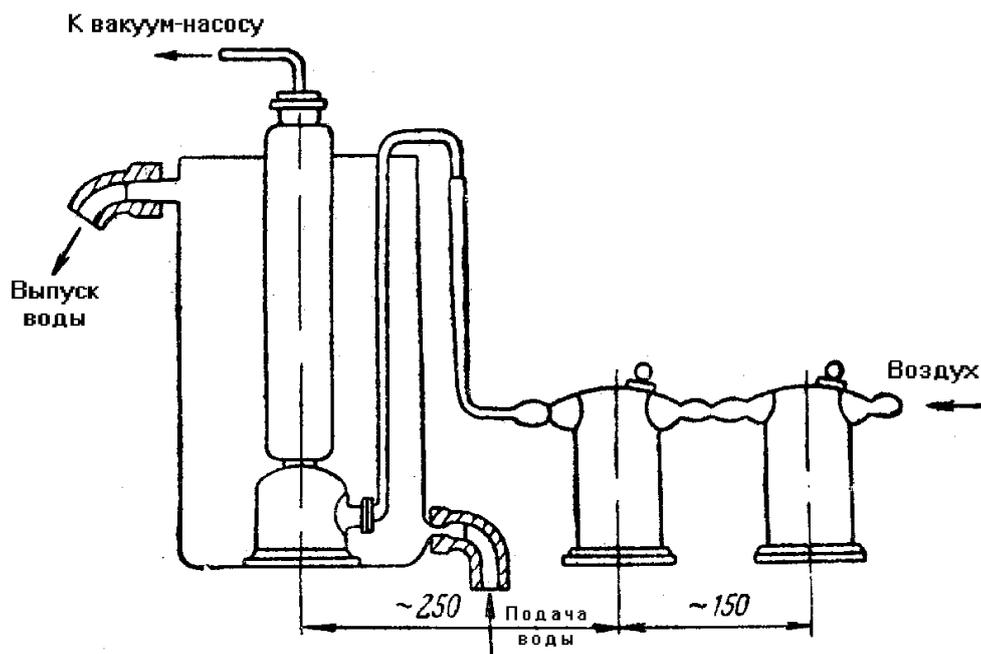


Рисунок XII. Установка для приготовления медноаммиачного реактива

**Методика анализа.** Навеску воздушно-сухой целлюлозы, необходимую для приготовления 1%-ного раствора, рассчитывают по формуле

$$m = \frac{V}{100 \cdot K_{\text{сух}}},$$

где:  $m$  – навеска воздушно-сухой целлюлозы, г;  
 $K_{\text{сух}}$  – коэффициент сухости целлюлозы;  
 $V$  – объем медно-аммиачного раствора, мл.

В цилиндр для растворения (рис. XIII) помещают навеску целлюлозы и наливают из автоматической бюретки точно отмеренное количество медноаммиачного раствора, соответствующее рабочему объему цилиндра, температурой  $20 \pm 0,5$  °С.

Цилиндр закрывают притертой пробкой, энергично встряхивают 1-2 минуты и помещают в аппарат для взбалтывания. Продолжительность растворения составляет: для сульфатной небеленой целлюлозы 30-40 минут, для сульфитной небеленой целлюлозы средней жесткости 15-25 минут, для сульфатной мягкой целлюлозы 10 минут и для сульфатной и сульфитной беленой целлюлоз – 5-10 минут. Полноту растворения проверяют путем просматривания раствора в проходящем свете электрической лампы.

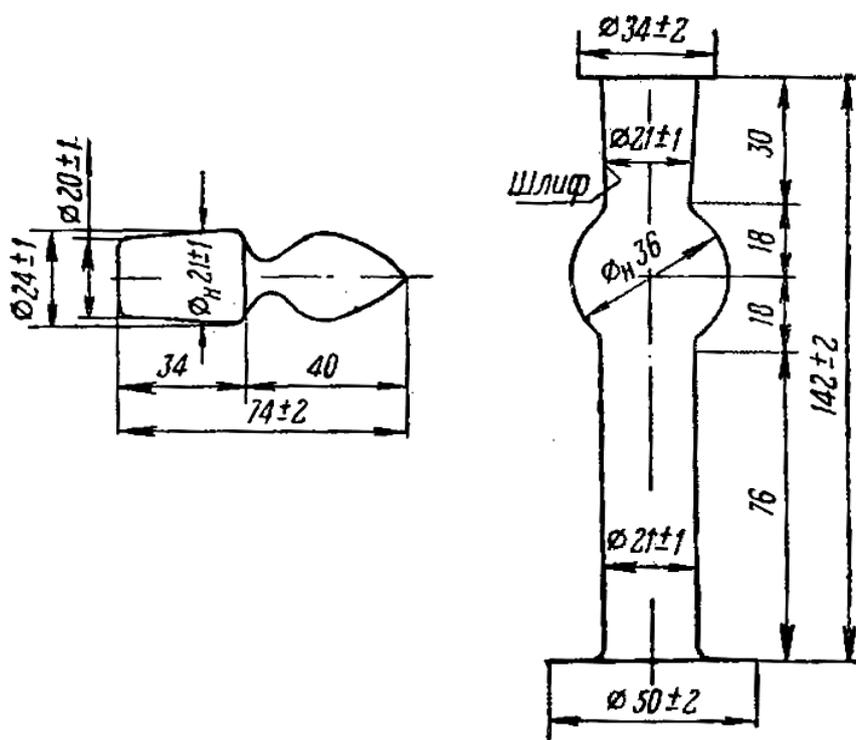


Рисунок XIII. Цилиндр для растворения целлюлозы

Цилиндр устанавливают под вискозиметрической пипеткой (рис. XIV), находящейся в водяном термостате, и засасывают раствор грушей до половины верхнего шарика. Для растворов целлюлозы с низкой вязкостью применяют пипетку с диаметром капилляра 1,2 мм, для растворов с высокой вязкостью – 1,5 мм. Наполненную вискозиметрическую пипетку выдерживают в термостате при температуре  $20 \pm 0,2$  °C в течение 5 минут, после чего измеряют время истечения раствора между метками с помощью секундомера.

Расчет вязкости в миллипуазах производят по формуле

$$\eta = K \cdot \rho \cdot \tau, \text{ мПа} \cdot \text{с},$$

где: K – константа вискозиметрической пипетки;

$\rho$  – плотность 1%-ного медноаммиачного раствора целлюлозы, равная  $0,97 \text{ г/см}^3$ ;

$\tau$  – время истечения раствора, с,

Проводят два параллельных определения и вычисляют среднее арифметическое с точностью до целых миллипуаз. Расхождение между параллельными определениями не должно превышать 8%.

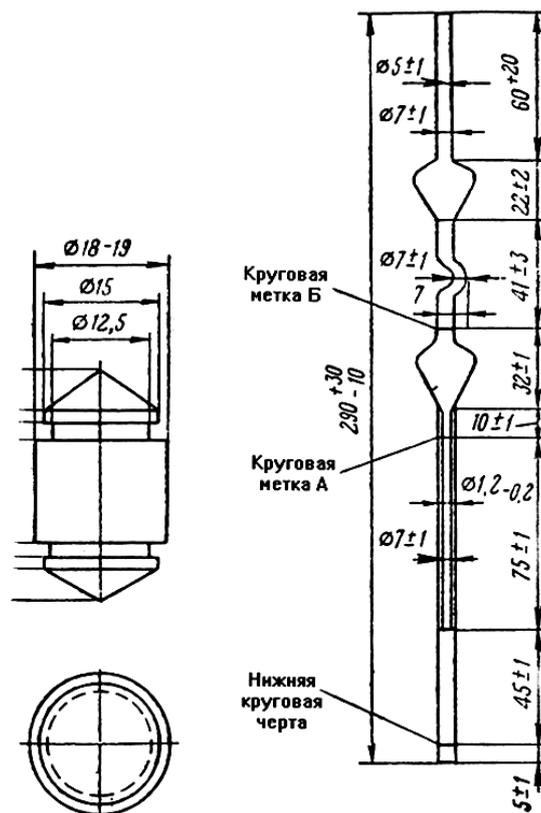


Рисунок XIV. Вискозиметрическая пипетка для определения вязкости медноаммиачного раствора целлюлозы

## II.2. АНАЛИЗ ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗ

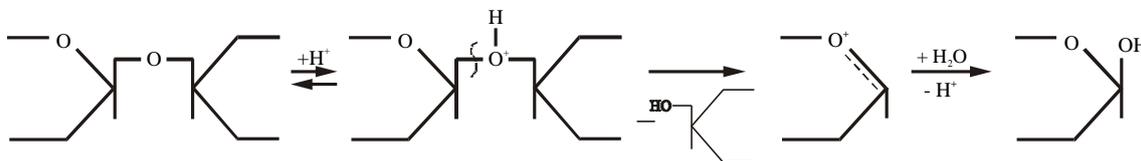
Анализ гемицеллюлоз древесины включает в себя: определение содержания групп полисахаридов, объединенных по каким-либо признакам (легкогидролизуемые, трудногидролизуемые и т.д.); определение содержания родственных полисахаридов (маннаны, галактаны и т.д.); выделение индивидуальных представителей гемицеллюлоз (специфичных для хвойных и лиственных пород) и их функциональный анализ (карбоксилы, метоксилы, ацетилы.).

Для выделения индивидуальных гемицеллюлоз можно использовать холоцеллюлозу, полученную при количественном анализе древесины (см. методику I.8.1 и I.8.2).

А для анализа гемицеллюлозной части конкретной древесной породы необходимо использовать эти индивидуальные гемицеллюлозы.

## II.2.1. Определение легко- и трудногидролизуемых полисахаридов

Наличие гликозидных связей в полисахаридах обуславливает возможность их гидролитической деструкции. Эта реакция катализируется кислотами:



Конечными продуктами гидролиза полисахаридов являются моносахариды. На скорость гидролиза влияет природа полисахаридов. Так, например, гидролиз ксилана в гомогенной среде протекает в 3,8 раза быстрее, чем гидролиз целлюлозы в тех же условиях. Однако определяющее влияние на скорость гидролиза полисахаридов оказывает их надмолекулярная структура.

Таким образом, к трудногидролизуемым полисахаридам относятся в основном целлюлоза и небольшая часть гемицеллюлоз, а к легкогидролизуемым – большинство гемицеллюлоз и незначительная часть целлюлозы (2-3% от древесины).

**Методика анализа. Определение легкогидролизуемых полисахаридов.** В коническую колбу емкостью 500 мл помещают около 5 г (с точностью до 0,0002 г) древесных опилок с известной влажностью и добавляют 200 мл 2%-ной соляной кислоты. Содержимое колбы перемешивают так, чтобы все опилки находились в кислоте. Реакционную колбу ставят на кипящую водяную баню и закрывают пробкой, в которую вставлен обратный холодильник. Через 3 часа гидролиз легкогидролизуемых полисахаридов считают законченным.

Содержимое реакционной колбы переносят на фарфоровую воронку с бумажным фильтром и фильтруют с помощью вакуума. Остаток же на фильтре промывают горячей водой до отрицательной реакции на кислоту по метилоранжу и сохраняют до определения содержания трудногидролизуемых полисахаридов. Фильтрат и промывные воды собирают и доводят их объем дистиллированной водой до 500 мл. После тщательного перемешивания в гидролизате легкогидролизуемых полисахаридов определяют концентрацию редуцирующих веществ по методу Бертрана (см. ниже).

Содержание легкогидролизуемых полисахаридов в древесине вычисляют по формуле

$$Л.П. = \frac{C_{р.в.л.} \cdot V \cdot K_{л.} \cdot 100}{m \cdot 100}, \quad \%,$$

где:  $m$  – масса абсолютно сухой древесины, г;  
 $C_{p.v.l.}$  – концентрация редуцирующих веществ в гидролизате легкогидролизуемых полисахаридов, %;  
 $V$  – объем гидролизата, мл (500 мл);  
 $K_L$  – коэффициент для пересчета моносахаридов в полисахариды, равный 0,89.

Коэффициент пересчета моносахаридов в полисахариды  $K_L$  вычисляется на основании реакций гидролиза полисахаридов. Для пентозанов  $K_L=132/150=0,88$ , а для гексозанов  $K_L=162/180=0,9$ , где 132 и 162 – молекулярные массы звеньев соответствующих полисахаридов, а 150 и 180 – молекулярные массы моносахаридов. В гидролизатах легкогидролизуемых полисахаридов древесины содержится приблизительно равное количество гексоз и пентоз, поэтому для расчета нужно взять среднее значение  $K_L$ , т.е.  $K_L=0,89$ .

**Определение трудногидролизуемых полисахаридов.** Остаток от гидролиза легкогидролизуемых полисахаридов количественно переносят с фильтра на часовое стекло, подсушивают при 50-60 °С до воздушно-сухого состояния, помещают в стакан на 100 мл и обрабатывают 35-40 мл 80%-ной серной кислоты при комнатной температуре в течение 3 часов при периодическом перемешивании. Затем смесь смывают 600 мл воды в коническую колбу емкостью 1 л. Колбу закрывают пробкой, в которую вставлен обратный холодильник, и ставят в кипящую водяную баню, Через 5 часов нагревания гидролиз трудногидролизуемых полисахаридов считают законченным. После гидролиза содержимое реакционной колбы фильтруют на фарфоровой воронке через бумажный фильтр (лучше через полотняный фильтр) и промывают небольшими порциями горячей воды до отрицательной реакции на кислоту по метилоранжу. Фильтрат и промывные воды без потерь переносят в мерную колбу емкостью 1 л, объем доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

50 мл полученного гидролизата (отмеряют пипеткой) переносят в мерную колбу на 100 мл и для нейтрализации серной кислоты осторожно по каплям при постоянном перемешивании добавляют 10 мл 20%-ного раствора едкого натра. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и определяют в нем концентрацию редуцирующих веществ по методу Бертрана.

Содержание трудногидролизуемых полисахаридов вычисляют в процентах от абсолютно-сухой древесины по следующей формуле

$$T.П. = \frac{C_{p.v.t.} \cdot V \cdot K_T \cdot n \cdot 100}{m \cdot 100}, \%,$$

где:  $m$  – масса абсолютно-сухой древесины, г;  
 $C_{p.v.t.}$  – концентрация редуцирующих веществ в разбавленном нейтрализованном гидролизате трудногидролизуемых полисахаридов, %;  
 $V$  – объем кислого гидролизата (1000 мл);  
 $n$  – разбавление гидролизата при нейтрализации;  
 $K_T$  – коэффициент для пересчета моносахаридов в полисахариды, равный 0,89.

**Метод Бертрана.** Этот метод основан на реакции окисления сахаров медно-щелочным раствором, в результате которой двухвалентная медь переходит в одновалентную и выпадает в осадок в виде оксида меди (I). Выпавший  $Cu_2O$  растворяют в сернокислом растворе железоаммонийных квасцов, при этом одновалентная медь окисляется до двухвалентной, а железо восстанавливается из трехвалентного в двухвалентное по следующей схеме



Образовавшийся  $FeSO_4$  окисляют в кислой среде перманганатом калия до  $Fe_2(SO_4)_3$



По количеству перманганата калия, израсходованного на последнюю реакцию, вычисляют количество образовавшегося оксида меди (I). По количеству меди, содержащемуся в нем, по таблицам находят соответствующее ему количество моносахарида.

Для анализа готовят следующие растворы:

- **Раствор 1** – 40 г  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  растворяют в 1 л воды;
- **Раствор 2** – 200 г сегнетовой соли и 150 г  $NaOH$  растворяют в 1 л воды;
- **Раствор 3** – 100 г железоаммонийных квасцов и 200 г  $H_2SO_4$  (плотность 1,84) растворяют в 1 л воды.

Анализ осуществляется следующим образом. В коническую колбу емкостью 150 мл помещают отмеренные мерными цилиндрами 20 мл раствора 1 и 20 мл раствора 2 и хорошо перемешивают. Затем отмеряют пипеткой 20 мл анализируемого раствора сахара (гидролизата) и добавляют его в колбу с медно-щелочным раствором. Туда же бросают небольшое количество прокаленного волокнистого асбеста. Раствор слегка перемешивают и ставят на включенную электроплитку. С момента появления первого пузырька кипятят ровно 3 минуты, после чего колбу

снимают с плитки и содержимое колбы фильтруют с помощью водоструйного насоса через стеклянный фильтр. Осадок на асбесте хорошо промывают горячей водой из промывалки (осадок  $\text{Cu}_2\text{O}$  быстро окисляется на воздухе, поэтому он должен быть все время под водой). Затем фильтр с осадком, покрытым водой, быстро переставляют на чистую фильтровальную колбу и осадок обрабатывают 20 мл (отмерить мерным цилиндром) раствора 3 без фильтрования под вакуумом. После растворения осадка подключают водоструйный насос, отфильтровывают раствор, и оставшийся на фильтре асбест промывают 25 мл 2 н серной кислоты. Собранный раствор титруют 0,08 н раствором перманганата калия до появления устойчивой розовой окраски.

Массу меди, восстановленную сахаром, содержащимся в 20 мл анализируемого раствора, вычисляют по формуле

$$C_{\text{Cu}} = V \cdot f \cdot 0,00508, \text{ г},$$

где:  $V$  – объем 0,08 н раствора  $\text{KMnO}_4$ , израсходованного на титрование, мл;  
 $f$  – фактор для пересчета количества миллилитров раствора  $\text{KMnO}_4$  точно в 0,08 н раствор;  
 0,00508 – масса меди, соответствующая 1 мл 0,08 н  $\text{KMnO}_4$ , г.

По найденной массе меди с помощью таблицы находят массу сахара, содержащуюся в 20 мл анализируемого раствора. Затем вычисляют концентрацию редуцирующих веществ в гидролизате

$$C_{\text{р.в.}} = \frac{m \cdot 100}{20}, \%,$$

где  $m$  – масса сахара в 20 мл раствора, найденная по таблице в г.

### II.2.2. Определение содержания маннанов

В древесине хвойных пород содержание маннанов достигает 10% и более. В древесине лиственных пород содержание маннанов за редким исключением не превышает 1%. Иногда же маннаны в лиственной древесине совершенно отсутствуют.

Определение маннанов основано на их гидролизе до маннозы



с последующим количественным определением последней.

Маннаны присутствуют в древесине в двух формах – в виде легкогидролизуемого и в виде трудногидролизуемого маннана. Легкогидролизуемый маннан определяют гидролизом разбавленной кислотой, обычно 5%-ной  $\text{HCl}$ . При определении общего количества

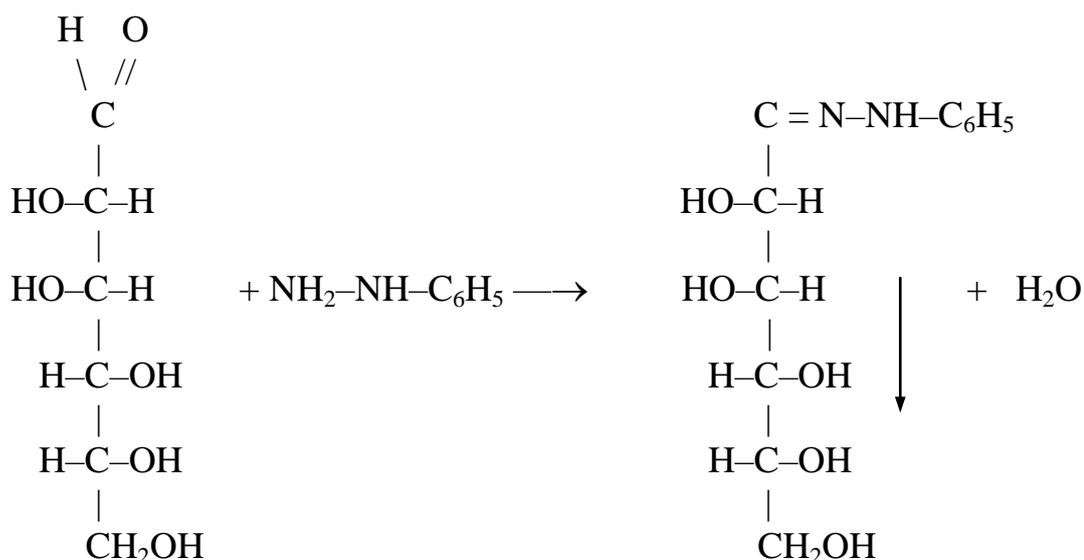
Таблица

Соотношение глюкозы и меди для анализа по методу Бертрана  
(в миллиграммах)

Медь	Глюкоза	Медь	Глюкоза	Медь	Глюкоза	Медь	Глюкоза
1,1	0,5	36,2	18	88,2	46	136,3	74
2,2	1,0	38,1	19	90,0	47	137,9	75
3,3	1,5	40,1	20	91,8	48	139,6	76
4,0	2,0	42,2	21	93,6	49	141,2	77
5,5	2,5	43,9	22	95,4	50	142,8	78
6,5	3,0	45,8	23	97,1	51	144,5	79
7,5	3,5	47,7	24	98,9	52	146,1	80
8,5	4,0	49,6	25	100,6	53	147,7	81
9,5	4,5	51,5	26	102,3	54	149,3	82
10,5	5,0	53,4	27	104,1	55	150,9	83
11,5	5,5	55,3	28	105,8	56	152,5	84
12,5	6,0	57,1	29	107,6	57	154,0	85
13,	6,5	59,1	30	109,3	58	155,0	86
14,5	7,0	60,9	31	111,1	59	157,2	87
15,5	7,5	62,8	32	112,8	60	158,8	88
16,5	8,0	64,6	33	114,5	61	160,4	89
17,5	8,5	66,5	34	116,2	62	162,0	90
18,5	9,0	68,3	35	117,9	63	163,6	91
19,5	9,5	70,1	36	119,6	64	165,2	92
20,4	10	72,0	37	121,3	65	166,7	93
22,4	11	73,8	38	123,0	66	168,3	94
24,3	12	75,7	39	124,7	67	169,9	95
26,3	13	77,5	40	126,4	68	171,5	96
28,3	14	79,3	41	128,1	69	173,1	97
30,2	15	81,1	42	129,8	70	174,6	98
32,2	16	82,9	43	131,4	71	176,2	99
34,2	17	84,7	44	133,1	72	177,8	100
		86,4	45	134,7	73		

маннанов для гидролиза необходима концентрированная кислота, которая, однако, может разрушить часть маннозы.

Маннозу определяют хроматографически или в виде ее характерного производного – фенилгидразона маннозы, осаждающегося при действии фенилгидразина



Фенилгидразон маннозы имеет температуру плавления 204-205 °С. Он не растворим в спирте и ацетоне. Это свойство позволяет отделять гидразон маннозы от фенилгидразонов других моносахаридов.

**Методика анализа.** Навеску около 1-1,5 г, взвешенную с точностью до 0,0002 г, воздушно-сухой измельченной и проэкстрагированной спирто-бензольной смесью (1:1) древесины обрабатывают при комнатной температуре 10 мл 72%-ной серной кислоты в течение 4 часов. Затем добавляют 300 мл воды, и смесь кипятят 4 часа. Образовавшуюся смесь фильтруют, и горячий гидролизат обрабатывают небольшим количеством активированного угля, а затем нейтрализуют густой пастой ВаСО<sub>3</sub> (из 50 г ВаСО<sub>3</sub>), добавляя ее порциями при нагревании до достижения нейтральной реакции. Нейтрализованную смесь смывают дистиллированной водой в мерный цилиндр, после охлаждения доводят объем до 500 мл, затем добавляют 15 мл воды для компенсации объема, занимаемого осадком ВаSO<sub>4</sub>, и тщательно фильтруют под вакуумом через фарфоровую воронку. Объем фильтрата измеряют. Фильтрат подкисляют уксусной кислотой до кислой реакции на лакмус и упаривают в вакууме при температуре не выше 40 °С до состояния густого сиропа, периодически проверяя кислотность. Сироп растворяют в смеси 10 мл воды и 10 мл 95%-ного спирта. Раствор фильтруют, добавляют точно взвешенную навеску чистой маннозы (около 0,25 – 0,30 г), обрабатывают 1,5 мл 50%-ной уксусной кислоты и 1,5 мл свежеперегнанного фенилгидразина и выдерживают некоторое время при комнатной температуре при периодическом встряхивании, а затем в холодильнике при 0 °С в течение 48 часов. Осадок отфильтровывают через пористый стеклянный фильтр №3, промывают 10 мл насыщенного спиртового раствора фенилгидразона маннозы, затем 10 мл насыщенного водного раствора маннозы, снова 10 мл спиртового раствора и, наконец, 2 мл эфира. Фильтр с осадком сушат при 105 °С в течение 30 минут и взвешивают. Параллельно проводят холостое

определение с раствором глюкозы в количестве, примерно соответствующем содержанию ее в исследуемом гидролизате, с добавлением к нему такой же навески чистой маннозы, как и при анализе испытываемого раствора.

Процентное содержание маннанов в исследуемой древесине определяют по формуле

$$M = \frac{100}{m} \cdot \frac{500}{V} \cdot K_3 \cdot (m_1 - m_2) \cdot 0,6, \%$$

где  $V$  – объем нейтрализованного гидролизата после фильтрации, мл;

$m_1$  – масса фенилгидразона маннозы, полученного из гидролизата, г;

$m_2$  – масса фенилгидразона маннозы, полученного при холостом определении, г;

$m$  – абсолютно сухая навеска обессмоленной древесины, г.

$K_3$  – коэффициент экстрагирования органическим растворителем;

0,6 – коэффициент перевода количества фенилгидразона маннозы в маннаны.

**Определение легкогидролизуемого маннана.** Навеску воздушно-сухих опилок (около 5 г для хвойной древесины или 10–15 г для лиственной) кипятят в колбе с обратным холодильником со 150 мл 5%-ной HCl в течение 3,5 часов. Отфильтровывают остаток древесины на воронке Бюхнера с бумажным фильтром и промывают 300 мл горячей дистиллированной воды. Фильтрат вместе с промывными водами нейтрализуют концентрированным раствором NaOH до слабо щелочной реакции, подкисляют концентрированной уксусной кислотой до pH 5 (контроль по универсальной индикаторной бумаге) и упаривают на водяной бане в фарфоровой чашке (раствор добавляют в чашку порциями по мере упаривания) или в стеклянном стакане до объема примерно 25–30 мл.

Упаренный раствор фильтруют через конусообразную воронку с бумажным фильтром в коническую колбу объемом 100 мл. Фильтр промывают небольшим количеством горячей дистиллированной воды до получения общего объема раствора около 50 мл. После охлаждения раствора добавляют смесь 2,5–4,0 мл фенилгидразина и 5 мл 50%-ной уксусной кислоты. Колбу закрывают пробкой и выдерживают некоторое время при комнатной температуре при периодическом встряхивании, а затем в холодильнике при 0 °C в течение 48 часов. Осадок отфильтровывают на высушенном до постоянной массы пористом стеклянном фильтре, промывают 50 мл холодной дистиллированной воды, этанолом и ацетоном без вакуума. Затем подают вакуум и пропускают воздух через фильтр в течение нескольких минут. Фильтр с

фенилгидразоном сушат в сушильном шкафу при температуре  $(103 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C})$  до постоянной массы и взвешивают.

Массовую долю легкогидролизуемого маннана в процентах по отношению к абсолютно сухой древесине рассчитывают по формуле

$$M_{\text{л}} = \frac{(m_1 - m) \cdot 0,6}{m_2} \cdot 100, \%,$$

где  $m_1$  – масса фильтра с фенилгидразоном маннозы, г;  
 $m$  – масса пустого фильтра, г;  
0,6 – коэффициент перевода количества фенилгидразона маннозы в маннан;  
 $m_2$  – абсолютно сухая навеска древесины, г.

Разность между результатами двух параллельных определений не должна превышать 0,5%.

Количество трудногидролизуемого маннана определяется как разность между их общим содержанием и количеством легкогидролизуемого маннана.

### II.2.3. Определение содержания галактанов

Содержание галактанов в древесине обычно невелико (0,5–1,5%). Исключением является древесина лиственницы, в которой содержится в большом количестве смешанный полисахарид – арабогалактан. Галактан и арабогалактан относятся к легкогидролизуемым полисахаридам, а арабогалактан, кроме того, растворим в горячей воде.

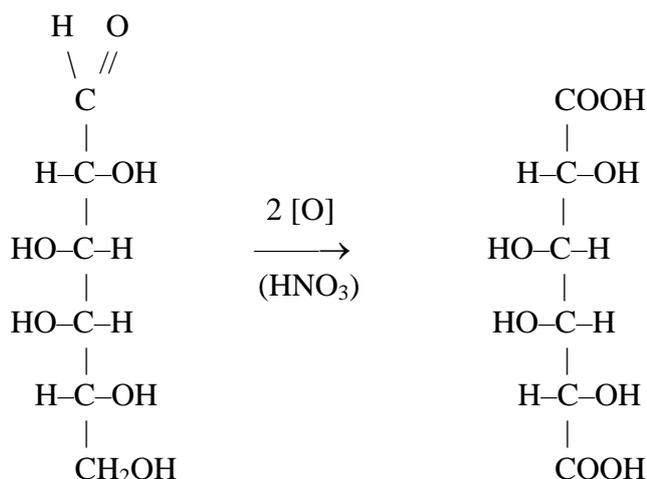
Определение галактана основано на гидролизе его до галактозы с последующим ее количественным определением



Арабогалактан при гидролизе дает галактозу и арабинозу в соотношении 6:1



Галактозу определяют путем окисления концентрированной азотной кислотой в слизевую кислоту



Слизевая кислота выделяется в виде мелких игольчатых кристаллов, нерастворимых в холодной воде и спирте, с температурой плавления 212–215 °С. При обработке древесины концентрированной азотной кислотой одновременно образуются и другие дикарбоновые кислоты, в основном щавелевая кислота. Последняя получается главным образом при окислении лигнина, а также за счет дальнейшего окисления слизиной кислоты. Слизевую кислоту отделяют от щавелевой кислоты, используя растворимость последней в холодной воде или теплом спирте. Выход слизиной кислоты значительно ниже теоретического, поэтому при расчетах вводят поправочный коэффициент.

**Методика анализа.** 5 г древесных опилок помещают в стаканчик, заливают 60 мл 25%-ной азотной кислоты (плотность 1,15) и упаривают на водяной бане при температуре не выше 87 °С до 75 мл, фильтруют для удаления нерастворимого остатка и остаток промывают на фильтре до общего объема фильтрата около 250 мл. Полученный раствор упаривают в фарфоровой чашке на водяной бане при температуре не выше 87 °С до 10 мл и оставляют стоять несколько дней до кристаллизации слизиной кислоты. Сначала выпадают крупные кристаллы щавелевой кислоты, затем осаждается слизиная кислота. Для растворения щавелевой кислоты кристаллическую массу разбавляют 20 мл воды. Через 24 часа слизиную кислоту отфильтровывают через плотный пористый стеклянный фильтр, промывают 50 мл воды, 50 мл спирта и несколько раз эфиром. Полученную кислоту сушат при 100–105 °С до постоянной массы.

Содержание галактанов рассчитывают в процентах от абсолютно сухой древесины по формуле

$$\Gamma = \frac{m \cdot K}{m_1} \cdot 100 \% ,$$

где  $m$  – масса слизиной кислоты, г;

$m_1$  – абсолютно сухая навеска древесины, г;

$K$  – поправочный коэффициент, равный 1,1.

## II.2.4. Разделение гемицеллюлоз древесины хвойных пород

Для древесины хвойных пород эффективна селективная экстракция гемицеллюлоз с предварительной пропиткой холоцеллюлозы раствором гидроксида бария в 10%-ном растворе гидроксида калия. Глюкуроноксираны растворяются в этой среде, в то время как растворение полисахаридов, содержащих маннозу, в сильной степени подавляется. После удаления раствора, содержащего гидроксид бария и глюкуроноксиран, галактоглюкоманнан экстрагируется из остатка холоцеллюлозы 1%-ным раствором NaOH, а глюкоманнан выделяется последующей экстракцией 15%-ным раствором NaOH. Полисахариды, получаемые этим методом, обычно требуют только незначительной очистки.

**Методика анализа. I ступень.** Влажную холоцеллюлозу массой 50 г (в пересчете на сухую) перемешивают в течение 20 минут при 25 °С в 589 г водного раствора гидроксида бария, содержащего 64 г  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Затем в смесь добавляют 925 г 18,5%-ного водного раствора KOH. Концентрация KOH в полученной смеси составляет около 10%. После вторичной такой обработки в течение 20 минут при 25 °С не растворившуюся холоцеллюлозу отфильтровывают, промывают 250 мл водного раствора  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и KOH той же концентрации.

Из фильтрата глюкуроноксиран выделяют после подкисления осаждением четырьмя объемами 96%-ного спирта. Осадок промывают спиртом, освобождают от раствора фильтрованием и высушивают.

Остаток холоцеллюлозы промывают на воронке водой, снимают с фильтра, подкисляют водным раствором уксусной кислоты и оставляют на ночь при комнатной температуре. После этого холоцеллюлозу промывают водой до нейтральной реакции и удаляют воду отжимом остатка на воронке.

**II ступень.** К свободной от щелочи холоцеллюлозе добавляют водный раствор гидроксида натрия до 1%-ной концентрации. Смесь перемешивают 20 минут при 25 °С. Остаток холоцеллюлозы отделяют фильтрованием и промывают 250 мл 1%-ного раствора NaOH. Фильтрат, содержащий галактоглюкоманнан, обрабатывают, как указано выше (в I ступени).

**III ступень.** Влажную холоцеллюлозу после экстракции II ступени размешивают в водном растворе NaOH. Концентрация щелочи в смеси должна составлять 15%. После 20 мин перемешивания при 25 °С нерастворившуюся холоцеллюлозу отделяют фильтрованием и промывают на воронке 15%-ным водным раствором NaOH. К фильтрату добавляют насыщенный раствор  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  для осаждения глюкоманнана. Полученный осадок размешивают в 400 мл 2 н раствора уксусной кислоты и снова

выделяют из кислой среды добавлением трех объемов спирта. Осадок отделяют от фильтрата и высушивают.

### **II.2.5. Разделение гемицеллюлоз древесины лиственных пород**

Для лиственных древесных пород использование раствора гидроксида калия позволяет лучше отделить легкорастворимые 4-О-метил-глюкуроноксираны от менее растворимых глюкоманнанов. На этом основано последовательное применение гидроксида калия и гидроксида натрия в процессе экстракции для разделения указанных групп полисахаридов.

Наиболее часто используют для экстракции гемицеллюлоз 5-10%-ные растворы КОН и 18%-ный раствор NaOH.

**Методика анализа.** Холоцеллюлозу заливают 10%-ным водным раствором КОН (на 1 массовую часть холоцеллюлозы 10 объемов раствора щелочи) в атмосфере азота. Смесь оставляют стоять при комнатной температуре в течение 16-18 часов при периодическом перемешивании. По истечении этого времени экстракт отделяют от остатка холоцеллюлозы фильтрованием на воронке Бюхнера с полотняным фильтром. Остаток дважды промывают гидроксидом калия той же концентрации, отделяя раствор от твердого остатка фильтрованием под вакуумом. Фильтрат и щелочной раствор от промывки остатка смешивают.

Остаток нерастворившейся холоцеллюлозы (без высушивания) экстрагируют при тех же условиях 18%-ным раствором NaOH. Щелочной раствор отфильтровывают. Остаток на фильтре промывают 2 раза раствором гидроксида натрия той же концентрации. Фильтрат и щелочные растворы от промывки остатка холоцеллюлозы объединяют.

Полученные щелочные экстракты охлаждают до 2-5 °С и подкисляют ледяной уксусной кислотой до pH 5,5. Гемицеллюлозы из раствора выделяют охлаждением этанолом. К одному объему раствора гемицеллюлоз приливают 5 объемов 96%-ного этанола и оставляют на ночь, после чего отделяют осадок фильтрованием и промывают этанолом.

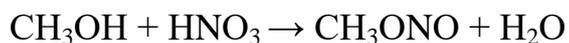
Гемицеллюлозы, выделенные экстракцией раствором КОН, содержат в преобладающих количествах 4-О-метилглюкуроноксираны. Гемицеллюлозы, полученные после обработки остатка 18%-ным раствором NaOH, богаче глюкоманнаном.

### **II.2.6. Определение легкоотщепляемых метоксильных групп**

Содержание легкоотщепляемых метоксильных групп можно определить по количеству метанола, образующегося при кипячении навески исследуемого препарата с 10%-ным раствором серной кислоты. Для количественного определения метанола используют вакуумно-

нитритный метод. Поскольку гемицеллюлозы обычно содержит очень небольшое количество (~0,7%) легкоотщепляемых метоксильных групп, при анализе получается низкая концентрация метанола.

Метод основан на реакции метанола с азотистой кислотой по уравнению



Образующийся в реакционном сосуде метилнитрит очищают от оксидов азота и омыляют сернокислым раствором марганцевокислого калия. Избыток  $\text{KMnO}_4$  определяют йодометрически. По расходу  $\text{KMnO}_4$  вычисляют содержание спирта.

**Методика анализа.** Примерно 2 г исследуемого препарата смешивают со 100 мл 10%-ного раствора серной кислоты и смесь кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 5 часов. После кипячения холодильник промывают небольшим количеством воды и колбу с содержимым присоединяют к прибору для отгонки метанола (рис. XV, I).

Метанол отгоняют в мерную колбу на 100 мл, после чего раствор в колбе доводят до метки водой.

Анализ на содержание метанола производят в стеклянном сосуде емкостью 200 мл при температуре 20 °С. Сосуд представляет собой цилиндр, имеющий в верхней части кран, сообщающийся с воронкой для вливания растворов, а в нижней его части установлен двухходовой кран со стеклянной трубкой. Стеклянную трубку вставляют в резиновую пробку, укрепленную в горле колбы Бунзена (рис. XV, II).

Анализ производится в следующем порядке.

1. При помощи водоструйного насоса в реакционном сосуде через колбу Бунзена создают вакуум 300–400 мм рт. ст.
2. Затем в сосуд последовательно вводят 1 мл 50%-ного раствора нитрита натрия, 10 мл анализируемого раствора и 1 мл 20%-ного раствора соляной кислоты. При вливании растворов в сосуд кран следует открывать так, чтобы пропустить только жидкость и не ввести в сосуд воздух.
3. Реакционный сосуд вынимают из колбы Бунзена и его содержимое встряхивают в течение 30 с. За это время спирт успевает прореагировать с выделившейся азотистой кислотой с образованием метилнитрита. Последний с попутно образовавшимися оксидами азота заполняет пространство над жидкостью.
4. После этого в сосуд вводят 2 мл 50%-ного раствора  $\text{NaOH}$ , встряхивают сосуд 5 раз и вновь соединяют его с колбой Бунзена. В колбе создают вакуум, больший, чем в реакционном сосуде, после

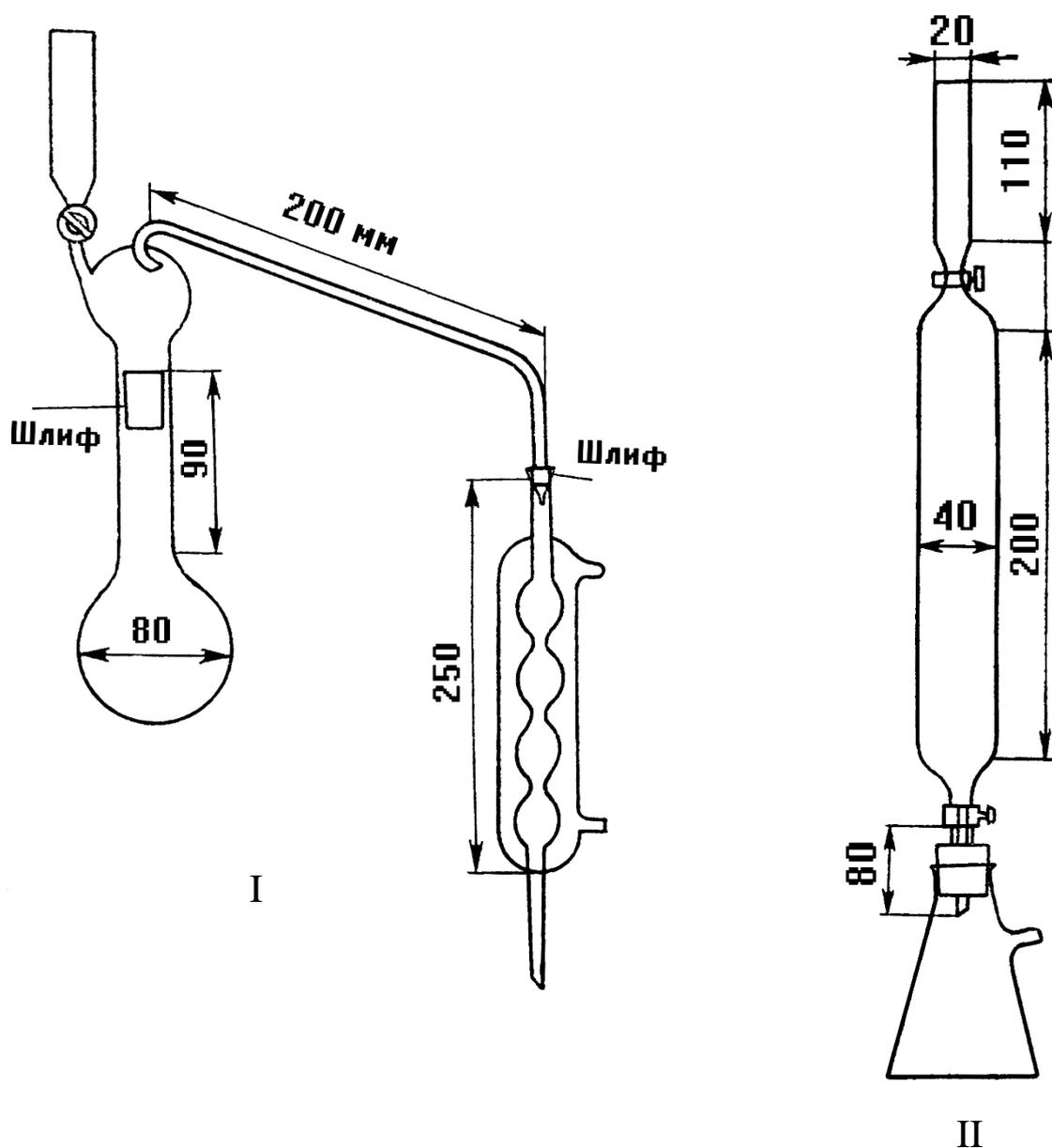


Рисунок XV. Прибор для отгонки метанола (I) и реакционный сосуд для его определения (II)

чего при помощи нижнего крана реакционную смесь осторожно удаляют из реакционного сосуда в колбу Бунзена. В трубке над краном оставляют столбик жидкости (примерно 0,5 мм высотой) во избежание потери метилнитрита.

5. В сосуд через верхний кран вводят одновременно 2 мл 25%-ного раствора NaOH и 10 мл 3%-ного раствора  $\text{KMnO}_4$ .
6. Сосуд встряхивают в течение 30 секунд. За это время газообразный метилнитрит очищается от оксидов азота и следов нитрита натрия.

7. Далее щелочной раствор  $\text{KMnO}_4$  удаляют из сосуда приемом, указанном в п.4, и стенки сосуда промывают 4 раза водой (по 5 мл) путем последовательного её введения в сосуд и выливания через нижний кран.
8. В реакционный сосуд вводят последовательно по 20 мл 0,02 н раствора  $\text{KMnO}_4$  (с точно установленным титром) и 20 мл 10%-ного раствора серной кислоты.
9. Встряхивают сосуд в течение 1 минуты. При этом метилнитрит омыляется серной кислотой, а выделяющаяся азотистая кислота окисляется перманганатом калия до азотной кислоты.
10. Кислый раствор  $\text{KMnO}_4$  выливают из прибора через нижний кран в коническую колбу емкостью 250 мл.
11. Промывают реакционный сосуд 2 раза водой (по 10 мл) и сливают промывные воды в кислый раствор  $\text{KMnO}_4$ .
12. Немедленно определяют избыток  $\text{KMnO}_4$  йодометрическим титрованием, для чего в коническую колбу с раствором  $\text{KMnO}_4$  добавляют 10 мл 10%-ного раствора иодида калия. Выделяющийся при этом йод оттитровывают 0,02 н раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  до соломенно-желтого цвета. Затем вливают 0,5 мл раствора крахмала и продолжают титрование до полного обесцвечивания раствора.

На каждую партию титрованных растворов  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  производят холостой опыт, при котором вместо исследуемого раствора берут 10 мл дистиллированной воды.

Содержание легкоотщепляемых метоксильных групп вычисляют по формуле

$$[-\text{OCH}_3]_{\text{л}} = \frac{(20 - V - V_1) \cdot 0,31 \cdot K_3}{m}, \%,$$

где 20 – количество 0,02 н раствора  $\text{KMnO}_4$ , взятого на анализ, мг;

$V$  – количество 0,02 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , израсходованного на обратное титрование  $\text{KMnO}_4$ , мл;

$V_1$  – поправка холостого опыта, мл;

0,00031 – титр раствора  $\text{KMnO}_4$  по метилового спирту;

$K_3$  – коэффициент экстракции;

$m$  – масса сухого исследуемого препарата, г.

Трудноотщепляемые метоксилы определяются как разность между общим их содержанием (см. лабораторная работа П.3.6) и содержанием легкоотщепляемых.

## II.2.7. Определение ацетильных групп

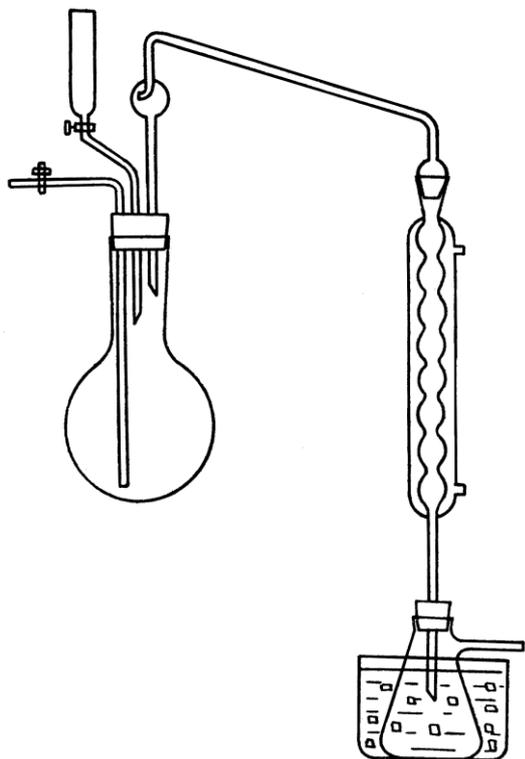


Рисунок. XVI. Прибор для отгонки уксусной кислоты

Ацетильные группы обычно определяются по количеству уксусной кислоты, отщепляющейся при нагревании исследуемого материала с 2,5%-ным раствором серной кислоты. Образующуюся уксусную кислоту отгоняют из смеси и титруют раствором щелочи. По этому методу вместе с уксусной кислотой определяется также образующаяся муравьиная кислота.

**Методика анализа.** Навеску исследуемого препарата (1-3 г) помещают в колбу, снабженную обратным холодильником, и добавляют 50 мл 2,5%-ного раствора серной кислоты. Смесь нагревают при слабом кипении в течение 3 часов. После охлаждения содержимого колбы холодильник ополаскивают небольшим количеством воды. Содержимое колбы переносят в мерную колбу на 100

мл, доводят объем раствора до метки водой и оставляют стоять несколько часов, после чего жидкость отфильтровывают.

Берут 20 мл фильтрата в круглодонную колбу объемом 300 мл, в которой укреплен капиллярная трубка, доходящая до дна колбы, капельная воронка и насадка Кьельдаля, соединенная с холодильником. Приемник соединяют с холодильником и помещают в стакан с водой, охлаждаемой льдом. Вся система присоединяется к вакуумметру и вакуум-наосу (рис. XVI).

Раствор в колбе нагревают на водяной бане при температуре бани  $68^{\circ}\text{C}$  и остаточном давлении 30-40 мм рт.ст. Давление в приборе регулируют винтовым зажимом, укрепленным на каучуковой трубке капилляра. Отгоняют из колбы  $2/3$  объема раствора и приливают из капельной воронки в колбу 25 мл воды, отгоняют максимальный объем раствора и снова добавляют 25 мл воды, после чего отгонка считается законченной.

Дистиллят нейтрализуют 0,1 н раствором NaOH до pH 8,2-10. Нейтрализованный дистиллят выпаривают, растворяют в воде, доводят до 100 мл водой и измеряют оптическую плотность раствора при помощи фотоколориметра. С этой целью в трубку емкостью 5-6 мл с хорошо

пришлифованной пробкой вливают 2 мл дистиллята. Осторожно по стенке прибавляют 2 мл 2,5%-ного раствора нитрата лантана, 0,2 мл 0,02 н раствора йода и в последнюю очередь 2 мл 0,1 н раствора аммиака. Содержимое пробирки нагревают 5 минут и кипятят на водяной бане, охлаждают в стакане с водой и через 30 минут в фотоколориметре измеряют в кювете с толщиной рабочего слоя 10 мм оптическую плотность раствора. Содержание уксусной кислоты определяют по калибровочному графику, построенному по стандартным растворам ацетата натрия.

**Построение калибровочного графика.** Приготавливают растворы ацетата натрия различных концентраций. Для этого берут точную навеску (0,3 г) уксусной кислоты, нейтрализуют вычисленным количеством 0,1 н раствора NaOH и доводят раствор до 1 л в мерной колбе. Из полученного раствора путем разбавления получают растворы концентраций: 0,025%; 0,020%; 0,018%; 0,015% и 0,01%.

Стандартные растворы обрабатывают, как указано выше, определяют оптическую плотность и строят график зависимости оптической плотности от концентрации уксусной кислоты.

Содержание ацетильных групп в расчете на сухой исследуемый препарат вычисляют по формуле

$$[-\text{OCOCH}_3] = \frac{1,4 \cdot C \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot 50}, \%,$$

где  $C$  – содержание уксусной кислоты, найденное по калибровочному графику, %;

1,4 – пересчетный коэффициент концентрации уксусной кислоты в ацетальные группы;

$m$  – масса сухого исследуемого препарата, г;

50 – объем раствора, взятого на анализ, мл;

100 – объем раствора уксусной кислоты, мл.

### II.3. АНАЛИЗ ЛИГНИНОВ

Анализ лигнинов является чрезвычайно трудоемким и многообразным и включает в себя структурный (определение структурных единиц и типов связей между ними) и функциональный (гидроксилы, метоксилы, карбонилы, карбоксилы) анализы. Методы анализа пригодны как для изучения нативных, так и препаративных и технических видов лигнина.

Для изучения лигнинов, содержащихся в конкретных древесных породах, необходимо использовать нативные или близкие к ним препараты. К классическим нативным лигнинам относятся лигнины Бьёркмана и Пеппера, они являются растворимыми. Из нерастворимых

кислотных лигнинов наименее измененным принято считать лигнин Вильштеттера.

### II.3.1. Выделение лигнина Бьеркмана

**Методика анализа.** Древесные опилки предварительно подвергают длительной экстракции последовательно ацетоном, дихлорэтаном, спиртобензольной смесью (1:1) и горячей водой в аппарате Сокслета в течение 12 часов каждым из растворителей.

Тщательно проэкстрагированные опилки высушивают сначала на воздухе до воздушносухого состояния, а затем в вакуум-сушильном шкафу при температуре 40 °С до влажности 3–4 %. После этого их помещают в вакуум-эксикатор с оксидом фосфора (V) и выдерживают в нем в течение 2–3 недель. Необходимость такой тщательной сушки обусловлена тем, что оставшаяся в опилках вода не растворяется в толуоле и вызывает набухание древесины, что снижает эффективность последующего размола, вызывает прилипание древесной муки к размалывающим шарикам и снижает выход препарата.

Высушенные опилки размалывают в шаровой вибрационной мельнице в течение 24 часов в среде толуола (9 мл толуола на 1 г опилок).

После размола диспергированную в толуоле муку выливают из мельницы, промывая последнюю чистым толуолом, не допуская высыхания муки в мельнице. Тонко размолотую древесину отделяют от толуола центрифугированием при 3000–5000 об./мин и заливают водным диоксаном (96 мл безводного диоксана и 4 мл воды) для экстракции (на 1 г древесной муки 30–35 мл водного диоксана). Экстракцию проводят при комнатной температуре в течение 7 суток.

Для выделения лигнина из экстракта диоксанный раствор отделяют от проэкстрагированной муки центрифугированием и выпаривают под вакуумом досуха. Твердый остаток растворяют в 90 % уксусной кислоте (20 мл кислоты на 1 г лигнина) и раствор по каплям при энергичном перемешивании выливают в дистиллированную воду (250 г воды на 1 г лигнина). Лигнин при этом осаждается в виде хлопьевидного осадка, а водорастворимые примеси остаются в растворе.

Осадок лигнина отделяют центрифугированием, тщательно промывают дистиллированной водой от уксусной кислоты на стеклянном фильтре №3 с применением вакуума и высушивают на воздухе.

Высушенный лигнин растирают в ступке, растворяют в смеси 1,2-дихлорэтана и этанола (2:1) и по каплям при энергичном перемешивании вливают в диэтиловый эфир (250 мл свежеперегнанного над металлическим натрием эфира на 1 г лигнина). Выпавший хлопьевидный осадок лигнина отфильтровывают на стеклянном фильтре №3 с применением вакуума, промывают диэтиловым, а затем петролейным

эфиром и после 10-минутной сушки на воздухе переносят для окончательной сушки в вакуум-эксикатор с оксидом фосфора (V). Высушенный лигнин взвешивают и определяют его выход (при точном соблюдении методики выход составляет  $\approx 50\%$  от лигнина Класона). Полученный препарат представляет собой порошок почти белого цвета.

### II.3.2. Выделение лигнина Пеппера

**Методика анализа.** В трехгорлую колбу емкостью 1 л с мешалкой с затвором из глицерина (1) и трубкой для подачи азота (рис. XVII) помещают 10 г проэкстрагированных эфиром (48 часов) и водой (24 часа) и дополнительно измолотых опилок. Через колбу пропускают азот. После вытеснения воздуха заливают 450 мл диоксана (хранится над KOH), 50 мл воды и 8,6 мл соляной кислоты (35,2%-ной концентрации). Колбу помещают на водяную баню с температурой 55-58 °C и нагревают на электрической плитке до 95 °C. Нагрев ведут в течение 45 мин, затем баню убирают и теплый раствор нейтрализуют карбонатом натрия до pH 6-7. Дают раствору отстояться и с помощью фильтрующего столбика (1→2) вакуумом перекачивают его в колбу для упаривания (2). Нейтрализованный раствор имеет слегка зеленоватый оттенок в отличие от начального коричнево-красного цвета. Раствор упаривают при температуре 43-45 °C в вакууме до объема 50-60 мл, постоянно пропуская азот. Полученный упаренный раствор перекачивают из колбы (2) в колбу для осаждения (3), в которой находится 250 мл ледяной дистиллированной воды, подкисленной 0,1 н раствором HCl до pH=2,5 (~5 мл 0,1 н HCl на 100 мл воды), при непрерывной подаче азота. При этом происходит выпадение хлопьевидного осадка розоватого цвета, который отстаивается в течение 2 часов. Полученный осадок центрифугируют, промывают водой до нейтральной реакции на метилоранж и в небольшом объеме воды переносят в колбу и лиофилизируют. Выделенный препарат взвешивают и рассчитывают его выход (при точном соблюдении методики выход составляет ~5% от абсолютно сухой древесины). Полученный препарат представляет собой порошок бледно-кремового цвета.

### II.3.3. Выделение лигнина Вильштеттера

**Методика анализа.** В круглодонную колбу емкостью 2 л загружают 1 л 42%-ной соляной кислоты, плотностью 1,23 г/см<sup>3</sup> (получается путем насыщения концентрированной соляной кислоты газообразным HCl при охлаждении). Охлаждают до 0 °C и при постоянном перемешивании засыпают 100 г проэкстрагированных опилок. После этого охлаждение прекращают, и смесь перемешивают в течение двух часов. При этом

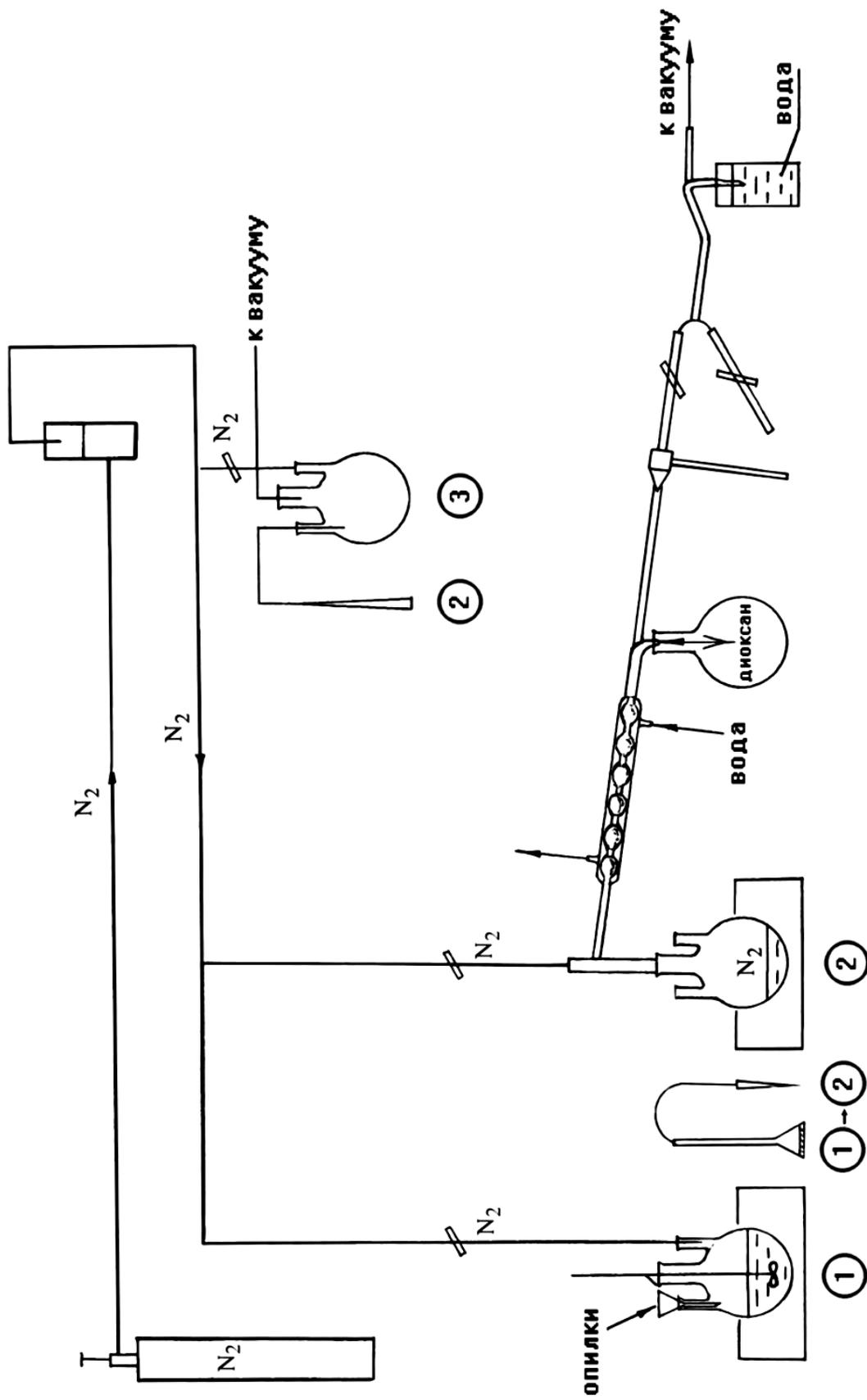
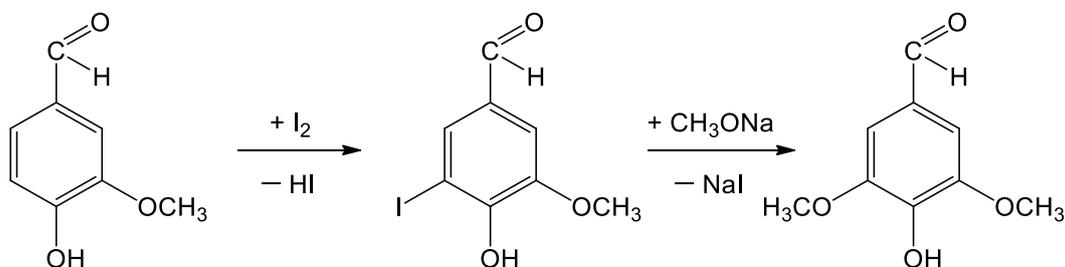


Рисунок XVII. Установка для выделения лигнина Пешпера

температура повышается до 20 °С. Потом к полученной массе добавляют 325 г льда и перемешивают еще 2 часа. Затем перемешивание прекращают и массу оставляют на 18-20 часов. По истечении указанного времени массу разбавляют 325 мл дистиллированной воды и фильтруют под вакуумом через хлопчатобумажный фильтр. Промывают разбавленной (1:1) соляной кислотой, затем водой до нейтральной реакции. Продукт суспендируют в 1 л дистиллированной воды и кипятят 15 минут, добавляя Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Охлаждают и фильтруют повторно, промывая водой до нейтральной реакции на ионы Cl<sup>-</sup>. Полученный лигнин сушат на воздухе в течение 24 часов, взвешивают и определяют выход. Готовый препарат представляет собой легкий мелкодисперсный порошок коричневого цвета. **Этот метод выделения может использоваться также как метод количественного определения лигнина (см. I.8.8).**

### II.3.4. Синтез модельных соединений лигнина

Наиболее простыми моделями структур лигнина являются мономеры с укороченной цепью Ar-C<sub>1</sub>. Пара-оксибензилпропановые структуры можно моделировать п-оксибензальдегидом, гваяцилпропановые – ванилином, а сиригилпропановые – сиреневым альдегидом. Первые два соединения существуют в виде промышленно выпускаемых реактивов, а сиреневый альдегид можно синтезировать из ванилина через 5-йодванилин по реакции Вильямсона:



**Методика синтеза.** Раствор 15,2 г ванилина в 50 мл 0,2н NaOH разбавляют водой до 125 мл. Растворяют 25,4 I<sub>2</sub> в 250 мл водного раствора KI. Этот раствор медленно при постоянном перемешивании приливают к щелочному раствору ванилина. Окраска йода быстро исчезает и к концу прибавления выпадает осадок 5-йодванилина. К суспензии прибавляют немного NaHSO<sub>3</sub>, осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера промывают большим количеством воды и несколько раз перекристаллизуют из ледяной уксусной кислоты. Выход 20 г (72% от теоретического) t<sub>пл</sub> = 180-181,5°С.

К раствору 10 г натрия в 250 мл безводного метанола прибавляют 13 г 5-йодванилина, 12,8 г медных опилок в качестве катализатора и нагревают в течении 1 часа при 124-128°С при перемешивании. Затем

реакционную смесь охлаждают, разбавляют водой до 500 мл и отфильтровывают катализатор. Фильтрат подкисляют HCl, при этом выпадает небольшое количество непрореагировавшего 5-йодванилина, который отделяют фильтрованием. Фильтрат экстрагируют хлороформом (5x200 мл), экстракт обрабатывают 10 мл 10% раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для связывания свободного йода и водой (2x10 мл) и после сушки над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> упаривают и перекристаллизовывают из смеси петролейного эфира и бензола (1:3). Выход 7,28 г (85,5% от теоритического) t<sub>пл</sub> = 109-110°C.

### II.3.5. Определение гидроксильных групп

Фталевый ангидрид проявляет различную реакционную способность по отношению к первичным и вторичным спиртовым группам и остается инертным к фенольным группам.

При 80 °С в среде бензола в реакцию фталирования вступают только первичные OH-группы, добавление же пиридина позволяет количественно определить сумму первичных и вторичных OH-групп.

Реакции фталирования проходят по следующим схемам.

В рабочем опыте



В холостом опыте



Из рисунка XVIII видно, что количество щелочи, израсходованной на титрование холостой пробы 1, легко определяется точкой пересечения (V<sub>0</sub>) двух прямых. Кривая титрования имеет другой вид при титровании реакционной смеси после фталирования лигнина. Точку оттитровывания избытка фталевой кислоты и карбоксильной группы кислого фталата лигнина определяют не пересечением прямых участков (V'), как обычно, а объем титранта измеряют в точке перехода прямолинейного участка в искривленный (V). Участок V-V'', как было показано при фталировании модельных фенолоспиртов, соответствует титрованию фенольных гидроксильных групп. Таким образом, применение ВЧК-титрования для анализа лигнинов методом фталирования дает возможность одновременно с алифатическими гидроксильными группами определять и фенольные.

**Методика анализа. Определение первичных OH-групп.** В полумикропробирке взвешивают с точностью до 0,1 мг 20-30 мг лигнина и около 80 мг фталевый ангидрид, прибавляют 0,5 мл бензола и нагревают в течение 4 часов при 80 °С. Добавляют 0,5 мл воды и выдерживают реакционную смесь еще 10 минут при той же температуре. Содержимое

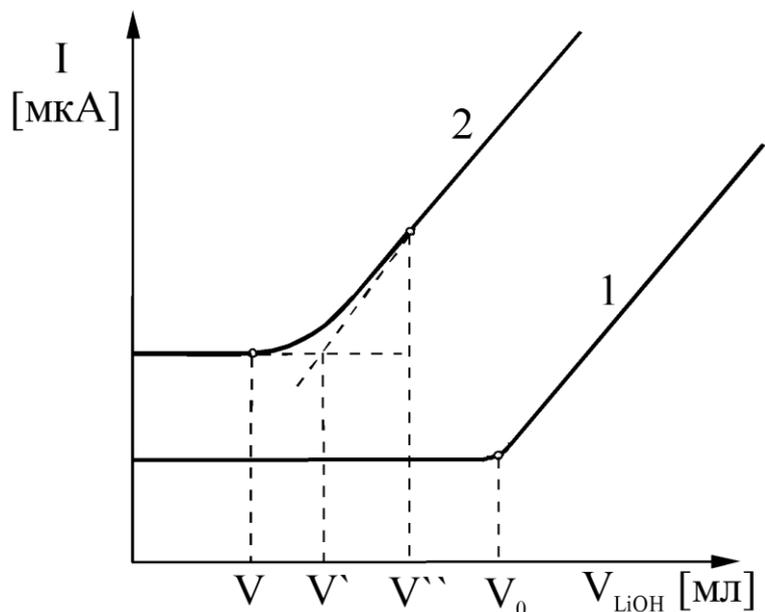


Рисунок XVIII. Кривые ВЧК-титрования прогидролизованной фталирующей смеси в холостом 1 и рабочем 2 опытах

пробирки количественно с помощью дистиллированной воды переносят в титровальную ячейку и титруют 0,1 н раствором LiOH методом ВЧК. Отсчет показаний микроамперметра начинают, когда прибавлено 5 мл титранта. Строят кривые, как показано на рис. 9, и находят  $V_0$ ,  $V$ ,  $V'$ . Параллельно ставится холостой опыт без навески лигнина.

**Определение общих алифатических ОН-групп.** В полумикропробирке взвешивают с точностью 0,1 мг 20-30 мг лигнина и около 50 мл фталирующей смеси (раствор 1,5 г фталевого ангидрида в 15 мл пиридина), прибавляют 0,2 мл бензола и нагревают в течение 3 часов при 80 °С. Далее поступают, как указано выше.

Содержание (%) ОН-групп вычисляется по формулам:

$$[-OH_{\text{АЛИФ}}] = \frac{(m_1 \cdot \frac{V_0}{m_2} - V) \cdot f \cdot 170}{m}; \quad [-OH_{\text{ПЕРВ}}] = \frac{(V_0 - V) \cdot f \cdot 170}{m};$$

$$[-OH_{\text{ФЕН}}] = \frac{(V' - V) \cdot f \cdot 170}{m}; \quad [-OH_{\text{ВТОР}}] = [-OH_{\text{АЛИФ}}] \cdot [-OH_{\text{ПЕРВ}}];$$

где:  $m_1$ ,  $m_2$  – навески фталевого ангидрида (или фталирующей смеси) в холостом и рабочем опытах соответственно, мг;

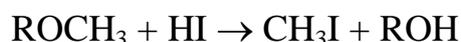
$V$ ,  $V'$ ,  $V_0$  – объемы израсходованного на титрование 0,1 н LiOH (см. рис. XVIII), мл;

$f$  – фактор к титру 0,1 н LiOH;

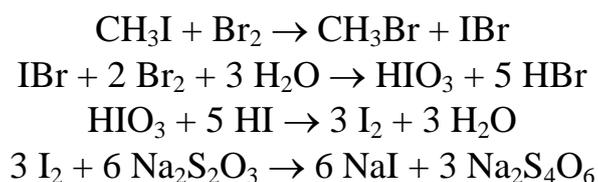
$m$  – навеска лигнина, мг.

### II.3.6. Определение метоксильных групп

Содержание метоксильных групп определяют по методу, разработанному Фибоком и Шваппахом. Метод основан на реакции взаимодействия метоксильных групп с йодистоводородной кислотой:



Образующийся при этом йодистый метил определяют объемным методом



Одному атому йода в йодистом метиле соответствуют 6 атомов йода в титруемой жидкости.

**Методика анализа.** В колбочку прибора (рис. XIX) загружают навеску лигнина (0,07-0,09 г), заливают 5 мл йодистоводородной кислоты и добавляют 0,2 г красного фосфора. После этого промывалку прибора наполняют 5-8 мл густой взвеси тонко измельченного красного фосфора. В первый приемник вливают 10 мл 10%-ного раствора ацетата натрия в уксусной кислоте (20 г ацетата натрия в 200 мл ледяной уксусной кислоты) и прибавляют 6-7 капель брома. Слегка поворачивая приемник, переливают во второй приемник около 1/3 содержимого первого приемника. В последний открытый сосуд наливают водные растворы ацетата натрия и муравьиной кислоты для улавливания паров брома.

Во время опыта через прибор пропускают медленный ток углекислого газа для отгонки йодистого метила. Через холодильник прибора пропускают воду с температурой 55-60 °С. Колбочку с содержимым нагревают на глицериновой бане с температурой 140 °С, при этом йодистоводородная кислота доводится до состояния столь сильного кипения, что уже через 15 минут жидкость в промывалке становится теплой. Нагревание продолжается не более 1,5 часов. Считают, что через 60 минут йодистый метил отгоняется полностью.

По окончании реакции удаляют форштос, снимают поглотительные приборы и вливают в приемник через трубку несколько миллилитров воды. Содержимое приемника переливают в коническую колбу объемом 250 мл с 10-15 мл 10%-ного водного раствора ацетата натрия. Поглотительные сосуды прополаскивают несколько раз водой, выливая промывные воды в ту же колбу. К раствору, общий объем которого должен

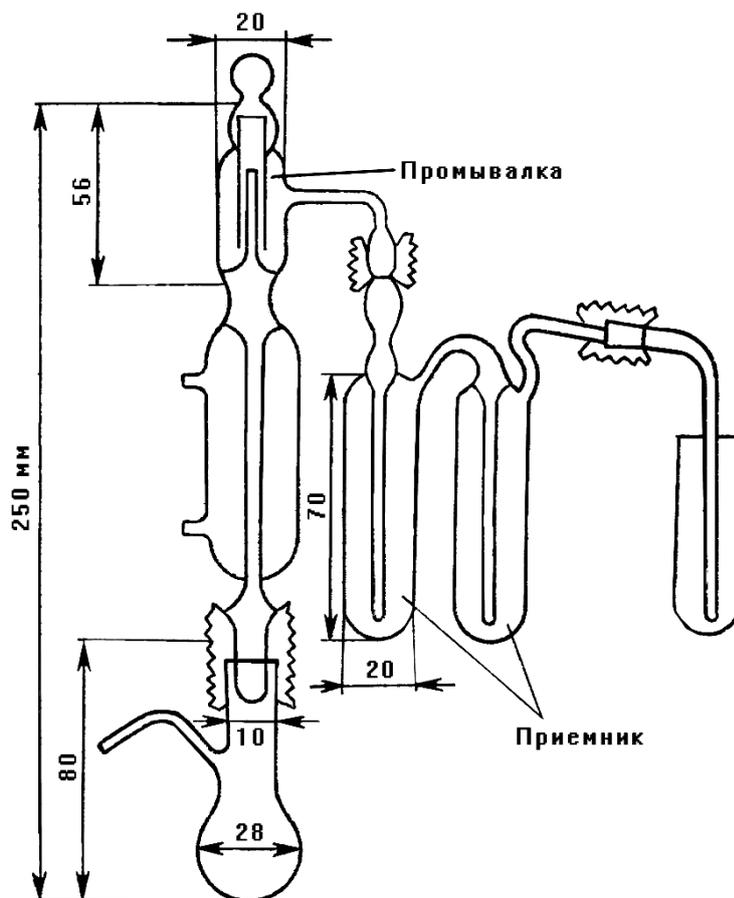


Рисунок XIX. Прибор для определения метоксильных групп

составлять 100-150 мл, добавляют 0,5 мл концентрированной муравьиной кислоты и перемешивают содержимое колбы, вращая ее. Окраска брома должна исчезнуть в течение нескольких секунд, иначе к содержимому колбы следует прибавить ацетат натрия. При сильном перемешивании раствора пары брома, находящиеся в колбе, поглощаются им. Этим раствором обмывают стенки колбы и через минуту после исчезновения окраски брома проверяют, сохраняется ли розовая окраска раствора от добавления метилоранжа. Если окраска исчезает, через некоторое время повторяют пробу на присутствие брома. Затем в колбу вносят 0,5-1,0 г йодида калия, раствор подкисляют серной кислотой и титруют выделившийся йод 0,1 н раствором тиосульфата натрия.

1 мл 0,1 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  соответствует 0,51706 мг  $\text{CH}_3\text{O}-$ .

Содержание метоксильных групп вычисляют по формуле

$$[-\text{OCH}_3] = \frac{0,00051706 \cdot V \cdot K_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot 100}{m}, \%$$

где:  $V$  – количество 0,1 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , израсходованное на титрование, мл;

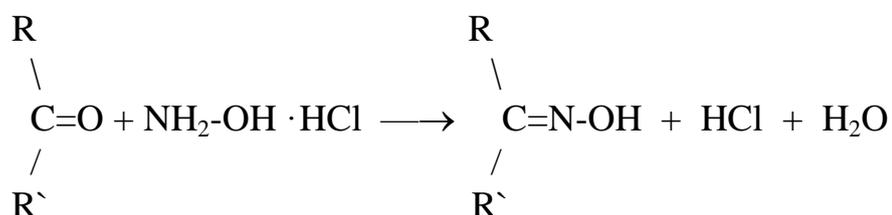
$K$  – коэффициент для приведения раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  точно к 0,1 н раствору;

$m$  – навеска лигнина, г;

Определение легко отщепляемых метоксильных групп приведено в методике П.2.6, а трудноотщепляемые определяются как разность между их общим содержанием и содержанием легкоотщепляемых.

### П.3.7. Определение карбонильных групп

При определении карбонильных групп по методу оксимилирования лигнин обрабатывают раствором гидрохлорида гидроксиламина:



Выделившуюся в результате реакции соляную кислоту, количество которой эквивалентно содержанию карбонильных групп в образце, можно определять обратным титрованием в присутствии избытка триэтанолamina.

**Приготовление оксимилирующего раствора.** Триэтанолamin (ТЭА) очищают вакуум-перегонкой. Оксимилирующий раствор представляет собой 0,2 н раствор по  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  и 0,08 н раствор по ТЭА в водном спирте. 1,2 г ТЭА растворяют в 96%-ном спирте в мерной колбе на 50 мл. В другой такой же мерной колбе в 5 мл воды растворяют 0,7 г  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ . Из первой колбы отбирают пипеткой 25 мл раствора ТЭА, переносят его во вторую колбу и спиртом доводят объем до метки.

**Методика анализа.** Около 80 мг лигнина помещают в пробирку, растворяют в 2 мл диметилсульфоксида (ДМСО) и прибавляют 5 мл оксимилирующей смеси. Воздух из пробирки вытесняют азотом или аргоном. Закрытую пробирку (пробка закрепляется пружинкой) нагревают в течение 2 часов при  $80 \pm 2$  °С. Охлажденный раствор количественно с помощью минимального объема дистиллированной воды переносят в титровальный стакан и оттитровывают избыток ТЭА потенциметрически 0,1 н  $\text{HCl}$  до рН 3,3. Параллельно ставят холостую пробу.

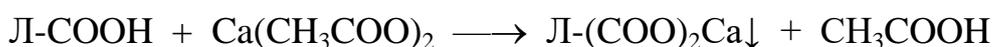
Расчет содержания карбонильных групп определяют по формуле

$$[\text{>CO}] = \frac{(V_0 - V) \cdot f \cdot 2,801}{m} \cdot 100, \%$$

где:  $V, V_0$  – объемы 0,1 н HCl, израсходованные на титрование в рабочем и холостом опытах соответственно, мл;  
 $f$  – фактор к титру 0,1 н HCl;  
 2,801 – масса >C=O-групп, эквивалентная 1 мл 0,1 н HCl, мг;  
 $m$  – навеска лигнина, мг.

### II.3.8. Определение карбоксильных групп

Определение основано на реакции взаимодействия карбоксилсодержащих структур лигнина с ацетатом кальция по схеме



Уксусная кислота, выделившаяся в реакции, определяется алкалометрически, причем для повышения точности определения титровать нужно совершенно прозрачные растворы, не содержащие взвешенных частиц. Как показал опыт, центрифугирование для отделения кальциевых солей лигнина малоэффективно из-за незначительной разницы между плотностями осадка и раствора  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . В данном случае рекомендуется фильтрование через бумажный фильтр. Взаимодействие кислых групп фильтровальной бумаги с ацетатом кальция учитывается при проведении холостого опыта.

**Методика анализа.** В мерную колбу объемом 25 мл помещают 40-60 мг лигнина, прибавляют 20 мл 0,4 н раствора  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и нагревают ее, плотно прикрыв пробкой, в течение 0,5 часа при 85 °С. Затем колбу закрывают и оставляют на 15 минут для охлаждения. Смесь доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и фильтруют через сухой обеззоленный бумажный фильтр в сухую колбу емкостью 50 мл. Из фильтрата берут пипеткой 20 мл и титруют свободную уксусную кислоту 0,05 н LiOH в присутствии фенолфталеина. В идентичных условиях (включая фильтрование) проводят холостой опыт без навески лигнина.

Расчет содержания карбоксильных групп (%) вычисляются по формуле:

$$[-\text{COOH}] = \frac{(V - V_0) \cdot f \cdot 1,25 \cdot 2,25 \cdot 100}{m}, \%$$

где:  $V, V_0$  – объемы 0,05 н LiOH, израсходованные на титрование в рабочем и холостом опытах соответственно, мл;  
 $f$  – фактор к титру 0,05 н LiOH;  
 2,25 – масса COOH-групп, эквивалентная 1 мл 0,05 н LiOH, мг;  
 1,25 – коэффициент пересчета на полный объем;  
 $m$  – навеска лигнина, мг.

## II.4. АНАЛИЗ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Анализ экстрактивных веществ древесины очень многообразен и в большинстве случаев специфичен. Разделение экстрактивных веществ на индивидуальные соединения чрезвычайно трудоемко, поэтому анализ в большинстве случаев проводится групповыми методами (сахара, таннины, смоляные и жирные кислоты, терпены и т.п.) с оценкой результатов по косвенным характеристикам (кислотное число, эфирное число, число омыления).

Для анализа необходимо использовать экстракты и конденсаты, полученные при соответствующих обработках древесины (см. методики I.6.1-I.6.4).

### II.4.1. Анализ экстрактивных веществ древесины хвойных пород и коры

Анализ позволяет определить содержание смоляных, жирных кислот и липидов в спирто-бензольных экстрактах, а также терпенов и их производных в конденсатах при перегонке с водяным паром тканей хвойных древесных пород (см. методики I.6.1 и I.6.2)

#### II.4.1.1. Выделение $\alpha$ -пинена

**Методика анализа.** В двугорлую колбу снабжённую барбатером и мешалкой помещают 100 г. сульфатного скипидара (содержание  $\alpha$ -пинена 75% и общей серы 0,12%) и 0,1 г пероксида бензола. Содержимое колбы нагревают до 50°C и в течении 3 часов через неё барботируют воздух. После окончания процесса к полученной смеси приливают 10 г 15%-го раствора гидроксида натрия, смесь нагревают до 75-80°C и выдерживают при этой температуре в течении 1 часа при постоянном перемешивании. Затем массу охлаждают до комнатной температуре, отделяют органическую фракцию и перегоняют при пониженном давлении 450 мм.рт.ст. и температуре 115-118°C. Полученный продукт в количестве около 60 г (~80% от теоретического выхода) содержит >92%  $\alpha$ -пинена и 0,0027% общей серы.

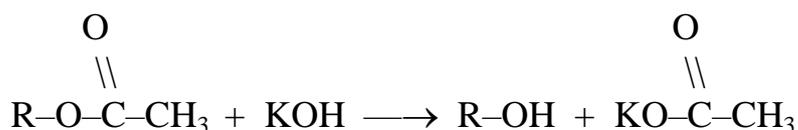
#### II.4.1.2. Выделение $\Delta^3$ -карена

**Методика анализа.** В круглодонную колбу, снабжённую ректификационной колонкой с эффективностью 5-теоретических тарелок помещают 110 г экстракционного скипидара (содержание  $\Delta^3$ -карена ~ 20%) и 100 г алилацетата. Смесь кипятят в течении 9 часов. В результате в

верхней части ректификационной колонки отбирается продукт с содержанием 94%  $\Delta^3$ -карена, 4% лимонена и 2% феландрена.

### II.4.1.3. Определение содержания борнилацетата

Определение содержания борнилацетата в паровом конденсате (см. методику I.6.1) по эфирному числу. Определение эфирного числа основано на реакции щелочного гидролиза борнилацетата в паровом конденсате (эфирном масле)



**Методика анализа.** В плоскодонную колбу емкостью 250 мл помещают 1,5-2,0 г эфирного масла, растворяя его в 10 мл этилового спирта. К раствору приливают из бюретки 25 мл 0,5 н спиртового раствора KOH. Колбу соединяют с обратным холодильником, нагревают до кипения на водяной бане и кипятят 1,5 часов. Затем колбу охлаждают, добавляют в нее 50 мл дистиллированной воды и оттитровывают избыток щелочи 0,5 н раствором серной кислоты в присутствии фенолфталеина.

По результатам анализа рассчитывают число омыления

$$\text{Ч.О.} = \frac{28,5 \cdot (V - V_1)}{m}, \text{ мг KOH на 1 г эфирного масла,}$$

где:  $V$  – объем 0,5 н раствора KOH (25 мл);

$V_1$  – объем 0,5 н раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , пошедшего на титрование, мл;

28,05 – масса KOH, содержащаяся в 1 мл 0,5 н спиртового раствора, мг;

$m$  – навеска препарата, г. (из методики I.6.1)

Параллельно определяют кислотное число исходного эфирного масла, растворяя 1,5-2,0 г его в 10 мл этилового спирта и оттитровывая раствор в присутствии фенолфталеина 0,5 н спиртовым раствором KOH до появления розовой окраски. По результатам титрования вычисляют кислотное число

$$\text{К.Ч.} = \frac{28,05 \cdot V}{m}, \text{ мг KOH на 1 г эфирного масла,}$$

где:  $V$  – объем 0,5 н раствора KOH, пошедшего на титрование, мл;

28,05 – масса KOH, содержащаяся в 1 мл 0,5 н спиртового раствора;

$m$  – навеска препарата, г. (из методики I.6.1)

Эфирное число вычисляют по формуле

$\text{Э.Ч.} = \text{Ч.О.} - \text{К.Ч.}$ , мг КОН на 1 г эфирного масла.

Содержание борнилацетата в эфирном масле вычисляют по формуле

$$B. = \frac{\text{Э.Ч.} \cdot 196,29 \cdot 100}{1000 \cdot 56,11}, \%$$

где Э.Ч./1000 – масса КОН в мг на 1 мг эфирного масла;

196,29 – относительная молекулярная масса борнилацетата;

56,11 – относительная молекулярная масса КОН.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать 1%.

#### II.4.1.4. Определение содержания смоляных кислот

Определение содержания смоляных кислот в спирто-бензольном растворе (см. методику I.6.2) проводят объемным методом путем их нейтрализации гидроксидом натрия или калия по реакции



**Методика анализа.** 10 мл раствора вносят пипеткой в коническую колбу, добавляют 10-15 мл нейтрализованного этилового спирта-ректификата, перемешивают, добавляют 2-3 капли фенолфталеина и оттитровывают 0,5 н спиртовым раствором гидроксида натрия.

Содержание смоляных кислот в древесине вычисляют по формуле

$$C.K. = \frac{V \cdot 0,1795 \cdot V_1}{10m} \cdot 100, \%$$

где: V – объем 0,5 н раствора щелочи, израсходованный на титрование, мл;

0,1795 – эмпирический коэффициент, показывает массу смоляных кислот нейтрализующую 1 мл 0,5 н раствора щелочи, г;

V<sub>1</sub> – объем экстракта, мл (из методики I.6.2);

m – навеска древесины, г (из методики I.6.2).

#### II.4.1.5. Выделение липидов

6-7 г коры<sup>1</sup> измельчают в гомогенизаторе в 100 мл изопропилового спирта в течении 2-3 минуты. Суспензию центрифугируют, спиртовой раствор фильтруют на воронке Бюхнера. Осадок снова гомогенизируют в 100 мл смеси хлороформа и изопропилового спирта (1:1) и повторно фильтруют, промывая сначала 50 мл исходной смеси, а затем 50 мл чистого хлороформа. Фильтраты объединяют и упаривают в вакууме при температуре 33-35°C. Остаток растворяют в 40 мл хлороформа и трижды промывают 1% раствором хлорида натрия, порциями по 12 мл в делительной воронке, убирая нижний слой, содержащий вещества нелипидного характера. Хлороформовый раствор упаривают в вакууме при температуре 33-35°C, полученный остаток немедленно растворяют в 5 мл хлороформа.

Полученный раствор липидов разделяют на колонке с силикагелем, элюируя поочередно 10 объемами хлороформа, 40 объемами ацетона и 10 изопропилового спирта.

Хлороформовый элюат содержит нейтральные липиды, ацетоновый – глико- и сульфоллипиды, а изопропиловый – фосфолипиды. Упаривать элюаты в вакууме можно определить относительное содержание этих компонентов в растительной ткани.

#### II.4.2. Анализ экстрактивных веществ древесины лиственных пород и коры

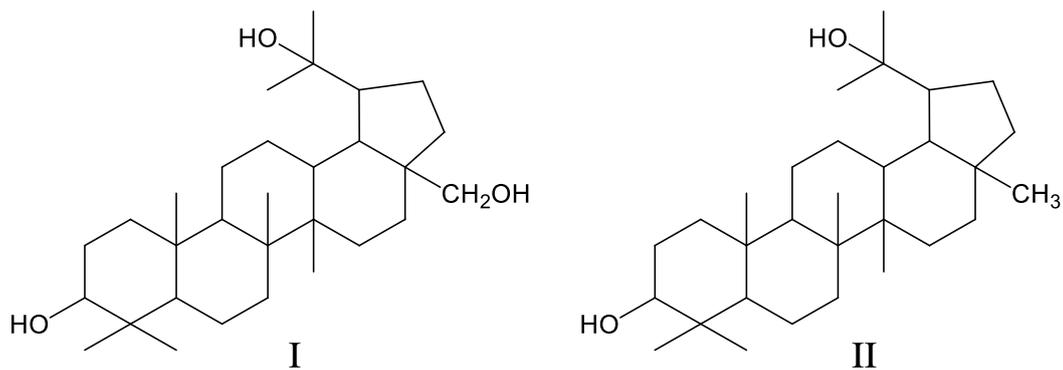
Анализ позволяет определить содержание терпеноидов, углеводов и таннинов в водных и органических экстрактах тканей лиственных древесных пород (см. методики I.6.2, I.6.3 и I.6.4).

##### II.4.2.1. Выделение бетулинола

В отличие от древесины хвойных древесина лиственных пород практически не содержит терпеноидов, но они содержатся иногда в большом количестве, в их коре. Так кора берёзы и в основном её внешняя часть (береста) содержит до 35 смеси тритерпеноидов, называемой бетулином. Бетулин составят в основном из тритерпеновых спиртов – бетулинол (~70%) (I) и лупеола (~6,5%) (II) и смеси более 20-ти других тритерпеноидов (см. раздел 5.4.2.1.1).

---

<sup>1</sup> Данная методика может быть использована для выделения липидов как из коры хвойных, так и лиственных пород, а также древесной зелени (почек, хвои и листьев), но в последнем случае хлороформовый элюат будет содержать также каротиноиды, хлорофиллы, стеринны, высшие спирты и воска



**Методика анализа.** В аппарат Сокслета помещают 10 г измельчённой бересты и заливают 150 мл этанола и помещают его на водяную баню. Экстрагирование продолжают в течении 2-х часов (10-15 сливов растворителя). Затем аппарат разбирают и экстракт упаривают до 45 мл, отгоняя этанол через прямой холодильник. Упаренный экстракт охлаждают до 15°C и выдерживают в течении 24 часов. После этого кристаллический осадок, в основном состоящий из бетулинола отделяют от маточника с помощью фильтрации на предварительно взвешенном стеклянном фильтре и определяют выход продукта.

Кроме экстракции бетулинол можно выделить из бересты методом сублимации, но с меньшим выходом. Температура плавления сублимированного бетулинола 258-259°C, что несколько выше этого показателя для перекристаллизованного из этанола (251-252°C), что связано с образованием молекулярного соединения бетулинол-бутанол.

#### II.4.2.2. Определение содержания углеводов и гидролизуемых танинов

Определение содержания углеводов и гидролизуемых танинов основано на окислении углеводных компонентов (в том числе и образующихся и при гидролизе танинов) раствором Моллера.

**Приготовление раствора Моллера.** 135 г сульфата меди (II) растворяют в 400 мл воды, затем 173 г тартрата натрия-калия и 68 г карбоната натрия растворяют в 500 мл горячей воды. Оба раствора после охлаждения смешивают и доводят в мерной колбе до 1000 мл дистиллированной водой.

**Методика анализа.** 100 мл водного экстракта (из методик I.6.3 и I.6.4) помещают в коническую колбу. Добавляют 1 г ацетата свинца и оставляют на 20 минут для полного осаждения танинов. Выпавшие в осадок танины отфильтровывают, осадок на фильтре промывают дистиллированной водой. После фильтрования проверяют полноту осаждения танинов (добавляют немного ацетата свинца). Одновременно делают параллельную пробу, только без осаждения танинов. В обе колбы добавляют по 1 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (конц.) и выпавший белый осадок сульфата

свинца отфильтровывают через двойной бумажный фильтр. Обе колбы (с таннинами и без них) ставят на водяную баню и кипятят на протяжении 30 минут при 100 °С. После охлаждения раствора добавляют по каплям 27%-ный раствор NaOH до изменения окраски раствора (зеленоватый цвет) при рН=10-12. Доводят объем в обеих мерных колбах до 100 мл. Пипеткой переносят по 25 мл растворов в конические колбы, добавляют пипеткой в каждую колбу по 25 мл раствора Моллера и кипятят на водяной бане 10 минут. После быстрого охлаждения доводят рН раствора до 6,5 и раствором уксусной кислоты, постоянно перемешивая растворы. Исчезновение с поверхности растворов пузырьков свидетельствует о полном выделении углекислого газа и окончании реакции нейтрализации. К раствору с таннинами добавляют пипеткой 25 мл 0,01 н раствора йода, выдерживают 10 минут, добавляют 2–3 капли крахмала и титруют 0,01 н раствором тиосульфата натрия до зелено-голубого цвета. Фиксируют израсходованное количество  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Аналогично повторяют анализ с раствором без таннинов, с одними углеводами. Параллельно проводят холостой опыт.

Содержание углеводов рассчитывается по формуле

$$Y = \frac{(V_2 - V_1) \cdot a \cdot 0,0003}{m} \cdot 100, \%$$

где:  $V_1, V_2$  – количество  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в рабочем и холостом опытах, мл;  
 $a$  – аликвотная часть, равная отношению объема экстракта к объему пробы для анализа (из методик I.6.3 и I.6.4);  
 0,0003 – количество грамм углеводов, соответствующее 1 мл 0,01 н раствора йода;  
 $m$  – навеска абсолютно сухой древесины, г (из методики I.6.3 или I.6.4).

В растворе без осаждения таннинов по этой формуле рассчитывается содержание углеводов и гидролизуемых таннинов ( $Y + T_{\Gamma}$ ).

Разница между этими величинами дает содержание гидролизуемых таннинов в древесине

$$(Y + T_{\Gamma}) - Y = T_{\Gamma}.$$

### II.4.2.3. Определение общего содержания таннинов

Определение общего содержания таннинов основано на их окислении водным раствором перманганата калия с применением в качестве индикатора индигосульфокислоты.

**Приготовление раствора индигосульфокислоты.** 1 г индигокармина растворяют в 25 мл концентрированной серной кислоты ( $\rho=1,84 \text{ г/см}^3$ ) при тщательном перемешивании. Затем добавляют еще 25 мл кислоты и осторожно при перемешивании вливают полученный раствор в мерную колбу на 1000 мл с дистиллированной водой и после его охлаждения доводят до метки.

**Методика анализа.** 5 мл водного экстракта (из методики I.6.3 и I.6.4) помещают в коническую колбу на 250 мл, добавляют 150 мл дистиллированной воды, 5 мл раствора индигосульфокислоты и титруют при постоянном перемешивании 0,1 н раствором перманганата калия до перехода окраски из темно-синей в золотисто-желтую. Параллельно проводят холостой опыт с 5 мл дистиллированной воды. Общее содержание таннинов рассчитывают по формуле

$$T_0 = \frac{(m_2 - m_1) \cdot V}{m \cdot 100} \cdot 100, \%,$$

где  $V_1, V_2$  – объем раствора  $\text{KMnO}_4$  в рабочем и холостом опытах соответственно, мл;

$a$  – аликвотная часть, равная отношению объема экстракта (из методики I.6.3 или I.6.4) к объему пробы для анализа – 5мл;  
0,004157 – масса таннинов, соответствующая 1 мл 0,1 н раствора  $\text{KMnO}_4$ , г;  
 $m$  – навеска абсолютно сухой древесины, г (из методики I.6.3 или I.6.4).

#### II.4.2.4. Определение содержания конденсированных таннинов

Определение содержания конденсированных таннинов основано на реакции их конденсации с формальдегидом в кислой среде. Фенолы гидролизуются таннинов в эту реакцию не вступают.

**Методика анализа.** 100 мл водного экстракта (из методики I.6.3 или I.6.4) помещают в колбу емкостью 250 мл. Приливают 10 мл 40%-ного раствора формальдегида и 5 мл концентрированной соляной кислоты ( $\rho=1,19 \text{ г/см}^3$ ). Полученную смесь нагревают с обратным холодильником на кипящей водяной бане в течение 30 минут. Образовавшийся осадок отфильтровывают на предварительно высушенном стеклянном фильтре и промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции. Фильтр с осадком сушат в сушильном шкафу при температуре  $103 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  до постоянной массы и взвешивают.

Содержание конденсированных таннинов рассчитывают по формуле

$$T_k = \frac{(m_2 - m_1) \cdot V}{m \cdot 100} \cdot 100, \%,$$

где  $m_1$  – масса пустого фильтра, г;  
 $m_2$  – масса фильтра с осадком, г;  
 $m$  – навеска абсолютно сухой древесины, г (из методики I.6.3 или I.6.4);  
 $V$  – объем экстракта, мл (из методики I.6.3 или I.6.4).

#### II.4.2.4. Определение содержания катехинов

**Методика анализа.** 5 мл водного экстракта (из методики I.6.3 или I.6.4) вносят в фарфоровую чашку, содержащую 1 г капронового порошка для осаждения катехинов. Смесь тщательно перемешивают и переносят на фильтр. Раствор катехинов, элюируют с порошки 50% этанолом, измеряя объем элюата. Берут аликвоту в 1 мл смешивают с 5 мл ванилинового реактива, дающим коричневое окрашивание (1% раствор ванилина в концентрированной соляной кислоты) заливают в кювету толщиной 10 мм и колориметрируют на ФЭК с зелёным светофильтром №2 ( $\lambda_{\max}=530$  нм). По полученной величине оптической плотности с помощью калибровочной кривой (рис. XX). Определяют процентное содержание свободных катехинов по формуле:

$$K = \frac{C \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot 100}{V_3 \cdot m \cdot 1000}, \%$$

где:  $C$  – концентрация по калибровочной кривой, мг/мл;  
 $V_1$  – объём экстракта, мл (из методики I.6.3 или I.6.4);  
 $V_2$  – объём элюата после десорбции с капрона, мл;  
 $V_3$  – объём экстракта для сорбции капроном, 100 мл;  
 $m$  – навеска абсолютно сухого навеска коры, г (из методики I.6.3 или I.6.4);  
 $1000$  – коэффициент перевода в миллиграммы.

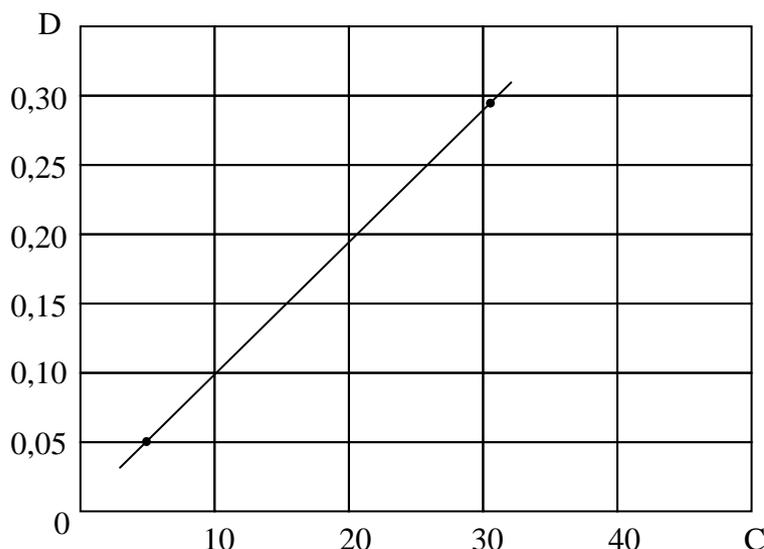


Рисунок XX. Калибровочная кривая для определения катехинов и лейкоантоцианов и флавонов:

D – оптическая плотность; C – концентрация мкг/мл

#### II.4.2.5. Определение содержания лейкоантоцианов по методу Свайна и Хиллиса

Метод основан на окислении лейкоантоцианов в соответствующие антоцианы при нагревании их в кислых неводных средах, приводящим к появлению розовой окраски.

**Методика анализа.** В две пробирки с притертыми пробками наливают по 1 мл водного экстракта, добавляют 1 мл этанола и 4 мл смеси бутано-соляная кислота (3:1). Пробирки встряхивают и одну из них помещают в кипящую водяную баню на 30 мин, вторую (контрольную) выдерживают в темноте в течении 30 мин при комнатной температуре. После охлаждения первой пробирки под струёй воды в течении 5 мин содержимое пробирок колориметрируют на ФЭК в кюветах толщиной 55 мм с зелёным светофильтром №2 ( $\lambda_{\max} = 530$  нм). По полученной величине оптической плотности с помощью калибровочной кривой (рис. XX) определяют содержание лейкоантоцианов по формуле:

$$K = \frac{C \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot 100}{V_3 \cdot m \cdot 1000}, \%$$

где:  $L$  – содержание лейкоантоцианов в коре, %;

$C$  – концентрация по калибровочной кривой, мг/мл;

$V_1$  – объём экстракта, мл(из методики I.6.3 или I.6.4);

$V_2$  – объём экстракта, взятый для анализа (1), мл;

$m$  – навеска абсолютно сухой коры, г (из методики I.6.3 или I.6.4);

1000 – коэффициент пересчёта в миллиграммы.

#### II.4.2.6. Определение содержания флавонов

**Методика анализа.** Навеску 2 г обессмоленной толуолом коры экстрагируют в аппарате Сокслета в течении 2 часов. После охлаждения экстракта отбирают 1 мл и смешивают с 5 мл ванилинового реактива (1% раствора ванилина в концентрированной соляной кислоте) и через 3 мин колориметрируют на ФЭК, используя зелёный светофильтр №2 ( $\lambda_{\max} = 530$  нм) в кювете толщиной 10 мм. Концентрацию флавонолов находят по калибровочной кривой (рис. XX), а содержание флавонов в коре рассчитывают по формуле, приведённой в методике II.4.2.5.

#### II.4.3. Анализ экстрактивных веществ древесной зелени

Анализ позволяет определить содержание жирорастворимых веществ, хлорофилла, каротиноидов и алкалоидов в органических экстрактах древесной зелени.

### II.4.3.1. Определение общего содержания жирорастворимых веществ

Жирорастворимые вещества древесной зелени – это вещества, растворяющиеся в неполярных органических растворителях. Липиды включают: нейтральные липиды, фосфолипиды или фосфатиды, гликолипиды, витамины А, Е, К, D, F, каротиноиды, зеленые пигменты – производные хлорофилла.

Перечисленные вещества имеют большую практическую ценность как биологически активные вещества (БАВ). На экстракции жирорастворимых веществ бензином основан один из наиболее эффективных промышленных способов переработки древесной зелени. В лесобιοхимическом производстве по этому способу получают эфирное масло, хлорофиллокаротиновую пасту, хлорофиллин натрия, бальзамическую пасту, провитаминный концентрат, хвойный воск и другие биологически активные препараты, пользующиеся неограниченным спросом в медицине, ветеринарии, парфюмерии и косметике.

**Методика анализа.** Жирорастворимые вещества определяют в муке, полученной измельчением влажной древесной зелени с предварительным определением ее влажности (см. методику I.4.1).

Возможны два способа определения жирорастворимых веществ в зависимости от температуры кипения бензина-растворителя: дефлегмационный метод и метод настаивания.

**Дефлегмационный метод.** Если верхний предел температуры кипения бензина не превышает 105 °С, то экстракцию проводят по дефлегмационному методу в аппарате Сокслета. Через верхнюю трубку обратного холодильника заливают в аппарат бензин до перелива, а после его слива добавляют еще 50 см<sup>3</sup>. Подают воду в холодильник и включают водяную баню. В процессе экстракции пары бензина по паровой трубке поступают в холодильник и конденсируются. Бензин, стекающий из холодильника, заполняет экстрактор, с кассетой, содержащая муку и извлекает из неё жирорастворимые вещества. При достижении уровня раствора в экстракторе и в сообщающемся с ним колене сифонной трубки верхнего ее перегиба происходит сифонирование – перелив всего раствора в колбу. В последующем процесс многократно повторяется до достижения требуемой степени извлечения. Продолжительность экстракции – 2 ч.

**Метод настаивания.** Если верхний предел кипения бензина выше 105 °С, то экстракцию ведут по методу настаивания при кипячении навески муки в бумажном пакете в бензине, залитом в колбу с обратным холодильником, нагреваемую на колбонагревателе.

Продолжительность экстракции 2 ч. По истечении этого времени колбонагреватель выключают и после прекращения кипения нагреватель переносят от установки на безопасное в пожарном отношении расстояние и сливают экстракт. Заливают в колбу новую порцию бензина и

продолжают экстрагирование еще в течение 1,5 ч. По окончании экстрагирования первый и второй экстракты объединяют.

**Расчет содержания жирорастворимых веществ** можно произвести двумя способами: по убыли массы муки и по концентрации экстракта.

Расчет по **убыли массы** выполняют, подсушив патрон с проэкстрагированной мукой сначала под тягой в вытяжном шкафу в течение 30 мин (вдали от включенных электроприборов!), а затем 20 мин в сушильном шкафу при  $103 \pm 1$  °С, после чего муку взвешивают.

Содержание жирорастворимых веществ рассчитывают по формуле:

$$Ж_1 = \frac{m_1 \cdot K_{\text{сух}} - m_2}{m_1 \cdot K_{\text{сух}}} \cdot 100, \%,$$

где:  $m_1$  – масса муки до экстракции, г;  
 $m_2$  – масса муки после экстракции, г;  
 $K_{\text{сух}}$  – коэффициент сухости муки.

Расчет по **концентрации экстракта** выполняют, измерив объем экстракта мерным цилиндром и определив его концентрацию. Для этого экстракт в количестве 2 см<sup>3</sup> с помощью пипетки помещают на предварительно взвешенное часовое стекло или в фарфоровую чашку, упаривают и сушат при  $103 \pm 2$  °С в сушильном шкафу в течение 1 ч, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Содержание жирорастворимых веществ рассчитывают по формуле:

$$Ж_2 = \frac{m \cdot V \cdot 100}{2 \cdot m_1 \cdot K_{\text{сух}}}, \%$$

где  $V$  – объем экстракта, см<sup>3</sup>;  
 $m$  – масса остатка после выпаривания, г;  
 $m_1$  – масса муки до экстракции, г;  
 $K_{\text{сух}}$  – коэффициент сухости муки.

Допускается расхождение  $Ж_1$  и  $Ж_2$  в пределах 10 %.

### II.4.3.2. Определение содержания хлорофилла

Хлорофиллы – высокомолекулярные циклические полиненасыщенные комплексные магнийорганические соединения, образующиеся в листьях и хвое растений в результате фотосинтеза.

Хлорофиллы окрашены в зеленый цвет, их содержание определяют колориметрическим методом.

**Методика анализа.** Бензиновый экстракт (из методики П.4.3.1) в количестве 5 см<sup>3</sup> разбавляют хлороформом до 15 см<sup>3</sup> и определяют оптическую плотность раствора на фотоколориметре ФЭК–56М с красным светофильтром № 8 при длине волны 400...500 нм в кюветах толщиной 10 мм. В кювету сравнения заливают бензин с хлороформом в соотношении 1:2.

Концентрация хлорофилла в экстракте рассчитывают по формуле:

$$X_1 = \frac{76 \cdot E \cdot 3}{1000}, \text{ мг/см}^3$$

где: 76 – коэффициент пересчета оптической плотности в концентрацию хлорофилла, мкг/см<sup>3</sup>;  
 $E$  – оптическая плотность раствора;  
3 – коэффициент, учитывающий разбавление.

Содержание хлорофилла в сухой муке рассчитывают по формуле:

$$X_2 = \frac{X_1 \cdot V \cdot 1000}{m_1 \cdot K_{\text{сух}}}, \text{ мг/кг}$$

где:  $V$  – объем экстракта, полученного при экстрагировании, см<sup>3</sup> (из методики П.4.3.1);  
 $m_1$  – масса муки до экстракции, г (из методики П.4.3.1);  
 $K_{\text{сух}}$  – коэффициент сухости муки.

### П.4.3.3. Определение содержания каротиноидов

Каротиноиды включают каротины – бициклические углеводороды, в которых 6-членные циклы соединены длинной полиненасыщенной углеводородной цепочкой, а также их кислородсодержащие производные – ксантофиллы. Двойные связи в цепочке расположены сопряженно (конъюгированы), что придает этим соединениям свойство хромофорности – способности поглощать свет определенной длины волны. Этим обусловлена желтая или оранжевая окраска каротиноидов.

Важнейшим производным каротина является ретинол (витамин А), а также сложный эфир ретинола и пальмитиновой кислоты – ретинилпальмитат. В живом организме из одной молекулы каротина под действием ферментов образуются две молекулы ретинола, поэтому каротин еще называют провитамином А.

**Методика анализа.** Для определения концентрации каротиноидов 50 см<sup>3</sup> бензинового экстракта (из методики П.4.3.1) помещают в делительную воронку и обрабатывают 10 см<sup>3</sup> 0,5 н спиртового раствора щелочи при тщательном встряхивании. Затем приливают 25 см<sup>3</sup>

дистиллированной воды и отделяют нижний слой содержащий омыленные смоляные кислоты и хлорофилл. Обработку повторяют с верхним слоем до получения желтого верхнего слоя (без зеленого оттенка).

Полученный раствор фильтруют через слой ваты и прокаленного сульфата натрия. Определяют оптическую плотность раствора на фотоколориметре ФЭК–56М с синим светофильтром №4 в кювете толщиной 10 мм. В кювету сравнения заливают бензин.

Концентрация каротиноидов в экстракте рассчитывается по формуле:

$$K_1 = \frac{5,2 \cdot E}{1000}, \text{ мг/см}^3$$

где  $E$  – оптическая плотность;

5,2 – коэффициент пересчета оптической плотности в концентрацию пигмента, мкг/см<sup>3</sup>.

Содержание каротиноидов в сухой муке, мг/кг, рассчитывается по формуле:

$$K_2 = \frac{K_1 \cdot V \cdot 1000}{m_1 \cdot K_{\text{сух}}}, \text{ мг/кг}$$

где:  $V$  – объем экстракта, полученного при экстрагировании, см<sup>3</sup> (из методики П.4.3.1);

$m_1$  – масса муки до экстракции, г (из методики П.4.3.1);

$K_{\text{сух}}$  – коэффициент сухости муки.

#### П.4.3.4. Выделение алкалоидов

Алкалоиды – биологически активные соединения, чрезвычайно разнообразные по строению, представляющие в большинстве своем азотосодержащие гетероциклы. Типичным представителем алкалоидов является кофеин.

**Методика анализа.** В аппарате Сокслета помещают бумажную кассету с 25 г тонкоизмельченного чайного листа. В нижнюю колбу заливают 120 мл этанола, и нагревают на водяной бане до тех пор пока экстракт не приобретёт соломенно-жёлтый цвет к экстракту приливают суспензию 40 г оксида магния в 100 г воды для удаления дубильных веществ и выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане до суха. Порошкообразный остаток кипятят со 120 мл воды, а затем ещё трижды с порциями по 60 мл каждая. Горячий раствор каждый раз декантируют с осадка. К соединённым водным растворам прибавляют 10 мл 5% раствора

серной кислоты и упаривают на водяной бане до 100 мл, отфильтровывают и экстрагируют четырьмя порциями хлороформа по 10 мл. К светло-жёлтому хлороформовому раствору прибавляют до обесцвечивания несколько мл 2% раствора гидроксида натрия и промывают дистиллированной водой. Хлороформ выпаривают, а остающейся кофеин перекристаллизовывают из небольшого количества воды. Выход 0,5 г.,  $t_{пл} = 235^{\circ}\text{C}$  с возгонкой.

Благодаря способности к возгонке кофеин можно выделить также следующим образом. 25 г абс. сухих молотых зёрен кофе помещают в прибор для возгонки, представляющий из себя стакан накрытый круглодонной колбой через которую пропускают холодную воду. Прибор помещают на песчаную баню и нагревают до температуры  $180^{\circ}\text{C}$ . После охлаждения прибора кристаллы кофеина собирают со дна колбы.

#### II.4.3.5. Качественные реакции алкалоидов

Алкалоиды образуют характерные для многих аминов малорастворимые продукты присоединения с солями ртути, иодом, танинами, пикриновой кислотой и т.д.

**Приготовление раствора ртутнойодистого калия ( $\text{K}_2[\text{HgI}_7]$  – реактив Несслера).** К 1 мл 5% раствора нитрата ртути (II) добавляют по каплям 5% раствор йодида калия до полного растворения образующегося первоначально красного осадка.

Методика определения:

1. При добавлении к водному раствору соли алкалоида капли разбавленной уксусной кислоты и нескольких капель раствора ртутнойодистого калия образуется желтоватый осадок;
2. При добавлении нескольких капель раствора йода выпадает красно-бурый осадок;
3. При добавлении раствора танина выпадает белый осадок;
4. При смешивании раствора с пикриновой кислотой образуется жёлтый осадок;
5. Кофеин при действии пероксида водорода и соляной кислоты, с последующим выпариванием и добавлением гидроксида аммония даёт пурпурно-фиолетовое окрашивание;
6. Хинин при добавлении бромной воды, с последующей обработкой аммиаком даёт интенсивное зелёное окрашивание (талейохиновая проба);
7. Кокаин с концентрированной серной кислотой при нагревании даёт соединение, обладающее запахом гвоздики.

### III. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И АНАЛИЗА НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МЕТАБОЛИТОВ

#### III.1. Синтез и анализ производных целлюлозы и гемицеллюлоз

##### III.1.1. Получение гидратцеллюлозы

*Гидратцеллюлоза* – набухшая, но химически неизменная целлюлоза. Химическая идентичность природной целлюлозы и гидратцеллюлозы доказывается тем, что раствор гидратцеллюлозы в медноаммиачном реактиве обладает такой же способностью к вращению плоскополяризованного света, как и раствор природной целлюлозы.

Гидратцеллюлоза отличается от природной целлюлозы, как показывают рентгенограммы, в основном строением кристаллической решетки.

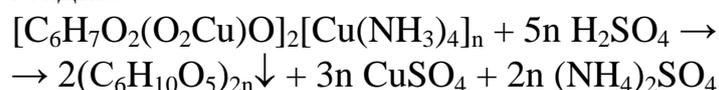
Кристаллическую модификацию гидратцеллюлозы называют целлюлозой II.

Изменение размеров элементарной кристаллической ячейки не позволяет объяснить все изменения в свойствах гидратцеллюлозного волокна по сравнению с природной целлюлозой. Считается, что при образовании гидратцеллюлозы одновременно происходит общее разрыхление структуры, в том числе увеличение межмицеллярных пространств.

Набухшее состояние гидратцеллюлозы объясняет ее бóльшую химическую активность по сравнению с природной целлюлозой. Гидратцеллюлоза обладает повышенной гигроскопичностью, повышенной способностью к окраске, более легкой растворимостью в типичных для целлюлозы растворителях, повышенной способностью к гидролизу, к реакциям этерификации и т.п. Бóльшая реакционная способность гидратцеллюлозы по сравнению с природной целлюлозой объясняется главным образом значительно развитой ее внутренней поверхностью.

Гидратцеллюлозу можно получить либо регенерацией целлюлозы из ее растворов или растворов ее производных, либо при набухании целлюлозы в полярных жидкостях. При получении регенерированной целлюлозы ее сначала растворяют в каком-либо растворителе, а затем осаждают, или сначала превращают в производное, из которого затем удаляют группы заместителя.

*Регенерированную целлюлозу (гидратцеллюлозу)* можно получить осаждением из медноаммиачного раствора. При подкислении медноаммиачного раствора целлюлозы гидратцеллюлоза выпадает в виде хлопьевидного осадка:



Осаждение гидратцеллюлозы из ее растворов может быть проведено также солями, щелочами, метанолом и др.

**Методика синтеза.** Готовят раствор целлюлозы, влажность которой известна, в медноаммиачном реактиве (реактиве Швейцера), содержащем 1,3–1,5 % меди и 15–20 % аммиака (см. методику П.1.6). Рекомендуются в случае использования хлопковой целлюлозы готовить раствор концентрацией 0,2 % (1 г целлюлозы на 500 мл медноаммиачного раствора). Более концентрированные растворы будут слишком вязкими, и с ними труднее работать. В случае использования древесной целлюлозы можно готовить 1–2%-ный раствор. Целлюлозу предварительно хорошо расщепляют (лучше всего приготовить тонкие отливки).

Навеску воздушно-сухой целлюлозы помещают в склянку, вливают определенное количество медноаммиачного реактива и склянку плотно закрывают пробкой. Для облегчения растворения растворитель предварительно охлаждают. Для предохранения целлюлозы от окисления к медноаммиачному раствору добавляют 1 % CuCl.

Склянку с целлюлозой и медноаммиачным реактивом периодически встряхивают или помещают в аппарат для механического взбалтывания. Растворимость целлюлозы в медноаммиачном реактиве зависит от количества примесей, загрязняющих ее. В случае большого их содержания (например, в небеленой целлюлозе) полное растворение целлюлозы может не произойти. Полученный раствор фильтруют, лучше всего через синтетическую фильтровальную ткань.

Для осаждения гидратцеллюлозы медноаммиачный раствор выливают тонкой струей в стакан с осадителем (кислотой, спиртом, раствором соли и др.). Например, можно применять следующий способ осаждения. Раствор выливают в смесь воды со льдом, помещенную в ледяную баню, а затем добавляют уксусную кислоту до pH 7. Осажденную гидратцеллюлозу отфильтровывают на воронке Бюхнера с полотняным фильтром и промывают водой до нейтральной реакции, а затем спиртом и эфиром, и осторожно сушат. Полученную гидратцеллюлозу взвешивают и рассчитывают выход в процентах к исходной абсолютно сухой целлюлозе.

### III.1.2. Гидролиз целлюлозы и анализ продуктов

Молекула целлюлозы вследствие наличия в ней гликозидных связей обладает низкой устойчивостью к действию гидролизующих реагентов – водных растворов кислот. При гидролизе происходит разрыв гликозидных связей и снижение степени полимеризации целлюлозы.

Реакция полного гидролиза целлюлозы описывается уравнением



Этот процесс идет не сразу, а постепенно, с образованием ряда промежуточных продуктов. Сначала целлюлоза превращается в гидроцеллюлозу, которая иногда теряет волокнистую структуру. Такую гидроцеллюлозу можно растереть в порошок. Дальнейшая реакция превращения гидроцеллюлозы в растворимые поли-, олигосахариды и глюкозу идет медленно.

**Гидроцеллюлоза** – это смесь природной целлюлозы и начальных продуктов ее гидролиза. Термин «гидроцеллюлоза» впервые был предложен Жираром в 1875 г. для обозначения порошкообразных остатков, получающихся при кислотном гидролизе целлюлозы. В настоящее время гидроцеллюлозу определяют как «группу макромолекулярных веществ, образующихся при гидролизе целлюлозы кислотой, причем любой член этой группы является гидроцеллюлозой». Гидроцеллюлоза получается в определенных условиях продолжительного воздействия на целлюлозу разбавленных минеральных кислот при комнатной температуре или при более кратковременной обработке ими при нагревании.

**Методики синтезов. Получение гидроцеллюлозы по Жирару.** Целлюлозу (фильтровальную бумагу, измельченную древесную целлюлозу, хлопковую вату) смачивают 1–3%-ным раствором серной кислоты, отжимают до 120–160% от первоначальной массы целлюлозы, подсушивают некоторое время на воздухе, а затем нагревают в закрытой склянке при 50–70 °С в течение 8–10 ч. Полученную гидроцеллюлозу промывают дистиллированной водой и сушат. Высушенную гидроцеллюлозу растирают в ступке в порошок и определяют медное число (см. методику II.1.3).

Если нагревать обработанную кислотой целлюлозу при более высокой температуре или в открытой склянке, то она быстро обугливается.

**Получение глюкозы.** Навеску целлюлозы обрабатывают в колбочке с пробкой 72%-ной серной кислотой (15 мл на 1 г целлюлозы) при 20–25 °С в течение 5 ч при периодическом взбалтывании. По окончании гидролиза смывают содержимое колбочки 150 мл дистиллированной воды в коническую колбу емкостью 250 мл и кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 1 ч. Раствор фильтруют и после нейтрализации серной кислоты карбонатом кальция или бария определяют количество образовавшейся глюкозы по способу Бертрана (см. методику II.1.7).

### III.1.3. Окисление целлюлозы и анализ продуктов

Целлюлоза очень чувствительна к действию окислителей, поэтому практически любой образец целлюлозы выделенной из растительных тканей содержит в небольшом количестве карбонильные и карбоксильные группы.

Частично окисленная целлюлоза, представляющая собой смесь продуктов различной степени окисления, называется *оксицеллюлозой*.

Характер окисления целлюлозы зависит от рН среды и природы окислителя. В кислой и нейтральной средах образуются, как правило, продукты с преобладающим содержанием карбонильных групп. Эти препараты, имеющие свойства слабого восстановителя, называются *оксицеллюлозами восстановительного типа*. Для них характерны повышенные медные и йодные числа. При окислении в щелочной среде получают окисленные целлюлозы, содержащие большое количество карбоксильных групп. Такие целлюлозы обладают кислотными свойствами и называются *оксицеллюлозами кислотного типа*.

подавляющее большинство окислителей действует на целлюлозу неизбирательно, т.е. реакция идет одновременно по нескольким направлениям. Специфическим действием обладают лишь очень немногие окислители. Так, диоксид азота окисляет преимущественно первичные гидроксильные группы до карбоксильных, а йодная кислота и перйодаты действуют главным образом на вторичные гидроксилы при втором и третьем углеродных атомах, окисляя их до альдегидных групп с разрывом связи C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub>. Хлористая кислота, хлориты, диоксид хлора, будучи очень мягкими окислителями, окисляют только альдегидные группы, не затрагивая гидроксильных.

Важнейшими окислителями, не обладающими избирательным действием, являются хлор, гипохлориты, пероксиды и кислород.

При изучении реакций окисления целлюлозы глубину процесса определяют по расходу кислорода, а также по содержанию карбонильных и карбоксильных групп в исследуемом образце.

**Методика синтеза.** Для окисления целлюлозы готовят 0,04 N раствор гипохлорита натрия в фосфатном буферном растворе с рН 7,4 (1,49 г/л NaClO; 1,18 г/л NaOH; 6,8 г/л KН<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>). На каждые 20 г целлюлозы требуется 1 л раствора.

Требуемое количество раствора гипохлорита наливают в колбу, помещают в термостат при 20°C и вносят в раствор навеску целлюлозы с известной влажностью. Смесь сразу же взбалтывают; во время окисления перемешивание периодически повторяют. Продолжительность окисления определяется требуемой степенью окисления и лежит в пределах от 3 до 30 ч.

По окончании окисления целлюлозу извлекают из раствора, промывают дистиллированной водой и погружают на 1–2 ч в 0,1 N соляную кислоту. Затем оксицеллюлозу вновь промывают для удаления кислоты дистиллированной водой и высушивают на воздухе. Определяют выход оксицеллюлозы, а также поглощение кислорода при окислении. Для определения количества кислорода, поглощенного целлюлозой, необходимо учесть самопроизвольное разложение гипохлорита во время

реакции. С этой целью параллельно с рабочим опытом проводят холостой опыт с таким же количеством раствора гипохлорита. Сразу же по окончании обоих опытов определяют концентрацию гипохлорита в каждом растворе. Для этого отбирают 20 мл раствора, вводят в него 20 мл 10%-го раствора йодида калия, 25 мл 2 Н серной кислоты и титруют 0,04 Н раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала.

Поглощение кислорода рассчитывают по формуле

$$O = \frac{0,342 \cdot V \cdot (V_2 - V_3)}{V_1 \cdot m} \text{атомов на 100 элементарных звеньев целлюлозы,}$$

где:  $V$  – объем раствора гипохлорита, взятый для окисления целлюлозы, мл;

$V_1$  – объем раствора гипохлорита, взятый на титрование, мл;

$V_2$  – объём 0,04 Н раствора тиосульфата на титрование гипохлорита из рабочей пробы, мл;

$V_3$  – то же для холостой пробы, мл;

$m$  – навеска абсолютно сухой целлюлозы, г.

**Методики анализа. Определение карбонильных групп.** Для определения содержания карбонильных групп готовят раствор солянокислого гидроксилamina: 5 г  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  растворяют в 240 мл этилового спирта с добавлением 5 мл воды и 6 мл 0,2%-го раствора индикатора бромфенолового синего. К полученному раствору желтого цвета прибавляют по каплям 0,2 Н раствор  $\text{NaOH}$  до получения двухцветной окраски, зеленой в проходящем свете и красной в отраженном; рН приготовленного раствора проверяют потенциометрически. Его значение должно составлять 3,2–3,4. Раствор не должен долго храниться, поэтому его готовят перед каждым определением.

Анализ осуществляется следующим образом: навеску 2–3 г окисленной целлюлозы помещают в колбу емкостью 250 мл с притертой пробкой, заливают 60 мл раствора солянокислого гидроксилamina и оставляют на 2 ч при комнатной температуре. Затем целлюлозу отфильтровывают на стеклянном фильтре и 50 мл фильтрата титруют 0,1 Н  $\text{NaOH}$  до получения двухцветной окраски, как в исходном растворе. Наиболее точные результаты получаются при потенциометрическом титровании.

Содержание карбонильных групп рассчитывают по формуле

$$[\text{C}=\text{O}] = \frac{V \cdot 1,2 \cdot 100}{10 \cdot m} = \frac{12 \cdot V}{m} \text{ миллимолей на } 100 \text{ г целлюлозы,}$$

или

$$[\text{C}=\text{O}] = \frac{12V \cdot 0,028}{m}, \%$$

где  $V$  – расход 0,1 Н NaOH на титрование 50 мл фильтрата, мл;  
 $m$  – навеска абсолютно сухой целлюлозы, г.

**Определение карбоксильных групп.** Около 2,5 г окисленной целлюлозы помещают в колбу емкостью 250 мл с притертой пробкой, заливают 50 мл раствора гидрокарбоната натрия (0,01 Н NaHCO<sub>3</sub>, 0,1 Н NaCl), закрывают и оставляют на одни сутки, периодически встряхивая. Затем смесь отфильтровывают на сухом стеклянном фильтре; 25 мл фильтрата титруют 0,1 Н HCl с индикатором метиловым красным, по достижении переходной окраски раствор кипятят несколько минут до удаления CO<sub>2</sub>, быстро охлаждают и затем титруют далее, до нового изменения окраски. Параллельно титруют таким же образом 25 мл раствора гидрокарбоната натрия.

Содержание карбоксильных групп рассчитывают по формуле

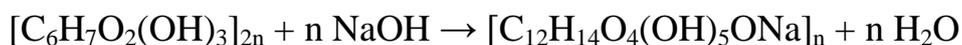
$$[\text{COOH}] = \left( V_2 - V_1 - \frac{V \cdot a}{50} \right) \cdot \frac{2}{m}, \text{ миллимолей на } 100 \text{ г целлюлозы,}$$

где  $V_1$  – объём 0,01 Н HCl на титрование 25 мл фильтрата, мл;  
 $V_2$  – то же, на титрование 25 мл раствора гидрокарбоната натрия, мл;  
 $V$  – содержание воды в навеске целлюлозы, мл;  
 $m$  – навеска абсолютно сухой целлюлозы, г.

### III.1.4. Анализ ксантогенатов целлюлозы

Предназначенную для получения ксантогената целлюлозу обычно в виде листов для выравнивания влажности кондиционируют, выдерживая длительное время (24–48 ч) в помещении с определенной температурой и постоянной влажностью, или, что предпочтительнее, в специальных сушилках.

Кондиционированную целлюлозу подвергают **мерсеризации** – обработке 18%-ным раствором гидроксида натрия. При этом образуется **щелочная целлюлоза (алкалицеллюлоза)**:

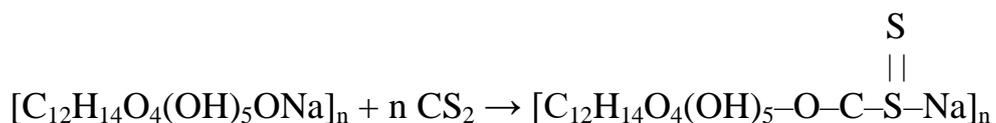


Мерсеризация целлюлозы проводится периодически при температуре 15–25 °С в ваннах-прессах в течение 45–60 мин. По окончании мерсеризации щелочную целлюлозу отжимают, как правило, до тройной массы, удаляя избыток щелочи.

Отжатую щелочную целлюлозу подвергают измельчению в специальных аппаратах. При периодическом методе продолжительность измельчения составляет 2–2,5 ч.

Измельченную щелочную целлюлозу подвергают предсозреванию, заключающемуся в ее выдерживании при постоянной температуре на воздухе. При этом в щелочной среде под действием кислорода воздуха целлюлоза подвергается окислительной деструкции, что приводит к понижению средней молекулярной массы целлюлозы и повышению молекулярной неоднородности. Продолжительность предсозревания зависит от температуры. Если при 21–22 °С она составляет 50–70 ч, то при 26–30 °С не превышает 20–24 ч. Однако существенное повышение температуры при предсозревании может изменить свойства полученного продукта в нежелательную сторону.

После предсозревания проводят ксантогенирование щелочной целлюлозы – обработку ее сероуглеродом, с получением **вискозы**:



**Методики анализа. Определение содержания целлюлозы в вискозе.** На чистую сухую стеклянную пластинку размером 9x12 см отвешивают 1,5–2,0 г вискозы, покрывают второй такой же пластинкой и для получения равномерного слоя сжимают пальцами. Пластинки осторожно разъединяют, перемещая одну пластинку по другой, а затем погружают вместе с пленками в раствор сульфата аммония с концентрацией 300 г/л на 10–15 мин для коагуляции. После этого отставшие от стекла пленки осторожно переносят в 10%-ный раствор серной кислоты и выдерживают в нем до тех пор, пока пленки не станут полностью прозрачными и бесцветными. Полученные пленки извлекают из кислоты и промывают в стакане холодной воды до нейтральной реакции по метилоранжу. Сушат пленки или в бюксе при температуре  $103 \pm 2$  °С до постоянной массы, или между листами сухой фильтровальной бумаги сначала отжимая его, а затем проглаживая горячим утюгом в течение 5–7 мин. Для сушки может применяться также инфракрасная лампа.

Содержание целлюлозы в вискозе вычисляют по формуле

$$\text{Ц} = \frac{m_1 \cdot 100}{m}, \quad \%$$

где  $m$  – навеска вискозы, г;

$m_1$  – масса сухих пленок, г.

Для коагуляции ксантогената можно применять также насыщенный водный раствор хлорида натрия. Полученную в этом случае пленку сначала промывают разбавленной серной кислотой, а затем водой.

**Определение степени замещения вискозы.** На чистую сухую стеклянную пластинку размером 9x12 см отвешивают 1,2–1,5 г вискозы, покрывают второй такой же пластинкой и для получения равномерного слоя сжимают пальцами. Пластинки осторожно разъединяют, как описано выше, и затем погружают вместе с пленками в насыщенный раствор хлорида натрия или в 30%-ный раствор хлорида или сульфата аммония. Через 10–15 мин пленки осторожно снимают и переносят в стаканчик, где промывают 3–4 раза чистым раствором соответствующей соли. После отмывки от примесей пленки переносят в коническую колбу емкостью 250 мл, добавляют 150 мл дистиллированной воды и точно отмеренное количество (10 или 15 мл) 0,1 Н раствора серной кислоты, нагревают до кипения, охлаждают и оттитровывают избыток кислоты 0,1 н раствором гидроксида натрия с индикатором метиловым красным.

Содержание связанного с целлюлозой сероуглерода рассчитывают по формуле

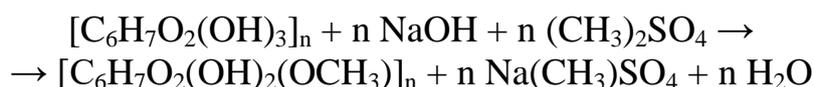
$$[\text{CS}_2] = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,0076 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot C}, \%$$

где  $V_1$  – объем добавленного 0,1 Н раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , мл;  
 $V_2$  – расход 0,1 Н раствора  $\text{NaOH}$  на обратное титрование, мл;  
 $m$  – навеска вискозы, г;  
 $C$  – содержание целлюлозы в вискозе, %.

Для определения степени замещения вискозы полученное содержание сероуглерода умножают на коэффициент, равный 2,13.

### III.1.5. Синтез метилцеллюлозы

Метилцеллюлозу получают обработкой щелочной целлюлозы диметилсульфатом



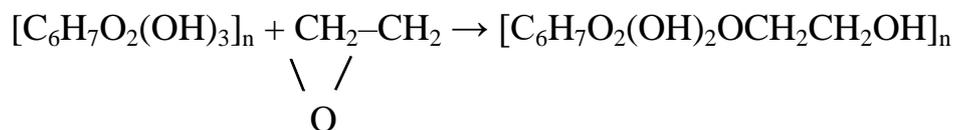
**Методика синтеза.** В течение 1 ч обрабатывают 5 г целлюлозы при комнатной температуре 100 мл 35%-го раствора гидроксида натрия. Полученную алкалицеллюлозу отжимают на прессе или в центрифуге до трехкратной массы, тщательно измельчают и для предсозревания оставляют на воздухе в течение 1 ч при температуре 30–40 °С. После предсозревания алкалицеллюлозу обрабатывают в герметично закрытом

сосуде при механическом встряхивании смесью 25 мл диметилсульфата и 75 мл бензола в течение 3 ч при 30 °С. Полученную метилцеллюлозу отделяют от жидкости (на центрифуге или на фарфоровой воронке), нейтрализуют, промывают кипящей водой и сушат. Определяют выход продукта, растворимость в холодной воде и содержание метоксильных групп (см. методику П.3.6).

**Определение растворимости метилцеллюлозы в воде.** Для определения растворимости в воде метилцеллюлозу предварительно высушивают до постоянной массы при температуре 60–65 °С. Затем готовят её 1%-ный раствор в воде. Растворение ведут при температуре 12–14 °С в течение 18 ч при перемешивании. После этого полученный раствор центрифугируют. Раствор сливают, а нерастворившуюся часть заливают водой, перемешивают и центрифугируют еще раз. Полученный осадок помещают на часовое стекло, высушивают до постоянной массы и взвешивают. По разности взятой для растворения и нерастворившейся метилцеллюлозы определяют ее растворимость (в %).

### III.1.6. Синтез оксиэтилцеллюлозы

Оксиэтилцеллюлозу получают при обработке окисью этилена целлюлозы, мерсеризованной 17,5%-ным раствором NaOH:



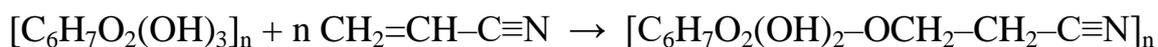
При введении в целлюлозу оксиэтильных групп общее количество гидроксильных групп не меняется. При дальнейшей обработке окисью этилена оксиэтилирование может идти как за счет оставшихся первичных или вторичных гидроксильных групп целлюлозы, так и за счет первичных гидроксильных групп оксиэтиловых групп с образованием привитого сополимера.

**Методика синтеза.** В течение 1 ч обрабатывают 5 г целлюлозы при комнатной температуре 100 мл 17,5%-го раствора гидроксида натрия. Полученную щелочную целлюлозу отжимают на прессе или центрифуге до трехкратной массы и тщательно размельчают на специальном размельчителе или вручную (обязательно в перчатках). Размельченную щелочную целлюлозу насыпают в автоклавный стаканчик, на нее ставят охлажденный тигелек, в который быстро из специальной пипетки наливают 2–5 мл жидкой, охлажденной до 0 °С, окиси этилена. После этого стакан сразу же закрывают и помещают в водяной термостат с температурой 40–50 °С. Через 1–2 ч автоклавный стакан охлаждают водопроводной водой, осторожно открывают, полученный продукт разбавляют кипящей водой и нейтрализуют серной кислотой. Продукт

промывают на фарфоровой воронке кипящей водой, а затем сушат на воздухе и определяют выход.

### III.1.7. Синтез цианоэтилцеллюлозы

Процессом цианоэтилирования называют реакцию введения β-цианоэтильных групп ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$ ) в органическое вещество, содержащее активные атомы водорода. Целлюлоза в присутствии сильных щелочей реагирует с акрилонитрилом, образуя цианоэтиловые эфиры



При цианоэтилировании целлюлозы в определенных условиях можно получить привитые сополимеры целлюлозы с полиакрилонитрилом. Наряду с основной реакцией цианоэтилирования целлюлозы всегда протекают побочные реакции, в первую очередь – образование из акрилонитрила β,β'-дициандиэтилового эфира; при получении привитых сополимеров целлюлозы и полиакрилонитрила, как правило, имеет место и образование гомополимера – полиакрилонитрила. Меняя условия проведения цианоэтилирования, можно в известной степени менять соотношение между основной и побочными реакциями. Степень замещения цианоэтилцеллюлозы обычно вычисляют путем определения содержания в ней азота. В зависимости от условий проведения реакции, от степени полимеризации целлюлозы и от доступности ее гидроксильных групп могут быть получены продукты с различными свойствами.

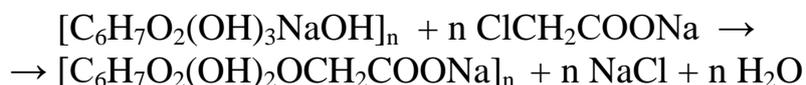
**Методика синтеза.** В смесителе в течение 15 мин перемешивают 20 г целлюлозы, степень полимеризации 250–400<sup>2</sup>, со 100 мл 2%-го раствора гидроксида натрия, содержащего 2 % карбамида, при 5–15 °С, и добавляют 3,25 г акрилонитрила. Перемешивание продолжают 30 мин, постепенно повышая температуру до 40 °С, после чего, не прекращая перемешивания, нейтрализуют гидроксид натрия 30 мл 10%-го раствора уксусной кислоты. Затем смесь промывают при энергичном перемешивании вначале 500 мл 50%-го этанола, а затем водой до получения белого волокнистого продукта. После сушки определяют выход продукта (в %) и содержание в нем азота (см. I.7.2).

---

<sup>2</sup> Хлопковая или древесная целлюлоза с такой степенью полимеризацией может быть получена в результате старения алкалцеллюлозы в течение 3 дней при комнатной температуре. После нейтрализации избытка гидроксида натрия 10%-ным раствором уксусной кислоты волокнистый продукт тщательно промывают водой и сушат на воздухе.

### III.1.8. Синтез карбоксиметилцеллюлозы

Карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) – простой эфир целлюлозы, содержащий карбоксильную группу – получают обычно взаимодействием щелочной целлюлозы с монохлоруксусной кислотой или ее натриевой солью:



**Методика синтеза.** Навеску 15 г воздушно-сухой хлопковой целлюлозы энергично перемешивают в 200 мл изопропилового спирта. Продолжая перемешивание, добавляют постепенно в течение 30 мин 40 мл 30%-го водного раствора гидроксида натрия при комнатной температуре. Затем смесь перемешивают еще час, после чего постепенно в течение 30 мин добавляют 18 г монохлоруксусной кислоты. стакан с полученной смесью закрывают алюминиевой фольгой, ставят на 3,5 ч в воздушный термостат с температурой 55 °С. С полученного волокнистого продукта сливают жидкость. Продукт перемешивают с 70%-ным метанолом, добавляя для нейтрализации избытка щелочи 90%-ную уксусную кислоту. Затем жидкость снова декантируют, промывают продукт сначала 70%-ным метанолом, затем абсолютным метанолом и сушат при температуре 60 °С. Определяют выход продукта (в %).

### III.1.9. Синтез нитратов целлюлозы

Получение нитратов целлюлозы основано на этерификации целлюлозы азотной кислотой



Эта реакция является обратимой, поэтому для получения высокозамещенных производных необходимо в состав нитрующих смесей вводить вещества, способные связывать воду. В качестве водоотнимающих веществ можно применять серную, фосфорную и уксусную кислоты, фосфорный и уксусный ангидриды, ангидрид азотной кислоты.

Нитраты целлюлозы, особенно имеющие высокую степень замещения, способны возгораться при сушке, а также могут взрываться под действием нагревания или удара. Поэтому в лаборатории можно работать только с небольшими количествами нитроцеллюлозы, которая должна храниться в темноте во влажном состоянии, смоченная этанолом или водой. Остатки нитроцеллюлозы сжигают или разрушают теплой концентрированной щелочью.

Сушка при высокой температуре может вестись лишь в течение очень короткого времени. При этом сушильный шкаф не следует запирать на задвижку, чтобы дверца могла свободно распахнуться. При работе с сухой нитроцеллюлозой необходимо надевать защитную маску, а количество нитроцеллюлозы не должно превышать нескольких граммов.

Сушка при комнатной температуре в вакуумном эксикаторе над свежим осушителем почти также эффективна, как и сушка в сушильном шкафу. Для аналитических целей может быть рекомендована сушка в вакуум-сушильном шкафу при 60–70 °С, остаточном давлении 20–50 мм рт. ст. в течении 2 ч.

**Приготовление нитрующих смесей.** Для приготовления нитрующих смесей используют концентрированную 70%-ную азотную кислоту ( $\rho = 1,41$  г/мл), дымящую 90%-ную азотную кислоту ( $\rho = 1,48$  г/мл) и концентрированную 95%-ную серную кислоту ( $\rho = 1,83$  г/мл).

Количество каждого из компонентов рассчитывают, исходя из состава нитрующей смеси.

Например, для приготовления смеси состава  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 38,95 %,  $\text{HNO}_3$  – 42,15 %,  $\text{H}_2\text{O}$  – 18,9 % используют следующие объемы веществ: 95%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 22,4 мл; 90%-ной  $\text{HNO}_3$  — 31,6 мл;  $\text{H}_2\text{O}$  — 12,2 мл.

Для экономии концентрированной азотной кислоты можно готовить нитрующую смесь, используя 95%-ную  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 70%-ную и 90%-ную  $\text{HNO}_3$  (без добавления воды).

В этом случае состав нитрующей смеси будет следующим:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 22,4 мл; 70%-ной  $\text{HNO}_3$  — 38,8 мл, 90%-ной  $\text{HNO}_3$  — 2,91 мл.

**Методика синтеза.** Навеску 5 г целлюлозы влажностью не выше 2 % при комнатной температуре погружают в 200 г нитрующей смеси. Хотя нитрование протекает быстро и реакция в основном заканчивается за первые 5 мин, для большей однородности получаемого продукта процесс продолжают 1 ч. После этого удаляют избыток нитрующей смеси, а продукт заливают большим количеством холодной воды. Удаление избытка нитрующей смеси перед заливкой продукта водой должно быть проведено без длительного контакта с влажным воздухом. Повышение содержания воды в оставшейся нитрующей смеси приведет к снижению содержания азота в продукте, что особенно вредно для образцов с высокой степенью замещения. Удаление нитрующей смеси может быть проведено различными путями:

1. смесь сливают на фарфоровую воронку (без вакуумирования и без бумажного фильтра), и продукт прессуют перевернутой стеклянной пробкой;
2. смесь центрифугируют в небольшой корзиночной центрифуге, изготовленной из нержавеющей стали; продолжительное центрифугирование недопустимо, если в корзину центрифуги не подается сухой воздух;

3. смесь фильтруют через пористый стеклянный фильтр при минимальном разрежении, прессуя образец пластиной из нержавеющей стали того же диаметра, что и фильтр.

Время контакта образца с влажным воздухом должно быть минимальным. После заливки водой и удаления ее избытка продукт стабилизируют, обрабатывая на фильтре горячей водой и 1%-ным раствором соды, а затем снова промывают водой. После этого нитроцеллюлозу высушивают в вакуум-сушильном шкафу при 60–70 °С в течение 2 ч, а затем определяют выход (в %) и содержание азота (см. методику I.7.2).

### III.1.10. Синтез ацетатов целлюлозы

Уксуснокислый эфир целлюлозы – ацетилцеллюлозу – получают путем обработки целлюлозы ацетилирующими смесями, состоящими из ацетилирующего реагента, катализатора и растворителя или разбавителя. Уксусная кислота не способна в значительной степени этерифицировать целлюлозу и поэтому не может быть использована как ацетилирующий реагент. Как правило, в качестве ацетилирующего реагента применяют уксусный ангидрид. Реакция ацетилирования целлюлозы уксусным ангидридом является необратимой и может быть выражена следующим уравнением:



Однако уксусный ангидрид этерифицирует целлюлозу довольно медленно, поэтому применяют катализатор. Самое широкое применение в качестве катализаторов получили серная и хлорная кислоты.

**Методика синтеза. Активация целлюлозы.** Перед ацетилированием целлюлозу обычно подвергают активации, которая может быть проведена различными путями. Ниже приведены два варианта активации:

1. 5 г воздушно-сухой хлопковой или высокооблагороженной древесной целлюлозы разрыхляют и помещают в склянку емкостью 100–200 мл с притертой пробкой. Пипеткой (с грушей) отбирают 5 мл ледяной уксусной кислоты и постепенно вносят ее в склянку, равномерно смачивая всю целлюлозу. После этого склянку на 1 ч помещают в термостат с температурой 50–80 °С;
2. 5 г воздушно-сухой целлюлозы помещают на 15 мин в дистиллированную воду, отделяют от воды на фарфоровой воронке и отжимают. Затем целлюлозу помещают на 15 мин в 150 мл ледяной уксусной кислоты. После этого целлюлозу отделяют от кислоты на фарфоровой воронке и отжимают. Такую инкубацию целлюлозы в ледяной уксусной кислоте повторяют 2-3 раза до тех пор, пока

отделяемая от волокна уксусная кислота не будет иметь температуру замерзания выше 13 °С.

Первый вариант, близок к промышленному способу активации целлюлозы, а второй является лабораторным и связан с активацией целлюлозы водой с последующим вытеснением воды (дегидратацией) ледяной уксусной кислотой.

**Ацетилирование целлюлозы гомогенным методом.** Готовят ацетилирующую смесь следующего состава: 15 мл уксусного ангидрида; 30 мл ледяной уксусной кислоты и 0,5 г концентрированной серной кислоты ( $\rho = 1,84$  г/мл).

Приготовленную смесь медленно вносят в склянку с активированной целлюлозой, непрерывно перемешивая содержимое склянки стеклянной палочкой, а затем склянку помещают в водяной термостат с температурой 30 °С.

Реакционную массу периодически тщательно перемешивают, не допуская образования комков. Через некоторое время в склянке образуется тесто, постепенно переходящее в прозрачный вязкий сироп. Ацетилирование ведут до «**чистоты поля**», т.е. до полного исчезновения волокон. Для проверки «чистоты поля» стеклянной палочкой отбирают одну каплю сиропа и наносят ее на чистое предметное стекло, которое сверху закрывают вторым предметным стеклом. Стекла с двух сторон осторожно сдавливают пальцами и перемещают одно стекло по другому, рассматривая образующуюся пленку сиропа в проходящем свете. Отсутствие волокон свидетельствует о «чистоте поля».

Из полученного сиропа ацетилцеллюлоза может быть высажена непосредственно в виде первичного ацетата – триацетата целлюлозы или же, после частичного гидролиза, в виде вторичного ацетата – диацетата целлюлозы. Сироп может быть также использован для непосредственного формирования волокна.

Частичный гидролиз осуществляется следующим образом. После достижения «чистоты поля» в склянку добавляют омыляющую смесь с таким расчетом, чтобы концентрация уксусной кислоты в сиропе составляла 92–95 %, а количество серной кислоты – около 15 % от всей массы исходной целлюлозы. Для этого в склянку при энергичном непрерывном перемешивании добавляют смесь, состоящую из 10 мл 50 %-ной уксусной кислоты и 0,25 г концентрированной серной кислоты. Омыление проводят или в течение 2–3 суток при комнатной температуре, или в течение 8–10 ч при температуре около 50 °С.

Для прекращения гидролиза добавляют в сироп 5 мл «**нейтрализующей смеси**»: 30%-ный раствор ацетата натрия в уксусной кислоте.

Для высаживания ацетилцеллюлозы сироп тонкой струйкой выливают при непрерывном перемешивании в 10%-ный раствор уксусной кислоты (1,5–2 л).

Высаженную ацетилцеллюлозу тщательно промывают водой, стабилизируют путем кипячения с водой в течение 30 мин (для разложения сернокислых эфиров), вновь промывают водой (до нейтральной реакции промывных вод) и сушат на воздухе или в сушильном шкафу при 100–105 °С.

Определяют выход ацетата целлюлозы, содержание в нем связанной уксусной кислоты и свободную кислотность.

Для получения неомыленного, первичного ацетата в сироп после достижения «чистого поля» добавляют **«нейтрализующую смесь»** (см. выше). Затем ацетат высаживают, промывают, стабилизируют кипячением с 1%-ным раствором соды в течение 30 мин, вновь промывают и сушат так же, как и в предыдущем случае.

**Ацетилирование целлюлозы гетерогенным методом.** По окончании активации склянку с активированной целлюлозой помещают в термостат и охлаждают до 20 °С.

Готовят 75 мл ацетилирующей смеси следующего состава: 31 мл уксусного ангидрида; 34 мл бензола и 10 мл ледяной уксусной кислоты.

Для смешения с катализатором отбирают 5 мл ацетилирующей смеси, а остальные 70 мл добавляют в склянку с активированной целлюлозой. Температуру реакционной массы доводят до 20 °С. Одновременно в 5 мл ацетилирующей смеси вводят 0,8 % от массы целлюлозы  $\text{HClO}_4$  (в пересчете на 100 %), перемешивают и заливают в микробюретку.

Из бюретки катализатор постепенно, порциями по 0,5 мл через каждые 6 мин, подают в склянку.

Ацетилирование начинают при температуре 20 °С, затем температуру повышают со скоростью 2 °С в 10 мин до 33–34 °С. Эту температуру поддерживают до конца ацетилирования. Общая продолжительность ацетилирования с момента начала подачи катализатора – 5 ч, по истечении которых медленно в течение 30 мин подают 0,7 мл **«нейтрализующей смеси»** и 8 мл бензола.

По окончании нейтрализации реакционную массу переносят на фарфоровую воронку и на ней отделяют готовый триацетат от ацетилирующей смеси. Для удаления остатков ацетилирующей смеси триацетат на фарфоровой воронке 3–4 раза промывают бензолом. Оставшийся бензол удаляют, промывая триацетат на фарфоровой воронке кипящей водой. Промывку водой ведут до нейтральной реакции промывных вод, после чего триацетат сушат в течение 6 ч при  $103 \pm 2$  °С. Определяют выход продукта (в %), содержание в нем связанной уксусной кислоты и свободную кислотность.

**Методика анализа. Определение содержания связанной уксусной кислоты.** В коническую колбу емкостью 250 мл помещают  $0,7 \pm 0,05$  г (с точностью до 0,0002 г) высушенного триацетата целлюлозы и смачивают 20 мл спирта. Колбу закрывают резиновой пробкой, в которую вставлена трубка с натронной известью. Колбу для лучшего набухания ацетата ставят на 30 мин в термостат, имеющий температуру 56–57 °С. Периодически содержимое колбы осторожно взбалтывают. По истечении 30 мин в колбу добавляют 20 мл 0,5 Н раствора NaOH и еще в течение 15 мин выдерживают в термостате при температуре 55–60 °С. После этого колбу со смесью оставляют стоять на сутки при комнатной температуре для достижения полноты омыления. По истечении суток содержимое колбы титруют 0,5 Н раствором HCl, применяя в качестве индикатора фенолфталеин. После обесцвечивания фенолфталеина к содержимому колбы добавляют еще 4 мл 0,5 Н HCl, взбалтывают в течение 5 мин и титруют 0,1 Н NaOH до исчезающего розового окрашивания.

Одновременно проводят холостой опыт (без навески), который заканчивают титрованием 0,5 Н раствором HCl при обесцвечивания фенолфталеина.

Содержание связанной уксусной кислоты вычисляют по следующей формуле:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{\left[ (V_1 - V_2) \cdot k + \frac{V_3 \cdot k_1}{5} \right] \cdot 0,03 \cdot 100}{m}, \%$$

где:  $V_1$  – объём 0,5 Н HCl на титрование при холостом опыте, мл;  
 $V_2$  – объём 0,5 Н HCl на титрование исследуемой пробы, мл;  
 $V_3$  – объём 0,1 Н NaOH на обратное титрование избытка кислоты, мл;  
 $k$  – поправка на титр 0,5 Н раствора HCl;  
 $k_1$  – поправка на титр 0,1 Н раствора NaOH;  
 $m$  – навеска триацетата целлюлозы;  
0,03 – масса уксусной кислоты в граммах, соответствующая 1 мл 0,5 Н раствора NaOH.

**Определение свободной кислотности.** Определение основано на титрование свободной уксусной кислоты, извлеченной водой из ацетилцеллюлозы.

На технических весах берут навеску воздушно-сухой ацетилцеллюлозы (6 г для триацетата или 10 г для диацетата), помещают в плоскодонную колбу, заливают 200 мл дистиллированной воды, колбу закрывают и оставляют стоять на 3 ч при комнатной температуре, периодически взбалтывая.

По истечении 3 ч 150 мл экстракта переносят в колбу на 250 мл и из микробюретки титруют 0,1 Н раствором гидроксида натрия в присутствии

фенолфталеина. Параллельно определяют кислотность применяемой дистиллированной воды, для чего 150 мл дистиллированной воды титруют при тех же условиях.

Свободную кислотность в пересчете на уксусную кислоту вычисляют по следующей формуле:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,006 \cdot 200 \cdot 100}{150 \cdot m}, \quad \%,$$

где  $V_1$  – расход 0,1 Н NaOH на титрование исследуемой пробы, мл;

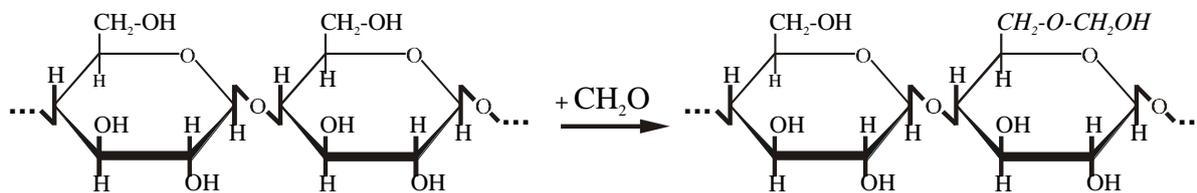
$V_2$  – расход 0,1 Н NaOH на титрование дистиллированной воды, мл;

$m$  – навеска ацетилцеллюлозы, г;

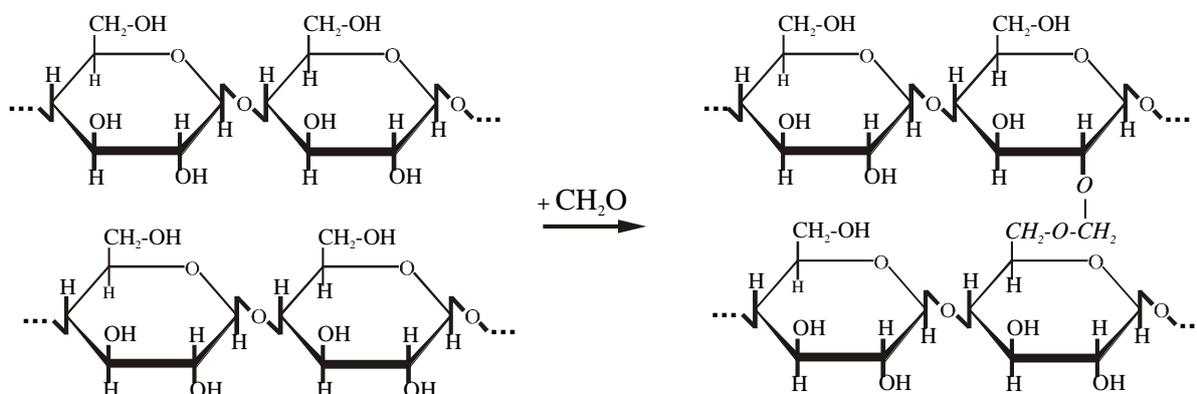
0,006 – масса уксусной кислоты в граммах, соответствующая 1 мл 0,1 Н NaOH.

### Ш.1.11. Изучение взаимодействия целлюлозы (ксилана) с формальдегидом

Целлюлоза взаимодействует с формальдегидом в кислой среде с образованием *полуацеталей*:



или *ацеталей* при «сшивке» макромолекул:

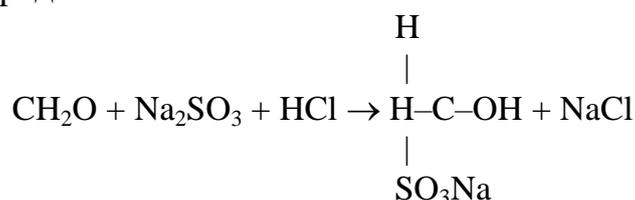


**Методика синтеза.** В трехгорлую колбу с обратным холодильником загружают 3,6 г хлопковой целлюлозы и 100 г (106 мл) 2%-го раствора формальдегида в диметилацетамиде. Доводят pH смеси до 5,0, нагревают

до кипения (140–145 °С) на глицериновой бане в течение 30 мин, затем отбирают пробу 0,5–0,7 г во взвешенную колбочку с притертой пробкой. Параллельно проводят контрольный опыт без целлюлозы.

**Методика анализа.** После окончания синтеза, полученные в рабочем и контрольном опытах пробы, подвергают анализу с целью определения изменения концентрации формальдегида, для чего во взвешенные колбы с пробами приливают по 10 мл 0,1 Н раствора НСl и 20 мл свежеприготовленного 15%-го раствора Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Затем избыток кислоты титруют 0,1 Н раствором NaOH в присутствии тимолфталейна. Параллельно проводят холостой опыт.

Метод основан на взаимодействии формальдегида с сульфитом натрия в кислой среде по схеме:



Концентрации формальдегида рассчитывается по следующей формуле:

$$[\text{НСОН}] = \frac{0,003 \cdot (V_1 - V_2) \cdot 100}{m} = \frac{0,3 \cdot (V_1 - V_2)}{m}, \quad \%$$

где 0,003 – масса формальдегида в граммах, соответствующая 1 мл 0,1 Н раствора NaOH;

$V_1$  – объем 0,1 Н раствора NaOH, мл, израсходованный на титрование в холостом опыте;

$V_2$  – объемы 0,1 Н раствора NaOH, мл, израсходованные на титрование в рабочем опыте;

$m$  – масса пробы, г.

Массу формальдегида ( $m'$ ), вступившего во взаимодействие с целлюлозой, находят по разности концентраций формальдегида в контрольном и рабочем и контрольном опытах.

Затем определяют степень замещения образца целлюлозы, полученного в синтезе по формуле:

$$\gamma = \frac{m' \cdot \gamma_{\max}}{m'_{\max}},$$

где  $\gamma$  – степень замещения образца целлюлозы;

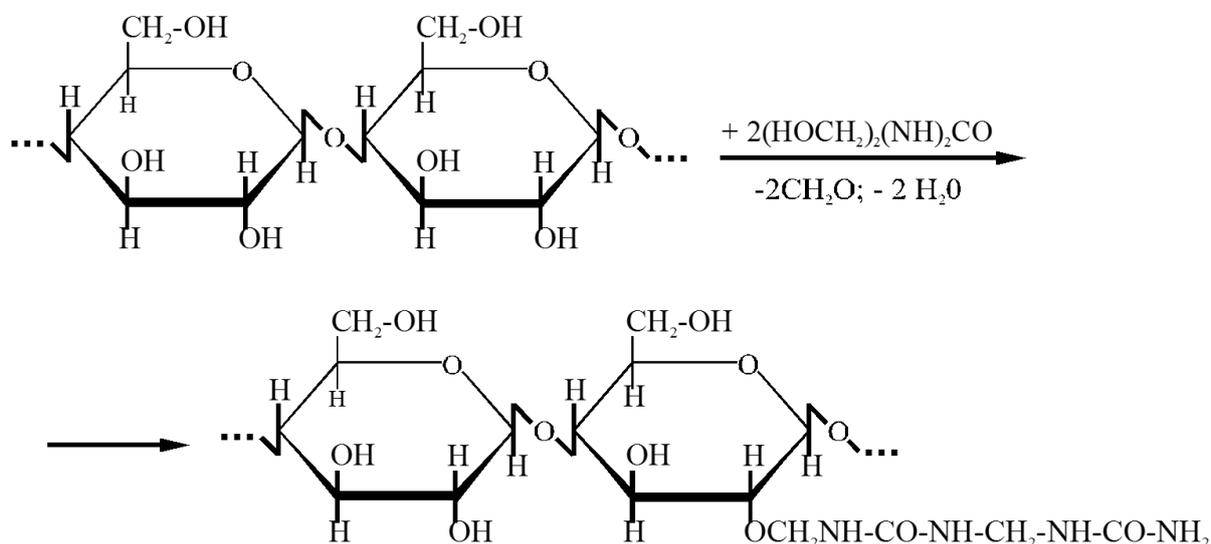
$\gamma_{\max}$  – максимально возможная степень замещения ( $\gamma_{\max} = 300$ );

$m'$  – масса формальдегида, вступившего в реакцию с целлюлозой, г;

$m'_{\max}$  – масса формальдегида, обеспечивающая максимальную степень замещения ( $m'_{\max} = 2,0$  г для навески целлюлозы 3,6 г).

### III.1.12. Изучение взаимодействия целлюлозы (ксилана) с диметилкарбамидом

Метилольные производные взаимодействуют с целлюлозой по следующей схеме:



**Получение диметилкарбамида.** В химическом стакане на 500 мл смешивают карбамид и формалин (массовая доля формальдегида  $\approx 35\%$ ) в мольном соотношении «карбамид : формальдегид» 1 : 2. После полного растворения карбамида доводят pH до 8,0 с помощью 0,1 N раствора NaOH и оставляют смесь на холоду на 24 часа. Выпавшие белые игольчатые кристаллы отфильтровывают под вакуумом, сушат при 20 °C и перекристаллизовывают из спирта.

**Методика синтеза.** В трехгорлую колбу с обратным холодильником и термометром загружают 2 г диметилкарбамида, растворенного в 98 мл дистиллированной воды. Доводят pH раствора до 5,0 сначала концентрированной (до pH 5,5–6,0), а затем разбавленной (0,1 N) соляной кислотой. Затем в колбу помещают 0,9 г хлопковой целлюлозы. Смесь нагревают до кипения на глицериновой бане и выдерживают при этой температуре в течение 20 мин, после чего отбирают пробу (0,5–0,7 г) в предварительно взвешенную колбочку с притертой пробкой. Параллельно проводят контрольный опыт без целлюлозы.

**Методика анализа.** После окончания синтеза пробы, полученные в рабочем и контрольном опытах, анализируются с целью определения изменения концентрации формальдегида в системе, выделяющегося за счет реакции взаимодействия диметилкарбамида с целлюлозой. Анализ и расчеты проводят по методике, описанной в методике III.1.11.

Количество диметилкарбамида, вступившего во взаимодействие с целлюлозой, находят из уравнения

$$m' = 4,0 \cdot (X_1 - X_2) , \text{ г},$$

где 4,0 – масса диметилкарбамида, г, соответствующая 1 % выделившегося формальдегида;

$X_1$  – концентрация формальдегида в рабочем опыте, %;

$X_2$  – концентрация формальдегида в контрольном опыте, %;

Степень замещения образца целлюлозы, полученного в синтезе, определяют по формуле

$$\gamma = \frac{(m' \cdot \gamma_{max})}{m'_{max}},$$

где  $\gamma$  – степень замещения образца целлюлозы;

$\gamma_{max}$  – максимально возможная степень замещения ( $\gamma_{max} = 300$ );

$m'$  – масса диметилкарбамида, вступившего в реакцию с целлюлозой, г;

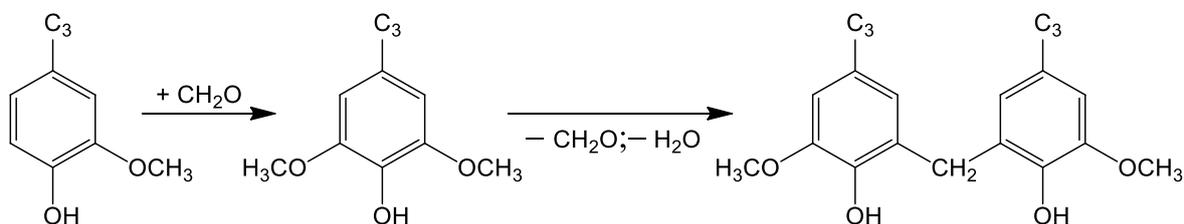
$m'_{max}$  – масса диметилкарбамида, обеспечивающая максимальную степень замещения ( $m'_{max} = 2,0$  г для навески целлюлозы 0,9 г).

## III.2. Синтез и анализ производных лигнинов

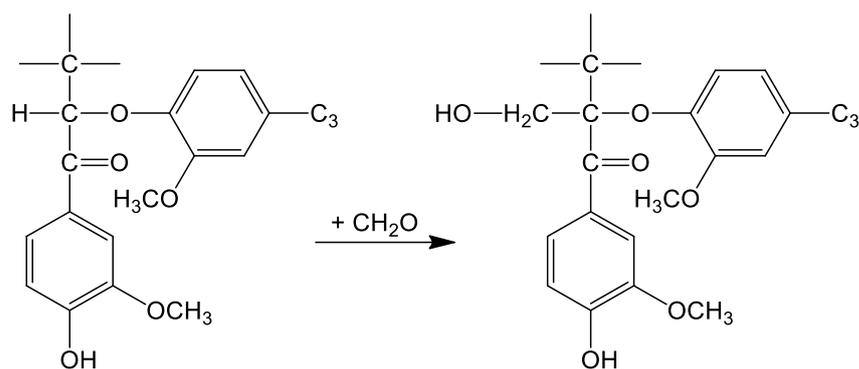
### III.2.1. Изучение взаимодействия лигнина Вильштеттера с формальдегидом

Реакция формальдегида с лигнином может протекать по двум схемам:

1. С образованием дифенилметановых структур:



2. С введением метилольных групп в определенное положение боковой цепи, активируемое карбонильными группами, находящимися в смежных положениях:



Обе реакции возможны как в щелочной, так и в нейтральной среде.

**Методика синтеза.** В трехгорлую колбу с обратным холодильником и термометром загружают 2,4 г лигнина Вильштеттера (см. П.3.3) и 100 г (106 мл) 2 % раствора формальдегида в диметилацетамиде (рН 9 доводится концентрированным раствором NaOH). Смесь нагревают до кипения ( $t = 140\text{--}145\text{ }^\circ\text{C}$ ) на глицериновой бане и выдерживают при этой температуре в течение 30 мин. Затем отбирают пробу 0,5–0,7 г во взвешенную колбочку с притертой пробкой. Параллельно проводят контрольный опыт без лигнина.

**Методика анализа.** После окончания синтеза пробы, полученные в рабочем и контрольном опытах, подвергают анализу с целью определения изменения концентрации формальдегида. Анализ и расчеты проводят по методике, описанной в методике III.1.11.

Массу формальдегида, вступившего во взаимодействие с лигнином, находят по разности концентраций формальдегида в контрольном и рабочем опытах.

Затем определяют глубину взаимодействия формальдегида с лигнином в образце, полученном в синтезе по формуле

$$N = \frac{m_1 \cdot M_2}{m_2 \cdot M_1},$$

где  $N$  – глубина взаимодействия формальдегида (число молекул формальдегида, приходящихся на 1 фенилпропановую единицу (Ф.П.Е.) лигнина);

$m_1$  – масса формальдегида, вступившего в реакцию с лигнином, г;

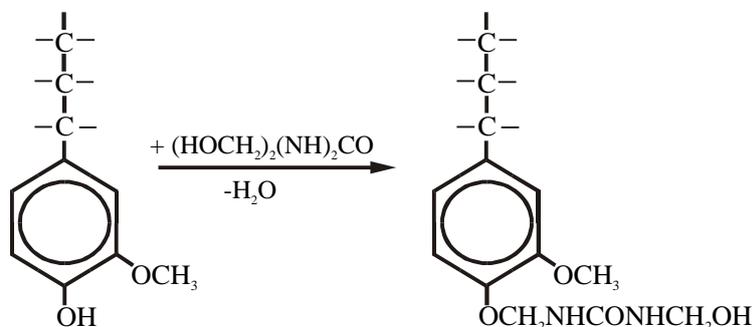
$M_1$  – молекулярная масса формальдегида ( $M_1 = 30$  г/моль);

$m_2$  – масса лигнина, участвующего в реакции ( $m_2 = 2,4$  г);

$M_2$  – молекулярная масса Ф.П.Е. ( $M_2 = 108$  г/моль).

### III.2.2. Изучение взаимодействие лигнина Пеппера с диметилкарбамидом

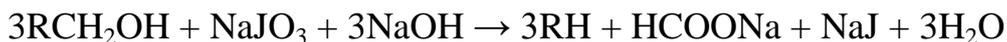
С метилольными производными карбамида лигнин взаимодействует по типу фенола с образованием простых эфиров



**Методика синтеза.** В трехгорлую колбу с обратным холодильником и термометром загружают 2 г диметилкарбамида, растворенного в 98 мл дистиллированной воды (рН = 9, доводится конц. раствором NaOH). Затем в колбу помещают 1,8 г лигнина Пеппера (см. методику II.3.2). Смесь нагревают до кипения ( $t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) на глицериновой бане и выдерживают при этой температуре в течение 20 мин. Затем отбирают пробу 0,5–0,7 г в предварительно взвешенную колбочку с притертой пробкой. Параллельно проводят контрольный опыт без лигнина.

**Методика анализа.** После окончания синтеза пробы, полученные в рабочем и контрольном опытах, анализируются с целью определения изменения концентрации метилольных групп в системе. Для этого взвешивают колбы с пробами, приливают 0,1 Н раствор  $\text{J}_2$  и 10 мл 1 Н раствора NaOH, через 10 мин прибавляют 15 мл 1 Н раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и титруют 0,1 Н раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  до обесцвечивания в присутствии крахмала. Параллельно проводят холостой опыт.

Метод основан на окислении метилольных групп в щелочной среде по схеме:



Концентрация метилольных групп рассчитывается по формуле

$$[\text{—CH}_2\text{—OH}] = \frac{0,00155 \cdot (V_1 - V_2) \cdot 100}{m} = \frac{0,155 \cdot (V_1 - V_2)}{m}, \%$$

где 0,00155 – количество метилольных групп, соответствующее 1 мл 0,1 Н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , г;  
 $V_1$  – объем 0,1 Н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , израсходованный на титрование в холостом опыте, мл;  
 $V_2$  – объемы 0,1 Н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , израсходованные на титрование в рабочем и контрольном опытах, мл;  
 $m$  – масса пробы, г.

Количество диметилкарбамида, вступившего во взаимодействие с лигнином, находят из уравнения

$$m' = 1,94 \cdot (X_1 - X_2) , \text{ г},$$

где 1,94 – количество диметилкарбамида, соответствующее 1 % прореагировавших метилольных групп, г;  
 $X_1$  – концентрация метилольных групп в рабочем опыте, %;  
 $X_2$  – концентрация метилольных групп в контрольном опыте, %.

Затем определяют глубину взаимодействия диметилкарбамида с лигнином в образце, полученном в синтезе, по формуле

$$N = \frac{m'_1 \cdot M_2}{m'_2 \cdot M_1} ,$$

где:  $N$  – глубина взаимодействия диметилкарбамида (число его молекул, приходящихся на 1 Ф.П.Е. лигнина);  
 $m'_1$  – масса диметилкарбамида, вступившего в реакцию с лигнином, г;  
 $m'_2$  – масса лигнина, участвующего в реакции ( $m'_2 = 1,8$  г);  
 $M_1$  – молекулярная масса диметилкарбамида ( $M_1 = 120$  г/моль);  
 $M_2$  – молекулярная масса Ф.П.Е. ( $M_2 = 108$  г/моль).

### Ш.2.3. Получение карбамидоформальдегидного олигомера, модифицированного сульфатным лигнином

#### Методика синтеза

<i>Реактивы и их дозировка</i>	<i>моль</i>	<i>г</i>
Карбамид	1	60
Формальдегид	1,8	54
Лигнин сульфатный (молекулярная масса фенолпропановой единицы – 170)	0,18	30,6
Гидроксид натрия (20%-й раствор)	–	0,5–1,5
Хлорид аммония	–	0,3–0,6

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружают необходимое количество сульфатного лигнина, растворенного в нейтрализованном формалине.

При постоянном перемешивании и температуре 95 °С реакцию смесь выдерживают в течение 60 минут.

После этого смесь охлаждают до температуры 25–30 °С, измеряют рН реакционной среды, который должен находиться в пределах 7,2–7,6, и вводят в реактор требуемое количество карбамида. Затем температуру смеси поднимают до 95 °С и ведут реакцию в течение 40 минут.

Введением 20%-го раствора хлорида аммония в реакционную смесь снижают рН среды до 5,6–6,0 и проводят реакцию конденсации при температуре 95 °С в течение 60 минут.

Последующим добавлением раствора гидроксида натрия создают рН конденсационного раствора 6,8–7,0 и выпаривают его в вытяжном шкафу при температуре 80–85 °С и перемешивании. В процессе выпаривания отбирают пробы и измеряют их показатель преломления. Процесс заканчивают при достижении показателя преломления 1,462–1,464.

После выпаривания доводят рН раствора олигомера гидроксидом натрия до 7,5–7,8 и охлаждают.

Определяют массовую долю свободного формальдегида в модифицированном олигомере (см. методику Ш.1.11), его вязкость и время желатинизации при 100 °С.

### **Ш.2.4. Получение карбамидоформальдегидного олигомера, модифицированного сульфитным лигнином на аммониевом основании**

#### **Методика синтеза**

<i>Реактивы и их дозировка</i>	<i>моль</i>	<i>г</i>
Карбамид	1	60
Формальдегид	1,8	54
Лигнин сульфитный (молекулярная масса фенолпропановой единицы – 220)	0,05	11
Гидроксид натрия (20%-й раствор)	–	0,2–0,5

Требуемое количество карбамида и формалина, предварительно нейтрализованного раствором гидроксида натрия до рН 7,0–8,0, загружают в трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термометром.

Реакционную смесь нагревают до температуры 80–85 °С и выдерживают ее при этой температуре в течение 80 минут. После этого в реакционную смесь небольшими порциями вводят сульфитный лигнин на аммониевом основании. При отклонении рН раствора от заданного значения, равного 5,5–5,8, его нейтрализуют 20%-м раствором гидроксида натрия.

Затем содержимое колбы нагревают до 90–95 °С и ведут конденсацию при этой температуре в течение 60 минут, периодически измеряя рН конденсационного раствора и поддерживая его в пределах 5,5–5,8.

Введением в реакционную смесь 20%-го раствора гидроксида натрия повышают рН среды до 6,8–7,0. Затем выпаривают раствор олигомера в вытяжном шкафу при температуре 80–85 °С. В процессе выпаривания отбирают пробы и измеряют их показатель преломления. Процесс заканчивают при достижении показателя преломления 1,466–1,468.

После выпаривания модифицированный карбаминоформальдегидный олигомер доводят раствором гидроксида натрия до рН 7,5–7,8 и охлаждают.

Определяют вязкость синтезированного олигомера, время желатинизации при 100 °С и содержание в нем свободного формальдегида (см. методику Ш.1.11).

### **Ш.2.5. Получение угля-сырца из гидролизного лигнина**

**Методика синтеза. Гранулирование лигнина.** Лигнин для термической обработки используют в виде гранул. Пасту для гранулирования получают при тщательном перемешивании навески исходного материала с дистиллированной водой. Оптимальная влажность для получения прочных гранул обеспечивается соотношением: на единицу массы сухого лигнина – два объема жидкости. Для достижения указанного соотношения должна быть известна влажность исходного лигнина, по которой рассчитывают количество воды, необходимой для добавления к лигнину. Лигнин предварительно отсеивают от различных включений на сите с диаметром отверстий 3 мм, затем определяют его влажность гравиметрическим методом, а также зольность (см. методики I.4.1 и I.5.1).

Лигнин и воду для получения пасты тщательно перемешивают в фарфоровой чашке и гранулируют в смесителе-грануляторе типа мясорубки. Лигниновые гранулы затем подсушивают при температуре 95–100 °С в течение 4–5 ч.

**Термолиз лигнина.** Термическое разложение гранулированного лигнина производят в установке, изображенной на рисунке XXI. Эта установка состоит из муфельной электрической печи 1, реторты 2 с

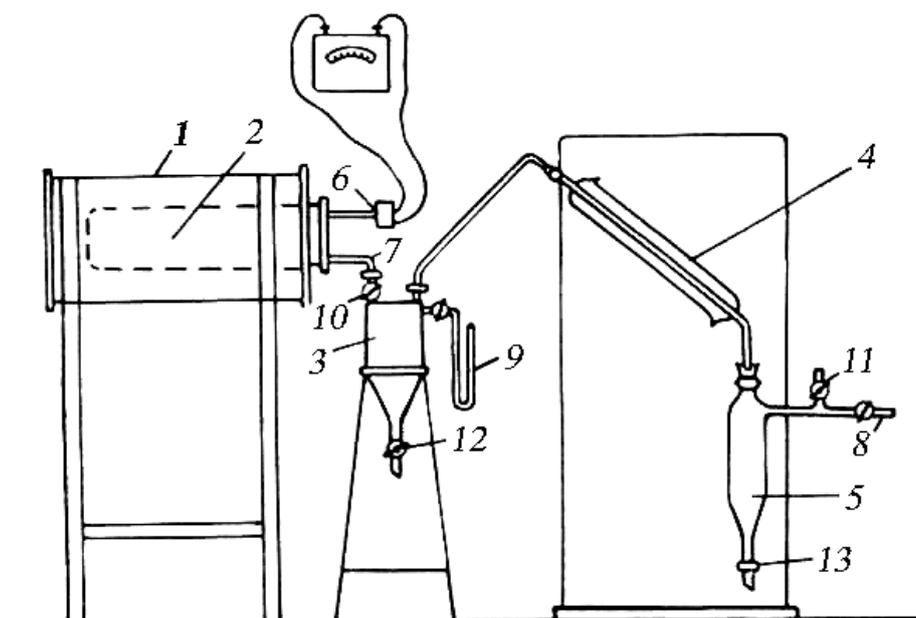


Рисунок XXI. Установка для получения угля-сырца

герметично закрывающейся крышкой, сборника смолистых веществ 3, холодильника 4 и сборника конденсата 5. Температуру термического разложения наблюдают с помощью термопары 6, вставленной внутрь реторты и соединенной с электроконтактным гальванометром.

Гранулированный гидролизный лигнин в количестве 150 см<sup>3</sup> загружают в реторту, герметично закрывают ее крышкой и помещают в муфельную печь, соединяя газоотводную трубку 7 со сборником конденсата 3. Собранную установку соединяют через трубку 8 с системой сжатого воздуха и проверяют на герметичность по манометру 9 вначале при закрытом, а затем при открытом кране 10. Включают нагрев печи и отмечают время начала нагрева. Затем выхлопную трубку 8 соединяют с водоструйным насосом и поддерживают небольшое избыточное давление по манометру 9. Через 30 мин после включения печи пускают в холодильник воду и отмечают каждые 15 мин нарастание температуры в реторте. Когда температура внутри реторты достигнет 250 °С, нагревание прекращают до момента установления в реторте постоянной температуры. Затем вновь включают нагрев и поднимают температуру до заданной, при которой выдерживают образец в течение 2 часов, после чего печь выключают.

Полученный уголь взвешивают и определяют выход его из абсолютно сухого гидролизного лигнина, %:

$$y = \frac{m \cdot 100}{m_0 \cdot \left(1 - \frac{\omega}{100}\right)},$$

где  $m_0$  – масса лигнина, г;  
 $w$  – влажность лигнина, %;  
 $m$  – масса полученного угля, г.

Уголь-сырец дробят и сортируют на фракции, отбирая фракцию с размером зерен 3,5–5,0 мм для активирования. Фракцию с размером зерен 2–3 мм используют для определения влажности и зольности полученного угля (см. методику I.4.1 и I.5.1).

### III.2.6. Получение активного угля из гидролизного лигнина методом хлорцинковой активации

**Методика синтеза.** Вначале готовят 50%-й раствор хлорида цинка и с помощью ареометра определяют его плотность. Затем определяют гравиметрическим методом влажность лигнина (см. методику I.4.1).

**Пропитывание лигнина.** Лигнин можно пропитывать при комнатной и повышенной температурах, при атмосферном или повышенном давлении.

Лигнин пропитывается при атмосферном давлении в аппарате, изображенном на рисунке XXII.

Аппарат для пропитки представляет собой цилиндр 1, снабженный сеткой 2, краном 3, термометром 4 и электрическим обогревом. Цилиндр закрывается пробкой 5, в которую вставляется пестик 6 для придавливания лигнина. Аппарат имеет теплоизоляцию.

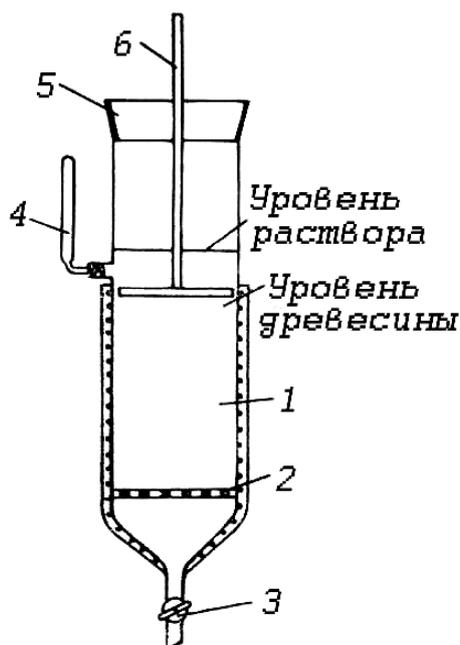


Рисунок XXII. Аппарат для пропитки лигнина

Предварительно взвешенный лигнин в количестве 100–150 см<sup>3</sup> загружают в пропиточный аппарат и заливают измеренным объемом хлорида цинка так, чтобы весь слой лигнина был погружен в раствор и чтобы уровень раствора был не ниже высоты расположения термометра.

Если пропитку лигнина проводят при повышенной температуре, то греющую обмотку аппарата включают через реостат в электрическую сеть. По окончании пропитки выключают обогрев, сливают раствор из аппарата через кран, измеряют объем и плотность охлажденного раствора и выгружают пропитанный лигнин.

В случае пропитки лигнина при повышенном давлении применяют лабораторные автоклавы небольшой емкости (1–2 л). Навеску лигнина загружают в автоклав и заливают определенным количеством раствора хлорида цинка известной плотности. Автоклав герметично закрывают крышкой и с помощью азота из баллона создают в нем требуемое давление. После этого автоклав термостатируют при заданной температуре.

По окончании пропитки снижают давление в автоклаве до атмосферного и отделяют пропитанный лигнин от раствора хлорида цинка, оставшегося после пропитки.

Коэффициент пропитки  $A$  представляет собой массу хлорида цинка в единице массы абсолютно сухого лигнина после пропитки. Он определяется из уравнения

$$A = \frac{m_1 \cdot C_0 - m_2 \cdot C}{m_0 \cdot (100 - w)}, \text{ г/г}$$

где  $m_0$  – масса загруженного на пропитку лигнина с влажностью  $w$ , г;

$m_1$  – масса раствора  $\text{ZnCl}_2$ , взятого для пропитки, г;

$C_0$  – массовая доля хлорида цинка в растворе до пропитки, %;

$m_2$  – масса раствора после пропитки, г;

$C$  – массовая доля хлорида цинка в растворе после пропитки, %;

$w$  – влажность лигнина, %.

Для получения гранулированного гидролизного лигнина определенное количество воздушно-сухого лигнина с размером частиц меньше 3 мм замешивают с раствором хлорида цинка в виде пасты. В этом случае для достижения заданного коэффициента пропитки  $A$ , объем раствора хлорида цинка  $V$  (мл) с плотностью  $\rho$  (г/см<sup>3</sup>) и процентным содержанием соли,  $C$ , рассчитывают по формуле

$$V = \frac{A \cdot m \cdot (100 - w)}{\rho \cdot C},$$

где  $m$  – навеска сухого лигнина, г;

$w$  – влажность лигнина, %.

Для того чтобы паста хорошо гранулировалась и гранулы были прочными, отношение суммы объемов раствора хлорида цинка и воды к массе исходного сухого лигнина должно составлять 2:1, т.е. на единицу массы сухого материала – два объема жидкости.

**Активация лигнина.** Пасту, полученную при тщательном перемешивании, гранулируют на смесителе-грануляторе типа мясорубки. Гранулы после суточного выдерживания на воздухе подсушивают в термостате при температуре 100–105 °С в течение 3–4 ч и затем подвергают термической обработке на установке (рис. XXII).

Установка состоит из тигельной печи 1, в которую помещают тигель 2 из огнеупорного материала. В крышку печи вставляют термопару 3, соединенную с гальванометром 4. Образующиеся при активации газы выходят через газоотводную трубку 5 и далее через сборник конденсата 6 удаляются в тягу.

Пропитанную массу или гранулы загружают в тигель, последний вставляют в тигельную печь и закрывают печь крышкой. Крышку тигельной печи для герметизации промазывают алебастром. После этого включают нагрев. Доводят температуру печи до 450 °С, при этой температуре выдерживают образец 1,5–2 ч и затем выключают нагрев. После снижения температуры до 150–200 °С выгружают полученную угольную массу, обрабатывают 8–10%-й соляной кислотой при кипячении в течение 15 мин (кипячение производят в вытяжном шкафу). Затем три раза промывают водой, также при кипячении, вновь обрабатывают кислотой и отмывают от ионов хлора декантацией сначала водопроводной, а затем дистиллированной водой при кипячении. Уголь после промывки сушат в тонком слое при температуре 110 °С в сушильном шкафу в течение 3–4 ч. После сушки уголь измельчают и рассеивают на фракции.

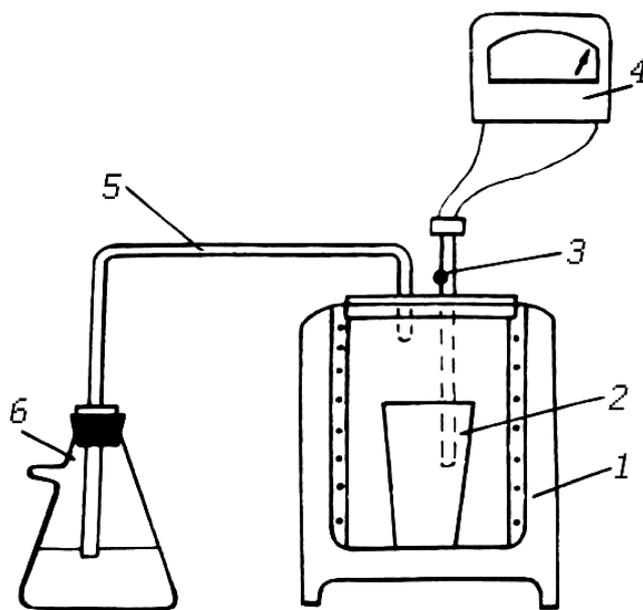
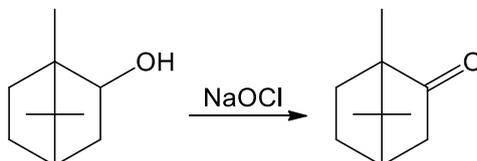


Рисунок XXII. Установка для активации пропитанного лигнина

### III.3. Синтез и анализ производных экстрактивных веществ

#### III.3.1. Окисление борнеола

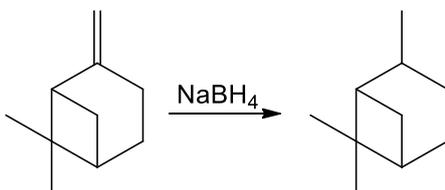
Процесс окисления борнеола лежит в основе метода получения камфоры:



**Методика синтеза.** В круглодонной трехгорлой колбе, снабжённой мешалкой, капельной воронкой и термостатом, растворяют 50 г борнеола в 150 мл ледяной уксусной кислоты. К раствору в течении 2,5 часов при постоянном перемешивании по каплям добавляют 200 мл 2 М водного раствора гипохлорита натрия. Затем колбу охлаждают на ледяной бане до температуры 15-25°C при перемешивании в течении 1 часа. После этого в колбу добавляют 20 мл насыщенного водного раствора гидросульфита натрия, после чего смесь выливают в 1 л солеледяной смеси. Выпавший белый осадок камфоры отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают насыщенным водным раствором карбоната натрия и растворяют в петролейном эфире. Водный и органический слой разделяют на делительной воронке. Водный слой дважды экстрагируют петролейным эфиром. Эфирные экстракты объединяют, сушат безводным хлоридом кальция и концентрируют на ротационном испарителе. Выход камфоры 47,5 г (95,5% от теоретического).

#### III.3.2. Восстановление β-пинена

В результате восстановления β-пинена образуется пинан

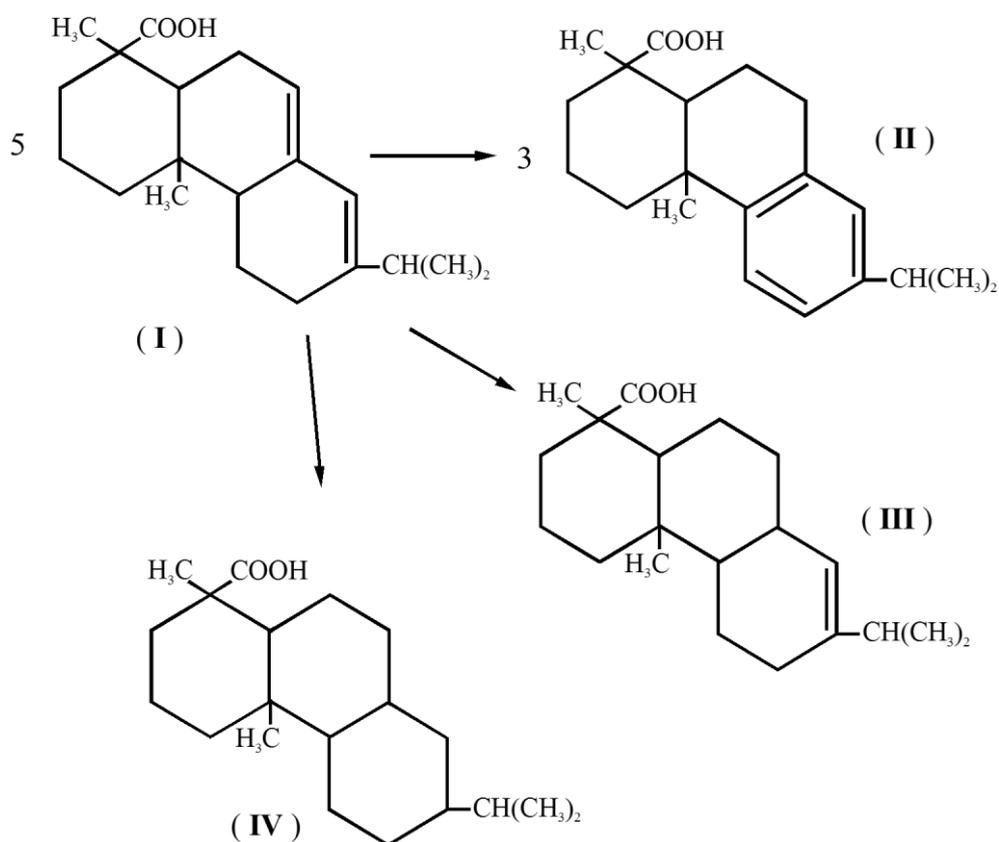


**Методика синтеза.** В круглодонную колбу содержащую раствор 13,6 г β-пинена в 25 мл диглима (CH<sub>3</sub>-O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) добавляют 30 мл 1 М раствора тетрагидробората натрия в диглиме. Реакционную смесь охлаждают до 0°C и добавляют в неё 11 мл 3,65 М раствора трифторида бора в диглиме. Смесь выдерживают в течении 1 часа, приливают 11 мл

пропионовая кислоты и кипятят в течении 2 часов. Охлажденную до комнатной температуры смесь разбавляют 3 М раствором гидроксида натрия до щелочной реакции. Верхний слой отделяют и промывают холодной водой для удаления диглима. Выход пинана 12,4г (90% от теоретического).

### Ш.3.3. Диспропорционирование смоляных кислот

Процесс диспропорционирования смоляных кислот, содержащихся в канифоли, основан на реакции их термической изомеризации, приводящей к ликвидации сопряженных двойных связей в молекулах. Диспропорционирование, на примере абиетиновой кислоты (I), может быть представлено схемой, приведенной ниже:



В результате диспропорционирования образуется смесь дегидроабиетиновой (II), дигидроабиетиновой (III) и тетрагидроабиетиновой (IV) кислот. В качестве катализатора процесса применяются йод, хлор, соляная кислота.

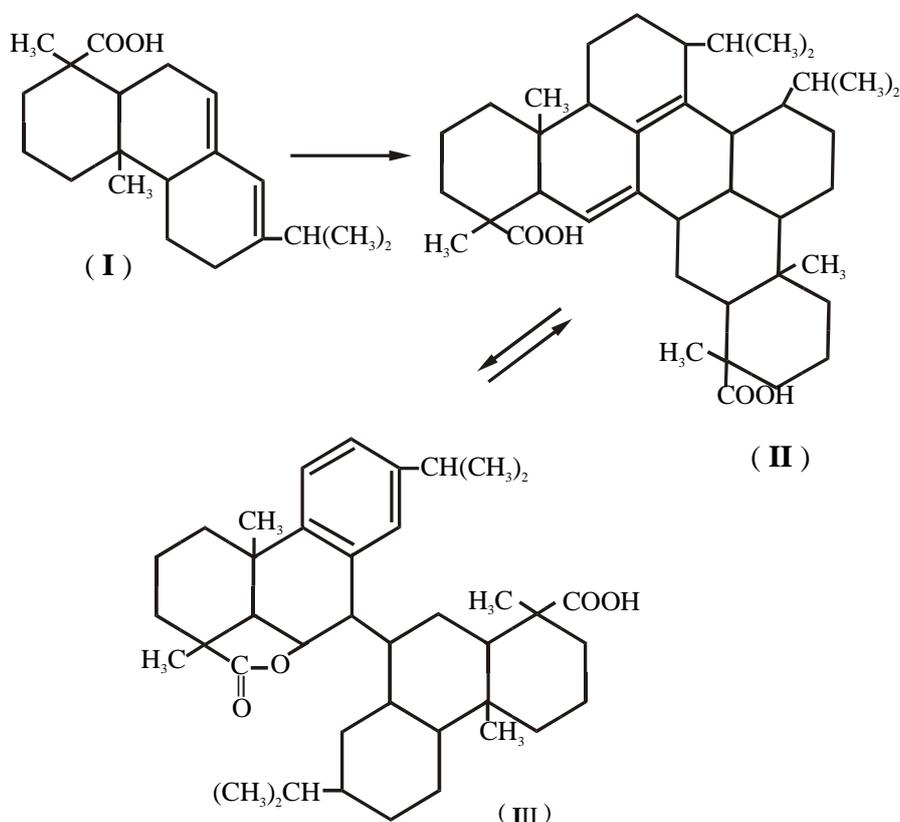
**Методика синтеза.** В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником, термометром и мешалкой, загружают 25 г измельченной живичной канифоли, затем при перемешивании приливают 12,5 мл 1 % раствора йода в толуоле. Смесь

нагревают на песчаной бане до 180 °С до полного растворения канифоли, после чего перемешивание прекращают. Процесс диспропорционирования продолжают в течение 1,5 часов, после чего определяют кислотное число полученной смеси, которое должно составлять не менее 160, и температуру размягчения (около 68 °С). Затем нагревание прекращают, смесь охлаждают до температуры 50 °С и при перемешивании добавляют эквивалентное количество 25%-го водного раствора гидроксида калия. После этого перемешивание прекращают, толуольный раствор отделяют от водного и упаривают последний на водяной бане до пастообразной консистенции.

### III.3.4. Димеризация смоляных кислот

Одним из путей повышения стабильности канифоли является сокращение в молекулах канифоли числа двойных связей за счет реакции каталитической димеризации, приводящей к образованию смеси димерных структур двух типов: жестких семиядерных колец (II) и димерных лактонов, содержащих карбоксильную группу и связь, соединяющую две мономерные структуры (III). Схематично этот процесс представлен на примере абиетиновой кислоты (I).

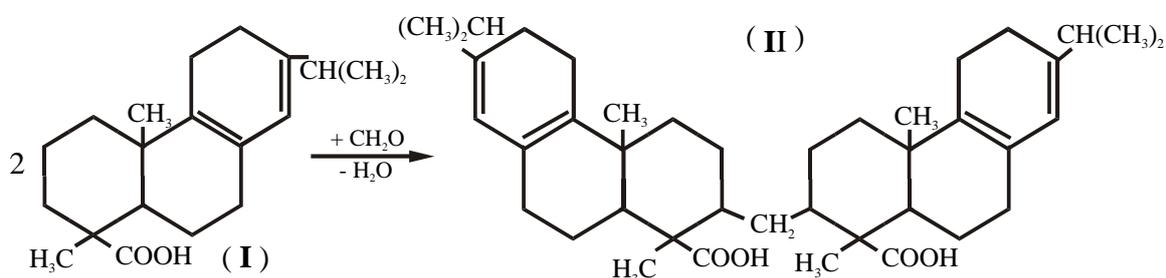
Катализаторами реакции являются кислоты: серная, ортофосфорная, уксусная и др.



**Методика синтеза.** В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником и мешалкой, загружают 20 г измельченной экстракционной канифоли, затем при перемешивании приливают 40 мл бензола и 2,5 мл 80–85%-й серной кислоты. Смесь нагревают на водяной бане до 40 °С. При постоянном перемешивании процесс ведут в течение 6 часов. По истечении этого времени в колбу приливают еще 150 мл бензола, прекращают перемешивание и отстаивают до выпадения окисленных продуктов канифоли. Затем декантируют раствор в перегонную колбу и отгоняют растворитель. Определяют выход, температуру размягчения и кислотное число полученного продукта. При соблюдении режима синтеза эти показатели должны иметь следующие значения соответственно: 90–92 %; 92–99 °С; 145–148 мг КОН/г.

### III.3.5. Конденсация смоляных кислот с формальдегидом

Процесс взаимодействия смоляных кислот с формальдегидом приводит к образованию конденсированных структур (II). Реакция протекает с отщеплением молекулы воды за счет атомов водорода в о-положении к карбоксильной группе. На примере палюстровой кислоты (I) этот процесс можно представить так:



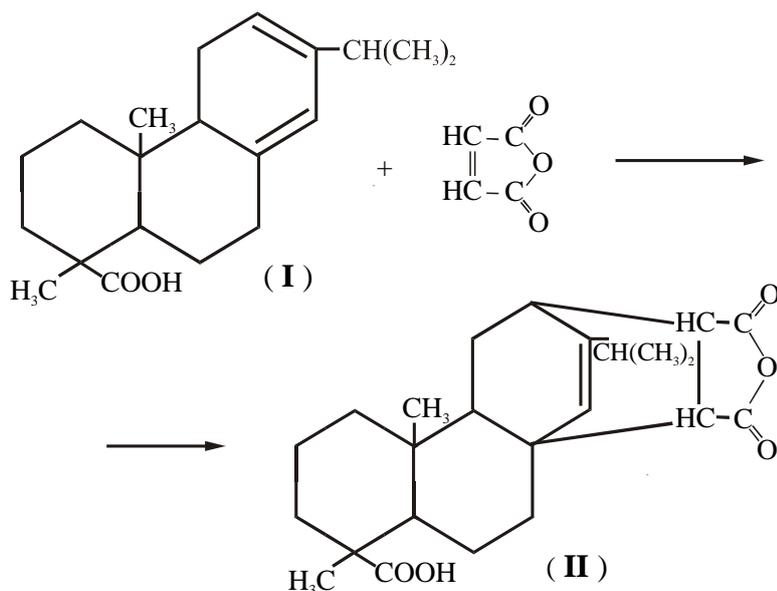
В качестве катализаторов могут быть использованы кислоты или кислые катализаторы латентного типа, например, хлорид аммония.

**Методика синтеза.** В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником с ловушкой Дина и Старка, термометром и мешалкой, загружают 50 г талловой канифоли, 5 г формальдегида в виде параформа и 0,5 г хлорида аммония. Смесь нагревают на песчаной бане при перемешивании до 160 °С и выдерживают так в течение 3 часов. Глубину процесса определяют по количеству воды в ловушке. Затем смесь охлаждают до 80 °С, определяют температуру размягчения продукта (около 70 °С); кислотное число (около 145) и при перемешивании омыляют эквивалентным количеством 25%-го водного раствора гидроксида калия.

### Ш.3.6. Синтез аддукта смоляных кислот с малеиновым ангидридом

Реакцию модифицировании канифоли малеиновым ангидридом проводят при температуре 150–200 °С. При этом содержащиеся в канифоли абиебиновая, неоабиебиновая и палюстровая кислоты изомеризуются в левопимаровую кислоту (I) которая и вступает в реакцию конденсации с образованием аддукта (II) по схеме, приведенной ниже.

Аналогичная реакция со смоляными кислотами живицы протекает при гораздо более низких температурах.



**Методика синтеза.** В фарфоровый стакан загружают 25 г живицы и нагревают его на водяной бане до 90 °С. Затем порциями при постоянном перемешивании в него вносят эквимолярное количество малеинового ангидрида и продолжают перемешивание в течение 20 мин. После превращения содержимого стакана в однородную белую массу перемешивание и нагревание прекращают и полученный аддукт – малеопимаровую кислоту – анализируют. Малеопимаровая кислота представляет собой белый кристаллический порошок с  $t_{пл} = 222\text{--}224\text{ }^{\circ}\text{C}$  и кислотным числом 270–278 мг КОН/г.

### Ш.3.7. Гидролиз суберина

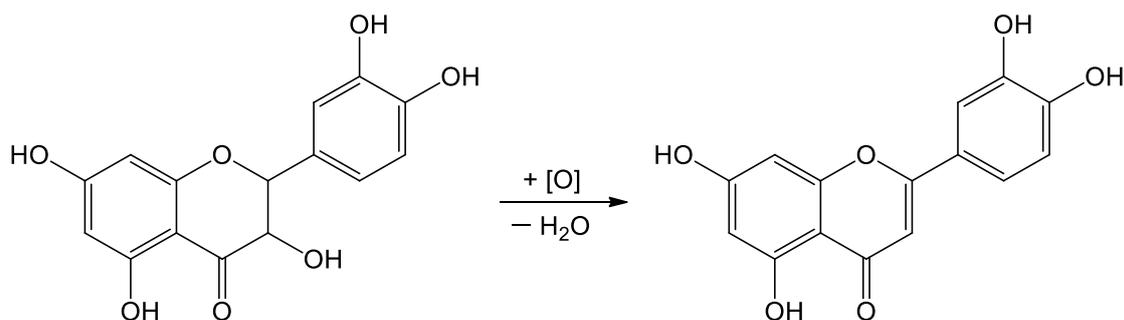
Под термином «суберин» подразумевают смесь полиэфиров, содержащихся в тканях коры древесных растений, включающих остатки многочисленных высших окси- и эпокси- предельных и непредельных кислот (см. раздел 3.8.1). Количественное выделение суберина является сложной задачей вследствие его нерегулярного и по-видимому сетчатого строения. Поэтому для этих целей применяют методы экстракции,

подразумевающих его гидролиз до низкомолекулярных кислот его образующих (**субериновых кислот**).

**Методика анализа.** Навеску проэкстрагированной коры (около 10 г) (см. методику П.4.2.1) помещают в круглодонную колбу, заливают 100 мл 5% спиртового раствора KOH и проводят омыление при умеренном нагревании на водяной бане в течении 1 часа с обратным холодильником. После этого содержимое колбы переносят на фильтр. Из фильтрата отгоняют спирт и сухой остаток обрабатывают 50 мл 10% HCl. Выпавшие в осадок субериновые кислоты отфильтровывают через предварительно взвешенный бумажный фильтр, и высушивают при  $103 \pm 2^\circ\text{C}$

### III.3.8. Окисление дигидрокверцетина

Один из флавонолов – **кверцетин**, широко распространённый в виде гликозидов, в чистом виде может быть получен путём окисления дигидрокверцетина, содержащегося в древесине лиственницы:



**Методика синтеза.** В аппарате Сокслета помещают 10 г измельчённой древесины лиственницы и заливают 100мл 70 %-го раствора бисульфита натрия и помещают на песочную баню. Экстрагирование продолжают в течении 2 часов. При этом экстрагированный дигидрокверцетин окисляется в кверцетин. Затем аппарат разбирают, экстракт упаривают до 30 мл и охлаждают. Осадок кверцетина выпавший при охлаждении раствора отделяют центрифугированием и перекристаллизовывают из водно-спиртового раствора (1:10).

### III.3.9. Окисление гидролизуемых танинов

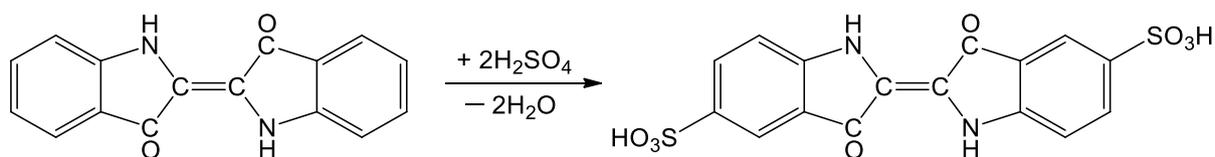
Гидролизуемые танины легко окисляются, в особенности в щелочной среде даже под действием кислорода воздуха, образуя тёмно окрашенные продукты. Характерной реакцией танинов является реакции с соединениями железа (III), приводящая к образованию соединений почти чёрного цвета («галловые чернила») Соединение двухвалентного железа такой реакции не дают.

### Методики синтеза:

1. К 10% раствору танина добавляют 5-6 капель разбавленного раствора щёлочи. При выдержке в течении 10-15 мин раствор начиная с верхних слоёв начинает темнеть;
2. К раствору танина добавляют 2-3 капли 3% раствора хлорида железа (III). При этом появляется чёрное окрашивание;
3. К раствору танина (2 мл) приливают 0,5 мл 3% раствора сульфата железа (II). Смесь перемешивают и наносят её надпись на бумаги. Практически незаметная сначала надпись через несколько дней четко проявляется, в следствии окисления Fe (II) в Fe (III).

### Ш.3.10. Сульфирование индиго

Сульфирование **индиго** не растворимого в воде лежит в основе получения водорастворимого красителя «**индигокармина**»:



**Методика синтеза.** В сухую пробирку помещают 0,1 г порошка индиго и добавляют 1 мл концентрированной серной кислоты. Посиневшую смесь нагревают до кипения. После охлаждения полученного раствора индигосульфокислоты («индигокармина») добавляют к 2-3 мл холодной воды. Образуется интенсивно синий раствор, капля которого на фильтровальной бумаге даёт сплошное синее пятно.

## Список литературы

### ГЛАВА 1

1. Алексеев В.А., Связева О.А. Древесные растения лесов России. – Красноярск, 2009, 181 с.
2. Алексеев Ю.Е., Жмылев П.Ю., Кариухина Е.А. Деревья и кустарники. Энциклопедия природы России. – М.: 1997, 592 с.
3. Булыгин Н.Е. Дендрология. 2-е изд. – Л.: Агропромиздат. Ленинградское отд., 1991, 352 с.
4. Васильев А.Е. и др. Анатомия и морфология растений. 2-е изд. – М.: Просвещение, 1988, 480 с.
5. Гроздова Н.Б., Некрасов В.И., Глоба-Михайленко Д.А. Деревья, кустарники и лианы (справочное пособие) / Под ред. В.И. Некрасова. - М.: Лесная промышленность, 1986.-349 с.
6. Деревья и кустарники СССР. Т. 1-6. М.-Л. Изд. АН СССР, 1949-1962.
7. Древесные породы мира. Т. 1-3. – М.: Лесная промышленность, 1982,с. 328, 352, 264.
8. Имс А. Морфология цветковых растений. – М.: Мир, 1964, 497 с.
9. Комарицкий Н.А., Кудряшов Л.В., Урнов А.А. Систематика растений. 7-е изд. – М.: Просвещение, 1975, 608 с.
10. Курсанов Л.И. и др. Анатомия и морфология растений. 7-е изд. – М.: Просвещение, 1966, 424 с.
11. Станко Я.Н., Горбачева Г.А. Древесные породы и основные пороки древесины. – М.: WWF, 2010, 155 с.
12. Федоров А.А., Киричников М.Э. Артющенко З.Т. Атлас по описательной морфологии высших растений. Т. 1-4. – М.-Л.: Наука, 1956-1990
13. Химия древесины / Пер. с финского. Под ред. М.А. Иванова - М.: Лесная промышленность, 1982. - 400 с.

### ГЛАВА 2

14. Атлас ультраструктуры растительных клеток под ред. М.Ф. Даниловой. – Петрозаводск, Карелия, 1972, 295 с.
15. Атлас ультраструктуры растительных тканей под ред. М.Ф. Даниловой. – Петрозаводск, Карелия, 1980, 455 с.
16. Бенькова В.Е., Швейнгрубер Ф.Х. Анатомия древесных растений России. – Берн, Штутгарт, Вена: Изд. Хаунт, 2004, 456 с.
17. Боровиков А.М., Уголев Б.Н. Справочник по древесине / Под ред. Б.Н. Уголева. - М.: Лесная промышленность, 1989. - 296 с.

18. Данилова М.Ф. Структурные основы поглощения веществ корнями. – Л.: Наука, 1990, 144 с.
19. Диагностические признаки древесины и целлюлозных волокон (атлас) / Под ред. Г.М. Козубова и Н.П. Зотовой- Спановской. - Петрозаводск: 1976.- 152 с.
20. Кононов Г.Н., Веревкин А.Н., Сердюкова Ю.В. Микроскопический и химический анализ древесины. Лабораторный практикум // Издательство МГУЛ, М.: 2002 г.
21. Левина Р.Е. Морфология и экология плодов. – Л.: Наука, 1987, 160 с.
22. Лотова Л.И. Анатомия коры хвойных. – М.: Наука, 1987, 157 с.
23. Лотова Л.И. Микроструктура коры основных лесообразующих лиственных деревьев и кустарников восточной Европы. – М.: КМК, 1998, 113 с.
24. Лотова Л.И., Тимонин А.К. Анатомия стеблей и вторичных проводящих тканей древесных растений. – М.: Изд. МГУ, 1990, 60 с.
25. Первухина Н.В. Проблемы морфологии и биологии цветка. – Л.: Наука, 1970, 169 с.
26. Перелыгин Л.М. Строение древесины // М.: Изд. АН СССР, 1954, 199 с.
27. Сладков А.Н. Введение в спорово-пыльцевой анализ. – М.: Наука, 1967, 270 с.
28. Сравнительная анатомия семян. Т. I-V. – Л.: Наука, 1991-1996
29. Уголев Б.Н. Древесиноведение с основами лесного товароведения. 3-е изд. – М.: Изд. МГУЛ, 2001, 340 с.
30. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции) / Пер. с англ, под ред. А.А. Леоновича. - М.: Лесная промышленность, 1988.-512 с.
31. Химия древесины. В 2-х т. / Под ред. Л. Уайза и Э.С. Джана. Пер. с англ, под ред. Б.Д. Богомолова. - М.: Гослесбумиздат, т. 1, 1959 - 608 с., т. 2, 1960-557 с.
32. Чавчаваде Е.Р. Древесина хвойных. – Л.: Наука, 1979, 192 с.
33. Эзау К. Анатомия семенных растений. Кн. 1, 2. – М.: Мир, 1980, 560 с.

### ГЛАВА 3

34. Антонов В.И., Ягодин В.И. Спектральные характеристики препаратов хлорофилла из еловой древесной зелени // Химия растительного сырья. – 2006. – №2. – С.47-49.
35. Антонова Г.Ф., Баженов А.В., Вараксина Т.Н., Железниченко Т.В. Отложение лигнина на стадиях развития трахеид ранней и поздней древесины в стволах сосны обыкновенной // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы

- IV Всероссийского семинара. I кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 78-80.
36. Бардинская М.С. Растительные клеточные стенки и их образование. – М.: Наука, 1964, 160 с.
  37. Биологический синтез лигнина и лигнанов // Chem. and Eng. News. - 2000. - 78, №46.- С. 29-32.
  38. Боголицын К.Г. Физикохимия процессов лигнификации и делигнификации // Физикохимия: материалы I Международной конференции / под ред. д.х.н., проф. К.Г. Боголицына. – Архангельск, 2005. – С. 11-14.
  39. Боннер Д., Варнер Д. Биохимия растений. – М.: Мир, 1968, 624 с.
  40. Галашкина Н.Г., Ведерников Д.Н., Роцин В.И. Динамика накопления и расходования флавонолов березы повислой в зависимости от времени сбора // III Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Саратов, 2004.
  41. Годнев Г.Н. Хлорофилл. Его строение и образование в растениях. – Минск, 1963
  42. Горбунов Н.И. Минералогия и физическая химия почв. – М.: Изд. МГУ, 1974
  43. Горшкова Т.А. Растительная клеточная стенка как динамичная система // М.: Наука, 2007, 429 с.
  44. Гудвин Т., Мерсер Э. Введение в биохимию растений. В 2 т. – М.: Мир, 1986, с. 312, 392
  45. Гудвин Э. Сравнительная биохимия каротиноидов. – М.: 1954 с.
  46. Деверал Б.Л. Защитные механизмы растений. – М.: Колос, 1980, 126 с.
  47. Дергунова А.Б., Рахимова Х.Х. Особенности аккумуляции тяжелых металлов листьями древесных растений // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 713-717.
  48. Дж. Корнфорд. Биосинтез терпеноидов // Успехи химии Т. 38, вып. 5, 1969 г., С. 917-927.
  49. Джалин Пур Б. использование древесных растений для фиторемедиации почвы // М.: Лесной вестник, 2010, №7, с. 105-108.
  50. Есякова О.А., Степень Р.А. Влияние загрязненности воздушной среды Красноярска на терпеноидный состав эфирного масла ели сибирской // Химия растительного сырья. – 2010. – №4. – С.139-143.
  51. Запрометов М.Н. Основы биохимии фенольных соединений. – М.: 1974
  52. Измайлов С.Ф. Азотный обмен в растениях. – М.: Наука, 1986, 320 с.

53. Кавеленова Л.М., Здетовский А.Г., Огневенко А.Я. К специфике содержания зольных веществ в листьях древесных растений в городской среде в условиях лесостепи (на примере Самары) // Химия растительного сырья. – 2001. – №3. – С.85-90.
54. Кавеленова Л.М., Лищинская С.Н., Карандаева Л.Н. Особенности сезонной динамики водорастворимых фенольных соединений в листьях березы повислой в условиях урбосреды в лесостепи (на примере Самары) // Химия растительного сырья. – 2001. – №3. – С.91-96.
55. Карманов А.П., Матвеев Д.В. Концепция самоорганизованной критичности в приложении к исследованию динамики биосинтеза лигнина // Химия растительного сырья. – 2001. – №2. – С.31-37.
56. Квеситадзе Г.И, Хатисашвили Г.А., Садунишвили Т.А., Еватигнеева Е.Г. Метаболизм антропогенных токсикантов в высших растениях. – М.: Наука, 2005. 199с.
57. Кефели В.И. Природные ингибиторы роста и фитогормоны. – М.: 1974
58. Клеточная стенка древесины и ее изменения при химическом воздействии. – Рига: Зинатне, 1972, 510 с.
59. Кононов Г.Н., Веревкин А.Н. Органическая химия и основы биохимии // Издательство МГУЛ, М.:2008г.
60. Кортэ Ф. и др. Экологическая химия. – М.: Мир, 1996, 395 с.
61. Красновский А.А. Преобразование энергии света при фотосинтезе. Молекулярные механизмы. – М.: 1974.
62. Кретович В.Л. Биохимия растений. М.: Высшая школа, 1980. 445 с.;
63. Кретович В.Л. и др. Молекулярные механизмы усвоения азота растениями. – М.: Наука, 1983, 263 с.
64. Курсанов А.Л. Синтез и превращения дубильных веществ в растениях. – М.: 1957
65. Курсанов А.Л. Транспорт ассимилянтов в растениях. – М.: Наука, 1976, 646 с.
66. Ламоткин С.А., Владыкина Д.С., Скаковский Е.Д. Зависимость состава эфирного масла ели канадской *Picea glauca* (Moench) voss. от экологической обстановки региона произрастания // Химия растительного сырья. – 2012. – №2. – С.111-117.
67. Ламоткин С.А., Скаковский Е.Д., Шпак С.И., Рыков С.В. Индикация состояния территории на основе анализа химического состава эфирного масла сосны // Экосистемы: исслед., результаты. – 2008, №1. – С. 35-38.
68. Ловкова М.Я. Биосинтез и метаболизм алкалоидов в растениях. – М.: Наука, 1981, 167 с.
69. Лотова Л.И. Морфология и анатомия высших растений. – М.: Эдиториал УРСС, 2000, 528 с.

70. Лукнер М. Вторичный метаболизм у микроорганизмов, растений и животных – М.: Мир, 1979, 548 с.
71. Макаров В.В., Кручин С.О., Березин Д.Б. Расчет вкладов функциональных заместителей молекулы хлорфилла А и его производных на примере модельной реакции кислотно-основного взаимодействия // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы V Всероссийского семинара. 24-26 апреля 2009 г., Барнаул, 2012. – С. 180-181.
72. Маракуев С.Т. Использование древесных растений для очищения почвы. – М.: наука, 1992, 112 с.
73. Медведев С.С. Физиология растений. СПб.: Изд. С-П. Ун-та, 2004. 335 с.;
74. Мишутин Е.Н., Шильникова. Биологическая фиксация атмосферного азота. – М.: 1967
75. Най П.Х., Тинкер П.Б. Движение растворов в системе почва-растение. – М.: Колос, 1980, 365 с.
76. Нобел П. Физиология растительной клетки . – М.: Мир, 1973, 287 с.
77. Павлов Н.П. Изучение сорбции фтора в листьях древесных растений // Химия растительного сырья. – 1998. – №2. – С.37-43.
78. Племенков В.В. Химия изопреноидов. Глава 3. Биосинтез изопреноидов // Химия растительного сырья. – 2005. – №3. – С.91-108.
79. Плешков Б.П. Биохимия сельскохозяйственных растений. М.: Колос, 1969. 407 с.
80. Полевой В.В. Физиология растений. – М.: Высшая школа, 1989, 484 с.
81. Рейн П., Эверт Р., Айкхорн С. Современная ботаника. В 2 томах, т.1. – М.: Мир, 1990, 348 с.
82. Рейн П., Эверт Р., Айкхорн С. Современная ботаника. В 2 томах, т.2. – М.: Мир, 1990, 348 с.
83. Репях С.М., Катанаева М.А., Ковалев А.Г., Руденко Л.Н. Изучение пространственной неоднородности накопления техногенных радионуклидов в компонентах лесного биогеоценоза Красноярского края // Химия растительного сырья. – 2000. – №2. – С.51-56.
84. Руденко Л.Н., Катанаева М.А., Ковалев А.Г. Особенности миграции  $^{90}\text{Sr}$  в лесных биоценозах вследствие выбросов горно-химического комбината // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 252-253.
85. Скаковский Е.Д., Тычинская Л.Ю., Гайдукевич О.А., Матвейчук С.В., Киселев В.П., Ламоткин С.А., Владыкина Д.С. Экологический мониторинг на основе анализа методом ЯМР состава эфирного масла

- хвои ели канадской // Ж. прикл. спектроскопии. – 2012, т. 79, №3, - С. 482-487.
86. Сотникова О.В., Степень Р.А. Эфирные масла сосны как индикатор загрязнения среды // Химия растительного сырья. – 2001. – №3. – С.79-84.
87. Степень Р.А., Есякова О.А. Влияние антропогенного загрязнения среды на содержание и состав эфирного масла хвои ели // Хвойн. бореал. Зоны. – 2007, т. 24, №1. – С. 122-127.
88. Судакова И.Г., Гарынцева Н.И., Павленко Н.И., Кузнецов Б.Н. Исследование особенностей термопревращений водно-щелочного и спирто-щелочного суберина коры березы // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. II кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 51-53.
89. Тарчевский И.А. Основы фотосинтеза. – М.: Высшая школа, 1977, 243 с.
90. Угрехелидзе Д.Ш. Метаболизм экзогенных алканов и ароматических углеводов в растениях. – Тбилиси: Мицниереба, 1976, 223 с.
91. Угрехелидзе Д.Ш., Дуршимидзе С.В. Поступление и детоксикация органических ксенобиотиков в растениях. – Тбилиси: Мицниереба, 1984, 230 с.
92. Угрехелидзе Д.Ш., Дуршимидзе С.В. Химическое загрязнение биосфера и растений. – Тбилиси: Мицниереба, 1980.
93. Фелленберг Г. Загрязнение природной среды. – М.: Мир, 1997, 233 с.
94. Фотосинтез: в 2 т. / Под ред. Говинджи. – М.: Мир, 1987, с.460 и 728.
95. Хелд Т.В. Биохимия растений. – М.: Бином лаборатория знаний, 2001, 471 с.
96. Хом Д., Рио К. Фотосинтез. – М.: Мир, 1983, 312 с.
97. Чернобровкина Н.П., Робонен Е.В., Зайцева М.И. Накопление L-аргинина в хвое сосны обыкновенной при регуляции азотного и борного обеспечения // Химия растительного сырья. – 2010. – №3. – С.71-75.
98. Шарова Е.И. Клеточная стенка растений. – СПб.: Изд. СПб. ун-та, 2004, 156 с.
99. Шестакова Г.А., Лыков И.Н., Голофтеева А.С. Влияние загрязнения почвы тяжелыми металлами на активность ферментов и стабильность развития растений // Пробл. регион. экол. – 2012, №6. – С.55-59.
100. Шлык А.А. Метаболизм хлорофилла в зеленом растении. – Минск, 1965
101. Шпак С.И., Ламоткин С.А., Ламоткин А.И. Химический состав эфирного масла *Pinus silvestris* в условиях техногенного загрязнения // Химия природ. соед. – 2007, №1. – С. 47-49.

102. Шубина Н.В., Юрьев Ю.Л. Влияние выбросов металлургического производства на микроэлементный состав хвои сосны // Химия растительного сырья. – 2009. – №3. – С.173-176.
103. Lewis Norman G. Биохимическая точность при присоединении монолигнолов и связанным с ним метаболизме. Проблема лигнин/лигнан // 7<sup>th</sup> Int. Conf. Biotechnol. Pulp and Paper Ind., Vancouver, June 16 - 19, 1998. Vol. A. Ora! Presentations. - Montreal: 1998. - С. 43 - 48.

#### ГЛАВА 4

104. Азарова В.И., Викторова Т.С., Гупемина Н.Н. Функциональные производные бетулинола // Тез. докл. междунар. конф. - Екатеринбург, 1999. - С. 178- 179.
105. Артемкина Н.А., Горбачева Т.Т. Содержание фенолов в коре ели на разных стадиях техногенной сукцессии биогеоценозов Кольского полуострова // Химия растительного сырья. – 2009. – №2. – С.111-116.
106. Баженов В.А. О проницаемости древесины жидкостями и газами. – М.: 1961.
107. Базарнова Н.Г., Бакулин В.Т., Хардыкайнен А.Н. Изменение содержания целлюлозы и лигнина в древесине тополя белого (*Populus alba l.*) в пределах ствола дерева // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы V Всероссийского семинара. 24-26 апреля 2009 г., Барнаул, 2012. – С. 24-26.
108. Богомолов В.Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. - М.: Лесная промышленность, 1973. - 400 с.
109. Боровиков А.М., Уголев Б.Н. Справочник по древесине. – М.: Лесная промышленность, 1989, 294 с.
110. Бутылкина А.И., Левданский В.А., Кузнецов Б.Н. Изучение состава экстрактивных веществ, выделенных из коры сосны различными методами // Химия растительного сырья. – 2011. – №2. – С.77-82.
111. В.М. Никитин. Химия древесины и целлюлозы. 2-е изд. - М. - Л.: Гослесбумиздат, 1960. - 468 с.
112. Ведерников Д.Н., Роцин В.И. Экстрактивные вещества почек березы *Betula grandifolia lity.* // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. II кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 274-275.
113. Ведерников Д.Н., Хоромская А.Р., Роцин В.И. Различия в химическом составе корки веток и бересты березы повислой // Новые достижения в химии и химической технологии растительного

- сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. II кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 275-275.
114. Ведерников Д.Н., Шабанова Н.Ю., Роцин В.И. Изменение химического состава корки и луба березы повислой *Betula pendula roth. (betulaceae)* по высоте дерева // Химия растительного сырья. – 2010. – №2. – С.43-48.
  115. Гончаров Д.А., Карапчук К.А., Ефремов А.А. Особенности химического состава жмыха кедровых орехов // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. II кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 144-148.
  116. Грунина Н.Г. Исследование влияния низкотемпературных воздействий на состояние связанной воды в целлюлозе // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. ст. 5 Всерос. конф. 4.2. - Йошкар-Ола, 1998. - С. 138-141.
  117. Дейнеко И.В., Корнилова Л.И., Дейнеко И.П. Окислительный аммонолиз сосновой коры // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 186-187.
  118. Дейнеко И.П., Дейнеко И.В., Белов Л.П. Исследование химического состава коры сосны // Химия растительного сырья. – 2007. – №1. – С.19-24.
  119. Джан Т.В., Коновалова Е.Ю., Клименко С.В., Григорьева О.В. Исследование накопления биологически активных веществ в листьях хурмы виргинской (*Diospyros virginiana l.*) // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы V Всероссийского семинара. 24-26 апреля 2009 г., Барнаул, 2012. – С. 295-297.
  120. Дунаева Е.А., Евстигнеев Э.И., Роцин В.И. Нейтральные экстрактивные вещества из отработанной древесной зелени ели // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. II кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 140-144.
  121. Евстигнеев Э.И., Сергеева Л.А., Роцин В.И. Особенности анализа химического состава древесной зелени ели европейской // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 62-63.
  122. Егорова Е.Ю., Митрофанов Р.Ю., Бахтин Г.Ю. Состав углеводов, минеральных элементов и жиров околоплодной оболочки кедрового ореха // Химия растительного сырья. – 2006. – №3. – С.33-37.
  123. Житков А.В. Утилизация древесной коры. – М.: Лесная промышленность, 1985, 135 с.

124. Здетоветский А.Г., Кавеленова Л.М., Смагина О.В. Некоторые особенности химического состава семян древесных интродуцентов в городской среде в условия лесостепи (на примере Самары) // Химия растительного сырья. – 2000. – №2. – С.47-50.
125. Зырянова Ю.В., Аёшина Е.Н., Величко Н.А. Химический состав можжевельника сибирского, каллусной ткани и послеэкстракционного остатка // Химия растительного сырья. – 2012. – №2. – С.145-150.
126. Иванова Н.В., Иванова С.З., Попова О.В., Остроухова Л.А., Бабкин В.А. Сорбент из коры лиственницы // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 195-196.
127. Иванова Н.В., Оводова Р.Г., Бабкин В.А. Общая характеристика полисахаридов коры лиственницы // Химия растительного сырья. – 2006. – №1. – С.15-20.
128. Иванова С.З., Федорова Т.Е., Иванова Н.В., Федоров С.В., Бабкин В.А. Трифлариксинол – новый спирофлаваноид из коры лиственницы // Химия растительного сырья. – 2006. – №1. – С.37-40.
129. Изучение химического состава древесной зелени. Методические основы. – Рига: Зинатне, 1983, 114 с.
130. Изучение химического состава коры хвойных и ее использование в целлюлозно-бумажном производстве. Сборник // Петрозаводск: 1987, 153 с.
131. Ильин В.Б. Элементный химический состав растений. – Новосибирск: наука, 1985, 129 с.
132. Исаева Е.В., Рязанова Т.В. Групповой состав углеводов почек тополя // Химия растительного сырья. – 2006. – №1. – С.33-36.
133. Карачкина Н.Л., Ведерников Д.Н., Роцин В.И. Состав минеральных элементов почек березы *Betula pendula roth.* // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 78-79.
134. Каян Е.С., Зиновьев Г.О., Роцин В.И. Комплексное использование древесной зелени ели европейской // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы V Всероссийского семинара. 24-26 апреля 2009 г., Барнаул, 2012. – С. 342-343.
135. Кислицин А.Н. Экстрактивные вещества бересты. Выделение, состав, свойства, применение. Обзор. 1994, 15 с.
136. Колосовская Е.А., Лоскутов С.Р., Гудинов Б.С. Физические основы взаимодействия древесины с водой // Новосибирск: Наука, 1989, 215 с.
137. Кононов Г.Н. Химия древесины и ее основных компонентов. Лабораторный практикум. – М.: Изд. МГУЛ, 2005, 137 с.

138. Кононов Г.Н., Веревкин А.Н., Зарубина А.Н. Химический анализ компонентов древесины. Лабораторный практикум // Издательство МГУЛ, М.: 2003 г.
139. Кононов Г.Н., Веревкин А.Н., Тарасов С.М. Синтез и анализ производных компонентов древесины. Лабораторный практикум // Издательство МГУЛ, М.: 2004 г.
140. Кононов Г.Н. Химия древесины и ее основных компонентов. Лабораторный практикум // М.: Издательство МГУЛ, 2005 г.
141. Костюкевич Н.Г. Химия древесины. СПб.: СПб ГЛТУ, 2011, 84 с.
142. Кротова И.В., Ефремов А.А. Исследование химического состава коры лианы *Aristolochia manshuriensis* // Химия растительного сырья. – 2002. – №3. – С.85-87.
143. Круглов Д.С., Ильиных А.В. Микроэлементный состав суммарных извлечений из плодов и листьев черники обыкновенной // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. II кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 177-181.
144. Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н., Веселова О.Ф., Купина Т.П., Калачева Г.С., Скворцова Г.П., Редькина Е.С. Изучение состава гексанового экстракта бересты и его токсико-фармакологических свойств // Химия растительного сырья. – 2008. – №1. – С.45-50.
145. Кузнецова С.А., Скворцова Г.П., Калачева Г.С., Зайбель И.А., Ханчич О.А. Изучение состава этанольного экстракта бересты и его токсико-фармакологических свойств // Химия растительного сырья. – 2010. – №1. – С.137-141.
146. Кутакова Н.А. Изменение выхода БАВ при различных способах экстракции древесной зелени // III Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Саратов, 2004.
147. Лебедева О.И., Ушанова В.М., Рубчевская Л.П. О химическом составе шишек сосны сибирской // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 90-91.
148. Левданский В.А., Бутылкина А.И., Кузнецов Б.Н. Выделение и изучение состава антоцианидинов коры лиственницы // Химия растительного сырья. – 2006. – №4. – С.17-20.
149. Левданский В.А., Бутылкина А.И., Кузнецов Б.Н. Методы комплексной переработки коры сосны в востребованные химические продукты // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. I кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 11-13.
150. Левданский В.А., Полежаева Н.И., Сафонова Л.В., Когай Т.И., Кузнецов Б.Н. Получение бетулина и суберина из бересты //

- Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 93-94.
151. Левин Э.Д., Репях С.М. Переработка древесной зелени. - М.: Лесная промышленность, 1984. - 120 с.
  152. Ложкина Г.А., Исаева Е.В. Фракционный состав спиртового экстракта почек тополя бальзамического // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. II кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 304-306.
  153. Люханова И.В., Алешина Л.А. Рентгенографические исследования процесса набухания целлюлозы в воде // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. I кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 46-48.
  154. Макарова Е.Н., Патова О.А., Михайлова Е.А., Демин В.А. Сезонная динамика и биологическая активность полисахаридов доревесной зелени пихты сибирской *Abies sibirica ledeb.* // Химия растительного сырья. – 2011. – №2. – С.35-42.
  155. Макарова О.Г., Турецкова В.Ф., Кудрикова Л.Е. Валидация методики количественного определения салицина в экстракте коры осины обыкновенной методом ВЭЖХ // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы V Всероссийского семинара. 24-26 апреля 2009 г., Барнаул, 2012. – С. 315-316.
  156. Максис О.А., Харук Е.В. Особенности состава экстрактивных веществ древесины лиственницы различных эколого-географических условий // Химия растительного сырья. – 2002. – №4. – С.39-41.
  157. Медведев С.О. Влияние возраста и размещения в кроне древесной зелени на выход липидов и пихтового масла пихты лесосибирского региона // Химия растительного сырья. – 2011. – №3. – С.133-136.
  158. Н.И. Никитин. Химия древесины и целлюлозы. - М. - Л.: Изд. АН СССР, 1962.-711 с.
  159. Н.И. Никитин. Химия древесины и целлюлозы. - М. - Л.: Изд. АН СССР, 1951.-578 с.
  160. Никитин В.М., Оболенская А.В., Щеголев В.П. Химия древесины и целлюлозы. - М.: Лесная промышленность, 1978. - 386 с.
  161. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991, 320 с.
  162. Осмолловская Н.А., Паршикова В.Н., Степень Р.А. Состав и некоторые потребительские свойства сырья, готовых продуктов и отходов переработки древесной зелени кедра сибирского // Химия растительного сырья. – 2001. – №4. – С.93-96.

163. Первышина Г.Г., Ефремов А.А., Гордиенко Г.П., Агафонова Е.А., Губанова И., Гоголева О.В. Минеральные и экстрактивные вещества листьев и почек березы повислой (*Betula pendula roth.*), произрастающей в Красноярском крае // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы Всероссийского семинара. 28-29 марта 2002 г., Барнаул, 2002. – С. 148-152.
164. Пермяков Г.В., Лоскутов С.Р. Полисахариды коры лиственницы // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. I кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 209-211.
165. Репях С.М., Ушанова В.М., Ушанов В.С., Ушанов С.В. Закономерности изменения состава древесной зелени хвойных от диаметра побегов // Химия растительного сырья. – 2000. – №1. – С.37-42.
166. Репях С.М., Ушанова В.М., Ушанов В.С., Ушанов С.В. Моделирование возрастной, сезонной и суточной динамики содержания эфирного масла в древесной зелени сосны обыкновенной // Химия растительного сырья. – 2000. – №1. – С.43-49.
167. Рощин В.И. Некоторые аспекты методологии исследования экстрактов из древесной зелени // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. II кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 136-140.
168. Рязанова Т.В. Химия древесины. Красноярск, Сиб. ГТУ, 2011, Ч. I – 159 с.
169. Рязанова Т.В. Химия древесины. Красноярск, Сиб. ГТУ, 2011, Ч. II – 229 с.
170. Рязанова Т.В. Химия и технология коры хвойных. Красноярск. Сиб. ГТУ, 2010, Ч. I. – 180 с.
171. Сергеева А.С. Химия древесины и целлюлозы. - М. - Л.: Гослесбумиздат, 1959,- 187.
172. Сергеева Г.С. Химия древесины. Чита Заб. ГУ, 2012, 115 с.
173. Сизова Н.В., Зибарева Л.Н., Аврамчик О.А. Содержание биологически активных веществ в экстракта пихты сибирской // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. II кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 350-356.
174. Соболева С.В., Литовка Ю.А. Переработка после экстракционного остатка коры осины с получением кормовых продуктов // Химия растительного сырья. – 2011. – №2. – С.83-86.

175. Стародуб О.А., Меняйло Л.Н. К вопросу о минеральном составе плодов шиповников (*Rosa l.*), произрастающих в Красноярском крае // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. II кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 181-184.
176. Трофимова Н.Н., Мыльникова Е.Г., Иванова Н.В., Бабкин В.А. Количественная оценка гемицеллюлоз коры лиственницы сибирской и даурской // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. I кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 213-215.
177. Ухов О.Н., Буркова В.Н., Калинин Г.И., Терентьева Г.А. Исследование химического состава отходов переработки пихтовой лапки // Химия растительного сырья. – 2006. – №1. – С.55-58.
178. Фаустова Н.М., Дейнеко И.П., Дейнеко И.В. Химический состав отдельных частей коры ивы пятитычинковой (*Salix pentadra l.*) // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 145-146.
179. Химия древесины / Под ред. Б.Л. Браунинга / Пер. с англ. - М.: Лесная промышленность, 1967. - 415 с.
180. Хохленкова Н.В., Буряк М.В. Разработка методов контроля качества лекарственного растительного сырья – коры дуба // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. II кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 80-82.
181. Хохрина Е.А., Шпатов А.В., Попов С.А., Ум Б.Х. Липофильные экстрактивные вещества из хвои, побегов и коры сосны *Pinus densiflora* // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы V Всероссийского семинара. 24-26 апреля 2009 г., Барнаул, 2012. – С. 298-299.
182. Хуршкайнен Т.В., Скрипова Н.Н., Королева А.А., Кучин А.В. Сравнительное исследование нейтральных компонентов древесной зелени хвойных пород // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы V Всероссийского семинара. 24-26 апреля 2009 г., Барнаул, 2012. – С. 366-367.
183. Хуршкайнен Т.В., Скрипова Н.Н., Кучин А.В. Эффективная технология получения продуктов переработки древесной зелени хвойных // III Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Саратов, 2004.
184. Цивин М.М. Использование древесной коры. – М.: Лесная промышленность, 1973 – 24 с.
185. Чернышева О.А., Анашенков С.Ю., Рошин В.И. Групповой состав древесной зелени ели европейской после щелочной экстракции // Новые достижения в химии и химической технологии растительного

- сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. II кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 85-86.
186. Шарков В.И., Беляевский А.Д. К вопросу о химическом составе древесной коры. – Лесохимическая промышленность, 1962, №4, с.12-21
187. Шарков В.И., Кубина Н.И., Соловьева Ю.П. Количественный химический анализ растительного сырья. - М.: Лесная промышленность, 1968.-60 с.
188. Э. Хегглунд. Химия древесины / Пер. с нем. под ред. Л.П. Жеребова. - М.: Гос. лесное техн. изд-во, 1933.-268 с.
189. Юнусова С.Г., Каримова А.Р., Зинурова Э.Г., Юнусов М.С., Галкин Е.Г., Масленников С.И., Юнусов Т.С. Химический состав и биологическая активность семян калины обыкновенной // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 159-160.
190. Юсенко Е.В., Ефремов А.А. Определение аскорбиновой кислоты в хвое сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*) методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы V Всероссийского семинара. 24-26 апреля 2009 г., Барнаул, 2012. – С. 289-291.
191. Ягодин В.И. Основы химии и технологии переработки древесной зелени. - Л.:Изд. ЛГУ, 1981.-224 с.
192. Allison L., Ragauskas A., Hsieh J. Metal profiling of southeastem U.S. softwood and hardwood furnish // TAPPI Journal. - 2000. - 83. - №8. - С. 97.
193. Kacik F., Markova I. Termicki rozklad hlavných zložek dreva // Drevo. - 2000. – 55, №3. - С. 60-63.
194. Pathways for lignin degradation by the selective white-rot fungus / E. Strebotnik и др. // 1th Conf. Biotechnol Pulp and Paper. —Montreal, 1998. - С. 81-83.

## ГЛАВА 5

195. А. с. 192249, ЧССР, МКИ D 21 C 11/02. Способ получения азотистых производных лигнина / Sulan Severin, Viluda Jozef. - Заявлено 10.07.77, № 3830-77; Оpubл. 25.09.81.
196. Абдуазимов Б., Пулатов Б. Исследования низкомолекулярных продуктов нитрования различных видов лигнина методом ГХ-масс-спектрологии // Физикохимия: материалы II Международной конференции / под ред. д.х.н., проф. К.Г. Боголицына. – Архангельск, 2007 – С. 150-152.

197. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. - СПб.: СПбЛТА, 1999. - 628 с.
198. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб.: 1999, 627 с.
199. Азаров В.И., Зайцева Г.В., Кононов Г.Н. Исследование модификации карбамидоформальдегидных олигомеров техническими лигнинами и продуктами на их основе // Науч. тр. / Моск. лесотехн. ин-т. - 1989. - Вып. 215.-С. 120- 122.
200. Азаров В.И., Кононов Г.Н. Химия древесины и синтетических полимеров. – М.: Издательство МГУЛ, 2011, 368 с.
201. Азотистые гетероциклы и алкалоиды: Материалы I Международной конференции «Химия и биологическая активность азотистых гетероциклов и алкалоидов», Москва, 9-12 окт., 2001. Т.1. – Москва: Издательство «ИРИДИУМ МЕДИА групп», 2001. – 601 с.
202. Азотистые гетероциклы и алкалоиды: Материалы I Международной конференции «Химия и биологическая активность азотистых гетероциклов и алкалоидов», Москва, 9-12 окт., 2001. Т.2. – Москва: Издательство «ИРИДИУМ МЕДИА групп», 2001. – 472 с.
203. Акбарова С.Р., Балтаева М.М., Сарымсаков А.А., Рашидова С.Ш. Исследование возможности получения наноразмерных частиц микрокристаллической целлюлозы с гелеобразующими свойствами // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 19-22.
204. Алаудинова Е.В., Миронов П.В. Липиды меристем лесообразующих хвойных пород центральной Сибири в условиях низкотемпературной адаптации. 1. Характеристика состава жирных кислот фосфолипидов зимующих меристем *Larix sibirica ledeb.*, *Picea obovata l.* и *Pinus sylvestris l.* // Химия растительного сырья. – 2009. – №2. – С.65-70.
205. Алаудинова Е.В., Миронов П.В., Репях С.М. Жирные кислоты мембранных липидов живых тканей почек лиственницы сибирской // Химия растительного сырья. – 2000. – №2. – С.41-45.
206. Алаудинова Е.В., Поваляева В.А., Миронов П.В. Липиды меристем лесообразующих хвойных пород центральной Сибири в условиях низкотемпературной адаптации. 3. Особенности обмена нейтральных липидов меристем почек *Larix sibirica ledeb.*, *Picea obovata l.* и *Pinus sylvestris l.* // Химия растительного сырья. – 2010. – №1. – С.67-74.
207. Алаудинова Е.В., Симкина С.Ю., Шимова Ю.С., Миронов П.В. Непротеиногенные аминокислоты вегетативных органов ели

- сибирской // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы V Всероссийского семинара. 24-26 апреля 2009 г., Барнаул, 2012. – С. 291-292.
208. Александров А.Н., Улесов А.В., Ткаченко В.И., Москвитин А.В., Скромная С.Ф., Загинайлов В.Г. Сравнительное изучение химического состава сверхкритических CO<sub>2</sub>-экстрактов конкмата розы и розового масла (абсолю) // Химия растительного сырья. – 2008. – №2. – С.103-108.
209. Александрова Г.П., Антипова И.А., Медведева С.А. Катионообменный сорбент на основе фосфорилированной целлюлозы // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 36-40.
210. Александрова Г.П., Гизетдинова Н.А., Гоготов А.Ф. Влияние ММР лигносульфонатов на выход ванилина при щелочном оксигидролизе // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. I кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 105-110.
211. Александрова Г.П., Медведева С.А., Грищенко Л.А., Тюкавкина Н.А. Синтез железопроизводных арабиногалактана // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 17-18.
212. Алексеев А.Д., Милешкевич Я.Г., Резников В.М. Исследование участия альдегидов в реакциях кислотной конденсации лигнина. 2. Изменение полидисперсности лигнина при сульфитной варке в присутствии ксилозы и формальдегида // Химия древесины. - 1980. - №2. - С. 60 - 63.
213. Алексеев С.Р., Грибков И.В., Русаков А.А., Крутов С.М., Зарубин М.Я. Состав экстрактивных веществ технического гидролизного лигнина // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 166-167.
214. Алексеев С.Р., Крутов С.М., Зарубин М.Я. Гидролизный лигнин. Строение и перспективы превращения в низкомолекулярные продукты // Изв. С.-Петербург, лесотехн. акад. - 1999. - №7. — С. 65-71.
215. Алискеров А.Р. Электрохимическое модифицирование лигнина под давлением: Автореф. дис. канд. хим. наук. - Махачкала: Даг. гос. ун-т, 1999.- 18 с.
216. Алискеров А.Р., Алиев З.М. Электрохимическое хлорирование лигнина при повышенных давлениях. - Махачкала: Даг. гос. ун-т, 1999. - 12 с.

217. Андреева М.А., Гордеев М.Е. Изменение упорядоченности целлюлозы в процессе кислотного гидролиза по данным ИК-спектроскопии / Труды Марпского гос. техн. ун-та. - Йошкар-Ола: 2000. - С. 23-28.
218. Андросов В.Ф., Превялите Ю.Ю., Руткаускас С.Ю. Несминаемая отделка хлопчатобумажных тканей эпоксипропильными производными глицерина // Пробл. качества товаров нар. потребления. - Л.: 1980. - С. 33-39.
219. Антонов В.И., Ягодин В.И. Превращения зеленых пигментов при экстракционной переработке древесной зелени хвойных // Химия растительного сырья. – 2006. – №1. – С.41-44.
220. Антонов В.Н., Осмоловская Н.А., Коюпченко И.Н., Паршикова В.Н., Степень Р.А. Оптимизация выделения лимонного эфирного масла // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 303-307.
221. Арсланов Ш.С., Акмалова Г.Ю., Рахманбердиев Г.Р. Пленк низкозамещенной ацетилцеллюлозы, химически сшиты пиромеллитовым диангидридом // Ж. прикл. химии. - 2000. - 73, №6, С. 1014-1017.
222. Артемкина Н.А., Забегаева И.В., Рощин В.И. Флавоноиды древесной зелени ели европейской *Picea abies (L.) karst.* // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 21-22.
223. Асланова М.С., Магеррамов М.А. Физико-химические показатели и аминокислотный состав новых помологических сортов плодов граната // Химия растительного сырья. – 2012. – №1. – С.165-169.
224. Атаханов А.А., Сарымсаков А.А. Исследования продуктов распада при гидролизе целлюлозы методом хромато-масс-спектрометрии // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. I кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 51-52.
225. Аутлов С.А., Мамлеева Н.А., Базарнова Н.Г., Лунин В.В. Превращения углеродной части древесины при озонировании // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. I кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 91-93.
226. Аутлов С.А., Мамлеева Н.А., Базарнова Н.Г., Лунин В.В. Превращения лигнина при озонировании древесины *Populus tremula* // Физикохимия: материалы I Международной конференции / под ред. д.х.н., проф. К.Г. Боголицына. – Архангельск, 2005. – С. 221-224.

227. Аутлов С.А., Мамлеева Н.А., Базарнова Н.Г., Пряхин А.Н., Лунин В.В. Превращения лигнина древесины осины под действием озона // Химия растительного сырья. – 2004. – №3. – С.87-93.
228. Аутлов С.А., Мамлеева Н.А., Пряхин А.Н., Лунин В.В., Базарнова Н.Г. Окисление нативного лигнина озоном // III Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Саратов, 2004.
229. Бабаев Б.Н., Данилов Д.Н., Тиялбаев З., Тлегенов Р.Т. Синтез, строение и биологические свойства фосфорилированных производных анабазина // Химия растительного сырья. – 2010. – №2. – С.57-62.
230. Базарнова Н.Г., Ефанов М.В., Першина Л.А. Исследование превращений лигнина в процессе ацилирования механохимически активированной древесины осины. - 1999. - №1. - С. 113-117.
231. Базарнова Н.Г., Коринова В.Ю. Метилирование древесины осины диметилсульфатом / Химия растительного сырья. - 2000. - №4. - С. 103 - 104.
232. Батура Н.Г., Воробьева З.К., Ушанова В.М. Пектины из коры хвойных пород деревьев – перспективное сырье для пищевой промышленности // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. III кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 32-37.
233. Бахтин Г.Ю., Егорова Е.Ю. Аминокислотный состав белков околоплодной пленки кедрового ореха // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. II кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 110-112.
234. Баштан-Кандыбович И.И., Зильберглейт М.А. Биологическая модификация гидролизного лигнина // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. III кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 142-145.
235. Безрукова М.А., Астапенко Э.П., Хрипунов А.К., Бушин С.В. Гидродинамические и конформационные свойства молекул валерата целлюлозы в разбавленном растворе // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. I кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 73-74.
236. Беловодский А.В., Шульц Э.Э., Толстикова Г.А. Новый подход к модификации сесквитерпеновых  $\alpha$ -метил- $\gamma$ -лактонов. Поведение изоалантолактона и алантолактона в условиях реакции хека // Новые

- достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. II кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 276-278.
237. Белоусова Н.И., Хан В.А., Ткачев А.В. Химический состав эфирного масла багульников // Химия растительного сырья. – 1999. – №3. – С.5-38.
238. Беляева О.Б., Литвин Ф.Ф. Фотоактивные пигмент-ферментные комплексы предшественника хлорофилла в листьях растений // Успехи биол. химии. – 2007, №47. – С.189-232.
239. Бенько Е.М., Бокова М.Н., Кастерин К.В., Пряхин А.Н., Лунин В.В. Кинетические закономерности окисления модельных соединений лигнина озонем // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 171-172.
240. Бершак О.В., Политов А.А., Ломовский О.И. Влияние изменения надмолекулярной структуры целлюлозосодержащих материалов на их прочность // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. I кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 176-180.
241. Беушев А.А., Коньшин В.В., Чемерис М.М. Синтез сложных эфиров целлюлозы с алифатическими аминокислотами // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 151-156.
242. Биологические активные вещества растительного происхождения. Т. 1-3. – М.: Наука, 2001.
243. Блажей А., Шутый Л. Фенольные соединения растительного происхождения // М.: Мир, 1977, 240 с.
244. Боголицин К.Г. Физико-химия нативного лигнина // III Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Саратов, 2004.
245. Бойцова Т.А., Мошкова Т.Б., Макаревич Н.А., Афанасьев Н.И., Личутина Т.Ф. Физико-химические свойства растворов технических и биоконвертированных лигносульфонатов // Физикохимия: материалы I Международной конференции / под ред. д.х.н., проф. К.Г. Боголицына. – Архангельск, 2005. – С. 142-146.
246. Болотов В.М., Рудаков О.Б. Химические пути расширения эксплуатационных свойств природных красителей из растительного сырья России // Химия растительного сырья. – 1999. – №4. – С.35-40.
247. Ботанико-фармакогностический словарь. Под ред. К.Ф. Блиновой и Г.П. Яковлева. М.: Высшая школа, 1990, 271 с.

248. Браунс Ф.Э., Браунс Д.А. Химия лигнина. Пер с англ. / Под ред. М.И Чудакова. — М.: Лесная промышленность, 1964. — 864 с.
249. Букреева Т.В., Шаварда А.Л., Матусевич О.В., Морозов М.А., Кирьялов Н.П. Терпеноиды листьев багульника болотного (*Ledum palustre l. сем. ericaceae*) // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. II кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. — С. 162-163.
250. Буренина Н.Н., Шамаев В.А., Попова Н.И. Взаимодействие лигнина с мочевиной в растворе // Химия древесины. - 1985. - № 1. - С. 74 - 76.
251. Бутлеров А.М. Сочинения. Т.1. — М.: Изд. АН СССР, 1953, 639 с.
252. Валишина З.Т., Абрамов Я.К., Пономарев Б.А., Сопин В.Ф., Наместников В.В. Улучшение качества промышленных нитратов целлюлозы на основе модифицированного целлюлозосодержащего сырья // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. I кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. — С. 146-151.
253. Ванидзе М.Р., Каландия А.Г., Шалашвили А.Г. Флавоноидные соединения плодов фейхоа // Химия растительного сырья. — 2009. — №3. — С.103-108.
254. Варфоломеев А.А., Гоготов А.Ф., Синегибская А.Д., Каницкая Л.В., Рохин А.В. К вопросу о структуре и строении лигнофенолформальдегидных смол // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. I кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. — С. 125-126.
255. Варфоломеев А.А., Синегибская А.Д., Гоготов А.Ф. Модифицированные лигнинфенолформальдегидные смолы. Сообщение I. ЛФФС с сульфатным лигнином // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. III кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. — С. 128-132.
256. Варфоломеев А.А., Синегибская А.Д., Гоготов А.Ф., Каницкая Л.В., Рохин А.В. Фенолформальдегидные смолы, модифицированные лигнином. Новые аспекты реакции // Химия растительного сырья. — 2009. — №3. — С.11-16.
257. Васильев Б.В., Ратников Э.Н., Жегалова Н.Н., Миронов Д.П., Домкин В.С., Наймарк Н. И. Ацетаты целлюлозы, полученные прямым ацелированием // Химия, технол. И применение целлюлозы и ее производных. Тез. докл. Всес. конф., Суздаль, 17-20 апр., 1990. Черкасы, 1990, С. 114-115.

258. Васьковский В.Е. Липиды растений // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 5-6.
259. Вахрушев В.И., Производство дубильных экстрактов. – М.: Легкпромбытгиздат, 1990, 320 с.
260. Ведерников Д.Н., Галашкина Н.Г., Роцин В.И. Флавоноиды березовых почек *Betula pendula roth.* // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 38-39.
261. Ведерников Д.Н., Мигунова Ю.В., Роцин В.И. Сесквитерпеновый альдегид и тритерпеновые кислоты из березовых почек *Betula pendula roth.* // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 36-37.
262. Ведерников Д.Н., Роцин В.И. Экстрактивные вещества листьев березы повислой *Betula pendula roth.* (*Betulaceae*). 1. Групповой состав, состав летучих соединений и кислот эфирных экстрактов // Химия растительного сырья. – 2012. – №1. – С.93-100.
263. Ведерников Д.Н., Роцин В.И. Экстрактивные вещества почек березы повислой *Betula pendula roth.* (*Betulaceae*). 3. Состав тритерпеновых кислот, флавоноидов, спиртов и эфиров // Химия растительного сырья. – 2010. – №4. – С.67-75.
264. Ведерников Д.Н., Роцин В.И. Экстрактивные вещества почек березы повислой *Betula pendula roth.* (*Betulaceae*). 5. Состав тритерпеновых секокислот // Химия растительного сырья. – 2011. – №3. – С.95-102.
265. Ведерников Д.Н., Роцин В.И., Шабанова Н.Ю. Выделение бетулина из бересты и синтез бетулиновой и бетулоновой кислот // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 37-38.
266. Ведерников Д.Н., Смирнова Е.Е., Смирнова Е.Ю., Роцин В.И. Экстрактивные вещества веток березы повислой *Betula pendula roth.* 1. Групповой химический состав. Нейтральные экстрактивные вещества корки // Химия растительного сырья. – 2011. – №4. – С.121-129.
267. Ведерникова Д.Н., Роцин В.И. Экстрактивные вещества почек березы повислой *Betula pendula roth.* (*Betulaceae*). 1. Состав жирных кислот, углеводов и сложных липидов // Химия растительного сырья. – 2009. – №3. – С.69-73.
268. Ведерникова Д.Н., Роцин В.И. Экстрактивные вещества почек березы повислой *Betula pendula roth.* (*Betulaceae*). 2. Карбонильные

- соединения и оксиды. Сложные эфиры // Химия растительного сырья. – 2009. – №3. – С.75-83.
269. Ведерникова Д.Н., Рощин В.И. Экстрактивные вещества почек березы повислой *Betula pendula roth. (Betulaceae)*. 4. Состав сесквитерпеновых диолов, триолов, флавоноидов // Химия растительного сырья. – 2011. – №1. – С.111-118.
270. Веприкова Е.В., Щипко М.Л., Чунарев Е.Н. Выход основных компонентов древесины осины в зависимости от размера частиц сырья при взрывном автогидролизе // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. I кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 41-42.
271. Веревкин А.Н., Ковернинский И.Н., Кононов Г.Н. Модификация целлюлозы с целью придания ей гидрофобных свойств // Науч. труды / Моек. гос. ун-т леса. - 2000. - Вып. 312. - С. 112-116.
272. Верешагин А.Г. Липиды в жизни растений: Доклад на 66 Ежегодном Тимирязевском чтении, Москва, 5 июня, 2005. – Москва: Академиздатцентр РАН «Наука», 2007. – 80с.
273. Веселкина О.С., Сазанов Ю.Н., Дауэнгаузер С.А., Михайлова Н.В., Цимара Н.Д. Синтез и исследование свойств эфиров слабооксиэтилированной целлюлозы и некоторых алифатических карбоновых кислот // Ж. прикл. химии, 1985, 58, №3, 635-641.
274. Веткина М.С., Дягилева А.Б., Чернобережский Ю.М., Лоренцсон А.В. Коагуляционное выделение лигносульфонатов из их водных растворов // Физикохимия: материалы I Международной конференции / под ред. д.х.н., проф. К.Г. Боголицына. – Архангельск, 2005. – С. 190-193.
275. Виад П.Ф., Лазурьевский Г.В. Бициклические бактереноиды. – Кишнев: АН МССР, 1967, 138 с.
276. Вичкуткина Е.А., Брюханов В.М., Зверев Я.Ф., Лампатов В.В., Пензина Т.Н., Арбузова Я.С. Содержание фенольных соединений в водных и спиртовых извлечениях из листьев растений семейства грушанковых // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 325-330.
277. Вишнякова С.Л., Башаров А.Я. Получение эфирного масла из плодов бархата амурского и его качественная оценка // Естеств. науки. – 2010. №4. – С.160-168.
278. Войткевич С.А. Целебные растения и эфирные масла. – Москва: Издательство «Пищевая промышленность», 2002. – 172 с.

279. Волчатова И.В., Медведева С.А. Разработка рецептур приготовления компостов на основе гидролизного лигнина // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 178-179.
280. Вольтамперометрическое определение лигнина, модифицированного мочевиной / Л.И. Бельчинская и др. // Химия древесины. - 1979. - №1. - С. 83 - 86.
281. Выделение и изучение экстрактивных веществ из коры древесины сосны / Б.Н. Кузнецов и др. // Химия растит. сырья. - 1998. - №3. - С. 5-12.
282. Высокореакционноспособные ингредиенты полимеров на основе электрохимически модифицированных лигнинов / Е.И. Коваленко и др. // Новочеркасск: Юж.-Рос. гос. техн. ун-т, 1999. - 68 с.
283. Гаврилин М.В., Гриценко Ю.В., Терехов А.Ю. Определение суммы фенольных соединений в мужских соцветиях каштана посевного и оценка их противовоспалительной активности // Химия растительного сырья. – 2011. – №3. – С.163-166.
284. Гайдуков И.Н., Попова Л.М. Модификация смоляных кислот канифоли фторсодержащими спиртами // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. II кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 278-279.
285. Галенко-Ярошевский П.А., Лемкина С.М., Гацура В.В. Сердечные гликозиды: Фармакология. Клин. применение. – М.: Издательство «Медицина», 1998. – 250 с.
286. Галяутдинов И.В., Одинокоев В.Н., Недопёкин Д.В., Данилов В.Т., Джемилев У.М. Новый метод выделения фитоэкдистероидов // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 42-43.
287. Ганенко Т.В., Медведева С.А., Сухов Б.Г. Экстрактивные вещества шишек сосны обыкновенной // III Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Саратов, 2004.
288. Геес К. Химия целлюлозы и ее спутников / Пер с нем. под ред. Шарыгина. - Л.: ОНТИ - Госхимтехиздат, 1934. - 620 с.
289. Гелес И.С., Алешина Л.А., Мелех Н.В., Фофанов А.Д. Получение и структурные особенности катионитов лигносульфоната // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 96-100.

290. Гемицеллюлозы / Под ред. М.С. Дудкина и В.С. Грошова. Рига Зинатне, 1991. -488 с.
291. Генри Т.А. Химия растительных алкалоидов. – М.: Госхимиздат, 1956, 859 с.
292. Георгиевич Г., Гванмужен Е. Химия красящих веществ. 3-е изд. – М.: Гос. Изд-во, 1922, 611 с.
293. Герасимов А.В. Метод определения цветовых параметров растительного сырья при получении пищевых красителей // Химия растительного сырья. – 2000. – №4. – С.81-83.
294. Гильденмейстер Е., Гофман Ф. Эфирные масла хвойных // М.: Гослестехиздат, 1935, 272 с.
295. Глызин В.И., Николаева Г.Г., Дергаева Т.Д. Природные ксантаны. – Новосибирск: Наука, 1986, 174 с.
296. Гоготов А.Ф. Азопроизводные лигнина: синтез, свойства и применение (обзор) // Химия растительного сырья. – 1999. – №1. – С.39-52.
297. Гоготов А.Ф. Новая гипотеза взаимодействия лигнина и окислителя в процессе нитробензольного окисления // Химия растительного сырья. – 1999. – №2. – С.65-72.
298. Гоготов А.Ф. Новая гипотеза о взаимодействии лигнина и окислителя в процессе нитробензольного окисления // Химия растит, сырья. - 1999. - №2. - С. 65-72.
299. Гоготов А.Ф. Новые тенденции в производстве ароматических альдегидов из лигносодержащего сырья // Материалы научно практической конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий», посвященной 100-летию химико-технологического факультета ТПУ, Томск, 3-4 окт., 2000. Т. 2. - Томск: 2000. - С. 25-28
300. Гоготов А.Ф. О применении производных лигнина в качестве окислителей для получения ароматических альдегидов из лигнина // Ж. прикл. химии. - 2000. - 73, №3. - С. 511-514.
301. Гоготов А.Ф. Производные 4-гидроксибензилиденанилини и 4-гидроксиазобензола в качестве альтернативы нитробензолу в процессах селективной деструкции лигнина до ванилина // Ж. прикл. химии 2000.-73, №2.-С. 308-312.
302. Гоготов А.Ф. Цветные реакции лигнина. Реакция азосочетания в качестве инструмента анализа лигнина // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы Всероссийского семинара. 28-29 марта 2002 г., Барнаул, 2002. – С. 26-32.
303. Гоготов А.Ф., Бабкин В.А. Реакция конденсации барбитуровых кислот с компонентами хромофорной системы лигнина // Новые

- достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы Всероссийского семинара. 28-29 марта 2002 г., Барнаул, 2002. – С. 32-37.
304. Гоготов А.Ф., Козлов И.А., Рыбальченко Н.А. Применение новых активирующих систем при окислении лигнинов // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 181-182.
305. Гоготов А.Ф., Лужанская И.М. Азопроизводные лигнина. Применение реакции с солями диазония для исследования лигнина (обзор) // Химия растительного сырья. – 2005. – №4. – С.5-24.
306. Гоготов А.Ф., Маковская Г.И. Каталитическое нитробензольное окисление технических лигнинов // Ж. прикл. химии. - 1999. - 72, №10. - С. 1736- 1738.
307. Гоготов А.Ф., Рыбальченко Н.А., Бабкин В.А. Новый вариант гомогенного катализа для селективного окисления лигнина в ароматические альдегиды // Химия растительного сырья. – 2001. – №4. – С.39-44.
308. Гордон П., Грегори П. Органическая химия красителей. – М.: Мир, 1987, 344 с.
309. Горячев М.И. Эфирные масла флоры СССР. Алма-Ата, 1952.
310. Григорюк Г.П. Липиды из коры хвойных – пищевая добавка в животноводстве // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 46-47.
311. Грушников О.П., Елкин В.В. Достижения и проблемы химии лигнина. - М.: Наука, 1973.-296 с.
312. Гуринович Л.К., Пучкова Т.В. Эфирные масла: химия, технология, анализ и применение. – Москва: Издательство «Школа косметических химиков», 2005. – 191 с.
313. Дайронас Ж.В., Пшукова И.В. Изучение состава липофильной фракции листьев ореха грецкого, произрастающего на кавказских минеральных водах // Химия растительного сырья. – 2010. – №4. – С.91-93.
314. Де Мето П. Терпеноиды. – М.: Изд. Иностр. лит., 1963, 494 с.
315. Девятловская А.Н., Журавлева Л.Н., Рубчевская Л.П., Девятловский Д.Н. Стерины в анатомических частях древесной зелени сосны обыкновенной // Вестник КрасГАУ. – 2009. – С.75-79.
316. Дейнека В.И., Дейнека Л.А. Кедровое масло (масло семян *Pinus sibirica*): анализ и установление фальсификации методом ВЭЖХ // Химия растительного сырья. – 2006. – №3. – С.21-26.

317. Дейнеко И.П., Ведерников Д.Н. О механизме окисольволиза лигнина // Изв. С.-Петербург, лесотехн. акад. - 1999. - №7. - С. 71 - 79.
318. Деканоидзе Г.Е., Чирва В.Я., Сергиенко Т.У. Биологическая роль, распространения и химическое строение тритерпеноидных гликозидов. Тбилиси: Мицнеереба, 1984, 348 с.
319. Демакова Е.А., Паршикова В.Н., Степень Р.А., Ефремов А.А. Оптимальные условия получения апельсинового эфирного масла // Химия растительного сырья. – 1998. – №1. – С.25-28.
320. Денисенко М.В., Похило Н.Д., Уварова Н.И. Окисление бетулина тетраоксидом рутения // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 53-54.
321. Джашиацвили М.Ш., Хеладзе М.А. Выход эфирного масла древесных растений и порослевой культуры видов эвкалипта в условиях Имерети // Хранение и перераб. сельхозсырья. – 2011, №10. – С.67-69.
322. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Тлегенов Р.Т., Поткин В.И. Твердофазный синтез солей лупинина с 3- и 4-азометинбезойными кислотами // Химия растительного сырья. – 2008. – №3. – С.111-113.
323. Домрачев Д.В., Карпова Е.В., Горошкевич С.Н., Ткачев А.В. Сравнительный анализ летучих веществ хвои пятихвойных сосен северной и восточной Евразии // Химия растительного сырья. – 2011. – №4. – С.89-98.
324. Евстигнеев Э.И. Реакционная способность лигнина в реакциях электрохимического восстановления. 1. Мономерные модельные соединения // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. I кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 80-82.
325. Евстигнеев Э.И. Реакционная способность лигнина в реакциях электрохимического восстановления. 2. Димерные модельные соединения и препараты лигнина // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. I кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 82-84.
326. Елкин В.В., Чернышева Н.Б., Любавина О.В., Тайц С.З. Ионное гидрирование древесины и отдельных ее компонентов. 2. Ионные гидрирование простых модельных соединений лигнина // Химия древесины, 1991, №1, С. 87-88, 125, 126.

327. Еремеева Т.Э., Базарнова Н.Г., Громов В.С., Узманс М.А., Цините А.А. Сравнительное изучение реакционной способности древесных гемицеллюлоз и целлюлоз в реакции нитрования // Химия, биохимия и использ. гемицеллюлоз. Тез. докл. Всес. Кноф., Владимир, 29-31 окт., 1985. Черкассы, 1985, С. 129-130.
328. Еремина А.О., Головина В.В., Щипко М.Л., Кузнецов Б.Н. Схема очистки сточных вод от фенолов порошкообразным адсорбентом из гидролизного лигнина // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 189-190.
329. Ермаков С.О., Панасенко А.И., Ермаков О.А. Масло семян липы // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы Всероссийского семинара. 28-29 марта 2002 г., Барнаул, 2002. – С. 171-173.
330. Есякова О.А., Степень Р.А. Влияние загрязненности воздушной среды Красноярска на терпеноидный состав эфирного масла ели сибирской // Химия растительного сырья. – 2010. – №4. – С. 139-143.
331. Ефанов М.В., Дымов К.Ю., Галочкин А.И., Новоженев В.А. Ацетилирование древесины осины механохимическим методом // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 156-160.
332. Ефанов М.В., Першина Л.А., Клепиков А.Г. Окислительный аммонолиз лигноуглеводных материалов при их взаимодействии с персульфатом аммония в среде аммиака // Химия растительного сырья. – 2000. – №4. – С.73-80.
333. Ефремов А.А., Голубев С.В., Зыкова И.Д. Компонентный состав эфирного масла лапки пихты сибирской из Эвенкии // Химия растительного сырья. – 2010. – №4. – С. 113-115.
334. Ефремов А.А., Голубев С.В., Зыкова И.Д. Компонентный состав эфирного масла лапки пихты сибирской из эвенкии // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. II кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 113-115.
335. Ефремов А.А., Зыкова И.Д., Невзорова Т.В. Компонентный состав эфирного масла лапки можжевельника сибирского из эвенкии // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. II кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 106-109.

336. Ефремов А.А., Зыкова И.Д., Федянина Е.П., Терещенко Е.Г. Компонентный состав эфирного масла лепестков роз // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. II кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 115-117.
337. Ефремов А.А., Первышина Г.Г. Получение левулиновой кислоты из лигноцеллюлозного сырья в присутствии катализаторов кислотного типа // Химия растительного сырья. – 1999. – №4. – С.61-75.
338. Ефремов А.А., Струкова Е.Г., Нарчуганов А.Н. Компонентный состав эфирного масла лапки хвойных Сибирского региона по данным хроматомасс-спектрометрии // Ж. Сиб. федер. ун-та. Химия. – 2009, т.2, №4. – С. 335-350.
339. Ефремов Е.А., Ефремов А.А. К вопросу о содержании индивидуальных терпеноидов в воздухе хвойного леса // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы V Всероссийского семинара. 24-26 апреля 2009 г., Барнаул, 2012. – С. 493-495.
340. Ефремов Е.А., Ефремов А.А. Компонентный состав эфирного масла июльской лапки пихты сибирской Красноярского края // Химия растительного сырья. – 2010. – №2. – С. 135-138.
341. Ефремов Е.А., Ефремов А.А. Компонентный состав эфирного масла октябрьской лапки пихты сибирской Красноярского края // Химия растительного сырья. – 2010. – №3. – С.121-124.
342. Ефремов Е.А., Ефремов А.А. Компонентный состав эфирного масла июльской лапки пихты сибирской Красноярского края // Химия растительного сырья. – 2010. – №4. – С. 113-117.
343. Ефремов Е.А., Ефремов А.А. Компонентный состав эфирного масла июльской лапки пихты сибирской Красноярского края // Химия растительного сырья. – 2011. – №2. – С. 127-131.
344. Ефремов Е.А., Зыкова И.Д., Ефремов А.А. Изучение компонентного состава эфирного масла соцветий, семян и листьев сирени обыкновенной сибирского региона // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. II кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 104-106.
345. Ефремов Е.А., Зыкова И.Д., Ефремов А.А., Струкова Е.Г. Компонентный состав эфирного масла лапки и шишкоягод

- можжевельника сибирского эвенкии // Химия растительного сырья. – 2011. – №2. – С.127-131.
346. Жданова Е.А., Гришаков А.Н., Семкина Л.А., Мамаев С.А., Краснов В.П. Определение содержания антоцианов в плодах различных сортов жимолости спектрофотометрическим методом // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 64-65.
347. Журинова М.Ж., Газалиев А.М., Фазылов С.Д. Химия эфедриновых алкалоидов. – Алма-Ата: Наука, 1990, 144 с.
348. Забусова В.В., Демакова Е.А., Паршикова В.Н., Степень Р.А. Эфирные масла из отходов реализации и потребления плодов цитрусовых // Химия растительного сырья. – 1999. – №4. – С.105-111.
349. Зайнуллин Р.А., Хисамов Р.Р., Абдуллин Р.Р., Сагитов Б.Н. Танниды (свойства и применение) // БГАУ: Уфа. 2006, 101 с.
350. Закис Г.Ф. Синтез модельных соединений лигнина. - Рига: Зинатне, 1980.-288 с.
351. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. - Рига: Зинатне, 1987. - 230 с.
352. Запрометов М.Н. Фенольные соединения. – М.: Наука, 1993, 272 с.
353. Зими́на Т.Р., Петропавловский Г.А., Ларина Э.И. О структуре и некоторых свойствах продуктов реакции целлюлозы с мочевиной // Химия. технол. и применение целлюлозы и ее производных: Тез. докл. Всес. науч.-техн. конф., Суздаль, 17-20 апр., 1990. – Черкассы, 1990. – С. 88.
354. Злобин А.А. Жуков Н.А., Оводова Р.Г., Попов С.В. Состав и свойства пектиновых полисахаридов шрота шиповника // Химия растительного сырья. – 2007. – №4. – С.91-94.
355. Злобин А.А., Мартинсон Е.А., Литвинец С.Г., Овечкина И.А., Дурнев Е.А., Оводова Р.Г. Пектиновые полисахариды рябины обыкновенной *Sorbus aucuparia* L. // Химия растительного сырья. – 2011. – №1. – С.39-44.
356. Злобин А.А., Оводова Р.Г., Попов С.В. Общая химическая характеристика водорастворимых полисахаридов плодов шиповника морщинистого *Rosa rugosa* // Химия растительного сырья. – 2003. – №2. – С.39-44.
357. Золотарева А.М., Чиркина Т.Ф., Цыбикова Д.Ц., Бабуева Ц.М. Исследование функциональных свойств облепихового пектина // Химия растительного сырья. – 1998. – №1. – С.29-32.

358. Зурабян С.Э. Номенклатура природных соединений. Аминокислоты и пептиды, углеводы, нуклеозиды и нуклеотиды, стероиды: Справочное пособие. – Москва: Издательский дом «ГЭОТАР-Медиа», 2008. – 205 с.
359. Иванова Н.В., Остроухова Л.А., Бабкин В.А., Иванова С.З., Попова О.В. Комплекс мономерных фенольных соединений коры лиственницы // Химия растительного сырья. – 1999. – №4. – С.5-7.
360. Иванова Н.В., Попова О.В., Бабкин В.А. Изучение влияния различных факторов на выход и некоторые характеристики пектиновых веществ коры лиственницы // Химия растительного сырья. – 2003. – №4. – С.43-46.
361. Иванова Н.В., Попова О.В., Иванова С.З., Остроухова Л.А., Бабкин В.А. Выделение пектиновых веществ из коры лиственницы // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 70-71.
362. Иванова С.З., Горшков А.Г., Кузьмин А.В., Гордиенко И.И., Бабкин В.А. Фенольные соединения луба лиственницы сибирской и лиственницы гмелина // Химия растительного сырья. – 2011. – №2. – С.107-112.
363. Иванова С.З., Федорова Т.Е., Иванова Н.В., Федоров С.В., Бабкин В.А. Спирофлавоноиды коры лиственницы // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 388-392.
364. Иванова С.З., Федорова Т.Е., Иванова Н.В., Федоров С.В., Остроухова Л.А., Малков Ю.А., Бабкин В.А. Флавоноидные соединения коры лиственницы сибирской и лиственницы гмелина // Химия растительного сырья. – 2002. – №4. – С.4-13.
365. Иванова С.З., Федорова Т.Е., Федоров С.В., Бабкин В.А. Стилбены коры лиственницы гмелина // Химия растительного сырья. – 2008. – №4. – С.83-88.
366. Иванченко А.Д. Промышленное использование гидролизного лигнина. СПб.: С.-Петербург, лесотехн. акад, 2001.-21 с.
367. Иванченко А.Д. Промышленное использование лигнинов из сульфитных щелоков. - СПб.: С.-Петербург, лесотехн. акад, 2001. - 18 с.

368. Игнатов А.С., Степень Р.А. Получение эфирного масла при брикетировании хвойных древесных отходов // Химия растительного сырья. – 2008. – №4. – С.109-111.
369. Игнатов А.С., Степень Р.А. Эфирное масло начального периода отгонки из отходов деревопереработки хвойного сырья // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. II кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 133-136.
370. Идентификация и количественное определение важнейших эфиров стерина в древесине осины / A.N. Serreqi и др. // JAOCs: J. Amer. Oil Chem. Soc. - 2000. - 77, №4. - С. 413 - 418.
371. Изменение молекулярно-массовых и гидродинамических характеристик лигнина в процессе делигнификации диоксаном / Чайников А.Н. и др. // Север: экология: Сб. науч. тр. Ин-т экол. пробл. Севера, Изд-во УрО РАН. - Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2000. - С. 156 - 160.
372. Ильясов С.Г., Черкашин В.А., Сакович Г.В. Деполимеризация лигнина гидротермальным методом // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы V Всероссийского семинара. 24-26 апреля 2009 г., Барнаул, 2012. – С. 359-362.
373. Иоелович М.Я., Веверис Г.П., Страздс Э.А. Влияние растворов гидроксида натрия на кристаллическую структуру модифицированных целлюлоз // Химия древесины. – 1986. – №3. – С. 7-11.
374. Иоелович М.Я., Тупурейна А.Д. Изучение взаимодействия целлюлозы в клеточных стенках древесины с растворами гидроксида натрия // Химия древесины. – 1989. – №4. – С. 14-21, 119, 120.
375. Иоелович М.Я., Тупурейне А.Д., Веверис Г.П., Страздс Э.А. Структурные изменения целлюлозы под действием поликомплексных щелочных растворов // Химия древесины. – 1986. – №3. – С. 3-6.
376. Иоелович М.Я., Цветков В.Г. Изучение взаимодействия целлюлозы с водными растворами гидроксидов // Химия древесины. – 1985. – №1. – С. 19-22.
377. Исаева Е.В., Ложкина Г.А., Рязанова Т.В., Морозов С.В., Черняк Е.И. Флавоноиды почек бальзамического (*Populus balsamifera* l.), произрастающего в Красноярске. 1. Флавоноиды этилацетатного экстракта почек тополя бальзамического // Химия растительного сырья. – 2008. – №2. – С.47-53.

378. Исаева Е.В., Рейсер Г.В. Групповой состав нейтральных липидов почек тополя // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 428-433.
379. Использование лигносульфоната технического порошкообразного (ЛСТП) в качестве добавки к карбамидоформальдегидной смоле / В.Г. Дедюхин и др. // Технол. древес, плит и пластиков. - Екатеринбург. Урал. гос. лесотехн. акад. - 1997. - С. 90 - 94.
380. Исследование деполимеризации лигнина и соединений, моделирующих лигнин, действием спиртовых растворов оснований в микрореакторе дискретного действия / J.E. Miller и др. // Fuel. — 1999. - 78, №11. – С. 1363- 1366.
381. Исследование кинетики и механизма образования ванилина в процессе каталитического окисления лигнинов / В.Е. Тарабанько и др. // Химия растит, сырья. - 1997. - №2. - С. 4 - 14.
382. Исследование непрерывного процесса окисления  $\alpha$ -пинена / В.П. Патласов и др. // Изв. вузов. Лес. ж. - 1999. - №5. - С. 74 - 82.
383. Исследование особенностей синтеза NaКМЦ в условиях вакуумной мерсеризации целлюлозы / Валеев Р.Р. и др. // 9-я международная конференция молодых ученых. Тезисы докладов. - Казань: Изд. КПУ, 1998.-С. 223.
384. Исследование условий электрохимической гидрогенизации лигнина / Zhang Jia-nan и др. // Chem. React. Eng. and Technol. - 2000. - 16, №2, С. 180-184.
385. Исследование устойчивости к термоокислительной деструкции диспропорционированной канифоли и ее производных / А.Ю. Клюев и др. // Ж. прикл. химии. -2000. -73, №6. - С. 1018 - 1024.
386. К вопросу взаимодействия целлюлозы с мочевиной / Амосон В.А. и др. Новое в технол. техн. и тароупаковочн. видов бумаги и картона. Л. – 1978. – С. 27-30.
387. Калюта Е.В., Соколов Д.Н., Базарнова Н.Г., Маркин В.И. Молекулярный состав целлюлозы, карбоксиметилированной в древесине суспензионным способом // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. I кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 130-135.
388. Калюта Е.В., Соколов Д.Н., Базарнова Н.Г., Маркин В.И. Молекулярный состав целлюлозы после ее щелочной обработки в составе древесины // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. I кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 127-130.

389. Кандыбович И.И., Кебич М.С., Зильберглейт М.А. Окислительная модификация гидролизного лигнина // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 542-545.
390. Каримова А.Р., Юнусова С.Г., Юнусов М.С. Сложные эфиры семян калины обыкновенной // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 79-80.
391. Карманов А.П. Лигнин. Структурная организация и самоорганизация // Химия растительного сырья. – 1999. – №1. – С.65-74.
392. Карманов А.П., Беляев В.Ю., Кочева Л.С. Исследование структуры макромолекул лигнинов // Химия растительного сырья. – 2010. – №1. – С.27-34.
393. Карманов А.П., Беляев В.Ю., Кочева Л.С. Лигнины древесных растений семейства сосновые (*Pinaceae*). Структура и свойства макромолекул // Физикохимия растительных полимеров: Материалы IV международной конференции. 14-17 июня 2011 г., Архангельск, 2011. – С. 21-25.
394. Карманов А.П., Борисенков М.Ф., Кочева Л.С., Шубаков А.А., Вайкшнорайте М.А., Канева А.М. Природные лигнины как основа онкопротекторных энтеросорбентов // III Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Саратов, 2004.
395. Карманов А.П., Кочева Л.С., Матвеев Д.В. Фрактальные свойства лигнинов // III Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Саратов, 2004.
396. Карманова Л.П., Кучин А.В., Хуршкайнен Т.В., Королева А.А., Белых Д.В., Чудаков В.В. Природные терпеноиды и пигменты: выделение, превращения, свойства // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 80-81.
397. Карнаухов В.Н. Биологическая функция каротиноидов. М.: Наука, 1988, 223 с.
398. Касько Н.С. Получение азотнокислых эфиров целлюлозы в среде трифторуксусной кислоты при многократном процессе нитрации // Химия растительного сырья. – 1999. – №4. – С.119-124.
399. Касько Н.С., Кандауров В.П. Исследование межмолекулярного взаимодействия нитратов целлюлозы с нуклеофильными реагентами // Химия растительного сырья. – 1997. – №1. – С. 34-38.

400. Касько Н.С., Панченко О.А. Синтез химически однородных 2,3-динитратов целлюлозы // Химия растительного сырья. – 1997. – №2. – С.46-52.
401. Касько Н.С., Першина Л.А. К вопросу о механизме нитрования целлюлозы в трифторуксусной кислоте // Химия растительного сырья. – 2001. – №3. – С.29-35.
402. Каткевич Ю.Ю., Вевере П.Я. Изменения поверхности целлюлозных волокон в процессе ферментативного гидролиза // Всес. семин. «Образ. И строение древес. ткани», посвящ. 100-летию со дня рожд. акад. Латв. АН П.Н. Одинцова: Тез. докл. – Рига, 1991. – С. 20-21.
403. Катровская Н.А., Гоготов А.Ф. Гидролизный лигнин как перспективное органическое сырье // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. I кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 101-105.
404. Кедик С.А. Фитохимия. Алкалоиды. Синтез, методы выделения и анализа. М.: Ин-т фармац. техн., 2010, 245 с.
405. Кейтс М. Техника липидологии. Выделение, анализ и идентификация липидов. – М.: Мир, 1975, 324 с.
406. Кивьярене Ю.Ю., Раткаускас С.Ю. Соотношение компонентом систем катализатор - эпоксид и его влияние на некоторые свойства модифицированных хлопчатобумажных тканей // Наум тр, ну и ЛитССР. Химия и хим. технол. - 1981. - 23, С. 108 -111.
407. Кинетика делигнификации хвойной древесины перуксусной кислотой / Пен Р.З. и др. // Ж. прикл. химии. - 1999. - 72, №9. - С. 1541-1545.
408. Кисленко В.Н., Берлин Ад.А., Литовченко Н.И. Кинетика привитой полимеризации метилакрилата к гидроксиэтилцеллюлозе, инициированной системой персульфат-железо (III) // Укр. хим. ж. - 1999. - 65, №3/4. - С. 130 - 136.
409. Клевачева Е.М., Янченко Е.Е., Низова С.А. Исследование реакции получения оксиэтилпроизводных целлюлозы // Химия, технол. и применение целлюлозы и ее производных: Тез. докл. Всес. науч.-техн. конф., Суздаль, 17-20 апр., 1990. – Черкасы, 1990. – С. 91.
410. Кленкова Н.И. Структура и реакционная способность целлюлозы. — Л.: Наука, 1976. - 367 с.
411. Климашина Н.А., Степычева Н.В. Особенности гидрирования пальмового масла // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. II кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 142-143.
412. Когай Т.И., Кузнецов Б.Н. Синтез новых эфиров бетулина // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья:

- Материалы III Всероссийского семинара. II кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 47-50.
413. Козлов И.А., Кузнецов Б.Н., Бабкин В.А. Кинетика расщепления  $\beta$ -арилалкилэфирных связей в лигнине Пеппера // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 210-211.
414. Козлов И.А., Неверова Н.А., Гоготов А.Ф., Бабкин В.А. «Ингибированное окисление» как вариант повышения выхода ароматических альдегидов при окислении лигнина // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы Всероссийского семинара. 28-29 марта 2002 г., Барнаул, 2002. – С. 37-41.
415. Козлова Р.Ю., Кучин А.В., Винтер В.Г. Тритерпеновые кислоты как регуляторы специализированного обмена растительных клеток // III Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Саратов, 2004.
416. Колесникова Р.Д., Тагильцев Ю.Г. Эфирные масла дальневосточных хвойных растений. – Хабаровск: Хабаровский краевой центр психического здоровья, 1999. – 228 с.
417. Колесникова Р.Д., Тагильцев Ю.Г., Выводцев Н.В., Цюпко В.А. Недревесная продукция леса. Эфирные масла: Учебное пособие. – Хабаровск: Тихоокеанский государственный университет, 2006. – 82 с.
418. Комплекс мономерных фенольных соединений коры лиственницы / М И Иванова и др. // Химия растит, сырья. - 1999. - №4. - С. 5-7.
419. Кононов Г.Н. Взаимодействие метилольных производных карбамида с компонентами древесины // Науч. тр. / Моек, лесотехн. ин-т. - 1981. - Вып. 134.-С. 104- 108.
420. Кононов Г.Н. Взаимодействие эпихлоргидрина с лигнином и экстрактивными веществами // Научные труды «Технология и оборудование для переработки древесины». Вып. 319., М.: МГУЛ 2003г., С. 96-100.
421. Кононов Г.Н. Лигнинсодержащие отходы как эффективное сырье для химической переработки // Тезисы международной научно-технической конференции «Малоотходные технологии переработки древесины и эффективное использование вторичного сырья», М.: 2000г., С. 165-167.
422. Кононов Г.Н. Перспективная технология использования отходов механической и химической переработки древесины // Труды IV Международного симпозиума «Строение, свойства и качество древесины – 2004» Том II, СПб.:2004г., С. 141-142 .

423. Кононов Г.Н. Химия древесины и ее основных компонентов. Монография // Издательство МГУЛ, М.: 2002 г.
424. Кононов Г.Н., Азаров В.И. Взаимодействие формальдегида с компонентами древесины // Тезисы докладов Всесоюзной конференции «Рациональное и комплексное использование лесных ресурсов». - М.: 1980.-С. 43-44.
425. Кононов Г.Н., Азаров В.И. Взаимодействие эпихлоргидрина с углеводами древесины // Известия вузов. Лесной журнал. -1981. №3, С. 101 - 103.
426. Кононов Г.Н., Азаров В.И. Изучение процесса термоллиза методом термогравиметрии // Науч. тр. / Моск. гос. ун-т леса. - 1995. - Вып. 277. - С. 27-32.
427. Кононов Г.Н., Азаров В.И. Исследование взаимодействия эпихлоргидрина с модельными соединениями компонентов углеводно части древесины//Химия древесины. - 1981. №6. С. 72-75.
428. Кононов Г.Н., Азаров В.И. Получение активных углей из лигнинсодержащих отходов //Материалы Международной конференции «Физикохимия лигнина». Архангельск:2005г., 158-161 с.
429. Кононов Г.Н., Азаров В.И. Реакционная способность метилольных производных карбамида к углеводам древесины // Науч. тр. / Моек, лесотехн. ин-т. - 1982. - Вып. 143. - С. 85 - 87.
430. Кононов Г.Н., Азаров В.И. Реакция формальдегида с целлюлозой // Науч. тр. МЛТИ. - 1980. - Вып. 127. - С. 52-55.
431. Кононов Г.Н., Азаров В.И., Веревкин А.Н., Горячев Н.Л. Исследование высокодисперсных композиций гидролизного лигнина как носителей сорбционных систем // Научные труды «Технологии и оборудование для переработки древесины» Вып. 368. М.: МГУЛ, 2013, с. 93-98.
432. Кононов Г.Н., Азаров В.И., Нилова Т.И. Исследование продуктов термоллиза методом ИК-спектроскопии // Науч. тр. / Моек. гос. ун-т леса.1996.-Вып. 287.-С. 48-51.
433. Кононов Г.Н., Азаров В.И., Разуваев Д.В. Изучение процессов структурирования при термоллизе лигнинсодержащего сырья // Науч. тр. / Моск. гос. ун-т леса. - 1998. - Вып. 290. - С. 90 - 93.
434. Кононов Г.Н., Азаров В.И., Разуваев Д.В. Процессы получения активных углей из отходов переработки древесины // Тезисы Междунар. симпозиума «Строение, свойства и качество древесины - 96». - М.: 1996.-С. 70-72.
435. Кононов Г.Н., Веревкин А.Н., Ковернинский И.Н., Модификации целлюлозы с целью придания ей гидрофобных свойств // Научные труды МГУЛ Вып. 312., М.: 2000г., С. 41-44.

436. Кононов Г.Н., Липилин А.Б., Векслер М.В., Коренюгина Н.В., Морозов А.М., Косарев К.Л., Кудряшов А.В. Тонкий помол и сушка древесного сырья в вихревой мельнице-нагревателе // «Лесной вестник». Вып. №2., М.: МГУЛ 2013 г., с. 139-144.
437. Кононов Г.Н., Мазитов Л.А., Климов В.С. Термолиз лигнинсодержащего сырья // Науч. тр. / Моек. гос. ун-т леса. - 1994. – Вып. 273. – С. 61 - 65.
438. Кононов Г.Н., Морозов А.М., Косарев К.Л., Кудряшов А.В. Использование сканирующей электронной микроскопии для изучения нанопористой структуры продуктов переработки древесины // «Лесной вестник». Вып. №2., М.: МГУЛ 2013г., с. 72-76.
439. Кононов Г.Н., Морозов А.М., Косарев К.Л., Кудряшов А.В. Исследование высокодисперсных композиций гидролизного лигнина как носителей сорбционных систем // Научные труды «Технологии и оборудование для переработки древесины» Вып. 368. М.: МГУЛ, 2013, с. 93-98.
440. Кононов Г.Н., Морозов А.М., Косарев К.Л., Кудряшов А.В. Новое оборудование для тонкого измельчения отходов деревопереработки // Материалы II Международнонаучно-технической конференции «Актуальные проблемы и перспективы развития лесопромышленного комплекса. Кострома, 2013 с. 134-137.
441. Кононов Г.Н., Морозов А.М., Косарев К.Л., Набиуллин А.В., Кудряшов А.В. Влияние связующего вещества, используемого при микрогранулировании компонентов кормовой добавки, на эффективность сорбции микотоксинов // «Современные проблемы науки и образования». №6 2013 (Приложение «Биологические науки»), с. 4
442. Кононов Г.Н., Тесленко В.В., Лапин В.В. Стабилизация эмульгированной смолы катионными полиэлектролитами с целью предотвращения смоляных затруднений // Сборник трудов ЦНИИБ Вып. №6. М: 1978г., С. 33-35.
443. Константинова О.В., Рафальсон А.Б. Новый способ выделения растительных фосфолипидов // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. II кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 90-92.
444. Коропачинская Н.В., Тарабанько В.Е., Кузнецов Б.Н., Иванченко Н.М. Разработка методов разделения ароматических альдегидов, образующихся при окислении лигнинов // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 214-215.

445. Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А., Музыкакина Р.А., Толстиков Г.А. Природные флавоноиды // Рос. акад. наук, Сиб. отд., Новосиб. ин-т органической химии. – Новосибирск: Академическое изд-во «Тео», 2007. – 232 с.
446. Коршунова Н.И., Канцур А.Л., Балакин В.М. Синтез и исследование свойств модифицированных лигносульфонатами фенолформальдегидных олигомеров и создание композиционных материалов на их основе // Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. науч. тр. Урал. гос. лесотехн. акад. - Екатеринбург: Изд. Урал. гос. лесотехн. акад., 1999. - С. 9 - 15.
447. Кошелева А.Е., Попова Н.Р., Боголицыне К.Г. Гомогенное каталитическое окисление диоксан-лигнина ели в щелочных водно-этанольных средах // Физикохимия: материалы II Международной конференции / под ред. д.х.н., проф. К.Г. Боголицына. – Архангельск, 2007 – С. 134-137.
448. Кошечев А.К., Смирняков Ю.И. Лесные ягоды. – М.: Лесная промышленность, 1986, 260 с.
449. Красноселов Б.К., Попова Г.И., Наумова Л.А. Исследование химических превращений лигнина древесины в условиях ее поликонденсации с фенолом и формальдегидом / Химия древесины. - 1975. - №2. - С. 73 - 78.
450. Крутов С.М., Алексеев С.Р., Зарубин М.Я. Исследование строения технического гидролизного лигнина и продуктов его щелочной деструкции // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 216-217.
451. Крутов С.М., Сумерский И.В., Пранович А.В., Сазанов Ю.Н., Зарубин М.Я. Исследование лигнина из отвалов архангельского гидролизного завода // Физикохимия растительных полимеров: Материалы IV международной конференции. 14-17 июня 2011 г., Архангельск, 2011. – С. 181-186.
452. Кузнецов Б.Н., Левданский В.А., Кузнецова С.А., Полежаева Н.И., Левданский А.В. Получение кверцетина из древесины лиственницы сибирской в условиях «взрывного» автогидролиза в присутствии сернистоокислого натрия // Химия растительного сырья. – 2003. – №4. – С.37-41.
453. Кузнецова Г.А. Природные кумарины и фурукумарины. – М.: Наука, 1967. – 248 с.
454. Кузнецова С.А., Михайлов А.Г., Скворцова Г.П., Веселова О.Ф. Интенсификация процесса выделения бетулина из бересты и тестирование его токсико-фармакологических свойств // Новые

- достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 277-282.
455. Кузнецова С.А., Скворцова Г.П. Итенсификация процесса получения диацетата бетулина из бересты коры березы // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. II кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 165-167.
456. Кузнецова С.А., Скворцова Г.П., Маляр Ю.Н., Соколенко В.А., Кузнецов Б.Н. Синтез дипропионата бетулина из бересты коры березы // Химия растительного сырья. – 2011. – №4. – С.77-82.
457. Кузнецова С.А., Скворцова Г.П., Скурыдина Г.П., Чесноков Н.В., Ханчич О.А. Трансформация бетулина в аллобетулин // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы V Всероссийского семинара. 24-26 апреля 2009 г., Барнаул, 2012. – С. 172-174.
458. Кукина Т.П., Имашева Н.М., Утегенова А.Ж. Липофильные кислоты плодов лоха узколистного // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы V Всероссийского семинара. 24-26 апреля 2009 г., Барнаул, 2012. – С. 293-295.
459. Куковинец О.С., Зверева Т.И., Кабальнова Н.Н., Касрадзе В.Г., Фролова Л.Л., Абдуллин М.И., Галин Ф.З. Новые технологии переработки  $\alpha$ -пинена в биологически активные вещества // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. II кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 58-62.
460. Кулакова О.Ю., Репях С.М. // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 87-88.
461. Куркин В.А., Буланкин Д.Г., Даева Е.Д., Каденцев Е.Д. Флавоноиды листьев гинкго двулопастного (*Ginkgo Biloba* l.) // Химия растительного сырья. – 2012. – №2. – С.85-88.
462. Кушнер М.А., Матусевич Л.Г., Сенько И.В., Чирич Л.В. Влияние уксусной кислоты на гидролиз лигноуглеводных связей гликозидного типа // Химия древесины. – 1990. – №3, – С. 37-41, 121, 122.

463. Лагуткина Е.В., Житков К.Е., Манзюк М.Н., Насонов А.Д., Ольхов Ю.А. Физико-химические исследования гидролизного лигнина и фосфита гидролизного лигнина // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 69-73.
464. Лагуткина Е.В., Комарова Н.Г., Ланин М.А., Васильченко Ю.А., Веряскина Е.В. Изучение процесса амидофосфорилирования древесины // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 164-166.
465. Лагуткина Е.В., Манзюк М.Н. Фосфорилирование гидролизного лигнина хлоридом фосфора (III) в среде хлорпроизводных метана // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы Всероссийского семинара. 28-29 марта 2002 г., Барнаул, 2002. – С. 79-81.
466. Лагуткина Е.В., Манзюк М.Н., Житков К.Е. Фосфорилирование гидролизного лигнина хлоридом фосфора (III) // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 166-169.
467. Лагуткина Е.В., Скрипченко Е.С., Бессонова А.П. Фосфорилирование целлюлозы фосфористой кислотой // Химия растительного сырья. – 2005. – №3. – С.89-90.
468. Лака М.Г., Иоелович М.Я. Изменение свойств целлюлозы при воздействии температуры // Строение древесины и его роль в процессах делигнификации: Сб. докл. 4 науч. Семина., Рига, 1990. – Рига, 1990. – С. 118-122.
469. Ламоткин С.А. Владыкина Д.С., Скаковский Е.Д. Зависимость состава эфирного масла ели канадской *Picea glauca* (Moench) voss. От экологической обстановки региона произрастания // Химия растительного сырья. – 2012. – №2. – С.111-117.
470. Лебедева О.И., Рубчевская Л.П., Ушанова В.М., Репях С.М. Об экстракции липидных компонентов из семян сосны сибирской // Химия растительного сырья. – 1998. – №2. – С.25-29.
471. Лебедкова О.С., Федосеева А.А., Каниболоцкая Л.В., Шендрик А.Н. Окисление фенольных соединений водных настоев чая // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. II кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 286-288.

472. Левданский В.А. Получение кверцетина в процессе обработки древесины лиственницы в условиях взрывного гидролиза в присутствии бисульфита магния // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. II кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 62-66.
473. Левданский В.А., Бутылкина А.И., Кузнецов Б.Н., Оптимизация процесса получения антоцианидиновых красителей из коры пихты и лиственницы // Химия растительного сырья. – 2008. – №4. – С.51-54.
474. Левданский В.А., Кузнецов Б.Н. Получение антоцианидиновых красителей из луба коры березы *Betula pendula roth.* // Химия растительного сырья. – 2004. – №3. – С.25-28.
475. Левданский В.А., Левданский А.В., Иванченко Н.М., Кузнецов Б.Н. Синтез амидных производных бетулиновой кислоты // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. II кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 50-54.
476. Левданский В.А., Левданский А.В., Иванченко Н.М., Кузнецов Б.Н. Химические превращения бетулинола в присутствии ортофосфорной кислоты // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. II кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 158-160.
477. Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. Сульфатирование бетулина хлорсульфоново́й кислотой в диоксане и диметилформамиде // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы V Всероссийского семинара. 24-26 апреля 2009 г., Барнаул, 2012. – С. 167-170.
478. Левданский В.А., Полежаева Н.И., Макиевская А.И., Кузнецов Б.Н. Оптимизация процесса получения антоцианидинхлоридов коры лиственницы // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 91-92.
479. Левданский В.А., Полежаева Н.И., Петухова Н.Н., Кузнецов Б.Н. Выделение и изучение экстрактивных веществ коры березы, активированной водяным паром // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы

- Всероссийского семинара. 28-29 марта 2002 г., Барнаул, 2002. – С. 136-140.
480. Левин Э.Д., Репяк С.М. Переработка древесной зелени. – М.: Лесная промышленность, 1984, 118 с.
481. Лечамо В., Лобачева И.И. О стандартизации облепихового масла // Химия растительного сырья. – 1997. – №1. – С. 22-25.
482. Лигнины (структура, свойства и реакции). Под ред. К.Б. Саркински и К.Х. Людвига / Пер. с англ. - М.: Лесная промышленность, 1975. 630 с.
483. Лобанова И.Ю., Турецкова В.Ф. Выделение и изучение состава флавоноидов листьев осины обыкновенной // Химия растительного сырья. – 2011. – №2. – С.117-122.
484. Лобанова Л.И., Захарова Т.Д. Исследование терморрадиационноспособа термической обработки хлопчатобумажных тканей для получения эффекта несминаемости // Вопр. нов. технол. в отделе хлопчатобум. тканей. -М.: 1978. - С. 34 - 37.
485. Локтионова И.В., Радбиль А.Б., Золин Б.А. Оптимизация процесса получения ментадиенов и п-цимола изомеризацией скипидара в присутствии хлорной кислоты // Химия растительного сырья. – 2006. – №3. – С.17-20.
486. Ломовский И.О. Устойчивость катехинов зеленого чая в твердой фазе и водном растворе // Химия в интересах устойчив. развития. – 2012, т.20, №2. – С. 253-258.
487. Лошадкин Д.В., Розанцев Э.Г., Ханчич. О развитии современных представлений о целлюлозе и ее производных (К 160-летию открытия целлюлозы Ансельмом Пайеном) // Пласт. массы. - 1999. - №10. - С. 46-48.
488. Майер Л.В., Скребец Т.Э., Боголицын К.Г., Гурьева М.В. Сольватационные процессы в растворах модельных соединений лигнина // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 226-227.
489. Макарова Е.Н., Шахматов Е.Г. Структурно-химическая характеристика абигенана-пектина древесной зелени пихты сибирской *Abies sibirica* l. // Химия растительного сырья. – 2011. – №3. – С.59-64.
490. Маликузиев Ш.М., Туляганов М.М., Мельников В.В., Шемякин А.И., Бармин М.И. Взаимодействие целлюлозы с метилольными производными аминов гетероциклического ряда // Респ. конф. «Хим.

- технол. текстил. матер.», (Ташкент), 21 мая, 1992: кратк. тез. докл. – Ташкент, 1992 – С.27.
491. Малков Ю.А., Иванова Н.В., Бабкиин В.А. Кинетика процесса экстракции коры лиственницы этилацетатом // Химия растительного сырья. – 2012. – №2. – С.63-68.
492. Мальцев С.Д., Абизов Е.А. Полипренолы из шелковицы – технология выделения // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 100-101.
493. Мамлеева Н.А., Ксенофонтов В.А., Кастерин К.В., Митрофанова А.Н., Пряхин А.Н., Лунин В.В. Кинетика озонолиза водных суспензий лигнина // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 228-229.
494. Манасов Н.И., Жегалова Н.Н., Васильев Б.В., Миронов Д.П., Гришин Э.П. Ацетилирование порошковой целлюлозы // Химия, технол. И применение целлюлозы и ее производных. Тез. докл. Всес. конф., Владимир, 29-31 окт., 1985. Черкасы, 1985, С. 70-71.
495. Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Галочкин А.И. О взаимодействии лигноуглеводных материалов с монохлоруксусной кислотой // Химия растительного сырья. – 1997. – №1. – С. 26-28.
496. Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Скворцов Е.В. Карбоксиметилирование лигнина древесины осины суспензионным способом // Химия растительного сырья. – 2000. – №4. – С.39-47.
497. Матасова С.А., Рыжова Г.Л., Дычко К.А. Химический состав сухого водного экстракта из шрота шиповника // Химия растительного сырья. – 1997. – №2. – С.28-31.
498. Матвеева Р.Н., Пастухова А.М., Карпухина И.В. Изменчивость сосны кедровой сибирской по семеношению, содержанию в семенах свободных аминокислот и жиров в географических плантационных культурах зеленой зоны г. Красноярск. – Красноярск: Сибирский государственный технологический университет, 2009. – 162 с.
499. Матвеева Р.Н., Пастухова А.М., Карпухина И.В. Изменчивость сосны кедровой сибирской по семеношению, содержанию в семенах свободных аминокислот и жиров в географических плантационных культурах зеленой зоны г. Красноярск. – Красноярск: Сибирский государственный технологический университет, 2009. – 162 с.
500. Медведев С.О. Влияние возраста и размещения в кронедревесной зелени на выход липидов и пихтового масла пихты лесосибирского региона // Химия растительного сырья. – 2011. – №3. – С.133-136.

501. Медведева Е.Н., Бабкин В.А., Остроухова Л.А. Арабиногалактан лиственницы – свойства и перспективы использования (обзор) // Химия растительного сырья. – 2003. – №1. – С.27-37.
502. Медведева Е.Н., Бабкин В.А., Сеницын А.П., Попова Н.Н. Синтез лигнинсодержащих фенолоформальдегидных смол // Химия растительного сырья. – 2000. – №1. – С.51-54.
503. Медведева Е.Н., Остроухова Л.А., Неверова Н.А., Онучина Н.А., Бабкин В.А. Фенольные примеси в арабиногалактане из древесины лиственницы // Химия растительного сырья. – 2011. – №1. – С.45-48.
504. Медведева Е.Н., Федорова Т.Е., Ванина А.С., Рохин А.В., Еськова Л.А., Бабкин В.А. Влияние способа выделения и очистки арабиногалактана из древесины лиственницы сибирской на его строение и свойства // Химия растительного сырья. – 2006. – №1. – С.25-32.
505. Мелех Н.В., Алешина Л.А., Гелес И.С. Ближний порядок в лигнинах и лигносульфонатах // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. I кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 114-119.
506. Мелкадзе Р.Г. Кумарины листьев грузинских сортов инжира // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы V Всероссийского семинара. 24-26 апреля 2009 г., Барнаул, 2012. – С. 279-282.
507. Мелкадзе Р.Г., Хведелидзе В.Г. Липофильный комплекс чайного листа // Химия растительного сырья. – 2008. – №4. – С.133-136.
508. Мельников О.М., Верещагин А.Л., Кошелев Ю.А. Исследование биологически активных соединений почек и листьев мужских растений облепихи крушиновидной. I. Каротиноиды и хлорофилл // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. II кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 191-193.
509. Мельников О.М., Верещагин А.Л., Кошелев Ю.А. Исследование биологически активных соединений почек и листьев мужских растений облепихи крушиновидной. III. Жирнокислотный состав // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. II кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 194-195.
510. Методы исследования целлюлозы / Под ред. В.П. Карливаня. - Рига: Зинатне, 1981.- 125 с.

511. Милешкевич Я.Г., Алексеев А.Д., Резников В.М. Исследование участия альдегидов в реакциях кислотной конденсации лигнина. 1. Образование фурфурола из ксилозы и возможное его влияние на скорость реакций конденсации лигнина // Химия древесины. - 1980. - №1. - С. 90 - 96.
512. Минато Кадзуя. Влияние некаталитической формальдегидной сшивки на физические и механические свойства бумаги // Кёто дайганогакубу энсюрин хококу, Bull. Kyoto Univ. Forests. - 1983. - №55. - С. 338-347.
513. Минато Кадзуя. Газофазная реакция между целлюлозой и формальдегидом, катализируемая хлористым водородом // Кёто дайгаку ногакубу энсюрин хококу, Bull. Kyoto Univ. Forest. - 1978. - №50.-С. 216-223.
514. Миронов В.Ф., Карасева А.Н., Коновалов А.И., Карлин В.В., Соснина Н.А., Цепяева О.В. Модификация пектиновых веществ и их структурно-химическая характеристика // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 105-106.
515. Миронов М.В., Белый В.А., Карманов А.П., Кочева Л.С., Броварова О.В., Кузьмин Д.В., Полина И.Н., Рудой Б.А., Хитрин К.С. Сравнительная характеристика технических лигнинов // Физикохимия: материалы II Международной конференции / под ред. д.х.н., проф. К.Г. Боголицына. – Архангельск, 2007 – С. 157-159.
516. Миронов П.В., Алаудинова Е.В., Шимова Ю.С. Характеристика белков меристем ели и пихты в условиях низкотемпературной устойчивости // Химия растительного сырья. – 2006. – №2. – С.33-36.
517. Миронов П.В., Алаудинова Е.В., Шимова Ю.С., Симкина С.Ю. Белки цитоплазмы меристем почек ели: динамика аминокислотного состава // Химия растительного сырья. – 2007. – №4. – С.95-100.
518. Мирошнеченко В.В. Способ выделения эфирных масел из хвойной древесной зелени // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы V Всероссийского семинара. 24-26 апреля 2009 г., Барнаул, 2012. – С. 378-379.
519. Митрофанова А.Н., Худошин А.Г., Бенько Е.М., Лунин В.В. Каталитическое озонирование лигнина и его модельных соединений в присутствии ионов переходных металлов // Физикохимия: материалы III Международной конференции / под ред. д.х.н., проф. К.Г. Боголицына. – Архангельск, 2009 – С. 57-61.
520. Михайленко М.А., Шахтшнейдер Т.П., Брезгунова М.Е., Дребущак В.А., Кузнецова С.А., Болдырев В.В. Получение и исследование

- физико-механических свойств сольватов бетулина // Химия растительного сырья. – 2010. – №2. – С.63-70.
521. Михайлов А.Н. Химия дубящих веществ и процессов дубления. – М.: Гизлегпром, 1953, 794 с.
522. Михайлов В.Г., Белова Т.П., Михайлов Г.С. Синтез и взаимодействие карбаматов арабиногалактана с формальдегидом // Химия древесины. 1984,-№6.-С. 88-90.
523. Михалев А.С. Модернизация контроля содержания фенолов и их производных в растительном сырье // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. II кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 391-396.
524. Михалева Н.Я., Борисенков М.Ф., Гюнтер Е.А., Попейко О.В., Оводов Ю.С. Влияние последовательного кислотного и ферментативного гидролиза на структуру и антиоксидантную активность пектинов // Химия растительного сырья. – 2010. – №3. – С.29-36.
525. Мишарина Т.А. Автоокисление цитраля в присутствии одорантов // Химия растительного сырья. – 2010. – №1. – С.93-98.
526. Мишарина Т.А., Теренина М.Б., Крикунова Н.И., Калинин М.А. Влияние состава эфирных масел лимона на их антиоксидантные свойства и стабильность компонентов // Химия растительного сырья. – 2010. – №1. – С.93-98.
527. Шорыгина Н.Н., Резников В.М., Елкин В.В. Реакционная способность лигнина. - М.: Наука, 1976, 368 с.
528. Муравьева Д.А. Тропические и субтропические лекарственные растения. 2-е изд. – М.: Медицина, 1983, 335 с.
529. Муравьева Д.А. Фармакогнозия. – М.: Медицина, 1978, 657 с.
530. Муравьева Д.А. Фармакогнозия. Изд. 3-е. – М.: Медицина, 1991, 560с.
531. Мурашцев Г.С., Агнестикова В.Н. Гибберелины. – М.: Наука, 1984, 208 с.
532. Мустафьева Л.А.К. Содержание катехинов в плодах некоторых дикорастущих плодово-ягодных растений, произрастающих в Азербайджане // Химия растительного сырья. – 2013. – №3. – С.187-193.
533. Набухание, диффузия и химические реакции в системе формальдегид- целлюлоза. II. Механизм и практическое значение

- отдельных стадий процесса шивки целлюлозы в структуре тканей / Annen Oskar и др. // *Melliand Textilber.* - 1973.-54, №4. - С. 387-391.
534. Нарчуганов А.Н., Ефремов А.А., Оффан К.Б. Экстрактивные вещества лапки хвойных эвенкии, извлекаемые при спиртовой обработке с использованием ультразвука // *Химия растительного сырья.* – 2010. – №1. – С.105-108.
535. Нарчуганов А.Н., Струкова Е.Г., Ефремов А.А. Компонентный состав эфирного масла сосны сибирской (*Pinus sibirica*) // *Химия растительного сырья.* – 2011. – №4. – С.103-108.
536. Нарчуганов А.Н., Струкова Е.Г., Ефремов А.А. Компонентный состав эфирного масла сосны сибирской (*Pinus sibirica*) // *Химия растительного сырья.* – 2011. – №4. – С.103-108.
537. Насыбулин С.И. Нитрование целлюлозы солями нитрония в среде органических растворителей // *Химия и физ.-химия целлюлозы.* Фрунзе, – 1984. – С. 119-124.
538. Натронная варка целлюлозы в присутствии антрахинона и этилендиамина / J.M. MacLeod и др. // *TAPPI.* - 1981. - 64, №6, С. 77 - 80.
539. He Chunju, Wang Qingrui. Реологические свойства растворов целлюлозы в смеси параформальдегид/диметилсульфоксид // *Polym. Adv. Technol.* - 1999,- 10,№8.-С. 487-492.
540. Негматов С.С., Салимсаков Ю.А., Кабулов Н.С., Исламов Дж. У. Исследование изменений происходящих в гидролизном лигнине в условиях получения и переработки пресспорошков типа фенолпластов // *Физикохимия: материалы III Международной конференции / под ред. д.х.н., проф. К.Г. Боголицына.* – Архангельск, 2009 – С. 220-222.
541. Некоторые аспекты синтеза и свойств оксипропилцеллюлозы / Asandei N. и др. // *Cellul. Chem. and Technol.* - 1995. - 29, №3. - С. 261-271.
542. Немировский В.Д., Степанов Т.А. Об образовании сильных органических кислот при азотнокислой деструкции лигнина // *Сб. тр. ВНИИ гидролиза растит. материалов*, 1984, №34, С. 118-122.
543. Никитин В.М. Лигнин. - М. - Л.: Гослесбумиздат, 1961. - 316 с.
544. Никитин В.М. Химия терпенов и смоляных кислот. - М. - Л.: Гослесбумиздат, 1952. - 347 с.
545. Никонова В.И., Ратенберг И.М., Прокофьева М.В., Матвеева Н.А. Исследование реакции гидроксипропилирования целлюлозы // *Химия древесины.* – 1990. – №5. – С. 8-13, 119, 120.
546. Новоселов Н.П., Сашина Е.С. Современные представления о строении целлюлозы, хитина и хитозина. Механизм их растворения и биологическая активность // *Биологически активные вещества в*

- растворах. Структура, термодинамика, реакционная способность. - М.: Наука, 2001.-С. 363-397.
547. О механизме окислительного расщепления углерод-углеродной связи лигнинов в щелочной среде / Тарабанько В.Е. и др. // Химия растит. сырья. - 1997. - №3. - С. 51 - 58.
548. Оводов Ю.С., Оводова Р.Г., Попов С.В., Бушнева О.А., Головченко В.В., Гюнтер Е.А., Елькина Е.А., Полле А.Я., Попейко О.В., Попова Г.Ю., Шубаков А.А. // III Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Саратов, 2004.
549. Оводова Р.Г., Головченко В.В., Попов С.В. Выделение и химическая характеристика полисахаридов (вибурнанов) из шрота ягод калины обыкновенной *Viburnum opulus* // Химия растительного сырья. – 1999. – №1. – С.53-57.
550. Олигоэфиры лигнина. 8. Синтез и свойства оксипропиленпроизводных гваякола / М.Ф. Громова и др. // Химия древесины. - 1981. - №6. - С. 35 -39.
551. Олигоэфиры лигнина. 9. Исследование продуктов оксипропилирования гваякола методом ИК-спектроскопии / Л.А. Бокало и др. // Химия древесины, - 1982.-№1.-С. 77-81.
552. Орагническая химия. Под ред. Н.А. Тюкавиной. Кн. 2. Специальный курс. – М.: Дрофа, 2008, 592 с.
553. Орехов А.П. Химия алкалоидов // М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы 1938, 626 с.
554. Орехов А.П. Химия алкалоидов. – М.: Изд. АН СССР, 1955, 859 с.
555. Орлов А.И. Стерины. Биосинтез и трансформация. – С.-П.: Издательство «ОМ-Пресс», 2004. – 144 с.
556. Осмоловская Н.А., Паршикова В.Н., Степень Р.А. Влияние биоценологических и технологических факторов на выход и состав кедрового эфирного масла // Химия растительного сырья. – 2001. – №4. – С.97-102.
557. Остроухова Л.А., Ралдугин В.А., Бабкин В.А., Онучина Н.А., Левчук А.А. Исследование химического состава смолы древесины лиственницы // Химия растительного сырья. – 2011. – №4. – С.83-87.
558. Отбелка целлюлозы высокой концентрации озоном // IPW: Int. Papierwirt. - 2001. -№3. - С. 35.
559. Офицеров Е.Н., Михеева Л.А., Зеленков В.Н. Особенности превращения кальция и протопектина в листе амаранта под действием кислот // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 115-116.

560. Павлова Л.В., Платонов И.А., Мышенцева Ю.Б., Никитченко Н.В. Сравнительный газохроматографический анализ летучих компонентов эвкалипта прутовидного (*Eucalypti viminalis*) и препаратов на его основе // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы V Всероссийского семинара. 24-26 апреля 2009 г., Барнаул, 2012. – С. 237-239.
561. Пазухина Г.А., Шабанов Ю.В. Свойства целлюлозы, полученной низкотемпературной варкой древесины ели в системе пероксид водорода-уксусная кислота-вода // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. I кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 38-40.
562. Панченко О.А., Базарнова Н.Г. Сравнительная оценка реакционной способности целлюлозы, обработанной карбоновыми кислотами, методом ВЧ-кондуктометрии в реакции о-нитрования / Химия растительного сырья. - 2000. - № 1. - С. 109-112.
563. Панченко О.А., Касько Н.С. Перспективные методы нитрования целлюлозосодержащего сырья // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 136-142.
564. Панченко О.А., Титова О.И. Проблемы и достижения при получении нитратов целлюлозы // Химия растительного сырья. – 2005. – №3. – С.85-88.
565. Панченко О.А., Титова О.И., Базарнова Н.Г. Получение продуктов нитрования древесины осины // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 147-151.
566. Панченко О.А., Титова О.И., Шушакова М.В. Исследование продуктов нитрования целлюлозы, полученных из древесины сосны разными способами // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. I кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 101-103.
567. Панченко О.А., Шушакова М.В., Кареилн А.С. Модификация нитратов целлюлозы ангидридами карбоновых кислот // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. I кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 104-106.

568. Панькив О.Г., Мирошниченко В.В., Паршикова В.Н., Степень Р.А. Выход и состав выделяемого различными способами пихтового масла // Химия растительного сырья. – 2009. – №3. – С.95-98.
569. Панькив О.Г., Паршикова В.Н., Слащенин Д.Г., Степень Р.А. Динамика липидов и их некоторых компонентов древесной зелени лиственницы сибирской // Химия растительного сырья. – 2009. – №3. – С.99-102.
570. Панькив О.Г., Паршикова В.Н., Слащенин Д.Г., Степень Р.А. Динамика липидов и их некоторых компонентов древесной зелени лиственницы сибирской // Химия растительного сырья. – 2009. – №3. – С.99-102.
571. Пат. 133984, ПНР. Заявл. 21.02.83, № Р 240688, опубл. 30.08.86.
572. Пат. 2175314 Россия, МПК<sup>7</sup> С 07 С 47/58. Способ получения ванилина Ин-т химии и хим. технол. СО РАН, Козлов И.А., Кузнецов Б.Н., Гоготов А.Ф. - № 2000123744/04; Заявлено 15.09.2000; Опубл. 27.10.2001.
573. Пат. 5959167 США, МПК G 1/00. Способ превращения лигнина и углеводородный бензин / The University of Utah Research Foundation, Shabtai Jozeph S., Zmierczak Wlodzimierz W., Chornet Esteban. № 09/136336; Заявлено 19.08.1998; Опубл. 28.09.1999; НИК 585/242. <sup>6</sup> С 10
574. Пат. 5989299 США, МПК D 06 P 1/50. Смеси лигнинов, модифицированных аминами, и сульфонируемого лигнина для дисперсных красителей / Dilling Deter, Samaranyake Gamini S; Westvaco Corp. - № 09/084823; Заявлено 26.05.1998; Опубл. 23.11.1999; НПК 8/554.
575. Пат. 6013774 США, МПК G 1/00. Безразлагаемые пластики и композиты из древесины / Meister John J., Chen Meng-Jui. - № 09/162986; Заявлено 29.09.1998; Опубл. 11.01.2000; НПК 530/507. <sup>7</sup> С 07
576. Патов С.А., Пунегов В.В., Кучин А.В. Гликозиды *Rhodiola rosea l.* Выделение, анализ состава, встречный синтез // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 246-248.
577. Пахарькова Н.В., Радогуз М.С., Голубев С.В., Ефремов А.А. Особенности содержания эфирного масла в хвое пихты сибирской первого и второго года // Химия растительного сырья. – 2012. – №1. – С.101-104.

578. Пахарькова Н.В., Рвдогуз М.С., Голубев С.В., Ефремов А.А. Особенности содержания эфирного масла в хвое пихты сибирской первого и второго года // Химия растительного сырья. – 2012. – №1. – С.101-104.
579. Пахило Н.Д. и др. Состав тритериеноидной фракции экстрактов внешней коры *Betula pendula* и *Betula pubescens*// Химия древесины – 1990, №6, с. 74-77
580. Пахомова О.А., Коренман Я.И., Мокшина Н.Я., Нифталиев С.И. Жидкостная экстракция в анализе аминокислот. – Воронеж: Воронежская государственная технологическая академия, 2011. – 15с.
581. Першина Л.А., Базарнова Н.Г., Ефанов М.В. Исследование превращений лигнина в процессе этерификации механохимически активированной древесины осины. 1. Этерификация гидроксильных групп лигнина // Химия растительного сырья. – 1999. – №1. – С.107-111.
582. Першина Л.А., Базарнова Н.Г., Ефанов М.В. Исследование превращений лигнина в процессе этерификации механохимически активированной древесины осины // Химия растит, сырья. - 1999. - №1. - С. 107-111.
583. Першина Л.А., Индюкова Л.М., Панченко О.А. Получение низкозамещенных эфиров целлюлозы в среде трифторуксусной кислоты // Химия растительного сырья. – 1997. – №3. – С.20-25.
584. Першина Л.А., Царев Н.И. Модификация лигнина смешанными ангидридами алкилфосфористых и карбоновых кислот. 1. Взаимодействие лигнинов с монометилацетилфосфитом // Химия растительного сырья. – 1997. – №1. – С. 39-45.
585. Петренко Е.В., Полянская В.В., Паршиков В.Н., Степень Р.А. Изменчивость липидного комплекса древесной зелени пихты и ели и возможность ее совместной переработки // Вестник КрасГАУ. – 2009. – С. 88-92.
586. Петропавловский Г.А., Ларина Э.И., Борисова Т.И. Исследование твердофазной реакции целлюлозы с включенным глиоксалем // Cellul. Chem. and Technol. - 1980. - 14, №5, С. 683 - 695.
587. Петухова М.С., Рубчевская Л.П. Воскообразные вещества вегетативной части яблони ягодной // Химия растительного сырья. – 2012. – №3. – С.173-176.
588. Пинтелин С.Н., Шапилов А.А., Шарпатый В.А. Свободно-радикальный механизм радиационной деструкции целлюлозы /

- Межд. конф. «Биохим. физ. на рубеже столетий». - М.: 2000. - С. 39 - 40.
589. Пласкина И.В., Судачкова Н.Е., Романова Л.И., Милютин И.Л. Сезонная динамика фенольных соединений в лубе и хвое сосны обыкновенной и кедра сибирского в посадках различной густоты // Химия растительного сырья. – 2009. – №1. – С.103-108.
590. Племенков В.В. Химия и биохимия изопреноидов сопряженного биосинтеза // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. II кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 12-15.
591. Племенков В.В. Химия изопреноидов. Глава 2. Классификация, номенклатура и строение изопреноидов // Химия растительного сырья. – 2005. – №2. – С.63-68.
592. Племенков В.В. Химия изопреноидов. Глава 3. Классификация, номенклатура и строение изопреноидов // Химия растительного сырья. – 2005. – №3. – С.66-84.
593. Племенков В.В. Химия изопреноидов. Глава 4. Гемитерпены // Химия растительного сырья. – 2005. – №4. – С.93-103.
594. Племенков В.В. Химия изопреноидов. Глава 5. Монотерпены (продолжение) // Химия растительного сырья. – 2006. – №3. – С.55-72.
595. Племенков В.В. Химия изопреноидов. Глава 5. Монотерпены // Химия растительного сырья. – 2006. – №2. – С.63-87.
596. Племенков В.В. Химия изопреноидов. Глава 6. Сесквитерпены // Химия растительного сырья. – 2006. – №4. – С.59-86.
597. Племенков В.В., Апполонова С.А., Кирлица Д.А. К вопросу о нативном содержании смоляных кислот в живицах хвойных // III Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Саратов, 2004.
598. Племенков В.В., Аширов Р.В. Синтетические и полусинтетические изопреноиды с циклопропановым фрагментом // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 243-246.
599. Поведение компонентов древесины осины при ее термокаталитической активации в условиях взрывного автогидролиза / И.В. Кротова и др. // Химия растит., сырья. - 1997. -№3. - С. 10-15.

600. Повышение растворимости целлюлозы в водно-щелочных растворах при низких температурах в присутствии мочевины / Кирпершлак Э.З. и др. // Хим. волокна. - 1979. - №6, С. 26-27.
601. Пономарев Д.А., Мишарев А.Д. Энергия разрыва связи C<sub>a</sub> - O в катион- радикалах, образованных из бензилариловых эфиров АЮ-СН<sub>2</sub>Аг модельных соединений лигнина // Ж. прикл. химии. - 1999. - 72, №10. - С. 1745-1746.
602. Попова Н.Р., Кошелева А.Е., Боголицын К.Г. Каталитическое окисление диоксанлигнина растворенным кислородом // Химия растительного сырья. – 2011. – №1. – С.49-54.
603. Потуткин Г.Ф. Взаимодействие гидролизного лигнина с карбамидной смолой. - Архангельск: Арханг. лесотехн. ин-т, 1984. - 13 с.
604. Применение камеди акации (гуммиарабика) FIBREGUM<sup>TM</sup> и добавки EQUACIA<sup>TM</sup> : Производство кондитерских изделий // Мир прод. – 2012, №7. – С.20-21.
605. Прокопьева Г.П., Панкрушина Н.А. Выделение алкалоидов с применение механохимической обработки растительного сырья // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 439-440.
606. Радбиль А.Б., Золин Б.А., Радбиль Б.А., Карташов В.Р., Куликов М.В. Влияние природы кислотного катализатора на селективность и кинетические характеристики гидратации камфена // Химия растительного сырья. – 2001. – №3. – С.49-58.
607. Радбиль А.Б., Шкапова Ю.А., Журинова Т.А., Радбиль Б.А. Особенности кислотно-катализируемых превращений α-пинена и камфена // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 552-558.
608. Радбиль Б.А., Кушнир С.Р., Шмидт Э.Н., Радбиль А.Б., Золин Б.А. Химический состав смолы нейтральной лиственничной и направления ее использования // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы Всероссийского семинара. 28-29 марта 2002 г., Барнаул, 2002. – С. 204-207.
609. Радиационно-термическая деструкция целлюлозы при облучении ускоренными электронами / Комаров В.Б. и др. // Химия высоких энергий. - 1999.33. -№3. - С. 189 - 193.

610. Разработка композитных материалов на основе лигнинэпоксидов / Zhao Binyuan и др. // J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed. - 2000. - 15, №3. - С.6- 12.
611. Растительные ресурсы России. Т. 1-5. – СПб.-М.: КМК, 2008-2013
612. Растительные ресурсы СССР. Т. 1-9. – Л.: 1984-1996
613. Репникова Е.А., Алешина Л.А., Глазкова С.В., Фофанов А.Д. Исследование структуры лигнинов // Химия растительного сырья. – 2004. – №1. – С.5-9.
614. Репникова Е.А., Алешина Л.А., Глазкова С.В., Фофанов А.Д. Рентгенографические исследования гидролизных лигнинов // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 87-91.
615. Репях С.М., Степень Р.А. Запасы и распределение в биомассе летучих терпеноидов сосны обыкновенной // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 127-128.
616. Речкина Е.А., Губаненко Г.А., Рубчевская Л.П. Выделение пектиновых веществ из древесной зелени сосны обыкновенной // Химия растительного сырья. – 2010. – №4. – С.189-190.
617. Робакидзе Е.А., Оводова Р.Г. Характеристика водорастворимых полисахаридов в формирующейся хвое ели // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 128-129.
618. Роговин З.А. Химия целлюлозы. - М.: Химия, 1972. - 520 с.
619. Роговин З.А., Гольбрехт Л.С. Химические превращения и модификация целлюлозы. - 2-е изд., перер. и доп. - М.: Химия, 1979. - 208 с.
620. Роговин З.А., Шорыгина Н.Н. Химия целлюлозы и ее спутников. - М. - Л.: Госхимиздат, 1953. - 678 с.
621. Рогоза Л.Н., Салахутдинов Н.Ф., Толстикова А.Г., Толстикова Г.А. Препаративная химия терпеноидов. Ч.2. Смоляные кислоты: абиетиновая, дегидроабиетиновая, ламбертиановая, пимаровая, изопимаровая, левопимаровая. – Новосибирск: ООО «Академиздат», 2013. – 316 с.
622. Роне Б.А. Образование и разрушение фосфорнокислых эфиров целлюлозы // Исслед. в обл. химии древесины. 4-я конф. мол. ученых, Рига, 1981. Тез. докл. Рига, 1985, С. 27.
623. Рудометова Н.В., Красникова Е.В. Изучение пигментов, выделенных из лепестков цветов *Carthamus Tinctorius L.* // Новые достижения в

- химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 240-243.
624. Рыбалко К.С. Природные сесквитерпеновые лактаны. Москва, 1978.
625. Рыбалко К.С. Сесквитерпеновые лактоны. – М.: Медицина, 1978, 397 с.
626. Рыжова Г.Л., Матасова С.А., Башуров С.Г. Получение сухого экстракта из плодов рябины сибирской и изучение его химического состава // Химия растительного сырья. – 1997. – №2. – С.37-41.
627. Рябов Н.Б., Цыганов Е.А., Ахмина Е.И. Пиролиз гидролизного лигнина в присутствии некоторых неорганических соединений // Химия древесины, 1985, №1, С. 77-81.
628. Рядчиков В.Г., Головкин Е.Н., Бескаравайная И.Г. Мировые ресурсы растительного и животного белка. Аминокислотный состав: Справочное пособие. – Краснодар: Типографский Кубанского государственного аграрного университета, 2003. – 732 с.
629. Рязанова Т.В., Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Левданский В.А., Чупрова Н.А., Киселев Е.Г. Оптимизация процесса получения дубильного экстракта из луба березовой коры // Химия растительного сырья. – 2004. – №3. – С.23-33.
630. Рязанова Т.В., Левданский В.А., Кузнецова С.А., Щипко М.Л. Изучение процесса экстракции дубильных веществ из луба березовой коры // III Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Саратов, 2004.
631. Рязанова Т.В., Чупрова Н.А., Исаева Е.В. Химия древесины. КГТА. Красноярск, 1996, 335 с.
632. Саввов К. Донорно-акцепторные воздействия при деструкции лигнина в кислой среде // Целлюлоза и хартия. – 1990. – 20, №4. – С.12.
633. Саджа Л.Ш., Мухамед И.Ч., Мангала Д.М. Исследование биологически активных гликозидов, полученных спиртовой вытяжкой из непальского сандалового дерева *Osysyris wightiana* (нетрадиционное название *Wallex Wight*) // Вестник МГУ сер. 2. – 2013, т. 54, №6. – С.346-351.
634. Садыков А.С. Химия алкалоидов // Ташкент изд. АН узбекской ССР, 1956, 225 с.
635. Сазанов Ю.Н., Федорова Г.Н., Попова Е.Н., Крутов С.М., Сумерский И.В. Термические характеристики гидролизного лигнина // Физикохимия растительных полимеров: Материалы IV

- международной конференции. 14-17 июня 2011 г., Архангельск, 2011. – С. 78-83.
636. Сапронова Ю.В., Брындин В.Е., Ткачев А.В. Синтез душистых нитрилов терпенового ряда // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. II кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 15-18.
637. Сатдарова Ф.Ш., Куркин В.А. Лигнаны  $\text{CO}_2$ -экстракта плодов лимонника китайского // Химия растительного сырья. – 2008. – №3. – С.59-63.
638. Сатдарова Ф.Ш., Куркин В.А. Лигнаны  $\text{CO}_2$ -экстракта плодов лимонника китайского // Химия растительного сырья. – 2008. – №3. – С.59-63.
639. Селянина Л.И., Экстракция бетулина из отходов переработки березы органическими растворителями // III Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Саратов, 2004.
640. Семенченко В.Ф., Кудрин С.В. Содержание бетулинола во внешней коре березы // Фармация. – 1992, т.41, с. 24-27
641. Сереежкина Е.С. Состав эфирного масла соцветий сирени обыкновенной // Экол. Юж. Сиб. и сопред. территорий. – 2008, №12, ч.1. – С.43-44.
642. Сидельников В.Н., Патрушев Ю.В., Сизова Н.В., Петренко Т.В. Сравнительный анализ состава пихтового масла, полученного водно-паровой дистилляцией и эфиромасличной фракции  $\text{CO}_2$ -экстракта лапки пихты сибирской // Химия растительного сырья. – 2003. – №1. – С.79-85.
643. Сизова Н.В., Зибарева Л.Н. Содержание биологически активных веществ в экстракте калины и изменение их количества в процессе хранения // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 476-478.
644. Симкина С.Ю., Миронов П.В., Алаудинова Е.В., Шимова Ю.С. Антифризные белки меристем зимующих почек ели: аминокислотный состав и его сезонные изменения // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья:

- Материалы III Всероссийского семинара. II кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 106-110.
645. Симонсен Д. Терпены. Пер. с англ. / Под ред. Б.А. Арбузова. М. Л Гизлегпром, 1936. - 372 с.
646. Синтез графт-сополимера целл юлоза/поли-N-ацетилэти лен и ми н и его исследование методами ЯМР Mais Ursula и др. // Macromol. Chem. and Phys. - 2000. - 201, №16. — С. 2115 — 2122. <sup>13</sup>С с перекрестной поляризацией /
647. Синтез лигнинсодержащих фенолформальдегидных смол / Е.Н. Медведева и др. // Химия растит, сырья. - 2000. -№1. - С. 51 - 54.
648. Скатков С.А., Асаад Лион, Асфура Тарек, Демина Н.Б. Камеде-смолы ладана и мирра в медицинской практике // Фармация (Россия). – 2013, №1. – С. 51-54.
649. Славянский А.К., Медников Ф.А. Технология лесохимических производств. – М.: Лесная промышленность, 1970, 392 с.
650. Смирнов В.А., Климович Ю.Н. Аминокислоты и полипептиды: Учебное пособие. Ч.1. – Самара: Самарский государственный техничекий университет, 2007. – 110 с.
651. Смолистые вещества древесины и целлюлозы / М.А. Иванов и др. / Под ред. И.А. Наградского. - М.: Лесная промышленность, 1968. - 349 с.
652. Современные представления о строении целлюлоз (обзор) / Алешина Л.А. и др. // Химия растительного сырья:- 2001. - №1. - С. 5 - 35.
653. Сорокопудов В.Н., Дейнека В.И., Дейнека Л.А., Шапошник Е.И. Сопоставление антоцианового состава плодов различных видов смородин // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 300-303.
654. Сосновая живица - перспективное возобновляемое сырье для получения специализированных малотоннажных продуктов / Ю.А. Сангалов и др. // 12-я Международная конференция по производству и применению химических реактивов и реагентов «Реактив-99»: Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии, Уфа, 7-9 сент., 1999: Тез.докл.-Уфа: 1999.-С. 123.
655. Спектроскопическая характеристика лигнина, модифицированного мочевиной / Н.Н. Буренина и др. // Изд. вузов, Лес. ж. - 1982. - №1, С. 110-111.

656. Способ получения высокочистого арабиногалактана. Пат. 2143437 Россия, МПК<sup>6</sup> С 08 И 37/00 / Бабкин В.А. и др. // №9812552/04. Зимин. 29.06.98; Оpubл. 27.12.99, Бюл. №36.
657. Стародубов А.В., Домрачев Д.В., Ткачев А.В. Состав эфирного масла кедрового стланика (*Pinus pumila*) из Хабаровского края // Химия растительного сырья. – 2010. – №1. – С.81-86.
658. Стародубов А.В., Домрачев Д.В., Ткачев А.В. Состав эфирного масла кедрового стланика (*Pinus pumila*) из Хабаровского края // Химия растительного сырья. – 2010. – №1. – С.81-86.
659. Степень Р.А. Экологическая и ресурсная значимость летучих терпеноидов сосняков средней Сибири // Химия растительного сырья. – 1999. – №2. – С.125-129.
660. Степень Р.А., Репях С.М. Летучие терпеноиды сосновых лесов. – Красноярск: Сибирский государственный технологический университет, 1998. – 396 с.
661. Стикс В., Вайгершторфер У. В царстве запахов: Эфирные масла и их действие: Пер. с нем. – Москва: ЗАО «Навеус», 1997. – 130 с.
662. Структурные изменения порошкообразной целлюлозы при сшивке эпихлоргидрином / Dautzenberg Н. и др. // Cellul. Chem. and Technol. - 1980.- 14,№5.-С. 633-653.
663. Судакова И.Г., Гарынцева Н.В., Скворцова Г.И. Изучение процесса выделения субериновых веществ из бересты березовой коры // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. II кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 87-90.
664. Судакова И.Г., Кузнецов Б.Н. Синтез и исследование пленкообразующих материалов из суберина березы // III Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Саратов, 2004.
665. Судаchkова Н.Е., Милютина И.Л., Семенова Г.П. Белки и свободные аминокислоты в древесине сосны обыкновенной, лиственницы сибирской и лиственницы гмелина в центральной Сибири // Химия растительного сырья. – 2000. – №1. – С.69-76.
666. Сумароков В.П. Химия и технология переработки древесных смол // М.: Гослесбумиздат, 1953, 238 с.
667. Сумерский И.В., Крутов С.М., Пранович А.В., Реунанен М., Зарубин М.Я. Исследование состава экстрактивных веществ промышленного гидролизного лигнина // Новые достижения в химии и химической

- технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. I кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 90-91.
668. Тарабанько В.Е., Иванченко Н.М., Селютин Г.Е, Безрукова Н.П., Первышина Е.П., Кузнецов Б.Н., Ильина И.И. Исследования кинетики и механизма образования ванилина в процессе каталитического окисления лигнинов // Химия растительного сырья. – 1997. – №2. – С.4-14.
669. Тарабанько В.Е., Ильина И.И., Петухов Д.В., Первышина Е.П. О механизме окислительного расщепления углерод-углеродной связи лигнинов в щелочной среде // Химия растительного сырья. – 1997. – №3. – С.51-58.
670. Тарабанько В.Е., Кайгородов К.Л., Челбина Ю.В., Коропачинская Н.В., Ильин А.А. Каталитическое окисление ферментативных лигнинов-отхода производства биобутанола из древесины // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы V Всероссийского семинара. 24-26 апреля 2009 г., Барнаул, 2012. – С. 80-83.
671. Тарабанько В.Е., Коропачинская Н.В., Левданский В.А., Кузнецов Б.Н. Каталитическое окисление березовой древесины и луба кислородом в сиреневый альдегид и ванилин // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 121-125.
672. Тарабанько В.Е., Петухов Д.В. Новый механизм окислительного расщепления лигнина в ванилин // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы Всероссийского семинара. 28-29 марта 2002 г., Барнаул, 2002. – С. 104-109.
673. Тарабанько В.Е., Петухов Д.В., Хендогина Ю.В. Новый механизм окисления лигнина в ароматические альдегиды // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 261-262.
674. Теоретические и практические аспекты применения электрогидравлического эффекта для обработки гидролизного лигнина / Н.В. Иванова и др. // Изд. вузов. Лес. ж. - 1999. - №4. - С. 91 - 95.
675. Термическая обработка гидролизного лигнина в реакторе с циркулирующим слоем / Б.Н. Кузнецов и др. // Химия растит., сырья. - 1999,-№2.-С. 53-59.
676. Технология лесохимических производств. / Выродов В.А. и др. – М.: Лесная промышленность, 1987, 352 с.

677. Технология пластмасс на основе лигнина. Характеристика гидроксиалкилпроизводных лигнина / Glasser Wolfgang G. и др. // J. Appl. Polym. Sci. - 1984. - 29, №5. - С. 1815 - 1830.
678. Технология производства лесохимических продуктов. Под ред. В.П. Сумарокова. – М.: Гос. Изд-во местной промышленности и народных промыслов РСФСР, 1961, 384 с.
679. Ткачев С.В., Капуцкий Ф.Н., Башмаков И.А. Исследование кинетики реакции взаимодействия диэтилэпоксипропиламина с целлюлозой // Ж. прикл. химии. - 1979.-52, №2.- С. 362-364.
680. Тлегенов Р.Т. Синтез N-ацильных производных алкалоида цитизина // Химия растительного сырья. – 2007. – №1. – С.49-52.
681. Тлегенов Р.Т. Синтез N-замещенных производных анабазина // Химия растительного сырья. – 2008. – №1. – С.115-118.
682. Тлегенов Р.Т. Синтез и биологическая активность N-ацилированных производных алкалоида анабазина // Химия растительного сырья. – 2007. – №2. – С.59-62.
683. Тлегенов Р.Т. Синтез новых азометинов алкалоида лупинина // Химия растительного сырья. – 2007. – №4. – С.69-72.
684. Ток М.В., Михайлова Е.И., Гончарова Н.В., Рязанова Т.В. Экстракты коры лиственницы сибирской как эффективные импортнозамещающие дубильные материалы // Химия растительного сырья. – 1998. – №2. – С.67-68.
685. Толстикова Г.А. и др. Смоляные кислоты хвойных России. Новосибирск: Гео, 2011, 391с.
686. Трошина А.В., Рощин В.И. Состав эфирных масел из отдельных частей кроны лиственницы сибирской (*Larix sibirica* ldb.) // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы V Всероссийского семинара. 24-26 апреля 2009 г., Барнаул, 2012. – С. 225-228.
687. Труфанова М.В., Селянина С.Б., Селиванова Н.В. Характеристика поверхностно-активных свойств водно-щелочных растворов сульфатного лигнина // Физикохимия: материалы I Международной конференции / под ред. д.х.н., проф. К.Г. Боголицына. – Архангельск, 2005. – С. 61-65.
688. Тютюнников Б.Н., Бухштаб З.И., Гладкий Ф.Ф. Химия жиров // М.: Колосс, 1992. – 448 с.
689. У Юй, Рощин В.И. Фенольные соединения древесной зелени сосны обыкновенной // III Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Саратов, 2004.

690. Уварова и др. Изопреноиды из внешней коры *Betula mandshurica*, *Betula costata* и *Betula davurica* // Экстрактивные вещества древесных растений: Тезисы докл. всесоюзн. конф. – Новосибирск, 1986, с. 57-58
691. Удоратина Е.В. Карбоксиметилирование вторичного целлюлозосодержащего сырья // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. I кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 138-140.
692. Удоратина Е.В., Шахматов Е.Г. Использование галоидпроизводные для модифицирования целлюлозных материалов // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. I кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 71-72.
693. Ульянова О.А., Тарабанько В.Е. Исследование содержания дитерпеновых соединений в компостах из коры разных пород деревьев и их ростостимулирующей активности // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. II кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 67-69.
694. Усманов С.Н., Валиев А., Асамов М.К. Синтез привитых сополимеров гидратцеллюлозы с поливинилфторидом // Узбюхим. ж., 1985, №7, С.26-28.
695. Усов П.А., Крапивина М.Г. Химия душистых и биологически активных веществ. Терпеноиды: Учебное пособие для студентов вузов. – Краснодар: Кубанский государственный технологический университет, 2003. – 123 с.
696. Успехи химии целлюлозы и крахмала. Под ред. Д. Хонимена / Пер. с англ, под ред. З.А. Роговина. - М: Изд. иностр. литературы, 1962. - 443 с.
697. Федорова Т.Е., Иванова С.З., Иванова Н.В., Федоров С.В., Остроухова Л.А., Бабкин В.А. Лариксидинол – новый спиробифлавоноид из коры лиственницы сибирской и лиственницы гмелина // Химия растительного сырья. – 2003. – №2. – С.5-8.
698. Федорова Т.Е., Иванова С.З., Федорова С.В., Бабкин В.А. Новый спиробифлавоноид из коры лиственницы гмелина // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. II кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 83-85.
699. Физер Л., Физер М. Стероиды. – М.: Мир 1964, 983 с.

700. Физер Л., Физер М. Стероиды. – М.: Мир, 1964, 981 с.
701. Физер Л., Физер М. Химия природных соединений фенантренового ряда // М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1953, 658 с.
702. Физическая химия лигнина. Под ред. К.Г. Боголицина и В.В. Лунина. – Архангельск, 2009, 489 с.
703. Филиппов А.П., Нестеров Ю.В. Получение лигнинов, их свойства и перспективы использования в гидрометаллургии // Хим. технол. 2001, - №6. - С. 44-47.
704. Фото каталитическое разложение лигнина и его моделей с использованием двуокиси титана / Marchado Antonio E.H. и др. // Chemosphere. - 2000. - 40, №1. - С. 115 - 124.
705. Фридланд С.В., Макарова Н.А., Фридланд Н.С. Фосфорилирование нитратов целлюлозы белым фосфором // Ж. общ. химии. - 2000. – 70, №6. – С. 1052.
706. Фукс В. Химия лигнина. Пер с нем. / Под ред. Л.Е. Акима. - Л.: Онти Химтеорет, 1936. -368 с.
707. Хабаров Ю.Г., Ширгин А.Е. Утилизация технических лигносульфонатов (ЛС) // Науч.-техн. политика и развитие нов. отраслей экон. Архангел, обл.: Тез. докл. науч.-практ. конф., Архангельск, 1998. - Архангельск: 1998.-С. 35-37.
708. Хамидуллина Е.А. Сухов Б.Г. Модификация природного арабиногалактана тозильными и азидными группами // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. II кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 37-38.
709. Хамидуллина Е.А., Медведева С.А. Новый дитерпеновый спирт из почек сосны сибирской (*Pinus sibirica du tour*) // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 270-273.
710. Хамидуллина Е.А., Медведева С.А. Экстрактивные вещества околоплодной пленки семян сосны сибирской (*Pinus sibirica du tour*) // III Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Саратов, 2004.
711. Хантургаев А.Г., Шипеторова В.Г., Бадмацыренов Б.В. Интенсификация экстракции липидов из семян сосны сибирской // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы Всероссийского семинара. 28-29 марта 2002 г., Барнаул, 2002. – С. 224-226.

712. Хасанов В.В., Рыжова Г.Л., Дычко К.А., Куряева Т.Т. Состав жирных кислот и стероидо растительных масел // Химия растительного сырья. – 2006. – №3. – С.27-31.
713. Хвиюзов С.С., Зубов И.Н., Лобанова М.А., Гусакова М.А., Боголицын К.Г. Физико-химические свойства лигнина можжевельника *Juniperus* // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы V Всероссийского семинара. 24-26 апреля 2009 г., Барнаул, 2012. – С. 92-93.
714. Хефтман Э. Биохимия стероидов. – М.: 1972
715. Химическая энциклопедия. Т.4. – М.: БРЭ, 1995, 639 с.
716. Ходакова С.Е., Оленников Д.Н., Зилфикаров И.Н., Сокольская Т.А., Ибрагимов Т.А. Исследование эфирного масла плодов пальмы Сабаля // Фармация (Россия). – 2013, №5. – С. 22-24.
717. Царев Н.И. Модификация лигнина смешанными ангидридами алкилфосфористых и карбоновых кислот. 2. Изучение направления реакции и кинетики взаимодействия диоксан-лигнинов с моноацетилфосфитом // Химия растит, сырья. - 1997. - №2. - С. 53 -59.
718. Целлюлоза и ее производные. В 2-х т. / Под ред. И. Бейклза и Л. Сегала. Пер. с англ. - М.: Мир, 1974 - 1010 с.
719. Цис-1,4-поли-β-мирцен. Структура полимерной фракции в смоле мастичного дерева (*PISTACIA LENTISCUS L.*) / Klaas Jan van den Berg и др. // Tetrahedron Lett. - 1998. - 39, №17. - С. 2645 - 2648.
720. Цыетков Н.В., Иванова В.О., Матвеева Н.Г., Лебедева Е.В., Подсевальникова А.Н., Славянов В.И., Хрипунов А.К. Молекулярные характеристики пеларгонатов целлюлозы в растворах // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. I кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 69-71.
721. Цюпко В.А. Эфирные масла дальневосточных видов пихт и их лечебные свойства. – Хабаровск: Дальневосточный научно-исследовательский институт лесного хозяйства, 2006. – 115 с.
722. Часовенная В.А., Туманова Т.А., Малькова Е.И., Пахомова Л.Н. Обработка небеленой целлюлозы перед хлорированием различными окислителями // Проблемы комплексного использования древесного сырья. Тез. докл. Всес. Конф., Рига, 1984, С. 178-179
723. Чекушина Н.В., Невзорова Т.В., Ефремов А.А. Состав эфирного масла лиственницы сибирской // Химия растительного сырья. – 2008. – №2. – С.87-90, 157.

724. Чекушина Н.В., Невзорова Т.В., Ефремов А.А. Фракционный состав эфирного масла сосны обыкновенной // Химия растительного сырья. – 2008. – №2. – С.87-90.
725. Чекушина Н.В., Невзорова Т.В., Ефремов А.А. Фракционный состав эфирного масла сосны обыкновенной // Химия растительного сырья. – 2008. – №2. – С.87-90, 157.
726. Чекушина Н.В., Невзорова Т.В., Шаталина Н.В., Ефремов А.А. О составе эфирного масла лиственницы сибирской и сосны обыкновенной сибирского региона // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. II кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 119-124.
727. Чекушина Н.В., Шаталина Н.В., Ефремов А.А. Состав эфирного масла лиственницы сибирской // Химия растительного сырья. – 2008. – №3. – С.103-105.
728. Чепелева Г.Г., Шин Г.С. Исследование жирнокислотного состава плодов облепихи *Hippophaë rhamnoides l.* // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. II кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 339-342.
729. Чернов М.П., Щепеткин И.А., Хлебников А.И., Клубачук О.Н., Бьянг Сек Квон. Танины и алкалоиды из коры облепихи *Hippophae Rhamnoides* и их биологическая активность // Ползунов. вестн. – 2004. – С. 148-149.
730. Черноусова И.В., Сизова Н.В., Огай Ю.А. Сравнение состава и качества масел, полученных экстракцией и прессованием семян винограда // Химия растительного сырья. – 2011. – №3. – С.129-132.
731. Чернышева Н.Б., Елкин В.В., Любавина О.В., Тайц С.З. Ионное гидрирование древесины и отдельных ее компонентов. 3. Ионное гидрирование 1-(4-метоксифенил)-2-(2-метокситфенокси) пропан-1-она // Химия древесины, 1991, №1, С. 89-94, 125, 126.
732. Черняк Е.И., Вялков А.И., Кошелева Н.В., Морозов С.В. Выделение и изучение фенольных комплексов лиственницы сибирской // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. II кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 86-87.
733. Чибиряев А.М. Особенности химических превращений монотерпеновых соединений в сверхкритических флюидах // Новые

- достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. II кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 87-87.
734. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. 2-е изд., испр. и доп. - М.: Лесная промышленность, 1972.-216 с.
735. Чуйкова Т.В. Аминокислоты, пептиды белки: Учебное пособие. – Кемерово: Издательство «Кузбассвузиздат», 2003. – 98 с.
736. Чулков А.Н., Гостищев Д.А., Дейнека Л.А., Дейнека В.И., Писарев Д.И., Сорокопудов В.Н., Сазонов С.А. Плоды жимолости синеплодной как источник антоцианов // Химия растительного сырья. – 2011. – №4. – С.173-176.
737. Шарапов Т.Е., Домбург Г.Е., Бродс Л.Л., Кронберг В.Ж. Термическое превращение гидролизного лигнина в присутствии реагентов дегидратирующего характера // Химия древесины, 1989, №3, С. 59-66.
738. Шарков В.И., Кубина Н.И. Химия гемицеллюлоз. - М.: Лесном промышленность, 1972. - 440 с.
739. Шаршеналиева З.Ш., Тарасова Е.Н., Маткалыкова Г.Д., Тишабаев У.Т., Еникеева Р.Р., Афаки Н. Реакционная способность хлопковой целлюлозы при этерификации азотной кислотой в среде органический растворитель //Химия и физ.-химия целлюлозы. Фрунзе, 1984, С. 112-119.
740. Шафигулин Р.В., Буланова А.В., Ро К.Х. Качественное и количественное содержание катехинов в различных сортах чая // Сорбц. и хроматогр. процессы. – 2007, т.7, №2. – С. 349-352.
741. Шендрик А.Н. Химия белка. Структура, свойства, методы исследования, 342 с.
742. Шеттле И.Г. Химия лигнина. - М. - Л.: Гизлегпром, 1938. - 159 с.
743. Шимова Ю.С., Алаудинова Е.В., Миронов П.В., Репях С.М. Характеристика белков меристем почек *Pinus sylvestris l.* // Химия растительного сырья. – 2002. – №4. – С.25-28.
744. Шиповская А.Б., Мышанский Д.Н., Тимофеева Г.Н. Новый способ получения ацетат целлюлозных материалов с заданными свойствами // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 48-53.
745. Шмидт Э.Н., Сальникова О.И., Остронков В.С., Лашин С.А. Терпеноиды древесины лиственницы даурской (*Larix dahurica turc*) // Новые достижения в химии и химической технологии растительного

- сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. II кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 95-96.
746. Экстрактивные вещества древесины и значение их в целлюлозно-бумажном производстве. Под ред. В.Э. Хиллиса / Пер. с англ. - М.: Лесная промышленность, 1965. - 506 с.
747. Экстрактивные вещества древесных пород Средней Сибири. Сб. ст. / Отв. ред. Г.Н. Черняева. - Красноярск: 1977. - 132 с.
748. Электрохимическая модификация лигнинов / Е.И. Коваленко и др. // Электрохимия. - 2000. - 36, №7. - С. 796 - 802.
749. Энциклопедический словарь лекарственных растений и продуктов животного происхождения. Под ред. Г.П. Яковлева и К.Ф. Блиновой, 2-е изд. – СПб.: Спецлит, Изд. СПХФА, 2002, 407 с.
750. Эшматов Ф.Х., Максумова Д.К., Додаев К.О. Удаление лимонной кислоты и танина из гранатового сока // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2012, №11. – С.16-19.
751. Юнусов С.Ю. Алкалоиды. – Ташкент: Фан, 1981, 418 с.
752. Ягодин В.И. основы химии и технологии переработки древесной зелени. Л.: Изд-во ЛГУ, 1981, 224 с.
753. Ягодин В.И., Выродов В.А. Технология биологических активных веществ из древесной зелени. – СПб.: 1999, 80 с.
754. Якубке Х.-Д., Ешкайт Х. // Аминокислоты, пептиды, белки: Пер. с нем. – М.: Мир, 1985, 456 с.
755. Aaltonen O., Alkio M. Растворимость целлюлозы в системе диметилсульфоксид/параформальдегид. Влияние рН целлюлозы // Cellul. Chem. and Technol. - 1983. - 17, №6. - С. 695-698.
756. Antal M., Kuniak L. Модификация целлюлозы 2,3-эпоксипропилдиэтиламино в щелочной среде // Cellul. Chem MI Technol. - 1980. - 14, №6. - С. 845 - 850.
757. Bertoniere Noeie R., Black Mildred K., Rowland Stanley I\*. N Метиллополиэтиленмочевины — реагенты для получение хлопчатобумажных тканей с отделкой Дюрабль-пресс с улучшкчию1 устойчивостью к истиранию // Text. Res. J. - 1978. - 48, №11. С. 664 671.
758. Biacak Niyazi, Sherrington David C., Senkal B. Filiz. Привитой сополимер акриламида на целлюлозе как селективный сорбент ртути // React, and Funct. Polym. - 1999.-41,№1/3.-С. 69-76.
759. Brooks Robert E., Moore Samuel B. Отбелка целлюлозы перекисью водорода в щелочной среде / Cellulose. - 2000. - 7, №3. - С. 263 - 286.
760. Brown R., Malcolm J. Cellulose, structure and biosynthesis // Pure and Appl. Chem. - 1999. - 71, №5. - С. 767-775.
761. Cellulose solutions in water constaning metal complexes / Saalwachter K. и др. // Macromolecules. - 2000. - 33, №11. -С. 4094-4107.

762. Characterization of dikarboxylic acid for cellulose hydrolysis / Mosicr N. и др. // *Biotechnol. Progr. A Journal of Food.* - 2001.17. -№3. -С. 474 - 480.
763. Clark Jean E., Smith Roger S. Стерилизация древесины оксидом этилена при комнатной температуре // *Wood and Fiber.* - 1982. – 14, №3. С 200-203.
764. Curtis Lorry G., Crowley James D. Cellulose acetate and related esters // *Appl. Polym. Sci., Washington D. C.,* 1985, pp. 1053-1072.
765. Deschamps Alain. Химическое и биотехнологическое использование лигнина: достижения и перспективы // *Inf. chim.* - 1982. - № 223, С. 187-190.
766. Elder T. Реакции модельных соединений лигнина с двуокисью хлора // *J. Pulp and Pap. Sci.* - 1999. - 25, №2. - С. 52 - 59.
767. Frick J., Harper Robert J. Обработка амидированного хлопка глиоксалем // *Text. Res. J.* - 1980. - 50, №11. - С. 700-701.
768. Frick J.G., Harper R.J. Отделочные агенты для хлопка на основе акриламида и диальдегидов // *Text. Res. J.* - 1983. - 53, №12. - С. 758 - 762.
769. Goldstein Irving S. Hydrolysis of cellulose by acids // *Biomass Util. Proc. NATO. Adv. Study Inst., Aicabidechew, Sept. 26 – Oct. 9, 1982. New York; London, 1983,* pp. 559-566.
770. Gonzales Elwood J., Rowland Stanley P. Применение последовательного мультиплетного регрессионного анализа к реакции формальдегида с хлопковой целлюлозой // *Text. Res. J.* - 1984. - 54, №3. - С. 157 - 165.
771. Gonzalez Tello P., Camacho Rubio F., Jurali Alameda E., Robles Vedia A., Palacios Diaz R. Hidrolisis de cellulose con ctululasy  $\beta$ -1,4-glucosidasa // *Afinidad,* - 1991 – 48, №432. – pp. 91-95.
772. Graczyk Tomasz. Oxidation of cellulose by ceric ion // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1989. – 38, №4. – pp. 619-626.
773. Gupta K.C., Sahoo Sujata. Привитая сополимеризации сомономеров акрилонитрила и этилметакрилата к целлюлозе с использованием ионов церия // *Biomacromolecules.* - 2001. - 2, № 1. - С. 239 - 247.
774. Gupta K.C., Sahoo Sujata. 3-метилен-бис-акриламида на целлюлозу в водной среде с использованием комплексов Co(III)- ацетилацетонат // *J. Appl. Polym. Sci.* - 2000. - 76, №6. - С. 906 - 912.
775. Halab-Kessira L., Ricard A. Исследование метода проб и ошибок для оптимизации привитой сополимеризации катионного мономера к целлюлозе // *Eur. Polym. J.* - 1999. - 35, №6. - С. 1065 - 1071.
776. Heinze T., Rahn K. Новые полимеры из лигносульфонатов // *J. Pulp nml Pap. Sci.* - 1999. - 25, №4. - С. 136-140.

777. Jaaskelainen Anna-Stiina. Отбелка сульфатной целлюлозы пероксиуксусной кислотой // PSC Communication. - 1999. - №1386. - С. 1-32.
778. Land Hermann, Laskowski Ilse. Zur Löslichkeit von Zellstoff in Natronlauge // Cellul. Chem. And Technol. – 1991. – 25, №3-4. – pp. 37.
779. Lokhande H.T., Kulkarni M.P., Shukla S.R. Набухание волокон хлопка в смесях их этилендиамина и мочевины // Acta polym. - 1984. – 35, №4, С. 328-333.
780. Manabendra Deka, Siakia C.N. Влияние обработки аминными смолами на стабильность размеров и прочность древесины // Indian J. Chem. Technol. - 1999. - 6, №2. - С. 75 - 78.
781. Marinescu C., Popa V. Structure-biodegradability relationship for cellulose substrates subjected to enzymatic hydrolysis / Bui. Ins. Politehn. Lasi. Sec. Chim. Si. Ing. Chim. - 1999. - 45. - №1/2. - С. 75 - 84.
782. Mehta H.U., Bortalavwala V.K., Shah G.V. Влияние рН плюсовочной ванны, влажности ткани, времени и температуры термообработки на реакцию поперечной сшивки диметилолдиоксиэтиленмочевины с хлопковой целлюлозой // Cellul. Chem. and Technol. - 1979. - 13, №5. - С. 635 - 644.
783. Meng Shung Yen, Tonami Hiroaki. Реакция диметилолэтиленмочевины с целлюлозой при различных условиях термофиксации // J. Soc. Fiber. Sci. and Technol., Jap. - 1980. - 37, №1. - С. 88 - 96.
784. Kurek Bernard и др.  $MnO_2$  и оксалаты - окислительная система для природных и небиологических лигнинов // 7th Int. Conf. Biotechnol. Pulp and Paper Ind., Vancouver, June 16 - 19, 1998. Vol. A. Oral Presentations. - Montreal: 1998. - С. 153 - 156.
785. Munro H.S., Short R.D. A study of the low temperature nitration of cellulose in mixed acid // Journal Appl. Polym. Sci. – 1990. – pp. 244.
786. Nimz Horst H., Schwind Helmut. Oxidation of lignin and lignin model compounds with peracetic acid // Ekman – Days, 1981. Int. Symp. Wood and pulping Chem., Stockholm, June 9-12, 1981, Vol. 2. Stockholm, 1981, pp. 105-111.
787. Philipp B., Klemm D., Heinze U. Cellulose // Polym. News. - 1999. - 24, №9. - С. 305-308.
788. Popa Valntin. Interactiunea dintre celolignina si uree // Celul. Si hirt. – 1989. – 38, №1. – pp. 22-26.
789. Qizhou Dai, Jinming Chen, Yong Huang. Отверждение эпоксидной смолы смешанной с термотропным гидроксиэтилацетатом целлюлозы // ,1 App Polym. Sci. - 1998. - 70, №6. - С. 1159 - 1163.
790. Ranby B. Morphology of native cellulose related to the biological synthesis // Cellul. Chem. and Technol. - 1997. - 31, №1/2. - С. 3 - 16.

791. Rouhi A. Maureen. Только факты закончат войну с лигнином // Chem anil Eng. News. - 2001. - 79, № 14. - С. 52 – 56.
792. Rupali Gangopadhyay, Premamoy Ghosh. Безкаталижия фотоинициируемая прививка полиакриламида к целлюлозным и лигноцеллюлозным материалам, содержащим функциональные группы // J. Appl. Polym. Sci. - 1999. - 74, №7. - С. 1623 - 1634.
793. Sarkanen K.V., Tsutsumi Y. Acidic permanganate oxidation as a tool to characterize side chain structures in lignins // Abstr. Pap., 194 (D.C.), (1987). – pp. 181.
794. Shroff J.J., Shah J.K., Chokshi R.B. Новая концепция поперечного связывания целлюлозы // Cotton Competitive World. 63<sup>rd</sup> Annu. Conf., Delli, 1979. - Manchester: 1979. - С. 290 - 303.
795. Simoes R., Castro J. Ozone depolymerization of polysaccharides in different materials / Pulp and Pap. Sci. - 2001.27. -№3. - С. 82 - 87.
796. Spiridon Luliana, Popa Mariana, Popa Valentin I. Характеристики лигнина и полифенольных продуктов, выделенных из еловой коры // Cellul. Chem. and Technol.- 1995.-29, №2.-С. 115-121.
797. Statiukha O., Bataille P., Statiukha G. Исследование процесса привитой сополимеризации стирола на целлюлозе // Can. J. Chem. Eng. - 1997. - 75, №4.-С. 801 -805.
798. Structural changes of cellulose dissolved in molten salt hугrates / Leipnor и др. // Macromol. Chem. and Phys. - 2000.201. — №15. - С. 2041 - 2049.
799. Sun Yan-Ping, Wallis Adrian F.A., Nguyen Kien Loi. Ароматические продукты реакции разложения лигнина // J. Wood Chem. and Technol. - 1997. - 17, №3. - С. 209-222.
800. Sun Yan-Ping, Wallis Adrian F.A., Nguyen Kien Loi. Реактивность лигнина и модельных соединений лигнина при обработке перекисью водорода и УФ-лучами // J. Wood Chem. and Technol. - 1997. - 17, №1/2. - С. 163 — 178.
801. Tahiri C., Vignon M. TEMPO - oxidation of cellulose / Cellulose. - 2000.7. №2. - С. 177- 188.
802. T. Norio, I. Takamitsu, T. Takeshi. Модификации поверхности частиц целлюлозного порошка прививкой полимерами с заданным молекулярным весом и узким распределением по молекулярным весам // J. Appl. Polym. Sci. - 2000. - 75, №4. С. 515 522.
803. Utilization d'amines dansles cuissions alcalines / Cochauh A. и др. // Cellul. Chem. and Technol. - 1995. - 29, №3. -С. 339-360.
804. Varghese J., Pasad D.M. Влияние щелочной отварки на свойства хлопчатобумажной саржи с отделкой диметиллоэтиленмочевинной // Text. Res. J. - 1980.-50, № 12. - С. 718 - 723.
805. V. Charles B. Улучшение адгезии меламиновых и меламина/мочевинных клеев к древесине южной сосны, обработанной

- хроматизированным арсенатом меди // *Forest Prod. J.* - 1997. - 47, №7/8. - С. 83 - 87.
806. Vuorinen Tapan, Sjöström Eero. Selective oxidation and stabilization of carbohydrates with oxygen. "Ekman – Days, 1981. Int. Symp. Wood and Pulping Chem., Stockholm, June 9-12, 1981. Vol. 2" Stockholm, 1981, pp. 90-93
807. Watanabe Masasuke, Meshitsuka Gyosuke, Ishizu Atsushi. Radical sulfonation of lignin II. Water solubilization of acid hydrolysis lignin // *J. Jap. Wood Res. Soc.* – 1990. – 36, №10. – pp. 876-882.
808. Wu Leo C.-F., Glasser Wolfgang G. Технология пластмасс на основе лигнина. Синтез оксипропилированного лигнина // *J. Appl. Polym. Sci.* - 1984.-29, №4.-С. 1111-1123.
809. Li Zhong-zheng. Электрохимическое окисление лигнина // *Chem. and Ind. forest Prod.* - 2001.-21, №2. - С. 5 - 8.
810. Yi Feng-ping, Ke Min, Wang Li-sheng. Оптимальные условия реакции (3- пинена с параформальдегидом, катализированной ZnCb // *Chem. and Ind. forest Prod.* - 2000. - 20, № 4. - С. 55 - 58.
811. Yokota H. Study on cellulose Hydroxypropylation mechanism // *Cellul. Chem. And Technol.* 1986, 20, №3, pp. 315-325.
812. Ysbrandy R.E., Gerischer G.F.R., Sanderson R.D. Получение литьевых смол на основе дешевых полупродуктов. Свойства отливок, полученных на основе фенольных и фенольно-лигнинных смол с использованием различных катализаторов // *Cellul. Chem. and Technol.* - 1997. -31, №3/4. -С. 213 -226.
813. Ysbrandy R.E., Gerischer G.F.R., Sanderson R.D. Получение связующего для фенольных ламинатов на основе недорогих полупродуктов. Ч. III. Пропиточные смолы на основе смеси фенольные смолы/лигнин и формальдегида или гексамина // *Cellul. Chem. and Technol.* - 1997. - 31, №5/6. - С. 457 - 470.
814. Zellcheming - NeuBeleflung 2000 // *Papier zeitung.* - 2000. 124. - №40, с. 960-965.
815. Zhang Jian, Zhang Liming, Li Zhuomei. Свойства сополимеров Натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы, акриламида и метакрилоксиэтилдиметилноктиламмонийбромида // *Chin. J. Appl. Chem* - 1999, - 16, №6.-С. 71-73.
816. Zhang X.Z., Ni Y., Heiningen van A. Влияние температуры на кинетику отбелки целлюлозы озоном // *J. Pulp and Pap. Sci.* - 2001. - 27, №8. - С. 279-283.
817. Zhuang Qiyi, Vidal Pierre F. Перевод гемицеллюлоз древесины *POPULUS TREMULOIDES* в растворимое состояние взрывным действием пара и характеристики водорастворимых фракций // *Cellul. Chem. and Technol.* - 1997. - 31, №1/2. - С. 37-49.

## ГЛАВА 6

818. Ааутлов С.А., Мамлеева Н.А., Базарнова Н.Г., Лунин В.В. Превращения древесины при озонировании // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. I кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 75-77.
819. Авторское свидетельство СССР №1827965 / Цыхманов М.В., Шамаев В.А., Седых В.А. Способ получения прессованной древесины.
820. Азаров В.И., Цветков В.Е. Полимеры в производстве древесных материалов. М.: Изд-во, МГУЛ, 2006, 235 с.
821. Александрова Л.Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. – Л.: 1980.
822. Анашенков С.Ю., Каян Е.С. Способ глубокой переработки биомассы древесной зелени // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. I кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 166-167.
823. Ангервакс А.Е., Апушкинский Е.Г. Применение ЯМР-спектроскопии <sup>13</sup>C для анализа состава углеводов меда // Химия растительного сырья. – 1999. – №4. – С.17-23.
824. Андрусенко С.Ф., Аванесян С.С., Кравцова Е.Ю., Перфильева О.О. Получение и исследование свойств пектин содержащих комплексов // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. I кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 113-115.
825. Анненков В.Ф. Древеснополимерные материалы и технология их получения // М.: Лесная промышленность, 1974, 87 с.
826. Архипов В.С., Маслов С.Г. Состав и свойства типичных видов торфа центральной части западной Сибири // Химия растительного сырья. – 1998. – №4. – С.9-16.
827. Архипова А.В., Малкова К.В., Соколова Т.Н., Карташов В.Р. Реакция природного терпена-камфена с тиоцианатами при катализе гетерополикислотами // Химия растительного сырья. – 2006. – №4. – С.11-16.
828. Аутлов С.А., Мамлеева Н.А., Базарнова Н.Г., Лунин В.В. Делигнификация лиственной древесины под действием озона //

- Физикохимия: материалы II Международной конференции / под ред. д.х.н., проф. К.Г. Боголицына. – Архангельск, 2007 – С. 61-62.
829. Аутлов С.А., Мамлеева Н.А., Базарнова Н.Г., Лунин В.В. Озонирование древесины осины различной влажности // Химия растительного сырья. – 2007. – №1. – С.25-32.
830. Афанасьев Н.И., Фесенко А.В., Прокшин Г.Ф., Вишнякова А.П. Трансформация макромолекулярной структуры лигнина березы в процессе натронной водно-этанольной делигнификации // Физикохимия: материалы I Международной конференции / под ред. д.х.н., проф. К.Г. Боголицына. – Архангельск, 2005. – С. 40-43.
831. Бабкин В.А., Бабкин Д.В., Малков Ю.А., Остроухова Л.А. Промышленный способ производства дигидрокверцетина из древесины лиственницы // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 576-580.
832. Бабкин В.А., Иванова Н.В., Остроухова Л.А., Малков Ю.А., Галкина С.А., Попова О.В. Экстракционный способ переработки коры лиственницы // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы Всероссийского семинара. 28-29 марта 2002 г., Барнаул, 2002. – С. 123-126.
833. Бабкин В.А., Иванова С.З., Федорова Т.Е., Медведева Е.Н., Малков Ю.А., Остроухова Л.А., Трофимова Н.Н., Иванова Н.В. // Химия растительного сырья. – 2007. – №3. – С.9-21.
834. Бабкин В.А., Малков Ю.А., Медведева Е.Н., Колзунова Л.Г., Супонина А.П., Драгунский А.В., Неверова Н.А. Совершенствование технологии получения арабиногалактана из древесины лиственницы // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. III кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 51-55.
835. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Малков Ю.А., Медведева С.Н., Онучина Н.А., Технология выделения биологически активных экстрактивных веществ из древесины лиственницы // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы Всероссийского семинара. 28-29 марта 2002 г., Барнаул, 2002. – С. 249-252.

836. Баженов В.А., Карасев Е.И., Мерсов Е.Д. Технология и оборудование производства древесных плит и пластиков. – М.: Лесная промышленность, 1980, 358 с.
837. Баженов Д.А., Тарновская Л.И., Маслов С.Г. Физико-химические основы моделирования реакций термоллиза торфа. 1. Гуминовые и фульвокислоты // Химия растительного сырья. – 1998. – №4. – С.39-46.
838. Базарнова Н.Г. Химические превращения древесины в реакциях о-алкилирования и этерификации: Автореферат дис. на соиск. уч. ст. докт. хим. наук. - Красноярск, 1999. - 40 с.
839. Базарнова Н.Г., Галочкин А.И., Глебов П.Ю. Прессованные материалы из гидротермически обработанной древесины осины и ангидридов дикарбоновых кислот // Химия растительного сырья. – 1997. – №2. – С.15-22.
840. Базарнова Н.Г., Галочкин А.И., Крестьянников В.С. Влияние гидротермической обработки древесины на свойства древесных прессованных материалов // Химия растительного сырья. – 1997. – №1. – С. 11-16.
841. Базарнова Н.Г., Галочкин А.И., Крестьянников В.С. Влияние мочевины на свойства прессованных материалов из древесины, подвергнутой гидротермической обработке // Химия растительного сырья. – 1997. – №1. – С. 17-21.
842. Базарнова Н.Г., Ефанов М.В., Бражникова М.Ю. Исследование содержания связанных ацильных групп в основных компонентах ацилированной древесины // Химия растительного сырья. – 1999. – №1. – С.99-106.
843. Балдынова Ф.П. Ферментация скорлупы и подскорлупной оболочки кедровых орехов молочнокислыми бактериями в творожной сыворотке с целью получения косметических средств // Химия растительного сырья. – 2011. – №4. – С.325-328.
844. Бежуашвили М.Г., Мусашвили Н.Д. Идентификация производных пирокатехина и сирингила в кожицах винограда красных технических сортов // Химия растительного сырья. – 2009. – №2. – С.117-120.
845. Белый В.А., Врублевская В.И., Купчинов Б.И. Древесно-полимерные конструкционные материалы и изделия // М.: Наука и техника, 1980, 278 с.

846. Белых Д.В., Карманова Л.П., Кучин А.В. Получение производных хлорофилла // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 24-26.
847. Беляев Е.Ю., Ермолин В.Н., Мелешко А.В., Соколов В.Л. Крашение древесины. Обзор // Химия растительного сырья. – 1999. – №2. – С.5-18.
848. Беляев Е.Ю., Мелешко А.В., Соколов В.Л. Исследование крашения древесины. 2. Крашение водными растворами гидразинов // Химия растительного сырья. – 1999. – №4. – С.13-16.
849. Беляев Е.Ю., Соколов В.Л. Исследование крашения древесины. 3. Крашение водными растворами солей металлов // Химия растительного сырья. – 2002. – №2. – С.147-148.
850. Беляев Е.Ю., Суходолова А.П., Соколов В.Л., Ермолин В.Н. Исследование крашения древесины. 1. Крашение водными растворами аминов // Химия растительного сырья. – 1998. – №3. – С.55-57.
851. Бенько Е.М., Манисова О.Р., Лунин В.В. Озонная предобработка в процессе ферментации древесины осины // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы V Всероссийского семинара. 24-26 апреля 2009 г., Барнаул, 2012. – С. 104-106.
852. Береговцова Н.Г., Шарыпов В.И., Барышников С.В., Кузнецов Б.Н. Исследование процесса экстракции бересты березы этанолом и изопропанолом при повышенных температурах // Химия растительного сырья. – 2012. – №1. – С.71-75.
853. Берестюк А.В., Ушанова В.М. Исследование влияния температуры на выход протопектина из коры ели // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 190-193.
854. Берлин А.А. Исследования в области химии и технологии облагороженной древесины и древесных пластических масс // М.-Л.: Госхимиздат, 1950, 172 с.
855. Беседина И.Н., Симкин Ю.Я., Петров В.С. Получение углеродных материалов из отходов сухой окорки лиственницы сибирской. 2. Прессование отходов сухой окорки и пирогазетическая переработка

- полученных брикетов // Химия растительного сырья. – 2002. – №2. – С.67-70.
856. Беседина И.Н., Угай М.Ю., Петров В.С. Сорбционные свойства и тонкая структура активных углей из коры лиственницы сибирской // Химия растительного сырья. – 1999. – №4. – С.113-117.
857. Билай В.И., Билай Т.И., Мусия Е.Г. Трансформация целлюлозы грибами // Киев: Наукова думка, 1982, 295с.
858. Богданович Н.И., Добеле Г.В., Кузнецова Л.Н., Орлова Н.В. Термохимический синтез новых углеродных материалов на основе технических лигнинов // Физикохимия: материалы I Международной конференции / под ред. д.х.н., проф. К.Г. Боголицына. – Архангельск, 2005. – С. 101-104.
859. Боголицин К.Г., Резников В.М. Химия сульфитных методов делигнификации древесины. – М.: Экология, 1994, 289 с.
860. Бондаренко Е.Ю., Тарасов В.Е., Мельникова А.Ю. Методика определения массовой доли эфирного масла в сырье // Масложир. пром-сть. – 2009, №3. – С. 38-39, 44.
861. Бондарцев А.С. Трутовые грибы европейской части СССР и Кавказа. – М.: Изд. АН СССР, 1953
862. Борисова Н.В., Кушнир С.Р., Курский Ю.А., Шмидт Э.Н., Додонов В.А., Радбиль Б.А. Синтез изоцианатов дитерпеновых кислот // Химия растительного сырья. – 2005. – №2. – С.21-27.
863. Будаева В.В., Скиба Е.А., Золотухин В.Н., Макарова Е.И., Сакович Г.В., Удоратина Е.В., Щербакова Т.П., Кучин А.В. Результаты гидролиза лигноцеллюлозных материалов различными ферментами препаратами // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы V Всероссийского семинара. 24-26 апреля 2009 г., Барнаул, 2012. – С. 53-55.
864. Бутова С.Н., Солдатова С.Ю. Новая технология получения олигосахаридов пектина с повышенной биологической активностью // Вестник РАЕН, 2011, т.11, №2, С.32-34.
865. Бутылкина А.И., Левданский В.А., Кузнецов Б.Н. Экстракционная переработка коры кедра сибирского // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. III кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 63-66.

866. Бывшев А.В., Леонова М.О. Перуксусная делигнификация хвойной древесины в присутствии диоксида титана // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. I кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 15-17.
867. Вакин А.Т., Полубояринов О.И., Соловьев В.А. Альбом пороков древесины. – М.: Лесная промышленность, 1970, 124 с.
868. Ванинская Ю.М., Кучук В.С. Окраска древесины при радиационно-химическом модифицировании. – Минск: Наука и техника, 1987, 103 с.
869. Васечкин В.С. Технология экстрактивных веществ дерева // М.-Л.: Гослесбумиздат, 1953, 427 с.
870. Василиевский Н.И., Каракулин Б.П. Паразитные несовершенные грибы. – М.: Изд. АН СССР, Т.1, 1937. Т.2, 1950.
871. Васильева С.А. Применение системного подхода к оптимизации технологического потока получения пектиновых веществ // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 545-549.
872. Васильков Б.П. Изучение шляпочных грибов в СССР. – М.: Изд. АН СССР, 1953
873. Ведерников Д.Н. Селективное метилирование фенолокислот и фенолоальдегидов diazometаном // Химия растительного сырья. – 2007. – №1. – С.43-47.
874. Ведерников Д.Н., Рошин В.И., Кошкин А.В. Экстрактивные вещества березы и направления их использования // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 35-36.
875. Вершаль В.В. Исследование кинетики делигнификации древесины в органической среде // Химия растительного сырья. – 2000. – №1. – С.101-107.
876. Вершаль В.В. Исследование эффективной системы разжижения вещества древесины // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 176-177.
877. Вершаль В.В., Медведева Е.Н., Рыбальченко Н.А., Бабкин В.А. Исследование разложения пероксида водорода в щелочной среде и

- его влияние на отбелку лигноцеллюлозы и гомогенное окисление лигнина // Химия растительного сырья. – 1998. – №1. – С.45-50.
878. Винник Н.И. Модифицированная древесина // М.: Лесная промышленность, 1980, 159 с.
879. Вишнякова С.Л., Башаров А.Я. Получение эфирного масла из плодов бархата амурского и его качественная оценка // Естеств. науки. – 2010. №4. – С.160-168.
880. Владимирова Т.М., Соколов О.М., Третьяков С.И. Повышение выхода экстрактивных веществ дерева в процессе щелочной делигнификации // Физикохимия: материалы I Международной конференции / под ред. д.х.н., проф. К.Г. Боголицына. – Архангельск, 2005. – С. 157-160.
881. Волчо К.П. и др. Препаративная химия терпеноидов. 4.1. Бициклические монотерпеноиды. – Новосибирск: Изд. Сиб. отд. РАН, 2005, 264 с.
882. Воскобойников И.В., Константинова С.А., Коротков А.Н., Гальбрайт Л.С., Иванов В.Ф., Никольский С.Н., Михайлов А.И., Ремезов А.И. Использование нанокристаллической целлюлозы для модифицирования древесно-слоистых пластиков // Химия растительного сырья. – 2011. – №3. – С.43-46.
883. Вредители и болезни цветочно-декоративных растений. М.: Наука, 1982.
884. Вураско А.В. К вопросу о механизме действия антрахинона в условиях щелочной делигнификации // Химия растительного сырья. – 2007. – №4. – С.5-9.
885. Вураско А.В. Каталитическая натронная варка с ингибированием растворения гемицеллюлоз // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы Всероссийского семинара. 28-29 марта 2002 г., Барнаул, 2002. – С. 296-300.
886. Вураско А.В., Дриккер Б.Н. К вопросу о механизме действия антрахинона в условиях щелочной делигнификации // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. I кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 15-20.

887. Выдрина Т.С., Артёмов А.В., Дедюхин В.Г., Бурындин В.Г. Тепловое старение изделий на основе древесных композиционных материалов // Химия растительного сырья. – 2007. – №2. – С.101-106.
888. Высшие грибы и их физиологически активные соединения. Сборник. – Л.: Наука. Ленинград. отд, 1973, 131 с.
889. Галочкин А.И., Ананьина И.В., Ильина Н.В. Сульфоалкилированные лигноуглеводные материалы. 1. Сульфометилирование древесины березы // Химия растительного сырья. – 2001. – №1. – С.59-68.
890. Галочкин А.И., Ананьина И.В., Путилова Е.С. Сульфоалкилированные лигноуглеводные материалы. 2. Получение и свойства сульфозтилированной древесины сосны // Химия растительного сырья. – 2001. – №4. – С.13-19.
891. Гартиг Р. Болезни деревьев. – М.: Т-во И.Н. Кумнеров и Ко, 1894. 256 с.
892. Гелес И.С. Древесная фитомасса. Иной взгляд. Утерянные возможности // Петрозаводск: Изд. ПТУ, 2012, 418 с.
893. Голдин М.М. Антисептическая защита деревянных конструкций. Изд. 2-е М.: Гос. Изд-во архитектуры и градостроительства, 1951. 275 с.
894. Гончарова Н.В., Ток М.В., Рязанова Т.В. Влияние продолжительности процесса на состав водно-щелочных экстрактов лиственницы сибирской // Химия растительного сырья. – 1998. – №2. – С.75-78.
895. Горобец А.И. Недревесная продукция леса. ч.3 Побочное лесоиспользование. – Воронеж, 2007. 151 с.
896. Горшин С.Н. Консервирование древесины. – М.: Лесная промышленность, 1977. 335 с.
897. Горшин С.Н., Консервирование древесины // М.: Лесная промышленность, 1977, 366 с.
898. Григорюк Г.П. Химия и технология биологически активных препаратов из коры хвойных // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 47-48.
899. Грищенко Л.А., Александрова Г.П., Медведева С.А. Окислительная модификация арабиногалактана лиственницы // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы

- Всероссийского семинара. 28-29 марта 2002 г., Барнаул, 2002. – С. 143-144.
900. Гусакова М.А., Пазухина Г.А. Применение антрахинона при органосольвентной делигнификации лиственной древесины // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 107-111.
901. Далацис Я.А. Радиоционно-химическое модифицирование древесины // Рига: Зинайне, 1985, 218 с.
902. Дам Тхи Тхань Хай, Левчук А.А., Гоготов А.Ф., Иванова Н.В., Каницкая Л.В., Рохин А.В. Исследование ингибирующей активности фенольных экстрактов из коры дуба // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. I кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 191-193.
903. Данилов В.Г., Кузнецова С.А., Яценкова О.В., Кузнецов Б.Н. Органосольвентная делигнификация древесины пихты в присутствии катализатора  $TiO_2$  // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы Всероссийского семинара. 28-29 марта 2002 г., Барнаул, 2002. – С. 44-49.
904. Данилов В.Г., Кузнецова С.А., Яценкова О.В., Скворцова Г.П. Окислительная делигнификация древесины пихты в среде «уксусная кислота-пероксид водорода-сернокислотный катализатор» // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. I кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 24-28.
905. Данилов В.Г., Яценкова О.В., Грязина Е.Ф., Кузнецов Б.Н. Изучение каталитической окислительной делигнификации автогидролизованной древесины осины // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы V Всероссийского семинара. 24-26 апреля 2009 г., Барнаул, 2012. – С. 83-85.
906. Дедюхин В.Г., Бурындин В.Г., Мухин Н.М., Гайнутдинова О.У. Модифицированные древесные пластики без добавления связующих // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы Всероссийского семинара. 28-29 марта 2002 г., Барнаул, 2002. – С. 258-263.

907. Дейнеко И.П. Научные основы современных методов делигнификации // Физикохимия: материалы II Международной конференции / под ред. д.х.н., проф. К.Г. Боголицына. – Архангельск, 2007 – С. 26-29.
908. Дейнеко И.П., Ле Куанг Зиен, Никандров А.Б. Интенсификация процесса делигнификации древесины в щелочной среде // Физикохимия: материалы I Международной конференции / под ред. д.х.н., проф. К.Г. Боголицына. – Архангельск, 2005. – С. 80-83.
909. Дейнеко И.П., Нгуэт Н.Т.М., Дейнеко И.В., Корнилова Л.И. Изучение окислительного аммонолиза сосновой коры // Химия растительного сырья. – 2007. – №2. – С.13-19.
910. Дейнеко И.П., Пранович А.В., Рубанова В.Ф., Белов Л.П. Изучение химического состава хвойного воска // Химия растительного сырья. – 2005. – №1. – С.13-18.
911. До Тьем Тай, Левчук А.А., Гоготов А.Ф., Иванова Н.В., Каницкая Л.В., Рохин А.В. Экстрактивные полифенолы из хвойных пород древесины как экологические безопасные фенольные ингибиторы полимеризации // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. I кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 193-195.
912. Долгих Е.А., Кавеленова Л.М. Особенности химического состава опада дуба и липы в зависимости от комплекса лесорастительных условий // Химия растительного сырья. – 1999. – №4. – С.25-29.
913. Драчев А.А., Севастьянова Ю.В., Комаров В.И., Миловидова Л.А. Влияние добавок химикатов при сульфатной варке на свойства хвойной целлюлозы // Химия растительного сырья. – 2009. – №2. – С.37-41.
914. Дудакова Т.В., Коротеев А.М., Лысенко К.А., Нифантьев Э.Е. Исследование фосфорилирования некоторых флавоноидов // III Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Саратов, 2004.
915. Елифанцева Н.С., Симкин Ю.Я. Характеристики угля-сырца из древесины пораженной лиственницы // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. I кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 258-260.

916. Еремина А.О., Головина В.В., Угай М.Ю., Рудковский А.В. Углеродные адсорбенты из отходов переработки древесины для очистки сточных вод от органических примесей // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 694-699.
917. Еремина А.О., Щипко М.Л., Головина В.В., Угай М.Ю., Рудковский А.В. Очистка Фенолсодержащих вод адсорбентами из коры пихты и лиственницы сибирской // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. III кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 176-181.
918. Ершов Д.В., Идельсон Е.В., Рудковский А.В., Чунарев Е.Н., Штонда В.А., Щипко В.А. Получение прессованных материалов из древесины осины с использованием взрывного автогидролиза // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. III кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 145-150.
919. Ефанов М.В., Дудкин Д.В. Делигнификация древесины пероксидом водорода в водно-аммиачной среде // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. I кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 29-31.
920. Ефремов А.А., Кротова И.В., Комплексная переработка древесных отходов с использованием метода взрывного автогидролиза // Химия растительного сырья. – 1999. – №2. – С.19-39.
921. Ефремов А.А., Оффан К.Б., Киселев В.П. Исследование состава жидких и газообразных продуктов пиролиза скорлупы кедровых орехов // Химия растительного сырья. – 2002. – №3. – С.43-47.
922. Жданова А.В., Вялых Е.А., Иларионов С.А. Аминокислотный состав гумусоподобных веществ, выделенных из растительного опада // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы V Всероссийского семинара. 24-26 апреля 2009 г., Барнаул, 2012. – С. 292-293.
923. Зверева А.В., Писарева С.И., Юдина Н.В. Тетрапиррольные пигменты в гумусовом органическом веществе // Химия растительного сырья. – 1999. – №4. – С.31-34.

924. Здорик Т.Б., Матиас В.В., Тимофеев И.Н., Фельдман Л.Г. Минералы и горные породы. М.: Мысль, 1970. 439 с.
925. Золднерс Ю.А. Полимеризация мономеров в структуре древесины // Теоретические аспекты модификации древесины: Тез. Докл. Всесоюз. научн. конф. – Рига, 1983, С. 23-26.
926. Иванов О.С., Василишин М.С., Ахмадеев И.Р. Интенсификация экстрагирования флавоноидов из шрота облепихи // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. II кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 241-243.
927. Иванов С.Н. Технология бумаги. 2-е изд. – М.: Лесная промышленность, 1970, 695 с.
928. Иванова И.К., Корякина В.В., Шиц Е.Ю., Федорова А.И. Применение <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопии для определения термической преобразованности меда // Химия растительного сырья. – 2011. – №4. – С.153-156.
929. Иванова С.З., Федорова Т.Е., Федоров С.В., Бабкин В.А. Изучение продуктов реакции восстановления дигидрокверцетина в присутствии цинка и концентрированной соляной кислоты // Химия растительного сырья. – 2007. – №1. – С.37-41.
930. Ивахнов А.Д., Боголицын К.Г., Скребец Т.Э. Низкотемпературная делигнификация древесины в среде сверхкритического диоксида углерода // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. I кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 27-29.
931. Игнатов А.С., Степень Р.А. Получение эфирного масла при брикетировании хвойных древесных отходов // Химия растительного сырья. – 2008. – №4. – С. 109-111.
932. Исаева Е.В., Ложкина Г.А., Рязанова Т.В. Исследование спиртового экстракта почек тополя // Химия растительного сырья. – 2009. – №1. – С.83-88.
933. Кадималиев Д.А., Ревин В.В., Шутова В.В. Влияние прессования на свойства лигнина древесины сосны, обработанной грибом *Ranus tigrinus* // Химия растительного сырья. – 2001. – №3. – С.111-118.
934. Как бороться с домовыми грибами. Воронеж, 1934. 51 с.;
935. Каретникова Н.В., Бывшев А.В., Пен Р.З. Об интенсификации массообменных процессов при пероксидной делигнификации

- древесины // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. I кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 14-15.
936. Каретникова Н.В., Колмакова О.А., Шапиро И.Л., Пен Р.З., Бывшев А.В., Громов Б.С. Делигнификация древесины пероксидом водорода с рециклом щелока // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. I кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 40-43.
937. Каретникова Н.В., Пен Р.З., Бывшев А.В., Тарабанько В.Е. Низкотемпературная окислительная делигнификация древесины. 10. Перуксусная варка древесины разных пород // Химия растительного сырья. – 2002. – №2. – С.21-24.
938. Катраков И.Б., Усков Т.Н. Полиуретаны на основе древесины и ее компонентов и полиизоцианатов // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы Всероссийского семинара. 28-29 марта 2002 г., Барнаул, 2002. – С. 84-85.
939. Ким Н.Ю., Рязанова Т.В., Чупрова Н.А., Громовых Т.И., Громовых В.С., Махова Е.Г. Биодеструкция коры хвойных пород // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 203-204.
940. Кирюшина М.Ф., Федулina Т.Г., Зарубин М.Я. Кинетика щелочной деструкции препаратов лигнина и лигнин-углеводного комплекса в водных растворах высокоосновных органических растворителей // Химия растительного сырья. – 2009. – №1. – С.15-17.
941. Киселев В.П., Ефремов А.А., Кеменев Н.В., Бугаенко М.Б. Исследование жидких продуктов пиролиза скорлупы маньчжурского ореха методом высокоэффективной газовой и жидкостной хроматографии // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы V Всероссийского семинара. 24-26 апреля 2009 г., Барнаул, 2012. – С. 436-438.
942. Киселев В.П., Иванченко А.В., Ефремов А.А. Смолы пиролиза древесины как сырье для модификации битума // Химия растительного сырья. – 2001. – №4. – С.111-113.
943. Кислицин А.Н. Пиролиз древесины. Химизм, кинетика продукты, новые процессы. – М.: Лесная промышленность, 1990, 312 с.

944. Кислицын А.Н., Клабукова И.Н., Косюкова Л.В., Трофимов А.Н. Исследование процесса жидкофазного инициированного окисления – пинена кислородом воздуха. Сообщение 1 // Химия растительного сырья. – 2003. – №1. – С.53-59.
945. Кислицын А.Н., Клабукова И.Н., Трофимов А.Н. О химизме жидкофазного окисления  $\alpha$ -пинена кислородом воздуха // Химия растительного сырья. – 2004. – №3. – С.109-116.
946. Кислицын А.Н., Трофимов А.Н. Технология получения бетулина и диацетата бетулинола // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 81-82.
947. Клягина Ю.П., Смирнов В.Ф., Стручкова И.В., Трофимов А.Н., Кислицын А.Н. Биодеструкция лигнина из древесно-стружечных плит микроскопическими грибами // Химия растительного сырья. – 2005. – №4. – С.41-44.
948. Ковда В.А. Биохимия почвенного покрова. М.: Наука, 1985
949. Когай Т.И., Кузнецов Б.Н., Левданский В.А. Усовершенствованный метод синетза бетулиновой кислоты из бетулина // III Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Саратов, 2004.
950. Кожевников А.Ю., Боголицын К.Г., Скребец Т.Э. Изменение функционального состава лигнина щелоков щелочной водно-этанольной варки древесины // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 117-121.
951. Кожевников А.Ю., Боголицын К.Г., Скребец Т.Э. Кинетика щелочной водно-спиртовой делигнификации древесины // Химия растительного сырья. – 2006. – №1. – С.5-10.
952. Козлов В.Н. Пиролиз древесины // М.: Изд. АН СССР, 1952, 283 с.
953. Козлов В.Н., Нимвницкий А.А. Технология пирогенетической переработки древесины // М.-Л.: Гослесбумиздат, 1954, 619 с.
954. Козлов И.А. О влиянии катализатора на процесс удаления остаточного лигнина при щелочных способах делигнификации // Химия растительного сырья. – 2000. – №2. – С.87-88.
955. Козлова Л.П., Кукина Т.П., Малыхин Е.В., Покровский Л.М., Попов С.А., Сальникова О.И., Чибиряев А.М. Фракционирование и

- химический состав легколетучих соединений эфирного экстракта древесной зелени пихты // Химия растительного сырья. – 2005. – №1. – С.19-24.
956. Козлова Л.П., Кукина Т.П., Малыхин Е.В., Попов С.А., Сальникова О.И., Чибиряев А.М. Экстрактивные вещества флорентинной воды. Органический состав гидродистиллята эфирного экстракта пихтовой лапки // Химия растительного сырья. – 2004. – №2. – С.39-46.
957. Колзунова Л.Г., Бабкин В.А., Медведева Е.Н., Золотарь Р.Н., Сергиенко В.И., Малков Ю.А., Остроухова Л.А. Ультрафильтрация экстрактов арабиногалактана, выделенных из древесины лиственницы сибирской // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 610-615.
958. Колосов П.В., Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Ольхов Ю.А., Генералова Е.Н. Влияние предварительной обработки раствором формальдегида на свойства продуктов карбоксиметилирования древесины сосны // Химия растительного сырья. – 2008. – №3. – С.55-58.
959. Колосов П.В., Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Юсупов В.Р., Генералова Е.Н. Свойства продуктов карбоксиметилирования, полученных из древесины сосны, модифицированной раствором формальдегида в щелочной среде // Химия растительного сырья. – 2009. – №3. – С.39-42.
960. Кононов В.И., Азаров В.И., Веревкин А.Н., Фаньковская А.А. Влияние химической обработки специальных видов вторичного волокнистого сырья по режиму щелочной варки на свойства волокнистой массы // Научные труды «Технология и оборудование для переработки древесины». Вып. 345., М.: МГУЛ 2009 г., 118 - 121с.
961. Кононов Г.Н. Древесная масса // Большая Российская энциклопедия. Том 9. М.:2007г., 334с.
962. Кононов Г.Н. Древесная смола // Большая Российская энциклопедия. Том 9. М.:2007г., 335с.
963. Кононов Г.Н. Древесные смолы. Б.Р.Э., т.9, с. 331. – М.: Большая Российская Энциклопедия, 2007.
964. Кононов Г.Н. Древесный уголь. Б.Р.Э., т.9, с. 331. – М.: Большая Российская Энциклопедия, 2007.

965. Кононов Г.Н., Азаров В.И. Древесный уголь // Большая Российская энциклопедия. Том 9. М.: 2007 г., 337 с.
966. Кононов Г.Н., Азаров В.И. Изучение процессов термолитиза лигнинсодержащего сырья методами термогравиметрии. Научные труды МГУЛ, вып. 277. М.: 1995, с. 27-32.
967. Кононов Г.Н., Азаров В.И. Нанотехнологии в химии природных и синтетических полимеров // Монография. Нанотехнологии и Наноматериалы в лесном комплексе. М.: МГУЛ, 2011, с. 121-146.
968. Кононов Г.Н., Азаров В.И. Химия древесины и синтетический полимеров. Учебник // Издательство МГУЛ, 2011 г.
969. Кононов Г.Н., Азаров В.И., Берсенева Е.С. Модифицированные аминокальдегидные олигомеры в производстве декоративных бумажных пленок // Научные труды «Технология и оборудование для переработки древесины». Вып. 342., М.: МГУЛ 2008 г., 46-49 с.
970. Кононов Г.Н., Азаров В.И., Берсенева Е.С. Факторы влияющие на качество бумажных облицовочных материалов и методы их регулирования // «Лесной вестник». Вып. №4., М.: МГУЛ 2008г., 101-104 с.
971. Кононов Г.Н., Азаров В.И., Буглай Б.М., Бухтияров В.П., Рыбин Б.М., Тришин С.П. и др. Композиция для покрытий (авторское свидетельство) // Авторское свидетельство СССР №943260, М.: 1983 г.
972. Кононов Г.Н., Азаров В.И., Веревкин А.Н., Дроздова В.С. Влияние модификаторов на технологические параметры модифицированных карбамидоформальдегидных олигомеров. «Лесной вестник». Вып. №2., М.: МГУЛ 2009 г., 129-133 с.
973. Кононов Г.Н., Азаров В.И., Винославский В.А. Практикум по химии древесины и синтетических полимеров. Учебное пособие //М.: Издательство МГУЛ, 2006 г.
974. Кононов Г.Н., Азаров В.И., Горячев Н.Л. Изучение компонентного состава микологически разрушенной древесины // Научные труды «Технологии и оборудование для переработки древесины» Вып. 358. М.: МГУЛ, 2012, с. 126-131
975. Кононов Г.Н., Азаров В.И., Горячев Н.Л., Фаньковская А.А. Модифицирование микологически разрушенной древесины нанодисперсиями элементоорганических соединений // «Лесной вестник». Вып. №7., М.: МГУЛ 2012г., 97-101 с.

976. Кононов Г.Н., Азаров В.И., Дроздова В.С. Исследование свойств бумаги с поверхностной обработкой // Научные труды «Технология и оборудование для переработки древесины». Вып. 338., М.: МГУЛ 2007 г., 28-33 с.
977. Кононов Г.Н., Азаров В.И., Нештенко В.С. Исследование влияние технологических параметров на свойства модифицированных карбамидоформальдегидных олигомеров // Научные труды «Технология и оборудование для переработки древесины». Вып. 331., М.: МГУЛ 2007 г., 97-101 с.
978. Кононов Г.Н., Азаров В.И., Никитин А.А., Берсенева Е.С. Влияние свойств декоративных бумаг на процессы их пропитки растворами олигомеров // «Лесной вестник». Вып. №6., М.: МГУЛ 2007 г., 58-59 с.
979. Кононов Г.Н., Азаров В.И., Никитин А.А., Берсенева Е.С. Изучение свойств декоративных бумаг // Научные труды «Технология и оборудование для переработки древесины». Вып. 338., М.: МГУЛ 2007 г., 23-27 с.
980. Кононов Г.Н., Азаров В.И., Тарасов С.М. Комплексная химическая переработка древесины. Технология лесохимических и гидролизных производств // Издательство МГУЛ, М.: 2008г.
981. Кононов Г.Н., Азаров В.И., Тарасов С.М., Иванова А.М. Катионные крахмалы – перспективные модификаторы аминоальдегидных олигомеров // «Лесной вестник». Вып. №5., М.: МГУЛ 2010 г., 152-156 с.
982. Кононов Г.Н., Азаров В.И., Тарасов С.М., Тарасова М.А. Клей для обработки целлюлозных материалов // Патент на изобретение №2333303. М.: 2008 г.
983. Кононов Г.Н., Азаров В.И., Тарасов С.М., Тарасова М.А. Клей для обработки целлюлозных материалов // Патент на изобретение №2333304. М.: 2008 г.
984. Кононов Г.Н., Азаров В.И., Фаньковская А.А. Исследование способности макулатуры бумажной специальной к гидромеханическому роспуску // Материалы Международного научно-практического семинара «Научно-технические решения актуальных проблем на предприятии в целлюлозно-бумажной промышленности». Минск, БГУ: 2008 г., 54-56с.

985. Кононов Г.Н., Азаров В.И., Чекунин Д.Б. Использование лазерной канфокальной микроскопии в исследовании нанодисперсий полиорганосилоксанов на целлюлозной и лигносодержащих подложках с помощью установки Solar-III // Материалы II –ой Международной конференции «Физикохимия лигнина». Архангельск 2007 г. 153-156 с.
986. Кононов Г.Н., Азаров В.И., Чекунин Д.Б. Исследование полиорганосилоксанов при производстве композиционных целлюлозно-полимерных материалов // «Лесной вестник». Вып. №6., М.: МГУЛ 2007 г., 47-52 с.
987. Кононов Г.Н., Азаров В.И., Чекунин Д.Б. Исследование свойств бумаги с поверхностной обработкой // «Лесной вестник». Вып. №4., М.: МГУЛ 2007 г., 62-65 с.
988. Кононов Г.Н., Азаров В.И., Чекунин Д.Б. Способ изготовления целлюлозно-полимерных композиционных материалов // Патент на изобретение №2301859. М.: 2008 г.
989. Кононов Г.Н., Азаров В.И., Чекунин Д.Б., Пахомов Е.И. Микроскопические исследования структурообразования полиорганосилоксанов на целлюлозо-содержащих подложках // Научные труды «Технология и оборудование для переработки древесины». Вып. 335., М.: МГУЛ 2007г., 84-88 с.
990. Кононов Г.Н., Азарова В.И., Дроздова В.С. Состав для поверхностной обработки целлюлозосодержащих материалов // Патент на изобретение №2342478. М.: 2008 г.
991. Кононов Г.Н., Буглай Б.М., Азаров В.И., Рыбин Б.М., Ерохин С.Н. Водорастворимые композиции для декоративно-защитной отделки древесины // Известия ВУЗов «Лесной журнал», Вып. №2., Архангельск.: 1985г., С. 65-67.
992. Кононов Г.Н., Веревкин А.Н., Тарасов С.М., Фаньковская А.А. Виды обработки древесного и целлюлозосодержащего сырья и их влияние на свойства получаемых волокнистых полуфабрикатов // Научные труды «Технологии и оборудование для переработки древесины» Вып. 353. М.: МГУЛ, 2011, с. 154-160
993. Кононов Г.Н., Волков В.А., Азаров В.И. Нанотехнологии в Целлюлозно-бумажной промышленности // Издательство МГУЛ, 2011.

994. Кононов Г.Н., Горошников В.А., Зуйков А.А., Горошникова И.В. Оценка возможности переработки макулатуры из денежных знаков в бумажную массу // Сборник трудов ЦНИИБ. «Юбилейный выпуск 2008». М.:ФГНУ «Росинформагротех» 2008г., 98-109с.
995. Кононов Г.Н., Мазитов Л.А., Климов В.О. Термолиз лигнинсодержащего сырья. – М.: Научные труды МГУЛ. Вып. 273, 1994, с. 61-65.
996. Кононов Г.Н., Мухин Д.В. Технология получения активных углей термолизом древесных отходов // Тезисы докладов Международной научно-практической конференции «Биоэнергетика и биотехнологии – эффективное использование отходов лесозаготовки и деревообработки», М.: МГУЛ 2009 г., 58-59 с.
997. Кононов Г.Н., Покровская Е.Н., Чистов И.Н., Великанова Н.В. Химические превращения древесины при длительном контакте с грунтами // ИВУЗ «Лесной журнал», №6, Архангельск: 2009 г., 88-93 с.
998. Кононов Г.Н., Самарцева О.С. Направленное изменение свойств бумаги путем поверхностной обработки // Научные труды «Технология и оборудование для переработки древесины». Вып. 338., М.: МГУЛ 2007 г., 34-37 с.
999. Кононов Г.Н., Сердюкова Ю.В., Зарубина А.Н. Технология производства целлюлозы. Учебно-методическое пособие // Издательство МГУЛ, М.: 2007г.
1000. Кононов Г.Н., Сидоров В.И., Котенева И.В., Котлярова И.А. Комплексная защита древесины путем поверхностного модифицирования составами на основе элементарорганических соединений бора // Научные труды «Технология и оборудование для переработки древесины». Вып. 349., М.: МГУЛ 2010 г., 144-149 с.
1001. Кононов Г.Н., Сомова Е.В., Винославский В.А. Синтез и исследование водорастворимых олигомеров // Научные труды МЛТИ Вып. 179., М.: 1986г., С. 113-116 с.
1002. Кононов Г.Н., Фаньковская А.А. Исследование способности макулатурной массы из денежных знаков к гидромеханическому роспуску и свойства получаемой бумажной массы // Научные труды «Технология и оборудование для переработки древесины». Вып. 342., М.: МГУЛ 2008 г., 124-129с.

1003. Кононов Г.Н., Фаньковская А.А., Дроздова В.С. Влияние механической и химической обработки МБС на свойства получаемого волокнистого полуфабриката // «Лесной вестник» №3, 2011, С. 136-140
1004. Кононов Г.Н., Цейтлин А.Г. Ацетоксимоксиланты для гидрофобизации древесины и древесных материалов // Научные труды МЛТИ Вып. 230., М.: 1990г., С. 122-124.
1005. Кононов Г.Н., Чекунин Д.Б., Самарцева О.С. Целлюлозно-полимерные материалы с применением кремнеорганических соединений // Научные труды «Технология и оборудование для переработки древесины». Вып. 331., М.: МГУЛ 2006г., 103-105 с.
1006. Кононов Г.Н., Азаров В.И., Нилова Т.И. Исследования продуктов термоллиза лигнинсодержащего сырья методами ИК-спектроскопии. – М.: Научные труды МГУЛ. Вып. 287, М.: 1996, с. 48-51.
1007. Кононова М.М. Органическое вещество почв. – М.: Изд. АН СССР, 1963, 314 с.
1008. Коптелова Е.Н., Кутакова Н.А., Третьяков С.И. Оптимизация параметров экстрагирования бетулина из технической бересты с применением ультразвука // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы V Всероссийского семинара. 24-26 апреля 2009 г., Барнаул, 2012. – С. 165-167.
1009. Коринова В.Ю., Базарнова Н.Г., Ольхов Ю.А. Влияние щелочной обработки на изменение структуры древесины // Химия растительного сырья. – 2003. – №4. – С.17-24.
1010. Коровин В.В., Оганесянц Л.А. Дуб в лесоводстве и виноделии. – М.: Де Ли Принт, 2007, 480 с.
1011. Корольков И.И. Перколяционный гидролиз растительного сырья. – М.: Лесная промышленность, 1968, 288с.
1012. Коропачинская Н.В., Тарабанько В.Е., Левданский В.А. Каталитическое окисление березового луба кислородом в сиреневый альдегид и ванилин // Химия растительного сырья. – 2004. – №1. – С.27-30.
1013. Корякин В.И. Термическое разложение древесины. – М.: Гослесбумиздат, 1962, 294 с.
1014. Костюкевич Н.Г., Зарубин М.Я. Влияние состава варочного раствора на превращения основных компонентов древесины при

- делигнификации кислородом в уксусной кислоте // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 215-216.
1015. Коталевский И.В., Воробьева Е.А. Микроволновое излучение как метод предобработки древесины // Физикохимия растительных полимеров: Материалы IV международной конференции. 14-17 июня 2011 г., Архангельск, 2011. – С. 199-203.
1016. Кравцова С.С., Дычко К.А., Хасанов В.В., Рыжова Г.Л. Химический состав экстрактов лабазника вязолистного *Filipendula ulmaria l. maxim* // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 362-366.
1017. Кротова И.В. Основные биологические активные вещества биомассы лимонника китайского // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 362-366.
1018. Кротова И.В., Ефремов А.А. Исследование физиологически активных веществ плодов лимонника китайского и коры лианы кирказона // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 85-86.
1019. Кротова И.В., Ефремов А.А., Кузнецова С.А. Поведение компонентов древесины осины при ее термокаталитической активации в условиях взрывного автогидролиза // Химия растительного сырья. – 1997. – №3. – С.10-15.
1020. Кузнецов Б.Н. Новые методы получения химических продуктов из биомассы сибирских пород деревьев // III Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Саратов, 2004.
1021. Кузнецов Б.Н. Химическая переработка древесины и перспективы развития лесопромышленного комплекса Сибири // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы Всероссийского семинара. 28-29 марта 2002 г., Барнаул, 2002. – С. 13-17.
1022. Кузнецов Б.Н., Ефремов А.А., Кузнецова С.А., Данилов В.Г., Кротова И.В., Первышина Г.Г. Изучение органосольвентной варки

- целлюлозы в присутствии различных катализаторов // Химия растительного сырья. – 1999. – №2. – С.85-90.
1023. Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Данилов В.Г., Яценкова О.В., Калачёва Г.С. Состав низкомолекулярных продуктов окислительной делигнификации древесины лиственницы в уксуснокислой среде // Химия растительного сырья. – 2010. – №2. – С.17-22.
1024. Кузнецов Б.Н., Левданский В.А., Еськин А.П., Полежаева Н.И. Выделение бетулина и суберина из коры березы, активированной в условиях «взрывного» автогидролиза // Химия растительного сырья. – 1998. – №1. – С.5-9.
1025. Кузнецов Б.Н., Левданский В.А., Полежаева Н.И. Экстракция бетулина низшими алифатическими спиртами из внешней коры березы *Betula pendula roth.*, активированной перегретым паром в присутствии щелочи // Химия растительного сырья. – 2004. – №2. – С.21-24.
1026. Кузнецов Б.Н., Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Васильева Н.Ю., Павленко Н.И., Данилов В.Г., Жижаев А.М. Получение водорастворимых компонентов термообратимых гелей из древесины березы // Химия растительного сырья. – 2004. – №1. – С.53-59.
1027. Кузнецова Б.Н., Левданский В.А., Кедрова Л.К., Еськин А.П., Полежаева Н.И., Сафонова Л.В., Павленко Н.И. Выделение и изучение экстрактивных продуктов коры осины // Химия растительного сырья. – 1998. – №3. – С.5-12.
1028. Кузнецова С.А. Изучение состава и токсико-фармакологических свойств гексанового и этанольного экстрактов бересты // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 277-282.
1029. Кузнецова С.А., Васильева Н.Ю., Данилов В.Г., Барышников С.В., Береговцова Н.Г., Шарыпов В.И. Получение водорастворимых компонентов термообратимых гелей из опилок осины // Химия растительного сырья. – 2005. – №1. – С.71-74.
1030. Кузнецова С.А., Данилов В.Г., Яценкова О.В., Иванченко Н.М. Делигнификация древесины березы уксусной кислотой в присутствии пероксида водорода и сернокислотного катализатора // Новые достижения в химии и химической технологии растительного

- сырья: Материалы III Всероссийского семинара. I кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 28-32.
1031. Кузнецова С.А., Данилов В.Г., Яценкова О.В., Кузнецов Б.Н. Каталитическая делигнификация древесины пихты смесью уксусной кислоты и пероксида водорода // Химия растительного сырья. – 2007. – №4. – С.15-20.
1032. Кузнецова С.А., Маляр Ю.Н., Скворцова Г.П., Ханчич О.А. Влияние природы и концентрации щелочи на выход бетулинсодержащих продуктов и содержание в них бетулина // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы V Всероссийского семинара. 24-26 апреля 2009 г., Барнаул, 2012. – С. 163-165.
1033. Кузнецова С.А., Михайлов А.Г., Скворцова Г.П., Александрова Н.Б., Лебедева А.Б. Интенсификация процесса водной экстракции арабиногалактана из древесины лиственницы // Химия растительного сырья. – 2005. – №1. – С.53-58.
1034. Кузнецова С.А., Скворцова Г.П., Михайлов А.Г. Интенсификация процесса экстракции арабиногалактана из древесины лиственницы методами СВЧ и акустической обработки // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 186-190.
1035. Кузнецова С.А., Яценкова О.В., Данилов В.Г., Калачева Г.С., Скворцова Г.П., Кузнецов Б.Н. Состав низкомолекулярных продуктов делигнификации древесины березы в среде «уксусная кислота-пероксид вода-вода- $H_2SO_4$  // Химия растительного сырья. – 2006. – №2. – С. 19-24.
1036. Кузнецова С.А., Яценкова О.В., Данилов В.Г., Кузнецов Б.Н. Окислительная делигнификация древесины лиственницы в среде уксусная кислота-пероксид водорода-вода в присутствии катализатора  $H_2MoO_4$  // Химия растительного сырья. – 2005. – №4. – С.35-39.
1037. Кузьмин Д.В., Прудова Т.А., Броварова О.В., Лаптева Е.М. Исследование структурно-химических трансформаций лигнина в процессе гумусообразования // Физикохимия: материалы III Международной конференции / под ред. д.х.н., проф. К.Г. Боголицына. – Архангельск, 2009 – С. 130-132.

1038. Курганов А.К., Карпицкий В.И., Рошин В.И. Углекислотный метод экстракции пихты сибирской // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. II кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 130-131.
1039. Кутакова Н.А. Экстракция древесной зелени в поле ультразвука // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 220-221.
1040. Лазарева Л.И., Чистова Н.Г., Зырянов М.А., Петрушева Н.А. Использование вторичного полиэтилентерефталата в производстве древесноволокнистых плит // Химия растительного сырья. – 2011. – №4. – С.311-313.
1041. Ле Куанг Зиен, Дейнеко И.П. Исследование состава продуктов каталитической щелочной варки // Физикохимия: материалы I Международной конференции / под ред. д.х.н., проф. К.Г. Боголицына. – Архангельск, 2005. – С. 84-88.
1042. Лебедев И.А., Кречетова С.П. Отбелка древесной массы. – М.: Лесная промышленность, 1973, 159 с.
1043. Левданский В.А. Получение кверцетина из древесины лиственницы в условиях «взрывного» автогидролиза в присутствии бисульфита магния // Химия растительного сырья. – 2008. – №4. – С.55-58.
1044. Левданский В.А., Бутылкина А.И., Иванченко Н.М., Кузнецов Б.Н. Экстрактивная переработка коры ели сибирской в ценные химические продукты // Химия растительного сырья. – 2011. – №1. – С.93-99.
1045. Левданский В.А., Кузнецов Б.Н., Полежава Н.И., Иванченко Н.М., Левданский А.В. Влияние активации коры березы перегретым паром на выход и состав экстрактов, содержащих бетулин и дубильные вещества // Химия растительного сырья. – 2005. – №2. – С.15-20.
1046. Левданский В.А., Кузнецова С.А., Полежаева Н.И., Иванченко Н.М. Получение кверцетина из древесины лиственницы методом «взрывного» автогидролиза в присутствии бисульфита магния и сернистокислого натрия // III Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Саратов, 2004.
1047. Левданский В.А., Левданский А.В., Иванченко Н.М., Кузнецов Б.Н. Изучение выделения бетулина из бересты березы органическими растворителями различной природы // Новые достижения в химии и

- химической технологии растительного сырья: Материалы V Всероссийского семинара. 24-26 апреля 2009 г., Барнаул, 2012. – С. 158-161.
1048. Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. Выделение бетулина алифатическими спиртами CV Всероссийского семинара. 24-26 апреля 2009 г., Барнаул, 2012. – С. 161-163.  $_3C_4$  из бересты березы, гидролизованной в водном растворе щелочи // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы
1049. Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. новые способы одностадийного синтеза аллобетулина, бензоата и фталата аллобетулина // Химия растительного сырья. – 2010. – №1. – С.75-80.
1050. Левданский В.А., Полежаева Н.И., Захарова О.В., Кузнецов Б.Н. Метод получения антоцианидиновых красителей из коры лиственницы и пихты // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 92-93.
1051. Левданский В.А., Полежаева Н.И., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. Изучение влияния предварительной активации коры осины в условиях взрывного автогидролиза на выход и состав экстрактивных веществ // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 172-177.
1052. Левданский В.А., Полежаева Н.И., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. Изучение экстракции коры березы гексаном, этилацетатом, изопропиловым спиртом и водой // Химия растительного сырья. – 2004. – №2. – С.17-20.
1053. Левданский В.А., Полежаева Н.И., Шилкина Т.А., Кузнецов Б.Н. Выделение экстрактивных веществ из коры лиственницы и пихты, активированной водяным паром в присутствии хлорида аммония // Химия растительного сырья. – 2001. – №4. – С.87-91.
1054. Леонова М.О., Пен Р.З., Бывшев А.В. Катализ пероксидной делигнификации древесины диоксидом титана // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. I кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 46-50.

1055. Леонович А.А. Теория и практика изготовления огнезащитных плит // Л.: МГУ, 1979, 120 с.
1056. Липин И.В., Демин В.А. Кинетика гипохлоритного окисления остаточного лигнина // Физикохимия растительных полимеров: Материалы IV международной конференции. 14-17 июня 2011 г., Архангельск, 2011. – С. 94-99.
1057. Лобанов В.В., Есякова О.А., Степень Р.А. Утилизация отходов гидродистилляцией древесной зелени темнохвойных пород // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. III кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 188-192.
1058. Лобанов В.В., Степень Р.А. Влияние хранения древесной зелени на содержание и состав пихтового масла // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 632-636.
1059. Ложкина Г.А., Исаева Е.В., Рязанова Т.В., Влияние различных факторов на процесс экстракции почек тополя бальзамического // Химия растительного сырья. – 2007. – №2. – С.51-54.
1060. Локтионова И.В., Радбиль А.Б., Золин Б.А., Радбиль Б.А., Кулагин Е.П. Перспективный путь переработки скипидара // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 558-562.
1061. Локтионова И.В., Радбиль А.Б., Радбиль Б.А., Кулагин Е.П. Получение пара-цимола из скипидара // III Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Саратов, 2004.
1062. Лунин В.В. Озонолиз как способ повышения реакционной способности древесины в процессах биоконверсии в сахара // Физикохимия растительных полимеров: Материалы IV международной конференции. 14-17 июня 2011 г., Архангельск, 2011. – С. 92-94.
1063. Любарский Л.В., Васильева Л.Н. Дереворазрушающие грибы Дальнего Востока // новосибирск: Наука Сиб. отделение, 1975, 165 с.
1064. Малков Ю.А., Остроухова Л.А., Онучина Н.А., Еськова Л.А., Бабкин В.А. Физико-химические свойства древесины лиственницы и

- растворов основных экстрактивных веществ // Химия растительного сырья. – 2006. – №4. – С.21-27.
1065. Манахова Т.Н., Казаков Я.В. Изменение свойств волокон хвойной сульфатной небеленой целлюлозы в процессах производства // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы V Всероссийского семинара. 24-26 апреля 2009 г., Барнаул, 2012. – С. 350-353.
1066. Манская С.М., Кодина Л.А. Геохимия лигнина // М.: Наука, 1975, 230 с.
1067. Маслов С.Г., Прейс Ю.И., Тарновская Л.И. Свойства битумов некоторых видов торфа Томской области // Химия растительного сырья. – 1998. – №4. – С.23-27.
1068. Махова Е.Г., Рязанова Т.В., Чупрова Н.А. Биодеструкция листовенничной одубины грибами *Trichoderma asperellum*, *Trichoderma koningi* // Химия растительного сырья. – 2001. – №4. – С.69-72.
1069. Медведев С.О., Степень Р.А. Влияние добавки отработанной древесной зелени пихты на физико-механические свойства древесноволокнистых плит // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы V Всероссийского семинара. 24-26 апреля 2009 г., Барнаул, 2012. – С. 522-523.
1070. Медведева Е.Н., Бабкин В.А., Макаренко О.А., Николаев С.М., Хобракова В.Б., Шулунова А.М., Федорова Т.Е., Еськова Л.А. Получение высокочистого арабиногалактана листовенницы и исследование его иммуномодулирующих свойств // Химия растительного сырья. – 2004. – №4. – С.17-23.
1071. Медведева Е.Н., Колзунова Л.Г., Бабкин В.А., Малков Ю.А., Остроухова Л.А., Онучина Н.А., Еськова Л.А. Совершенствование технологии получения арабиногалактана // III Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Саратов, 2004.
1072. Медведева Е.Н., Неверова Н.А., Федорова Т.Е., Бабкин В.А., Метелева Е.С., Душкин А.В., Толстикова Т.Г., Хвостов Х.В., Долгих М.П. Структурные превращения арабиногалактана из листовенницы сибирской при механохимической обработке и биологические

- свойства продуктов // Химия растительного сырья. – 2009. – №3. – С.49-56.
1073. Медведева С.А., Александрова Г.П., Тюкавкина Н.А., Дубровина В.И., Голубинский Е.П., Борсук Г.И., Коновалова Ж.А. Арабиногалактан лиственницы при коррекции дефектов фагоцитоза // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 103-104.
1074. Мельников О.М., Верещагин А.Л., Кошелев Ю.А. Исследование биологически активных соединений почек и листьев мужских растений облепихи крушиновидной // Химия растительного сырья. – 2010. – №2. – С.113-116.
1075. Микова Н.М., Иванов И.П., Чесноков Н.В., Кузнецова Б.Н., Жижаев А.М. Влияние термической предобработки древесины березы и осины на формирование углеродной структуры в присутствии КОН и NaOH // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы V Всероссийского семинара. 24-26 апреля 2009 г., Барнаул, 2012. – С. 513-515.
1076. Минзанова С.Т., Карасева А.Н., Миронов В.Ф., Карлин В.В., Выштакалюк А.Б. Получение водорастворимых комплексов пектиновых биополимеров с двухвалентными s-металлами // III Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Саратов, 2004.
1077. Минзанова С.Т., Миронов В.Ф., Смоленцев А.В., Соснина Н.А., Лапин А.А., Коновалов А.И. Технологические аспекты получения пектиновых веществ амаранта // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 104-105.
1078. Михайленко М.А., Шахтшнейдер Т.П., Брезгунова М.Е., Дребущак В.А., Дребущак Т.Н., Кузнецова С.А. Получение композитов бетулина с полимерами с использованием механохимической активации // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. II кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 131-134.
1079. Модин Н.А., Мурзич Р.М. Эксплуатационные свойства древеснослоистого пластика модифицированного карбамидом // Современные проблемы древесиноведения. – Воронеж, 1981, С.253-256.

1080. Модификация древесины синтетическими полимерами. – Минск.: 1973, 189 с.
1081. Мокшина Н.Я. Экстракция амикислот и витаминов. – Воронеж: Воронежская государственная технологическая академия, 2007, 247 с.
1082. Нарчуганов А.Н., Ефремов А.А. Исчерпывающая экстракция терпеноидов из древесной зелени с использованием растворителей различной полярности // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы V Всероссийского семинара. 24-26 апреля 2009 г., Барнаул, 2012. – С. 300-302.
1083. Нащекин В.Д. Ископаемые древесины из меловых третичных и четвертичных отложений средней Сибири. – М.: Наука, 1968, 175 с.
1084. Неверова Н.А., Медведева Е.Н., Левчук А.А., Бабкин В.А. О влиянии вида сырья и условий экстракции на свойства арабиногалактана лиственницы // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. II кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 80-82.
1085. Некрасов Д.Д., Балобанов В.М., Кобелев Р.В., Толстиков А.Г. Синтез ароилпируватов бетулина и оксима аллобетулона с потенциальной биологической активностью // III Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Саратов, 2004.
1086. Нетнин Н.Н. Технология целлюлозы. Т. 1. – М.: Лесная промышленность, 1976, 624 с.
1087. Никитин В.М. Теоретические основы делигнификации. – М.: Лесная промышленность, 1981, 295 с.
1088. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. – М.: Химия, 1966. 768 с.
1089. Ногин К.И. Сухая перегонка дерева лиственных и хвойных пород // Л.: Гос. научно-техн. изд-во Ленхимсектор, 1931, 451 с.
1090. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. – М.: Изд. МГУ, 1990, 325 с.
1091. Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И. Химия почв. – М.: Высшая школа, 2005. 558 с.;
1092. Оффан К.Б., Петров В.С., Ефремов А.А. Закономерности пиролиза скорлупы кедровых орехов с образованием древесного угля в

- интервале температур 200-500°C // Химия растительного сырья. – 1999. – №2. – С.61-64.
1093. Оффан К.Б., Петров В.С., Ефремов А.А. Продукты термokatалитического окисления скорлупы кедрового ореха // Химия растительного сырья. – 2001. – №4. – С.35-37.
1094. Пазухина Г.А., Балатюк Т.А. Отбелка сульфатной лиственной целлюлозы с использованием культуральных фильтратов дереворазрушающего гриба *Ganoderma applanatum* // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 241-242.
1095. Пазухина Г.А., Шабанов Ю.В. Изменение компонентного состава древесины ели в процессе ее делигнификации в системе пероксид водорода-уксусная кислота // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. I кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 50-53.
1096. Пазухина Г.А., Эвосоака А. Особенности делигнификации древесины эвкалипта различными модификациями натронной варки // Физикохимия: материалы I Международной конференции / под ред. д.х.н., проф. К.Г. Боголицына. – Архангельск, 2005. – С. 233-236.
1097. Панченко О.А., Титова О.И., Карелин А.С., Чен Т.Е. Исследование последовательной обработки древесины взрывным автогидролизом и трифтоуксусной кислотой // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. I кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 161-164.
1098. Патент №2128113 Россия / Шамаев В.А., Гвозденко С.П., Томин А.А. Способ получения модифицированной древесины.
1099. Пейве Я.В. Биохимия почв. – М.: 1961.
1100. Пен Р.З., Бывшев А.В., Шапиро И.Л., Мирошниченко И.В., Тарабанько В.Е. Низкотемпературная окислительная делигнификация древесины. 9. Пероксидная варка древесины разных пород // Химия растительного сырья. – 2001. – №3. – С.11-15.
1101. Пен Р.З., Бывшев А.В., Шапиро И.Л., Мирошниченко И.В., Тарабанько В.Е. Низкотемпературная окислительная делигнификация древесины. 7. Активность катализаторов окисления

- лигнина пероксидом водорода // Химия растительного сырья. – 2001. – №1. – С.43-48.
1102. Пен Р.З., Каретникова Н.В. Катализируемая делигнификация древесины пероксидом водорода и пероксикислотами (обзор) // Химия растительного сырья. – 2005. – №3. – С.61-73.
1103. Пен Р.З., Пен В.Р., Шпейт М.Ю., Тарабанько В.Е. Кинетика делигнификации древесины. 10. Некоторые особенности кинетики сульфатной и натронно-антрахиноновой варки // Химия растительного сырья. – 2001. – №1. – С.37-41.
1104. Пересыпкин В.И., Романкова Е.А. Биогеохимия лигнина // М.: Геос, 2010, 340 с.
1105. Пермякова Г.В., Лоскутов Г.В., Семенович А.В. Экстракция коры хвойных водно-органическими экстрагентами // Химия растительного сырья. – 2008. – №2. – С.43-46.
1106. Пермякова Г.В., Лоскутов С.Р., Семенович А.В. Влияние экстрагента на компонентный состав фенольного комплекса, извлекаемого из коры лиственницы гмелина // Химия растительного сырья. – 2008. – №2. – С.35-38.
1107. Пермякова Г.В., Лоскутов С.Р., Семенович А.В. Экстракция коры хвойных водой с добавлением моноэтаноламина // Химия растительного сырья. – 2008. – №1. – С.37-40.
1108. Петренко Е.В., Паршикова В.Н., Степень Р.А. Гидротермопереработка елово-пихтовой древесной зелени // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы V Всероссийского семинара. 24-26 апреля 2009 г., Барнаул, 2012. – С. 520-522.
1109. Плитные материалы и изделия из древесины и других одревесневших растительных остатков без добавления связующих. Под ред. В.Н. Петри. – М.: Лесная промышленность, 1979. 360 с.
1110. Поздеев Н.В. Производство и применение фибролитовых плит. – М.: Гослесбумиздат, 1963, 91 с.
1111. Покровская Е.Н., Кононов Г.Н., Чистов И.Н., Великанова Н.В. Химические превращения древесины при длительном контакте с грунтами. ИВУЗ Лесной журнал, №6, 2009. с.88-93.
1112. Покровская Е.Н., Котенёва Изменение содержания лигнина и полиоз в древесине во времени // Физикохимия: материалы I

- Международной конференции / под ред. д.х.н., проф. К.Г. Боголицына. – Архангельск, 2005. – С. 242-243.
1113. Покровская Е.Н., Чистов И.Н. Химические изменения лигнина древесины, длительное время находящиеся в грунтах // Физикохимия: материалы III Международной конференции / под ред. д.х.н., проф. К.Г. Боголицына. – Архангельск, 2009 – С. 142-144.
1114. Помогайбин А.В., Кавеленова Л.М., Силаева О.Н. Некоторые особенности химического состава и биологической активности листового опада видов рода орех (*Juglans l.*) при интродукции в среднем Поволжье // Химия растительного сырья. – 2002. – №4. – С.43-47.
1115. Почекутов И.С., Климанская Т.В., Рязанова Т.В., Тихомирова Г.В., Соболева С.В., Радбиль А.Б. Получение вторичных продуктов на основе терпеноидов живицы *Pinus silvestries l.* // Химия растительного сырья. – 2002. – №2. – С.151-152.
1116. Почекутов И.С., Рязанова Т.В., Тихомирова Г.В., Климанская Т.В. Превращения монотерпенов при изомеризации терпентина на цеолите «сахаптин» // Химия растительного сырья. – 2004. – №3. – С.127-129.
1117. Проблемы модификации древесины, перспективы развития ее производства и применение в народном хозяйстве. Материалы всесоюзной конференции. – Минск: Полымя, 1979. 310 с.
1118. Прокушкин С.Г., Степень Р.А., Прокушкин А.С., Каверзина Л.Н. Водорастворимые органические вещества сосновых подстилок и их аллелопатическая роль // Химия растительного сырья. – 1998. – №3. – С.13-20.
1119. Пунегов В.В., Патов С.А., Сычѳв Р.Л., Туманова Е.А. Электрохимическая трансформация  $\alpha$ -пинена в нестационарном поле импульсного тока как способ получения кислородсодержащих монотерпеноидов // III Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Саратов, 2004.
1120. Рабинович М.Л. Теоретические основы биотехнологий древесных композитов. В 2-х кн., кн. I. – М.: Наука, 2001, 264 с.
1121. Рабинович М.Л. Теоретические основы биотехнологий древесных композитов. В 2-х кн., кн. II. – М.: Наука, 2001, 264 с.
1122. Радбиль А.Б., Журинова Т.А., Старостина Е.Б., Радбиль Б.А. Полимеризация альфа-пинена в присутствии катализаторов

- Фриделя-Крафтса // Химия растительного сырья. – 2004. – №4. – С.39-48.
1123. Радбиль А.Б., Радбиль Б.А., Золин Б.А. Научно-практические аспекты глубокой переработки скипидара // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. III кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 124-128.
1124. Рашидова С.Ш., Воропаева Н.Л., Васильева С.А. Технологические особенности фильтрования биополимерных растворов, содержащих пектиновые вещества // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 562-567.
1125. Рашидова С.Ш., Воропаева Н.Л., Сарымсаков А.А., Рубан И.Н. Перспективы производства природных полимеров на основе переработки растительного сырья // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 530-542.
1126. Речкина Е.А., Губаненко Г.А., Рубчевская Л.П. Комплексная переработка древесной зелени сосны обыкновенной // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. II кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 45-46.
1127. Рипачек В. Биология дереворазрушающих грибов // М.: Лесная промышленность, 1967, 276 с.
1128. Роговина С.З., Грачев А.В., Алексанян К.В., Прут Э.В. Исследование термостабильности смесей на основе синтетических полимеров и природных полисахаридов // Химия растительного сырья. – 2010. – №4. – С.45-50.
1129. Романов Н.Т. Технология древесных пластиков и плит. – М.: Лесная промышленность, 1965. 500 с.
1130. Роценс К.А. Технологическое регулирование свойств древесины // Рига: Зинатне, 1979, 220 с.
1131. Роценс К.А., Берзон А.В., Глубис Я.К. Особенности свойств модифицированной древесины. – Рига: Зинатне, 1983. 207 с.

1132. Рудковский А.В., Щипко М.Л., Головина В.В., Еремина А.О., Левданский В.А., Полежаева Н.И., Кузнецов Б.Н. // Химия растительного сырья. – 2003. – №1. – С.97-100.
1133. Русьянова Н.Д. Углекислотная химия. – М.: Наука, 2003, 316 с.
1134. Рыбин Б.М. Технология и оборудование защитно-декоративных покрытий древесины и древесных материалов. – М.: Изд-во МГУЛ, 2003, 567 с.
1135. Рьякова А.Г. О химическом составе гнили древесины березы и осины. Журнал прикладной химии №2, 1958. с. 265-273;
1136. Саломатина О.В., Половинка М.П., Корчагина Д.В., Бархаш В.А. Биомиметрические превращения диэпоксидов R(+)-лимонена // III Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Саратов, 2004.
1137. Сангалов Ю.А., Красулина Н.А., Турьянов Р.А., Мифтахов А.А., Латыпов Ф.Ш. Новые направления применения природной смолы – сосновой живицы // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 133-134.
1138. Селиванов Н.Ю., Шкодина О.Г., Галицкая А.А., Богатырев В.А., Игнатов В.В. Проточный ферментализм пектиновых полисахаридов // III Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Саратов, 2004.
1139. Селиванов Н.Ю., Шкодина О.Г., Сумарока М.В., Емельянова Н.В., Юрлов В.А., Игнатов В.В. Исследование биологической активности препаратов пектиновых олигосахаридов // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 135-136.
1140. Семенова И.Г. Фитопатология. Дереворазрушающие грибы, гнили и патологические окраски древесины. – М.: МГУЛ, 2008, 72 с.
1141. Семенов В.В. Гидрофобизация древесностружечных и древесноволокнистых плит кремнийорганическими мономерами и жидкостями // Химия растительного сырья. – 2009. – №4. – С.177-181.
1142. Семенович А.В., Пермякова Г.В., Лоскутов С.Р. Кора хвойных пород как сорбент нефтепродуктов // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III

- Всероссийского семинара. III кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 181-185.
1143. Симкин Ю.Я. Термохимическая переработка неликвидной древесины лиственницы сибирской // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. I кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 248-255.
1144. Симкин Ю.Я., Беседина И.Н., Орлов А.А. Взаимосвязь дисперсности коры и механической прочности ее брикетов и углей // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. I кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 131-132.
1145. Сеницын А.П. Биоконверсия лигноцеллюлозных материалов. – М.: Изд. МГУ, 1995, 224 с.
1146. Синчук А.В., Бондарева Т.А., Мутовина М.Г., Фадеев Б.А. Магний-бисульфитная варка волокнистого полуфабриката для производства лайнера и флютинга из лиственных пород древесины // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. I кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 249-251.
1147. Скурихин И.М. Химия коньяков и бренди. М.: Де Ли Принт, 2005, 296 с.
1148. Славянский А.К. Новые методы пиролиза древесины. – М.: Лесная промышленность, 1965, 253 с.
1149. Смирнов А.В. Технология и механизация фанерного производства. – М.: Гослесбумиздат, 1961, 368 с.
1150. Соколов О.М., Чухнин Д.Г. Деструкция полимеров древесины плазмохимическим методом // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 257-258.
1151. Соловьев В.А. Кинетика микогенного разложения основных компонентов древесины. Труды 4-й международной конференции «Фундаментальных исследований в области комплексного использования древесины». – Рига.: 1982. с. 53-55.
1152. Соловьев В.А. Микогенный ксилолиз, его экологическое и технологическое значение. В кн. Научные основы устойчивости лесов к дереворазрушающим грибам. – М.: наука, 1992. с. 140-171;

1153. Сорокина И.В., Жукова Н.А., Волкова Е.Б., Толстикова Т.Г., Шульц Э.Э., Позднякова С.В., Грек О.Р. Новые пептидные производные бетулиновой кислоты – корректоры токсических эффектов цитостатиков // III Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Саратов, 2004.
1154. Сорокопуд А.Ф., Иванов П.П. исследование физико-химических свойств водных и водно-спиртовых экстрактов ирги и шиповника // Химия растительного сырья. – 2002. – №2. – С.111-116.
1155. Справочник фанерщика. 3-е изд/ Под ред. И. А. Фрейдина. – М.: Лесная промышленность, 1968, 829 с.
1156. Страхов В.М. Пиролиз лигнина – эффективный способ получения специальных углеродистых материалов // Физикохимия: материалы I Международной конференции / под ред. д.х.н., проф. К.Г. Боголицына. – Архангельск, 2005. – С. 246-249.
1157. Судакова И.Г., Гарынцева Н.В., Кузнецов Б.Н. Получение древесных плитных материалов с использованием связующих на основе суберина березовой коры // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. III кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 288-292.
1158. Судакова И.Г., Гарынцева Н.В., Кузнецов Б.Н. Получение древесных плитных материалов с использованием связующих на основе суберина березовой коры // Химия растительного сырья. – 2011. – №3. – С.65-68.
1159. Судакова И.Г., Иванов И.П., Иванченко Н.М., Кузнецов Б.Н. Защитные составы для древесины на основе суберина коры березы// Химия растительного сырья. – 2005. – №1. – С.59-63.
1160. Судакова И.Г., Иванов И.П., Кузнецова Б.Н. Защитные составы для древесины на основе суберина коры березы // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 654-658.
1161. Судакова И.Г., Кузнецов Б.Н., Гарынцева Н.В., Королькова И.В. Состав и связующие свойства лигнинов, полученных окислительной делигнификацией древесины пихты, осины и березы в среде уксусной кислоты // Химия растительного сырья. – 2010. – №3. – С.55-60.

1162. Судакова И.Г., Кузнецов Б.Н., Иванов И.П., Иванченко Н.М. // Химия растительного сырья. – 2004. – №1. – С.31-34.
1163. Сулакова И.Г., Кузнецов Б.Н., Гарынцева Н.В. Изучение процесса выделения субериновых веществ из бересты березовой коры // Химия растительного сырья. – 2008. – №1. – С.41-44.
1164. Сысоева М.А., Кузнецова О.Ю., Гамаюрова В.С., Суханов П.П., Зиятдинова Г.К., Будникова Г.К. Исследование золя водных извлечений чаги. III. Влияние состава сырья на выход экстрактивных веществ водных извлечений чаги // Химия растительного сырья. – 2004. – №4. – С.29-34.
1165. Тарабанько В.Е. Экстракционные методы в химической переработке древесины и углеводов // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы V Всероссийского семинара. 24-26 апреля 2009 г., Барнаул, 2012. – С. 118-120.
1166. Тарабанько В.Е., Первышина Е.П., Злотникова Н.В., Кузнецов Б.Н. Исследование влияния концентрации гидроксид-иона на кинетику окисления осиновой древесины кислородом // Химия растительного сырья. – 1998. – №3. – С.47-53.
1167. Тарабанько В.Е., Первышина Е.П., Невкрытова Т.А., Пен Р.З. Исследование кинетики процесса окисления осиновой древесины кислородом в щелочной среде // Химия растительного сырья. – 1999. – №4. – С.53-59.
1168. Тарабанько В.Е., Ульянова О.А., Калачева Г.С. Исследование динамики содержания терпеновых соединений в компостах на основе сосновой коры и их ростостимулирующей активности // Химия растительного сырья. – 2010. – №1. – С.121-126.
1169. Тейт Р. Органическое вещество почвы. – М.: Мир, 1991, 400 с.
1170. Тимошевич М.А. Атлас патогенных микромицетов древесных растений Сибири // Новосибирск, Гео, 2012, 250 с.
1171. Торгашов В.И., Зубец О.В., Герт Е.В., Капуцкий Ф.Н. О роли полиуронидных компонентов растительной ткани в связывании минеральных компонентов почвы // Химия растительного сырья. – 2011. – №4. – С.25-31.
1172. Тришин С.П. Технология древесных плит, М.: Изд-во МГУЛ, 2001, 187 с.
1173. Трофимова Н.Н., Бабкин В.А., Курец И.З. Паровзрывной автогидролиз как перспективный способ предобработки

- лигноцеллюлозного остатка древесины лиственницы для получения кристаллической глюкозы // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы Всероссийского семинара. 28-29 марта 2002 г., Барнаул, 2002. – С. 17-19.
1174. Трофимова Н.Н., Бабкин В.А., Чемерис М.М. Катализируемый паровзрывной гидролиз целлолигнинового остатка древесины лиственницы // Химия растительного сырья. – 2002. – №2. – С.53-56.
1175. Трофимова Н.Н., Бичевина О.Б., Бабкин В.А. Углеводный состав целлолигнина лиственницы // Химия растительного сырья. – 2004. – №3. – С.11-14.
1176. Трофимова Н.Н., Гордиенко И.И., Бабкин В.А. Изучение зависимости выхода редуцирующих веществ от параметров кислотного гидролиза целлолигнина лиственницы // Химия растительного сырья. – 2005. – №4. – С.25-28.
1177. Трофимова Н.Н., Малков Ю.А., Остроухова Л.А., Бабкин В.А. Разработка новой технологии получения кристаллической глюкозы из древесины лиственницы применительно для гидролизного производства // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 265-256.
1178. Тулаева Л.А., Потапов Г.П., Шамшина И.Н. Выделение из природного сырья и химическая модификация производных хлорофилла А // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы Всероссийского семинара. 28-29 марта 2002 г., Барнаул, 2002. – С. 237-239.
1179. Туманова Т.А. Физико-химические основы отбелки целлюлозы. – М.: Лесная промышленность, 1984, 215 с.
1180. Тюлькова Ю.А., Рязанова Т.В., Еременко О.Н. Получение дубильных экстрактов из коры хвойных пород // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы V Всероссийского семинара. 24-26 апреля 2009 г., Барнаул, 2012. – С. 364-366.
1181. Угай М.Ю., Поборончук Т.Н., Еремина А.О., Петров В.С. Тонкая структура активных углей из скорлупы ореха сосны сибирской // Новые достижения в химии и химической технологии растительного

- сырья: Материалы III Всероссийского семинара. III кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 160-163.
1182. Удальцов В.А., Давляшин К.С., Пазухина Г.А. Делигнификация древесины в системе гидроксид калия-изобутанол-вода в присутствии гидразина // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы V Всероссийского семинара. 24-26 апреля 2009 г., Барнаул, 2012. – С. 71-72.
1183. Федотов Г.Н., Рудометкина Т.Ф. Гумусовые кислоты в почвах. // лесной вестник, 2010, №7, с. 93-97
1184. Флейшер В.Л., Выглазов О.Г., Чуйко В.А., Ламоткин С.А. Синтез изоборнилизовалериата и его свойства // Химия растительного сырья. – 2007. – №4. – С.61-64.
1185. Флейшер В.Л., Ламоткин С.А., Выглазов О.Г., Чуйко В.А. Изучение реакции ацилирования камфена уксусным ангидридом по реакции Фриделя-Крафтса // Химия растительного сырья. – 2009. – №1. – С.67-72.
1186. Флехтер О.Ю., Балтина Л.А., Нигматуллина Л.Р., Медведева Н.И., Ашавина О.Ю., Толстиков Г.А., алин Ф.З. Синтез физиологически активных веществ на основе бетулина и его производных // Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов. – Сыктывкар, 2000. – С. 148-149.
1187. Фляте Д.М. Свойства бумаги. М.: Лесная промышленность, 1970, 456 с.
1188. Фостер Д. Химическая деятельность грибов. Пер. с англ. – М.: Изд. Иностранной литературы, 1950, 651 с.
1189. Хакимова Ф.Х., Ковтун Т.Н. Бисульфитная делигнификация молодой древесины березы // Химия растительного сырья. – 2008. – №4. – С.23-28.
1190. Халимова Л.Х., Шакиров А.Н., Скорняков А.Н., Петухова Н.И., Зорин В.В. Исследование влияния предобработки древесных опилок глицерином на их ферментативный гидролиз // Башк. Хим. Ж. – 2012 т.19, №4. – С.10-12.
1191. Характеристики ископаемой древесины китайской пихты / Lu Xi-xian и др. // Chem. and Ind. forest Prod. - 2000. - 20, № 2. - С. 59 - 64.
1192. Хасанов В.В., Рыжова Г.Л., Куряева Т.Т., Дычко К.А. Изучение состава и антиокислительной активности продуктов водно-паровой

- дистилляции пихты сибирской (*Abies sibirica ledeb*) // Химия растительного сырья. – 2009. – №4. – С.83-88.
1193. Хведелидзе В.Г., Буцхрикидзе Б.А., Хведелидзе Г.В., Горгодзе Г.З., Гегешидзе М.Г., Квантидзе В.А. Результаты исследований химического состава экстракционного масла чайного листа // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. II кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 78-80.
1194. Холькин Ю.И. Технология гидролизных производств, М.: Лесная промышленность, 1989, 496 с.
1195. Худенко С.В., Перменов Д.Г., Маркин В.И., Базарнова Н.Г. Расчет температуры начала интенсивной термической деструкции природных и химически модифицированных полисахаридов // Химия растительного сырья. – 2001. – №3. – С.127-128.
1196. Хунт М., Горратт А. Консервирование древесины. – М.-Л.: Гослесбумиздат, 1961, 454 с.
1197. Хухрянский П.Н. Прессование древесины // М.: Лесная промышленность, 1964, 351 с.
1198. Цыганова С.И., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н., Королькова И.В. Особенности карбонизации древесины березы, модифицированной хлоридами цинка и железа // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 59-63.
1199. Частухин В.Я. Разложение лесного опада чистыми культурами базидиальных грибов. Ученые записки ЛГУ, сер. биол. наук, 1962, т. 49, с. 313-322
1200. Частухин В.Я. распад растительных остатков и роль грибов в процессе почвообразования. Агробиология, 1952, №3, с. 12-25
1201. Чепрасова М.Ю., Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Коталевский И.В. Карбоксиметилирование древесины под воздействием микроволнового излучения в среде различных растворителей // Химия растительного сырья. – 2011. – №1. – С.77-80.
1202. Чесноков Н.В., Микова Н.М., Дроздов В.А., Кузнецов Б.Н. Получение и свойства пористых углеродных материалов из целлюлозы и графита // Новые достижения в химии и химической

- технологии растительного сырья: Материалы III Всероссийского семинара. I кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 255-258.
1203. Чесноков Н.В., Цыганова С.И., Мельников А.Н. Получение пористых углеродных материалов карбонизацией модифицированной  $ZnCl_2$  II Всероссийского семинара. 21-22 апреля 2005 г., Барнаул, 2005. – С. 182-186. древесины сосны и березы // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы
1204. Чистова Н.Г. Производство древесноволокнистых плит сухим способом // Химия растительного сырья. – 2009. – №2. – С.141-144.
1205. Чистова Н.Г., Алашкевич Ю.Д., Зарипов З.З. Производство древесноволокнистых плит сухим способом // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. I кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 210-212.
1206. Чистова Н.Г., Петрушева Н.А., Алашкевич Ю.Д., Чижов А.П. Безотходные технологии в производстве ДВП // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. I кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 212-214.
1207. Чухарева Н.В., Тарновская Л.И., Маслов С.Г. Влияние температуры и среды нагрева торфа на свойства гуминовых кислот // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы Всероссийского семинара. 28-29 марта 2002 г., Барнаул, 2002. – С. 191-194.
1208. Чухарева Н.В., Шишмина Л.В., Новиков А.А. Физико-химические характеристики торфяных гуминовых кислот и остатков их кислотного гидролиза // Химия растительного сырья. – 2003. – №3. – С.11-15.
1209. Шамаев В.А. Химико-механическое модифицирование древесины // ВГЛТА. – Воронеж, 2003, 260 с.
1210. Шамаев В.А., Попова Н.И., Шамаева А.А. Способ получения прессованной древесины // Воронеж, лесотехн. ин-т. - 1981. №48.
1211. Шанина Е.В., Репях С.М. Выделение экстрактивных веществ водно-этанольными растворами из древесной зелени *Pinus silvestris* // Химия растительного сырья. – 2003. – №1. – С.61-63.
1212. Шарков В.И. Гидролиз древесины // Л.: Гослестехиздат, 1936, 363 с.

1213. Шарков В.И. Гидролизное производство. Т.3. – М-Л.: Гослесбумиздат, 1950, 552 с.
1214. Шарков В.И. Гидролизное производство. Ч. 1. – М.: Гослестхиздат, 1945.
1215. Шелеметьева О.В., Макаренко М.А. Особенности производства и стандартизации экстракта коры ивы // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. II кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 93-94.
1216. Шиврина А.Н., Маслова Р.А. Аминокислотный состав гуминоподобных комплексов, образуемых некоторыми дереворазрушающими грибами. Почвоведение, 1963, №11, с. 63-67
1217. Шиврина А.Н., Низковская О.П. О биосинтезе некоторых ароматических соединений дереворазрушающими грибами. – Изд. АН СССР сер. биология, 1966, №2, с. 287-294
1218. Шиврина А.Н., Низковская О.П., Фалина Н.Н., Маттисон Н.Л., Ефименко О.М. Биосинтетическая деятельность высших грибов. – М.: Наука, 1969, 243 с.
1219. Шиврина А.Н., Низковская О.П., Фалина Н.Н., Маттисон Н.Л., Ефименко О.М. Биосинтетическая деятельность высших грибов. – М.: Наука, 1969, 243 с.
1220. Шишмаков А.Б., Еранкин С.В., Микушина Ю.В., Корякова О.В., Валова М.С., Петров Л.А. Активный уголь и углерод-оксидные композиционные материалы на основе порошковой целлюлозы // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы IV Всероссийского семинара. I кн. 21-23 апреля 2009 г., Барнаул, 2009. – С. 76-78.
1221. Шутов Г.М. Модифицирование древесины термохимическим способом: обзорная информация // Минск: ВНИИ, 1982, 62 с.
1222. Шутова В.В., Кадималиев Д.А., Ревин В.В. Идентификация продуктов биodeградации лигнина грибом *Ranus Tigrinus* // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы Всероссийского семинара. 28-29 марта 2002 г., Барнаул, 2002. – С. 41-43.
1223. Щипко М.Л., Чунарев Е.Н., Кузнецов Б.Н. Обработка режимов получения бетулина на пилотной установке // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы

- III Всероссийского семинара. III кн. 23-27 апреля 2007 г., Барнаул, 2007. – С. 46-51.
1224. Эриньш П.П., Кулькевица И.Ф. Влияние условий обработки на процесс пластификации березовой древесины аммиаком // Химия древесины, 1987, №3, С. 93-96.
1225. Юдина Н.В., Зверева А.В., Ломовский О.И. Способ получения водорастворимых биологически активных веществ из торфа // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы Всероссийского семинара. 28-29 марта 2002 г., Барнаул, 2002. – С. 230-234.
1226. Юдина Н.В., Тихова В.И. Структурные особенности гуминовых кислот торфов, выделенных разными способами // Химия растительного сырья. – 2003. – №1. – С.93-96.
1227. Юрьев Ю.Л. Древесный уголь. Справочник. – Екатеринбург: Сократ, 2007, 184 с.
1228. Aho A., Kumar N., Eranen K., Backman P., Hupa M., Salmi T., Murzin D. Yu. Catalytic pyrolysis of woody biomass. Катал. В промышленности. 2008, №2, pp. 49-56.
1229. Fabian P., Farkaš J. Spracovateľnosť bukových lesných štiepok na sulfatove buničiny [Получение сульфатной целлюлозы из всей биомассы буковой древесины]. Pap. a celul., 1985, 40, №10, 207-210
1230. Fang Mengxiang, Song Chang-zhong, Shen De-kui, Luo Zhong-yang, Cen Ke-fa. Zhejiang daxue xuebao [Экспериментальное исследование пиролиза и воспламенения древесины]. Gongxue ban=J. Zhejiang Univ. Eng. Sci. 2008.42, №3, pp. 511-526.
1231. Kononov G.N., Azarov V.I., Goryachev N.L. Modifying of mycologic destructed wood by nanodispersion element organic connections // Journal «Scientific Israel – Technological Advantages», Vol. 14, №1, 2012.
1232. Ptonka Anna M., Rutkowski Jan, Szopinski Kuszard. Przemiany ligniny podczas delignifikacji masy celulozowej za pomoca ozonu [Изменение лигнина во время делигнификации целлюлозы под действием озона] // Zesz. Nauk. Akad. Techn.-rol. Bydgoszczy: Chem. I technol. Chem., 1984 (1985), №7. pp. 51-56.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

1233. Гранберг И.И., Практические работы по органической химии. 4-е изд. – М.: Дрофа, 2001, 349 с.
1234. Некрасов В.В. Руководство к малому практикуму по органической химии. 5-е изд. – М.: Химия, 1975, 328 с.
1235. Руководство к лабораторным занятиям по органической химии – под ред. Н.А. Тюкавкиной. 3-е изд. – М.: Дрофа, 2003, 383 с.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- 1,3-дифосфоглицериновая кислота 114**  
1,6-дигидроникотиновая кислота 140  
1,8-цинеол 433, 439  
1→3глюкназы 170  
18-гидрокси-9-октадеценовая кислота 165  
1-фенилтетрагидронафталин-2,3-лактоны 405  
1-фенилтетрагидронафталины 404  
2,3,4,5,6-пентахлорфенол 148  
2,3-диметил-5-соланезилбензахинон 69  
2,5-дифенилтетрагидрофураны 403  
2,6-диметокси-п-хинон 399  
22-гидроксидокозановая кислота 165  
2-амино-4,6-динитротолуол 154  
2-гексеналь 736  
2-гидроксиламино-4,6-динитротолуол 155  
2-метил-1,4-нафтохинон 470  
2-метилфукоза 74  
2-нитрозо-4,6-динитротолуол 154  
2-фенил-4-бензилтетрагидрофураны 403  
2-фосфоглицериновая кислота 114  
2-эпимераза 89  
2-этилгексанол-1 156  
3,4-бензопирен 151, 152, 153  
3,4-дибензилтетрагидрофураны 403  
3,4-диванилилтетрагидрофуран 403  
3,5,2',4'-тетраоксистильбен 590  
3,5,3',4',5'-пентаоксистильбен 591  
3,5,3',4'-тетраоксистильбен 590  
3,5,4'-триоксистильбен 590  
3,5-диметокси-4-оксистильбен 590  
3,5-диметоксистильбен 394  
3-амино-2,5-дихлорбензойная кислота 158  
3-дегидрохинатдегидратаза 137  
3-о-галлоилхинная кислота 411  
3-о-дигаллоил,4,5-ди-о-галлоилхинная кислота 411  
3-фосфоаденозин-5-фосфосульфат (PAPS) 98  
3-фосфоглицериновая кислота 114  
3-фосфоглицериновый альдегид 114  
3-фосфошикимовая кислота 134  
4-изомераза 89  
4-нитро-о-фенилдиамин 153  
4-оксистильбен 394  
4-о-метил-D-глюкуроновая кислота 308  
4-о-метилглюкуронарабоксилан 316, 318  
4-о-метилглюкуронарабоксилан 498  
4-о-метилглюкуронксилан 317, 320  
4-о-метилглюкуронксилан 663  
4-хлоранилин 153  
4-эпимераза 89  
5-амино-4-имидазол-N-сукцинкарбоксамидрибонуклеотид 100  
5-амино-4-имидазолкарбоксамидрибонуклеотид 102  
5-аминоимидазолрибонуклеотид 100  
5-аминолевулиновая кислота 62  
5-енолпирувилшикимат-3-фосфат 133  
5-метилбарбитуровая кислота 127  
5-метилфурфурол 637  
5-метилцитозин 127  
5-фортамидо-4-имидазолкарбоксамидрибонуклеотид 101  
5-фосфорибозил-1-пирофосфат 103  
5-фосфорибозил-1-пирофосфат 99  
5-фосфорибозиламин 99  
6,7-диметилизоаллоксазин 471  
6-фосфоглюконовая кислота 118  
9,10,18-тригидроксиоктадекановая кислота 165  
9,10-дигидрооксиоктадекандиовая кислота 165  
9-окта децендиовая кислота 165
- A;B;C;D-гинголиды 437, 443, 444**  
ADP (аденозиндифосфат) 52, 53, 68, 71, 423  
ADP глюкоза 122  
APS (аденозин-5'-фосфосульфат) 98  
APS-киназа 99  
ATP (аденозинтрифосфат) 52, 53, 67, 68, 71, 423  
ATP-аденилат аминокислоты 109  
ATP-синтеза 68  
ATP-сульфурилаза 76, 98
- D-галактуроновая кислота 132, 662**  
D-глюкуроновая кислота 132, 308, 662  
D-дигиноза 422  
D-дигиталоза 422  
D-инозит 132  
D-ксилопираноза 308  
D-маннопираноза 307  
D-рибит 471  
D-сарментоза 422

## **Fe-редуктаза 81**

### **L-арабофураноза 308**

L-аскорбиновая кислота 92  
L-инозит 132  
L-лизин 139, 140  
L-олеандроза 422  
L-орнитин 139  
L-рамнопираноза 308  
L-теветоза 422  
L-тирозин 139, 140, 167  
L-триптофан 139  
L-фенилаланин 140, 141  
L-формилбутаналь 141  
L-цитронелловая кислота 736

### **N,N-диметиланилин 153, 154**

N-,O-дезалкилирование 151  
NADP+  
(никотинамидаденинтринуклеотид) 67  
NADPH 67  
NAD-фактор 74  
п-гидрокси-N,N-диметиланилин 153  
N-гликозиды 421, 423,464  
N-глюкозилтрансфераза 160  
N-глюкоксилирование 152  
N-деалкилирование 151  
N-метиланилин 153  
N-окисление 151  
п-оксиацетанилид 153  
п-оксикоричные кислоты 391  
п-оксикоричные спирты 391

### **S-гидроксиметилфурфурол 637**

S-гликозиды 421  
S-дезалкилирование 152

### **UPD глюкоза 122**

#### **$\alpha$ -, $\beta$ - фарнезены 435, 440, 442**

$\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -бизаболены 435, 441, 445  
 $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -туяплицины 407  
 $\alpha$ -,  $\beta$ -неранолиды 435, 440, 442  
 $\alpha$ -,  $\beta$ -пинены 434, 440, 657, 703, 704, 705  
 $\alpha$ -,  $\beta$ -терпиненолы 433, 439  
 $\alpha$ -,  $\beta$ -туяплицинолы  
 $\alpha$ -,  $\beta$ -феландрен 432, 433, 439  
 $\alpha$ -,  $\gamma$ -терпинены 432, 433, 439, 705  
 $\alpha$ -, $\beta$ -оцимены 432, 433, 438

$\alpha$ -, $\beta$ -сторезины 476

$\alpha$ -, $\beta$ -эвдесмолы 436, 441, 442

$\alpha$ -, $\beta$ -, $\gamma$ -, $\varepsilon$ -каротины 437, 445-447, 733

$\alpha$ - $\beta$ -2,3,4,6-тетра-о-галлоил-D-глюкоза 410

$\alpha$ - $\gamma$ -диаминомасляная кислота 425

$\alpha$ -аланин 424

$\alpha$ -аланин 95

$\alpha$ -аминоадипиновая кислота 425

$\alpha$ -аминокислоты 383

$\alpha$ -аминопимелиновая кислота 425

$\alpha$ -атлантон 736

$\alpha$ -бизаболол 435, 441, 442

$\alpha$ -геранеол 432, 433, 438

$\alpha$ -ионон 386

$\alpha$ -кето- $\delta$ -аминокапроновая кислота 140

$\alpha$ -кетоглутаровая кислота 96

$\alpha$ -кетоизовалериановая кислота 96

$\alpha$ -кетокaproновая кислота 96

$\alpha$ -терпениол 705

$\alpha$ -токоферол 470

#### **$\beta$ -, $\gamma$ -кариофиллены 436, 441, 442**

$\beta$ -1,3,6-три-о-галлоил- $\beta$ -глюкоза 409

$\beta$ -D-(1 $\rightarrow$ 4)глюкан 161

$\beta$ -D-глюкогаллин 409

$\beta$ -D-глюкопиранозид-1-(2-хлорэтил)-  
фосфонат 158

$\beta$ - $\gamma$ -дибензилбутиролактоны 402

$\beta$ - $\gamma$ -дибензилбутаны 401

$\beta$ -аланин 424

$\beta$ -геранеол 432, 433, 438

$\beta$ -гидрокси- $\beta$ -метилглутарил CoA 130

$\beta$ -глюкозидаза 140

$\beta$ -кадинен 436, 441, 442

$\beta$ -окисление 120

$\beta$ -пента-о-галлоил-D-глюкоза 410

$\beta$ -пента-о-м-дигаллоил-D-глюкоза 410

$\beta$ -ситостерин 448

#### **$\gamma$ -куркумен 435, 441, 442**

$\gamma$ -облучение древесины 807

$\gamma$ -пирон 393

$\Delta^3$ -изопентенилпирофосфат ( $\Delta^3$ -ИППФ)  
130

$\Delta^1$ -пиперидеин 140

$\Delta^1$ -пиперидеин-2-карбоновая кислота 140

#### **Абиетиновая кислота 437, 443, 444**

Абсцизовая кислота 38, 84, 435, 441, 442

Абсцизовый альдегид 84  
 Авеневая кислота 82  
 Авикулярин 399  
 Автолиз 54, 128  
 Агликон 420  
 Адениловая кислота 101, 108  
 Аденилосукцинатлеказа 101  
 Аденилосукцинатлиаза 102  
 Адениянтарная кислота 101  
 Аденин 71, 105, 111, 126  
 Адениндезаминаза 126  
 Аденозин 70, 71, 109  
 Аденозин-5'-фосфосульфат (АФС) 76  
 Адинеригенин 449  
 Адинерин 449  
 Азалеатин 397  
 Азаринин 404  
 Азот 179  
 Азотнокислотная целлюлоза  
 – состав и свойства  
 – химизм получения 595-603  
 Азотфиксирующие (клубеньковые)  
 бактерии 73, 84  
 Азулен 464, 465  
 Акацетин 397  
 Аконитатгидротатаза 117  
 Аланин 71  
 Аланиндегидрогеназа 95  
 Алантонин 126  
 Алейроновые зерна 38, 41, 55  
 Алейроновые слои 38  
 Алинин 111  
 Алкалоиды 45, 55, 60, 139, 180, 384, 458  
 – ациклической группы 459, 460  
 – группы изохинолина 459, 461  
 – группы имидазола 459, 462  
 – группы индола 459, 462  
 – группы пиридина 459, 461  
 – группы пирролизидина 459, 461  
 – группы пирролидина 459, 460  
 – группы пурина 459, 462  
 – группы тропана 459, 460  
 – группы хинолизидина 459, 461  
 – группы хинолина 459, 461  
 – классификация 459  
 – соли 458  
 – стероидной группы 459, 463  
 Алканы 145, 150  
 Алкилирование древесины 194  
 Алкогольдегидрогеназа 83, 115  
 Аллантаиназа 126  
 Аллантаинказа 126  
 Аллантаиновая кислота 127  
 Аллилгорчичное масло 424  
 Аллобетулин 817  
 Аллоцимен 432, 433, 438  
 Алмаз 798, 812, 818  
 Алнустовая кислота 437, 445, 446  
 Альбертоли 707, 708  
 Альбумины 428  
 Альгаробиллы 411, 413  
 Альдегидбисульфиты 588  
 Альдегидоксидаза 84  
 Альдобинуриновые кислоты 632  
 Альдоза 71  
 Альдолаза 85, 92, 114  
 Альдоновые кислоты 588, 590, 591  
 Альпинон 397  
 Алюмасиликаты 809  
 Алюминий 199  
 Амбра искусственная 443  
 Амигдалин 423  
 Амиды 71, 76  
 Амилоза 318  
 Амилоид 272, 649  
 Амилопектин 318  
 Аминирование 96  
 Аминоальдегидные олигомеры 524  
 Аминоальдегиды 139  
 Аминодинитротолуол 154  
 Аминокетоны 139  
 Аминокислота 96  
 Аминокислоты 45, 53, 54, 60, 71, 76, 95  
 – ароматические 132, 167  
 – биосинтез 95  
 – восстановление 122  
 – гидролитическое дезаминирование 122  
 – дезаминирование 121  
 – декарбоксилирование 123  
 – диссимилиация 123  
 – окислительное дезаминирование 122  
 – серосодержащие 77  
 Аминооксидазы 139  
 Аминопентаналь 139  
 Аминопептидазы 128  
 Аминотрансфераза 96  
 Аминофлуарен 153  
 Аммиак 75, 127, 513, 780  
 Аммонитлиазы 133  
 Аммонификация в почве

– амидов 780  
 – аминоксилот 780  
 – белков 780  
 – карбамида 780  
 Аммонификсаторы 780  
 Амфивазальные пучки 46  
 Амфикрибральные пучки 46  
 Анабазин 140  
 Анаэробиз D-глюкозы 769-772, 774-777  
 Анаэробный процесс («брожение») 112  
 Ангидриды сахарозы 729  
 Ангидрофортилтетрагидрофоливая кислота 100  
 Анетол 466  
 Анис кетон 475  
 Анисовый альдегид 474  
 Аномерный центр 202  
 Антацианы 35, 55, 60  
 Антраксантин 65  
 Антеридиол 448  
 Антибиотики 384, 385, 464  
 Антипирирование древесины 566-570  
 Антифиданты 431  
 Антоцианидины 397, 398  
 Антоцианины 397  
 Антоцианы 397, 423  
 Антразин 144  
 Антраниловая кислота 139  
 Антрахинон 399  
 Антрацен 144  
 Антраценовые гликозиды 423  
 Антрацит 812, 817  
 Антропогенные соединения 141  
 Апатиты 79  
 Апельсиновое масло 432, 440  
 Апигенин 398  
 Апикальные ткани 39  
 Апиогалактуронан 162  
 Апиоза 162  
 Апофермент 429  
 Аппарат Гольджи 44, 51, 91  
 Арабан 318  
 Арабиногалактан I 162  
 Арабиногалактан II 162  
 Арабиноза 86, 87, 162, 165, 495  
 Арабинозиды 420  
 Арабиноксилан 172  
 Арабогалактан 317, 318, 419, 591, 666, 729  
 Аравийская камедь 419  
 Аралозиды 445  
 Арболит 570  
 Арбутин 387  
 Аргинин 111, 428  
 Арекоин 460  
 Ароксильные радикалы 136  
 Аромадендрин 397  
 Ароматизаторы 463  
 Ароматические углеводороды 142  
 Археологическая древесина 798, 808, 809  
 Аскорбатоксидазы 149  
 Аскорбатоксилаза 83  
 Аскорбинатоксидаза 429  
 Аскорбиновая кислота 472  
 Аспарагин 71, 97, 111, 425  
 Аспарагиновая кислота 71, 96, 101, 103, 111, 140, 425  
 Аспарагисинтеза 97  
 АСР кофермент 92  
 Ассимиляция 43  
 – азота 73  
 – аммонийного азота 76  
 – молекулярного азота 72, 84  
 – неорганической серы 76  
 – нитратного азота 75  
 – нитритного азота 75  
 – органической серы 76  
 – серы 76  
 Астрагалин 398  
 Атропин 55  
 Аттрактант вторичный 37  
 Аттрактант первичный 37  
 Ауксиновый обмен 84  
 Ауксинаоксидаза 83  
 Ауксины 83  
 Аурузедин 394  
 Ауроны 389, 394, 395  
 АФ сульфид 77  
 АФ сульфит 77  
 АФ тиосульфид 77  
 АФ тиосульфат 77  
 Афзелехин 479, 480  
 Афлераж 702  
 Ацеровая кислота 162  
 Ацетальдегид 113, 474, 662  
 Ацетилглюкозамин 74  
 Ацетилглутаминовая кислота 103  
 Ацетилен 702  
 Ацетилюрованная древесина 555, 556, 557, 558, 559, 560

- биостойкость 559
- влагопоглощение 558
- водопоглощение 558
- механические свойства 559
- набухание 556
- усушка 557
- Ацетилкофермент А 92
- Ацетил-СоА 129
- Ацетильные группы 195
- Ацетилэвгенол 465, 466
- Ацетон 662
- Ацидолиз 625
- Ацилфлороглюциды 467
- Ацифлуорен 155
- Аэренхима 39, 41
- Аэробное окисление («дыхание») 112

### **Бакелизованная фанера 518**

- Бакелитовый лак 523
- Бактериальный ожог 737
- Бактериальный рак 737
- Бактерии 19
- Бактероиды 85
- Бальзамы 385, 419, 462, 476
- Барберин 462
- Барбитураза 127
- Барбитуровая кислота 127
- Баркалаит 493
- Баррас 476, 703
- Баррингтогенол С 437, 445, 446
- Басма 464
- Белки 43, 44, 45, 50, 53, 54, 55, 60, 69, 71, 76, 163, 180, 188, 189, 384
  - алейроновые зерна 55
  - арабиногалактановые 164
  - арганин-глицин-аспарагиновые 164
  - биосинтез 108
  - глицинбогатые 164
  - диссимиляция 128
  - запасные 38, 41
  - конструкционные 52
  - кристаллы 53, 56
  - пролинбогатые 164
  - простые 60
  - сложные 60
  - структурные 51
  - сферические глобиды 56
- Белки-лектины 736
- Белый шелок 576
- Бензальдегид 475

- Бензатон 153
- Бензатрацен 151
- Бензилбензоат 476, 477
- Бензойная смола 476
- Бензойный альдегид 421
- Бензол 142, 144, 150
- Бензопурпурил 215
- Бензофенолы 388, 394
- Бензофенон 394
- Бергамотовое масло 432, 441
- Бергаптол 392
- Береста 512, 686
- Бетулафолиентриол 437, 445, 446
- Бетулин 32, 760, 808
- Бетулиновая кислота 437, 445, 446
- Бетулинол 437, 445, 446, 817
- Биосинтез
  - аминокислот 95
  - белков 108
  - восков 95
  - гексоз 86
  - гемицеллюлоз 89
  - гидроциклических соединений 131
  - глюкозидов 86
  - ДНК 105
  - жиров 92
  - кислот 91
  - крахмала 88
  - лигнина 135, 735
  - пентоз 86
  - пиримидиновых нуклеотидов 99, 103
  - пуриновых нуклеотидов 99
  - РНК 107
  - сахарозы 86
  - терпенов 129
  - терпеноидов 139
  - углеводов 85
  - фенольных соединений 132
  - фосфолипидов 93
  - целлюлозы 88
- Биостойкость модифицированной древесины 547, 548
- Биотин 78, 92
- Бис-(2-этилгексил)фталат 156
- Бис-5-дегидроконифириловый спирт 137
- Битумизированный уголь 812, 817
- Битумы 793, 798
- Болотистый ил 779
- Бор 84, 167, 180, 198, 795, 796
- Борнан 434

Борнеол 434, 439, 440  
 Ботродендрин 819  
 Брассикастерин 448  
 Бревилагин I 413  
 Бревилагин II 413  
 Бренди 718  
 Брожение 112  
 – молочнокислое 115  
 – спиртовое 113  
 Бруцин 462  
 Бузгунча 410  
 Бумага 506, 507, 508  
 Бурая древесина 685  
 Бурый уголь 812, 815  
 Бутан 21, 37  
 Бутеин 394  
 Бутилбутират 474  
 Бутилгидрокситолуол 153  
 Буфадиенолиды 449

**Вакуоль 47, 57, 80, 147, 414**  
 – центральная 54  
 – цитоплазматическая 54  
 Валин 96, 111, 424  
 Ванилин 191, 193, 380, 390, 421, 423, 466, 619  
 Ванилиновая кислота 191  
 Вегетативные органы 128  
 Ведьмины круги 78  
 Ведьмины метлы 737  
 Везикулы 79  
 Веламен 39, 43  
 Венчик 37  
 Вербенол 434, 440  
 Вергляница 762  
 Верховой торф 779  
 Ветви 183  
 Ветвь 21, 30, 40  
 Взрывчатые вещества 142  
 Винная кислота 92  
 Винный камень 453  
 Виноградные спирты 719  
 Виноделие 718  
 Винсол 572  
 Виолаксантин 65, 437, 447  
 Виридин 760  
 Вирусы 19, 737  
 Виски 718  
 Виснагин 392  
 Витамин F 454

Витамин B<sub>12</sub> 84  
 Витамины 384, 385, 463  
 – группы A 470, 471, 733  
 – группы B 471, 472  
 – группы C 472, 733  
 – группы D 470, 471  
 – группы E 470, 471  
 – группы F 470  
 – группы K 470, 471  
 Витринит 818  
 Витро-детринит 818  
 Влапоглощение 175  
 Влажность древесины абсолютная (влагосодержание) 175  
 Влажность древесины относительная (влажность) 175  
 Вместителище выделений лизигенные 44  
 Вместителище выделений схизогенные 44  
 Внеплодник 38  
 Вода в древесине свободная (капиллярная) 175  
 Вода в древесине Связанная (гигроскопическая) 175  
 Водопоглощение 175  
 Водопроницаемость 177  
 Водород 179  
 Водородная связь 105  
 Водоросли 19  
 Волокна 40, 45, 47  
 – либриформа 27, 45, 56  
 – лубяные 45  
 Волокнистые элементы 30  
 Волютин 79  
 Воск 41, 42, 60, 95, 165  
 Воск эпикутикулярный 38  
 Воска 451  
 Восстановитель ржавчины 718  
 Вторичная стенка 57, 188  
 Вторичные метаболиты 43, 384  
 Вторичный слой  
 – внутренний 57  
 – наружный 57  
 – средний  
 Высокоэнергетические связи 68, 71  
 Высшие спирты 451

**Гагат 798, 818**  
 Газификация 663  
 – 700-702  
 – продукты 701, 702

- Газопоглощение 178  
Газопроницаемость 178  
Гаксифолин 397  
Галактан 162  
Галактаны 170  
Галактоглоукоманнан 161, 172  
Галактоглоукоманнаны 316  
Галактоза 85, 163, 165, 428, 495  
Галактозиды 420  
Галактозо-1-фосфат 86  
Галактокиназа 86  
Галактоманнан 161  
Галактуроновая кислота 86, 163  
Галангин 397  
Галлицы 762  
Галловые чернила 573  
Галлокатехин 397, 479, 480  
Галлотанины 409  
Галлы 55  
Галлы 762  
Галогены 180  
Гамамелитанин 409  
Гамамелоза 409  
Гаултерин 466  
Гвайол 436, 441, 442  
Гваян 436  
Гваяретиковая кислота 401  
Гваяцилглицерин- $\alpha$ , $\beta$ -диарилловый эфир 139  
Гваяцилглицерин- $\beta$ -кониферил- $\gamma$ -дегидрокониферилловый эфир 139  
Гваяцилглицерин- $\beta$ -кониферилловый эфир 138  
Гваяцилглицериновый эфир тетралигнола 139  
Гееперидин 467, 468  
Геин 391  
Гексагидробензол 132  
Гексалигнолы 137  
Гексанол 151  
Гексозамины 76, 428  
Гексозаны 185  
Гексозиды 420  
Гексокиназа 113  
Геллебригенин 449  
Гематамелановые кислоты 779, 815  
Гематеин 464, 465  
Гематин 69  
Гемицеллюлозы 39, 41, 57, 60, 88, 160, 170, 176, 179, 180, 182, 185, 188, 189, 306, 383, 729  
– биосинтез 89  
– D-галактопираноза 308  
– D-галактуроновая кислота 308  
– D-глюкопираноза 307  
– D-глюкуроновая кислота 308  
– А 323  
– арабинаны 312, 330  
– ацетилы 310  
– Б 323  
– волокон либриформа 314  
– выделение 322  
– галактаны 312  
– гексозаны 306, 312, 329  
– гидролиз 631-684  
– годовичных колец 314  
– древесины лиственных 313, 317  
– древесины хвойных 313  
– древесной зелени 315, 321  
– заболони 313  
– кислые 312, 324  
– классификация 310  
– конструкционные 312  
– корки 315  
– коры 315, 318, 320  
– ксиланы 312, 324  
– легкогидролизуемые 312, 315, 314, 322, 324  
– легкоотщепляемые метоксилы 310  
– луба 315  
– маннаны 312, 321, 330  
– метилпентозаны 306  
– метоксилы 310  
– молекулярная масса 321  
– надмолекулярные структуры 321  
– нейтральные 312, 324  
– номенклатура 307  
– области применения 318, 322  
– однородные 312  
– определение 322  
– пентозаны 306, 312, 329  
– поздней древесины 314  
– полидисперсность 321  
– полиозы 307  
– полиуроновые кислоты 306, 312, 329  
– прикамбиальной зоны 313  
– ранней древесины 314

- резервные 312
- сердцевинных лучей 314
- смещенные 312
- сосудов 314
- строение 309
- сульфатная деградация продуктов гидролиза 588
- трудногидролизуемые 312, 314, 315, 322, 324
- физические свойства 330
- химические свойства 330
- целлюлозаны 307, 312
- щелочная деполимеризация 582
- ядра 313
- Геммилярикс 729
- Гемоглобин 75
- Гемонитрит 75
- Гемопротеид 74
- Генины 449
- Генистин 399
- Генкванин 397
- Гептан 474
- Гераниаль 432, 433, 438
- Геранил- $\beta$ -D-глюкозид 157
- Геранилгеранилпирофосфат (ГГПФ) 129
- Геранилпирофосфат (ГПФ) 130
- Гербецид-2,4-D 149, 159
- Гербициды 145
- Гесперидин 398
- Гесперитин 397, 398
- Гестерезис десорбции 178
- Гетерозиды 383
- Гиалоплазма 51
- Гигрин 460
- Гигроскопичность 177
- Гидатоды 39
- Гидразид малеиновой кислоты 148
- Гидратцеллюлоза 212
- Гидрогенолиз 194
- Гидрозоны 613
- Гидроксианизолы 154
- Гидроксиламин 75
- Гидроксиламинредуктаза 75
- Гидроксилирование 150
- Гидроксихлорсульфурон 152
- Гидролазы 429
- Гидролазы 83
- Гидролиз геммицеллюлоз 631-634
- Гидролиз целлюлозы 624-631
  - автокаталитический 659
  - безводными кислотами 655, 654
  - влияние давления 628
  - влияние мерсеризации 629
  - влияние предварительного нагревания 630
  - влияние продолжительности процесса 629
  - влияние степени полимеризации
  - влияние температуры 628
  - высокотемпературный 659
  - концентрированной серной кислотой 648-653
  - механизм 626
  - радиоационный 659, 661
  - растворами солей 660
  - сверхконцентрированной соляной кислотой 653, 654
  - ферментативный 765
- Гидролизно-дрожжевое производство 774
- Гидролизно-спиртовое производство 769
- Гидролизный лигнин 646, 647
- Гидрооксидтетрабензиламмония 207
- Гидроперекиси 154
- Гидротартрат калия 453
- Гидрофосфат-ион 78
- Гидрохинон 387, 390
- Гидроциклические соединения 132
- Гинковые 19
- Гиоциамин 141
- Гиперин 399
- Гиподерма 35, 42
- Гипоксантин 126
- Гипонитритредуктаза 75
- Гипс 56
- Гипсостружечные плиты 570
- Гистидин 69, 70, 111, 140,
- Гистоплазма 47
- Гития 779
- Гликозидный гидроксил 202
- Гликозиды 55, 60, 181, 420
- Гликокол 71
- Гликолат 54
- Гликолатоксидаза 91
- Гликолевая кислота 71, 91
- Гликолиз 115
- Гликолиз 83
- Гликолипиды 60, 456
- Гликопротеиды 60
- Глиоксалева кислота 91
- Глиоксилат 122

Глиоксилатный цикл 121  
 Глиоксиловая кислота 127  
 Глиоксисомы 121  
 Глифталевые смолы 553  
 Глицеральдегид-3-фосфат 141  
 Глицерин 92, 121, 122, 165  
 Глицериновый альдегид 92  
 Глицерол 74  
 Глицерол-3-фосфат 93  
 Глицеролкиназа 93  
 Глицерофосфатдегидрогеназа 93  
 Глицин 99, 111, 124, 159  
 Глицирризиновая кислота 468, 469  
 Глицирритиновая кислота 468  
 Глобулины 428  
 Глобуол 436, 441, 442  
 Глутамин 111  
 Глутаминовая кислота 111  
 Глюкан 161, 160  
 Глюкоза 55, 71, 85, 113, 117, 121, 122, 139, 148, 156, 162, 420, 421, 422, 428, 496  
 Глюкозидазы 164, 165  
 Глюкозиды 420  
 Глюкозиды биосинтез 86  
 Глюкозилирование 151, 159  
 Глюкозинолаты 735  
 Глюкозо-1-фосфат 85, 119, 122  
 Глюкозо-6-фосфат 85, 122, 131  
 Глюкозофосфатизомераза 85, 113  
 Глюкоманнан 161  
 Глюкоманнаны 316, 317, 318  
 Глюкопиранозо-6-фосфат 113  
 Глюкопротеиды 428  
 Глюкопротеиновый комплекс 89  
 Глюкоренозилтрансфераза 150  
 Глюкуронарабиноксилан 161, 165  
 Глюкуроновая кислота 86, 163, 428  
 Глютамин 71, 97, 99, 101, 425  
 Глютаминаза 97  
 Глютаминавая кислота 62, 96, 99, 159, 160, 425  
 Глютаминсинтаза 97  
 Глютатион 160  
 Глютатион 77  
 Глютатион-S-трансфераза 150, 160  
 Глютелины 428  
 Гмелинол 404  
 Гнетовые 19  
 Гниение древесины 191  
 Гниль
 

- бурая 75
- мраморная 75
- пестрая 75
- сетчатая 75

 Гниль древесины
 

- белая 508, 686, 713, 740, 741
- бурая 686, 714, 740, 741
- мягкая 740, 742
- пестрая 508, 714, 740, 741

 Гниль мраморная 741, 753  
 Годичные кольца 22, 30  
 Гомоглутатион 160  
 Гомозиды 383  
 Горечи 385, 423  
 Гормоны 53, 384, 385  
 Гортон 38  
 Горчичные масла 78  
 Гранатина 38  
 Гранулярный слой 57  
 Граны 52  
 Графит 691, 798, 812, 818  
 Графитизация 689  
 Грибница 78  
 Грибные «гнили» 191
 

- деструктивные («бурые») 191
- коррозионные («белые») 191

 Грибные окраски «красина» 191  
 Грибные окраски «синева» 191  
 Грибы 19, 78
 

- паразиты 740, 741
- сапрофиты 740, 742
- «синевы» 755
- эктатрофные 78
- эндотрофные 78

 Грундфибрилла 58  
 Гуаниловая кислота 102, 108  
 Гуанин 105, 111, 126  
 Гуаниндезаминаза 126  
 Гуанозиндифосфатглюкоза 88  
 Гуанозинтрифосфат (ГТР) 101  
 Гумин 784, 790
 

- негидролизуемая часть 784
- по Сарканену 814
- состав 792

 Гуминовые вещества 273, 638-640, 651, 652  
 Гуминовые кислоты 147
 

- бурых углей 816
- гидролизуемая часть 784-786
- каменного угля 816

- почв 779, 791, 792
- строение по В. Фуксу 782
- строение по Д.С. Орлову 784
- строение по И.Д. Комиссарову 783
- строение по Н.И. Касаточкину 782
- строение по С.С. Драгунову 783
- торфа 816
- Гуминоподобный комплекс 753, 754
- Гумификация 757, 758, 779
  - амидов 781
  - аминокислот 781
  - белков 781
  - кутина 792
  - лигнина 788-790
  - липидов 792
  - нуклеиновых кислот 781, 786
  - суберина 792
  - углеводов 781, 788
  - фенольных соединений 781
  - фосфолипидов 792
- Гумми 383, 419, 478, 729
- Гуммигут 477, 478
- Гумулен 435, 441, 442
- Гумулон 467, 468
- Гумус 779
- Гумусовые кислоты
  - почв 779
  - углей 816
- Гумусовые угли (гумилиты) 815
- Гуттаперча (гутта) 131, 437, 448, 478

### **Дакозандиовая кислота 165**

- Двухкрылка 38
- ДДА 149
- ДДТ 149
- Дегалогеназы 145, 150
- Дегидроабиетиновая кислота 437, 443, 444
- Дегидроаскорбиновая кислота 472
- Дегидрогеназа 89
  - фосфоглицеринового альдегида 114
- Дегидрогеназы 140, 145
- Дегидрокониферилловый спирт 138
- Дегидрооротовая кислота 103
- Дегидрооротаза 104
- Дегидрооротатдегидрогеназа 103
- Деготь 572, 686, 687
- Дегтекурение 663, 686
- Дезаминирование 97, 152
- Дезоксиадениловая кислота 103, 105
- Дезоксигуаниловая кислота 103, 105

- Дезоксирибоза 60, 103
- Дезоксирибонуклеаза 125
- Дезоксирибонуклеозидтрифосфаты 125
- Дезоксирибонуклеотиды 103
- Дезоксирибонуклеотиды 49
- Дезоксисанталин 464, 465
- Дезоксисхизандрин 405
- Дезокситимидиловая кислота 105
- Дезоксицитидиловая кислота 105
- Дезоминирование
  - амидов 781
  - аминокислот 780
- Декарбоксилазы 140
  - аминокислот 123
- Декоративно-защитные покрытия 518
- Делигнификация
  - азотнокислотная 593-603
  - восстановительная 575
  - гидротропными растворами 623
  - гипохлоритами 608, 609
  - кислородно-аммиачная 610, 612, 613
  - кислородно-содовая 610
  - кислородно-щелочная 610-612
  - метанольная 621-623
  - натронная 575
  - нитробензольная 610, 619
  - окислительная 575
  - органогенная 575
  - перманганатная 610, 614-616
  - пероксидная 610, 612, 616, 617
  - перуксусная 610, 618
  - сульфатная 576-583
  - сульфитная 584-593
  - хлорная 603-607
  - щелочная 575
- Дельфинидин 398
- Дерево 19
- Деревоокрашивающие грибы 191, 743
- Дереворазрушающие грибы 191, 809
- Деревянное масло 455
- Дестам 565
- Детоксикация 83
- Диаминонитротолуол 154
- Дибезантрацен 151
- Диви-диви 411
- Дигалактозилмоноглицерид 456
- Дигидробинетин 759
- Дигидрокамферол 479, 480
- Дигидрокверцетин 397, 591
- Дигидрооксиоктадекандиовая кислота 165

- Дигидрофосфат-ион 78  
 Дигитогенин 450  
 Дигитоксоза 422  
 Дикатехин 416  
 Дилигнолы 137  
 Диметилаллилпирофосфат (ДМАПФ) 130  
 Диметилизоларицирезинол 404  
 Диметилртуть 143  
 Диметилсульфид 381  
 Диметилсульфоксид 146  
 Диоксид углерода 676  
 Диоксины 143  
 Диолы 153  
 Диосгенин 450  
 Диосметин 398  
 Дипептиказы 128  
 Дисахариды 60  
 Диссимиляция 43, 85, 112  
 Диссимиляция углеводов 112  
 Дистаза 429  
 Дитерпеноиды  
 – ациклические 437, 443, 444  
 – бициклические 437, 443, 444  
 – моноциклические 437, 443, 444  
 – трициклические 437, 443, 444  
 Дитерпены 129  
 Дитиоксома 47  
 Дитиразиновые мостики 168  
 Дифенолазная реакция 154  
 Диферуловые мостики 167  
 Диффузионные соки 716  
 Дихлофон 153  
 Диэтилстильбестрол 153  
 ДНК 50, 53, 60, 105  
 ДНК митохондриальная 52  
 ДНК-нуклеотилтрансфераза 105  
 ДНК-нуклеотилтрансфераза 125  
 ДНК-полимераза 105  
 Долихол 437  
 Дорзиветральное строение 32  
 Древесина 21, 40, 46, 737  
 – абсолютно-сухая 175  
 – воздушно-сухая 175  
 – действие азотной кислоты 194, 195  
 – действие аминов 192  
 – действие бензоата натрия 193  
 – действие боргидрида Na 194  
 – действие водорода 194  
 – действие воды 191  
 – действие восстановителей 194  
 – действие гипохлоритов 193  
 – действие диазометана 195  
 – действие диметилсульфата 195  
 – действие дитионида Na 194  
 – действие йодной кислоты 194  
 – действие кислот 192  
 – действие ксилосулфоната Na 193  
 – действие метанола 195  
 – действие нитробензола 194  
 – действие окислителей 193  
 – действие оксида азота (V) 195  
 – действие оксида меди (II) 194  
 – действие оксида хлора IV 193  
 – действие органических растворителей 191  
 – действие оснований 192  
 – действие перманганата калия 193  
 – действие пероксида водорода 193  
 – действие пероксида натрия 193  
 – действие салицилата натрия 193  
 – действие солей 193  
 – действие сульфида Na 193  
 – действие сульфита Na 193  
 – действие тетралина 194  
 – действие уксусного ангидрида 195  
 – действие уксусной кислоты 195  
 – действие фосфорного ангидрида 194  
 – действие фосфорной кислоты 194  
 – действие хлора 193  
 – действие хлорноватой кислоты 193  
 – действие хромовой кислоты 193  
 – действие цимолсульфоната Na 193  
 – зона растяжения 188  
 – зона сжатия 187  
 – комнатно-сухая 175  
 – компонентный состав 180  
 – мокрая 175  
 – мореная 190  
 – поздняя 22, 184, 188, 190  
 – ранняя 22, 184, 188, 190  
 – рассеяносудистая 30  
 – свежесрубленная 175  
 – сжатая 187  
 – сплавная 190  
 – тяговая 187  
 – элементный состав 179  
 Древесина модифицированная  
 – аммиаком 560-565  
 – биостойкость 564  
 – влагопоглощение 563

- водопоглощение 562, 563
- прочностные свойства 562, 564
- разбухание 560
- разбухание 562
- физико-химические свойства 561
- химическое уплотнение 561
- экстрактивность 560
- Древесная зелень 20
- компонентный состав 197
- элементный состав 189
- Древесная масса 504
- белая механическая 504, 505
- бурая термо-механическая 504, 505
- химико-термомеханическая 505, 592, 612
- Древесная шерсть 570
- Древесноволокнистые плиты
- закалка 521
- изоляционные 521
- твердые 504, 505, 506, 507, 521, 553
- Древесно-слоистые пластики 492, 517, 518
- Древесностружечные плиты 522, 524-528
- биостойкость 529
- Древесные композиционные пластики 516, 517
- Древесные породы 179, 184
- высокой плотности 175
- лесообразующие 185
- лиственные 185
- малой плотности 174
- средней плотности 175
- тропические 188
- умеренной зоны 188
- хвойные 185
- Древесные смолы 663
- Древесный торф 813
- групповой состав 813
- образование 814-815
- Древесный уголь 663, 670, 687-691
- Дрожжи 769, 774
- Дубильно-экстрактивное производство 710
- Дубильные вещества 409
- Дубильные орешки 762
- Дубильные яблоки 763
- Дубление кожи 718
- Дульцит 87
- Душистые вещества 465
- Дыхание 47, 83, 112
- Дыхание клеточное 52

## **Енолпировиноградная кислота 114**

### **ЖВНК 207, 247**

- Желёзистые волоски 39, 44
- Желёзистые выросты 39
- Железо 75, 81, 794, 795
- гемовая форма 82
- не гемовая форма 82
- Железосерные кластеры 82
- Желтуха древесных растений 737
- Желудь 38
- Женские шишки 37
- Жесткая целлюлоза 576
- Живицы 431, 469, 476, 703
- Живичная канифоль 703, 706
- синтеза на основе 704
- Живичный скипидар 703
- синтеза на основе 707
- Жилка листа 414
- боковая 33
- средняя 33, 34
- Жилкование 32
- Жирные кислоты 180, 386
- насыщенные 386
- ненасыщенные 386
- Жирные масла 38, 385, 453, 454
- Жиры 41, 53, 122, 453
- биосинтез 92
- диссимиляция 119
- жидкие 456
- прогоркание 455
- твердые 456

### **Заболонь 21, 183, 187, 190**

- Закалка
- ДВП 521
- ДСтП 527
- Зародыш 128
- Зародышевый мешок 37
- Зеаксантин 65
- Зерна алейроновые 38
- Зерна крахмала 38
- Зола 188, 189

### **Иван да Марья 761**

- Идиопласты 40, 44
- Идитол 518
- Изальпинин 397
- Известь 34
- Изоамиловый спирт 772

Изобутиловый спирт 772  
Изовалериановый альдегид 474  
Изокверцетрин 399  
Изолейцин 111, 424  
Изолимонная кислота 91, 117  
Изомеразы 429  
Изооливил 401, 405  
Изопентилпирофосфатизомераза 130  
Изопимаровая кислота 437, 443, 444  
Изопреноиды 384, 430  
Изопротурон 153  
Изопсорален 392  
Изосахариновые кислоты 581  
Изотоксирезинол 405  
Изофлавоноиды 389, 397, 399, 736  
Изофлавоны 399  
Изоцитрат 122  
Изоцитратдегидрогеназа 117  
ИК-облучение древесины 799  
Ил 794  
Иминокислота 96  
Иминокислоты 123  
Инверсия сахаров 633, 653  
Инвертаза 119  
Индиго 464  
Индиготин 464, 465  
Индикан 464  
Индоксил 464  
Индолилуксусная кислота 83  
Инертинит 818  
Инициалии 40  
Инозин-5-фосфатдегидрогеназа 102  
Инозиназа 101  
Инозиновая кислота 99, 101  
Инозит 93, 456  
– фосфолипиды 456, 457  
Инозитгексафосфорная кислота 793  
Интеркалярные ткани 39  
Интина 37, 819  
Ирон 386

**Йод 796**  
Йодфитализин 731

**Кадаверин 123, 124**  
Кадинан 436  
Кадмий 83, 142  
Кадоксен 204, 247  
Калабарские бобы 462  
Калий 80, 430

Каллоза 160, 169, 735  
Кальмодулин 80  
Кальций 80, 125, 142, 179, 430, 809  
Кальций оксалат 80  
Камбий 21, 39, 40, 80, 139, 456  
Камеди 306, 383, 419, 478, 463  
– кислые 419  
– малорастворимые 419  
– нейтральные 419  
– полурстворимые 419  
– растворимые 419  
Камеди-смолы 419  
Камедосмолы 476  
Кампешевый черный 464  
Камфан 435,  
Камфен 435, 440, 659, 705  
Камфены 431  
Камферол 397, 398, 479, 480  
Камфора 705  
Камфорное масло 438  
Канифоль 476, 571  
– живичная 703, 706  
– экстракционная 708, 709  
Канифольное мыло 708  
Канифольно-терпентинное производство  
703  
– продукты 705  
Канифольно-экстракционное  
производство 703  
Капиллярные пространства второго  
порядка  
Капиллярные пространства первого  
порядка 173  
Капш 761  
Карамелан 729  
Карамелен 729  
Карамелизация 521  
Карамелин 729  
Каран 435  
Карбамид 98, 127, 150, 513  
Карбамиласпарагиновая кислота 103  
Карбамилфосфат 103  
Карбоангидраза 83  
Карбоиды 817  
Карбоксилаза 101  
Карбоксипентитазы 83  
Карбоксипептистаза 128  
Карбонат-дегидратаза 429  
Карбонизация древесины 798  
– продукты 812

- стадии процесса 813-818
- Карвакрол 465, 466
- Карденолиды 448
- Карен-3 435, 439, 440, 659
- Кариофиллан 436
- Каротин 52, 65
- Каротиноиды 52, 65, 67, 130, 165, 786
- Каротины 65, 464
- Картамон 394
- Картон 506, 507, 508, 742
- Каталаза 82, 429
- Каталазы 149
- Каталитический термолитиз 692-696
- Катехин 397, 479, 480
- Катехины 396, 397, 411, 719
- Каучук 130, 437, 448, 478
  - ассам 478
  - пара 478
- Квассин 467, 468
- Кверцетин 397, 398, 464, 465, 591, 758
- Кверцетрин 398
- Кверцитрон 464
- Кедровое масло 441
- Келлин 392
- Кероген 818, 819
- Кетен 513, 555
- Кетометанрезинол 403
- Кетоны Гибберта 621, 640
- Кефалин 94, 95, 428
- Кефалины 456, 457
- Кино 463
- Кипарисовая камфора 441
- Кислород 179
- Кислородное число 611
- Кислота 55
  - 1,3-дифосфоглицериновая 114
  - 1,6-дигидроникотионовая 141
  - 22-гидроксидоказановая 165
  - 2-кето-3-дезоксиглици-7-фосфоарабогептановая 132
  - 2-фосфоглицериновая 114
  - 3-дегидрохинная 132
  - 3-дегидрошикимовая 132
  - 3-фосфоглицериновая 114
  - 3-фосфошикимовая 133
  - 5-аминолевулиновая 62
  - 5-метилбартитуровая 127
  - 6-фосфоглюконовая 118
  - 6-фосфоглюконовая 86
  - 9, 10, 18-тригидроксиоктадекановая 165
  - 9,10-дигидроксиоктадекандиовая 165
  - 9-октадецендиовая 165
  - D-галактуроновая 131
  - D-глюкуроновая 131
  - L-яблочная 452, 467
  - UPD-D-арабиноза 89
  - UPD-D-галатуроновая 89
  - UPD-D-глюкуроновая 89
  - UPD-D-ксилоза 89
  - $\alpha$ , $\beta$ -босвеллиевая 471
  - $\alpha$ -кетоглютаровая 117
  - $\alpha$ -кетоглютаровая 96
  - $\alpha$ -кетоизовалериановая 96
  - $\alpha$ -кетокaproноная 96
  - $\Delta$ '-пиперидин-2-карбоновая 141
  - абистиновая 476, 819
  - абсцизовая 84
  - авеневая 82
  - адениловая 101
  - адениянтарная 101
  - алифатические 180
  - аллантаниновая 126
  - ангеликовая 474, 475
  - ангидроформилтетрагидрофолевая (АГФК) 101
  - арахидоновая 451, 454, 458
  - асиарагиновая 71
  - аскарбиновая 92
  - аскорбиновая 453
  - аспарагиновая 96, 101, 103, 140, 158
  - ацеровая 162
  - ацетилглутаминовая 103
  - барбитуровая 127
  - бегеновая 452, 454, 458
  - бензойная 475, 476
  - валоновая 412
  - ванилиновая 191
  - вератровая 615
  - винная 92, 452, 467
  - галактуроновая 86, 162
  - галловая 390, 410
  - гарциоловая 477
  - гваяковая 477
  - гексаоксидифеновая 412, 413
  - гемипиновая 615
  - гидрокарповая 455
  - гликолевая 71, 91
  - глиоксалева 91
  - глиоксиловая 127
  - глюконовая 453

- глюкуроновая 86, 162, 453
- глютаминовая 62, 96, 158
- гуаниловая 102, 108
- дегидродигалловая 412
- дегидроортортовая 103
- дегидрогексаоксицифеновая 413
- дезоксиадениловая 103, 105
- дезоксигуаниловая 103, 105
- дезокситимидиловая 105
- дезоксицитидиловая 105
- доказандиовая 165
- енолпировиноградная 114
- жасмовая 735
- жирные 180, 191
- изогексаоксицифеновая 413
- изогемипиновая 615
- изолимонная 91, 117
- индолилуксусная 83
- инозиновая 99, 101
- инозитгексафосфорная 55
- каприловая 454
- каприновая 454
- капроновая 454, 474
- карбамиласпарагиновая 103
- кетодезоксиманнооктоновая 162
- копаевая 476
- коричная 133, 134, 475, 476
- кофейная 81, 135, 391
- ксантиловая 102
- кумариновая 391
- кумаровая 164
- лауриновая 454, 458
- левопимаровая 476
- лигноцериновая 452, 454, 458
- лимонная 55, 71, 91, 117, 452, 467
- линолевая 454, 458, 470
- линоленовая 454, 458, 470
- липоевая 78
- лютеиновая 412
- малоновая 91, 452, 467
- мантановая 452
- м-дигалловая 390, 410, 412
- мевалоновая 129
- метакопаевая 476
- миоинозитгексафосфорная 79
- миристиновая 454, 458
- молочная 113, 452, 467
- мочева 126
- мугеневая 82
- муконовая 150
- муравьиная 91, 452, 467, 474, 662
- о-кумаровая 135
- олеиновая 92, 451, 454, 458
- олеостеариновая 454
- орортовая 103
- ортофосфорная 71
- пальмитиновая 92, 451, 454, 458
- пимаровая 476
- пировиноградная 91, 95, 96, 114, 124
- пирофосфорная 99
- п-кумаровая 81, 133, 134, 391
- п-оксибензойная 390
- п-оксикоричная 133, 479, 480
- п-оксифенолпировиноградная 133
- полигалактуриновая 161
- полюстровая 476
- префеновая 133, 135
- протокатеховая 390
- п-фенолуксусная 157
- рибонуклеотид-5-аминофумаровая 101
- рициноленовая 454
- салициловая 475, 735
- сиарезиоловая 476, 477
- синаповая 135, 164, 391
- смоляные 180
- стеариновая 92, 451, 454, 458
- тетрагидрофолиевая (ТГФК) 101
- тимидиловая 104, 108
- триметилгалловая 615
- угольная 91, 113, 124, 192, 180, 190, 452, 467, 662, 663
- уридиловая 103, 108
- феллогеновая 165
- феллоновая 165
- фенилглиоксиловая 616
- фенилпировиноградная 133
- фенилуксусная 475
- феноксуксусная 151, 159
- феруловая 135, 164, 391
- фитиновая 79
- флопоновая 165
- флопонолевая 165
- фосфоглицериновая (ФГК) 68
- фосфоенолпировиноградная 72, 114, 132, 133
- фосфотидная 93
- фталевая 154, 156
- фумаровая 71, 96, 117, 150
- харизмовая 133
- хаульмугровая 455

- хебулаговая 412
- хебулиновая 412
- хебуловая 411
- хинная 132
- хлорогеновая 81, 391
- церотиновая 452
- цис-аконитовая 117
- цис-цис-муконовая 153
- цитидиловая 94, 104, 108
- шикимовая 132, 133
- щавелевая 55, 91, 192, 452, 467
- щавелевоуксусная 72, 91, 117
- эйкозеновая 454, 458
- эллаговая 410, 412, 479, 480
- эруковая 454
- яблочная 55, 117
- янтарная 117, 452, 467
- Китайский танин 410
- Клеи для древесины
  - альбминовый 554, 555
  - казеиновый 554
  - клей БФ 550
  - клей ПВА 550
  - смолярный клей 554
- Клетка 25, 146
  - выростов эпидермы 41
  - живая 47
  - замыкающие устиц 41
  - камбиальная 31
  - мертвая 47
  - обкладочные проводящих пучков 43
  - основные эпидермы 41
  - палисадная 33
  - паренхимная 25, 47, 56
  - прозенхимная 25, 47, 54
  - растительная 20
  - рост растяжением 56
  - склеренхимные 45
  - собирательная 33
  - эпитеальная 26
- Клеточная оболочка 47, 56
- Клеточная стенка 56, 147, 188
- Клетчатка 200
- Клещи 762
- Клубеньки 74, 84
- Клубеньковые бактерии 73
- Кобальт 84, 179
- Кокаин 460
- Кокосовое масло 454, 455
- Коламин 93
- Коламинфосфолипиды 456
- Коллинит 818
- Колхицин 407
- Комель 20
- Компартментализация 147
- Компоненты древесины
  - взаимодействие с диметилполкарбамидом 537, 538
  - взаимодействие с формальдегидом 536, 538
  - взаимодействие с эпихлоргидрином 539, 540
- Компоненты почв
  - азотсодержащие 781
  - железосодержащие 794
  - микроэлементы 795-797
  - серосодержащие 793, 794
  - фосфоросодержащие 793
- Конаен 436, 441, 442
- Конверсия сахаров 635
- Конго красный 215
- Конденсированные дубители 418
- Кондурангин 467, 468
- Кондурангомин 462
- Конессин 451, 462
- Конидендрин 405
- Кониферил бензоат 476, 477
- Кониферилловый альдегид 191
- Кониферилловый спирт 135, 136, 391
- Кониферин 135, 391
- Кониферофиты 20
- Контракция древесины 799
- Конформация ванны 204
- Конформация кресла 203
- Концентрическая слоистость 57
- Конъюгация 147, 156
- Коньяк 718
- Коньячные спирты 720
  - аминокислотный состав 728
  - лигнинный состав 724-726
  - полифенольный состав 721, 722
  - получение 720
  - углеводный состав 726-728
- Кооксен 247
- Копайский бальзам 441
- Копал 476
- Копалы 571, 572
- Копамин 456
- Кора 22, 30, 165, 195, 198, 714, 715, 737
  - компонентный состав 196

– элементный состав 178  
Корабельный червь 762  
Корень 20, 21, 30, 40  
– боковой 30  
– опорный 30  
Корешок 21, 40  
Корилагин 412  
Коричный альдегид 466  
Корка 22, 31, 39, 41, 42, 195  
Кормовые дрожжи 777  
– аминокислотный состав 777, 778  
– витамины и микроэлементы 777, 778  
– жировой состав 777  
– углеводный состав 777  
Корни 178, 183  
Королит 570  
Коронен 819  
Кофактор 384  
Кофеин 55, 462  
Кофейная кислота  
Кофермент 384, 429  
Кофермент А 78  
Кофермент оксидаз 83  
Коэнзим А 91, 120  
Красители 463, 572  
– кислотные 572  
– основные 572  
– прямые 572  
– субстративные 572  
Крахмал 122, 180, 419  
– биосинтез 88  
Кремнезем 809  
Кремнеземистая присыпка 796  
Кремний 796  
Криптостробин 397  
Кристы 52  
Крона 20  
Ксантазин-5-фосфатглютаминаминолигаза 103  
Ксантиловая кислота 102  
Ксантин 126  
Ксантиндегидрогеназа 84  
Ксантиноксидаза 127  
Ксантоны 388, 394  
Ксантофиллы 53, 65  
Ксилан 160  
Ксилема 21, 40, 46, 82, 146  
Ксилендеин 464, 756  
Ксилобиоза 632  
Ксилогалактоглюкан 318  
Ксилогалактуронан 161  
Ксилоглюкан 160, 165, 169, 171  
Ксилоглюканы 169  
Ксилоза 86, 87, 165, 203, 496  
Ксилозиды 420  
Ксилол 144  
Ксилостозидин 460  
Ксилулозо-5-фосфат 73  
Кумарин 391  
Кумарины 133, 135, 388, 392, 393, 721, 722  
Куоксам 204, 247  
Куоксен 204, 247  
Кускигрин 460  
Кустарник 19  
Кустарничек 19  
Кутин 164, 165  
Кутинит 818  
**Лавандулол 432, 433, 438**  
Ладан 477  
Лакказы 144, 163, 164  
Лаковые червецы 763  
Лаковый коллоксилин 552  
Лактаны 721, 722  
Лактатдегидрогеназа 115  
Лактозиды 420  
Лактоны 581  
Ламела 57  
Лариксол 437, 443, 444  
Ларицирезинол 403  
Латекс 45  
Латексы 463, 478  
Латеральные ткани 39  
Лауксон 464, 465  
Левоглюкозан 195, 670, 672  
Левопимаровая кислота 437, 443, 444  
Легоглобин 74  
Лейкоантоцианы 396, 397  
Лейкодельфинидин 479, 480  
Лейкопеларгонидин 397, 479, 480  
Лейкопласты 52, 55  
Лейкоробинетидин 397  
Лейкоцианидин 479, 480  
Лейцин 96, 111, 423  
Лемонграссовое масло 432  
Лептозидан 394  
Лесообразующие породы 19  
Лецитины 456, 457  
Лечебные грязи 794  
Лиазы 429

- Лиана 19
- Лигаза 429
- Лигнамон 245, 563
- Лигнан пликатовая кислота 583
- Лигнаны 390, 399-406, 721, 722
- Лигнериоза 335
- Лигнин 56, 57, 60, 135, 164, 176, 181, 182, 184, 187, 188, 189, 190, 195, 196, 197
  - аминирование 377, 612-614
  - ароматическая природа 337
  - бактериальное разложение 739
  - биосинтетический (дегидрополимер) 345
    - Браунса 353, 357
    - Бьеркмана 353, 358, 361
    - Вильштеттера 353, 357
    - выделение 356
    - гваяцилпропановые единицы 336
    - гидрирование 379
    - гидролизный 253, 357, 646, 647
    - гидролитическое расщепление 640-643
    - действие альдегидов 376
    - действие амидов 378
    - действие кислот 369
    - действие сульфида натрия 372
    - действие щелочей 372
    - изолированный 353
    - инактивация 585
    - качественное определение 355
    - кислоторастворимый 580
    - классификация 352
    - Классона 353, 357, 361
    - количественное определение 355
    - компонентный анализ 359
    - конденсационные процессы 643-646, 676
    - конденсированные структуры 340
    - коры 350
    - лигно-углеводные связи 340
    - лигно-углеводный комплекс (ЛУК) 340, 354
      - модельные соединения 350
      - молекулярная масса 353
      - мономерные звенья 338
      - надмолекулярные структуры 353
      - нативный 353
      - натронный 253, 358
      - нитрование 370, 595-602
      - Норда 357
      - окисление 368, 609-612, 614-621
        - Парвеса 353, 357
        - Пеппера 353, 358, 361
        - п-оксифенилпропановые единицы 336
        - полидисперсность 353
        - полуэмпирические формулы 343
        - применение 379
        - природный 352
        - сиригилпропановые единицы 336
        - строение 337
        - сульфатный 253, 358, 580, 581
        - сульфирование 372, 585, 586
        - сульфитный 253, 359, 587
        - схема Адлера 344
        - схема Глессера 351
        - схема Нимца 348, 677, 678
        - схема Сакакибара 349
        - схема Фрейденберга 346, 347
        - терминология 335
        - термическое разложение 379
        - технический 353
        - типы связей 338
        - фенолирование 373
        - физические свойства 367
        - Фрейденберга 353, 357
        - функциональные группы 341
        - функциональный анализ 362
        - химические свойства 368
        - химический анализ 359
        - хлорирование 371, 603-609
        - элементный анализ 359
        - эпоксидирование 377
- Лигнификация 37, 83, 153
- Лигно-гуминовый комплекс 638, 639
- Лигноза 335
- Лигнон 335
- Лигностан 487
- Лигносульфонаты 587
- Лигносульфоновые кислоты 585
- Лигноуглеводные связи 136
- Лигно-углеводные пластики 503, 504, 529
  - из гидролизованных опилок 496
  - из гнилой древесины 509
  - из коры 511, 512
  - из старой древесины 509
  - с добавлением камеди 496, 498
  - физико-механические свойства 494, 495, 499, 500, 502
  - химический состав 497, 499, 501
- Лигно-углеводный комплекс 180
- Лизигенные вместилища 33, 45

Лизин 111, 123, 425  
 Лизосомы 47, 54  
 Ликвиритин 397  
 Лимонен 432, 433, 439  
 Лимонная кислота 55, 71, 117, 91  
 Лимонное масло 432  
 Линанолол 432, 433, 438  
 Линкольн зеленый 464  
 Лиолиум 533  
 Лиовил 403  
 Липазы 119, 455  
 Липидные капли 41, 55  
 Липиды 50, 51, 52, 53, 60, 69, 78, 384  
 – глико- 456  
 – мембранные 54  
 – полимерные 60  
 – простые 456  
 – простые 60  
 – сложные 60  
 – сульф- 456  
 – фосфо- 456  
 Липоевая кислота 78  
 Липоиды 60  
 Липопротеиды 50, 60, 428  
 Липофильность 145  
 Липтинит 818  
 Лирифизинол 404  
 Лист 32, 80, 165, 737  
 – абаксильная сторона 32  
 – адоксильная сторона 32  
 Лиственничная камедь 332, 495, 496, 729  
 Лиственные 47  
 Листовая почка 32  
 Лицетин 94, 428  
 Лишайниковые кислоты 760  
 Лопахол 464, 465  
 Луб 22, 40, 46, 195, 456, 512, 711  
 Лубоедные жуки  
 Лубяные волокна 31  
 Лубяные лучи 31  
 Лупулон 467, 468  
 Лютеин 65, 437, 447  
 Лютеолин 397  
 Люцефераза 747  
 Люцеферин 747  
  
**Магний 75, 80, 105, 125, 180, 430**  
 – оксалат 80  
 – пектат 80  
 Маклюрин 464, 465  
  
 Макрулин 394  
 Малат 122  
 Малатдегидрогеназа 117  
 Малонил 149  
 Малонилкофермент А 92  
 Малоновая кислота 91, 127  
 Мальвидин 398  
 Мальтоза 201, 420  
 Мальтозиды 420  
 Мангостин 394  
 Манит 87  
 Манна 420, 463, 479  
 Маннан 161  
 Маннаны 170  
 Маннит 119, 420, 479  
 Маннитборная кислота 796  
 Манноза 85, 203, 428, 496  
 Маннозо-6-фосфат 85  
 Манноуроновая кислота 603  
 Мановинилпротохлорофиллид 62  
 Марганец 75, 83, 125, 179  
 Марганец-супероксидсмутаза 83  
 Маргинальная зона 29  
 Марин 397  
 Маритиметин 394  
 Масло  
 – высыхающие 456, 533  
 – древесное (тунговое) 533  
 – жирные 60, 198, 454,  
 – касторовое 533  
 – конопляное 533  
 – льняное 552  
 – невысыхающие 455, 533  
 – подсолнечное 552  
 – полувысыхающие 456, 533  
 – соевое 552  
 – хлопковое 533  
 Масло какао 454, 455  
 Масло-смола 476  
 Масстикодиэнонкислота 476, 477  
 Масстикс 571  
 Матрикс 51  
 Мацералы 818  
 Мацерация 36, 746, 799  
 Машьяк 796  
 МВК-5-пирофосфат 130  
 Мебельные жуки 762  
 Мевалоновая кислота (МВК) 130  
 Мёд 764  
 Медвяная роса 764

Медноаммиачное волокно 249  
 Медоносная пчела 764  
 Медь 75, 79, 82, 125, 180, 429  
 Межклетники 33, 41, 44  
   – нечленистые 45  
   – членистые 45  
 Межмолекулярные связи 167  
 Межплодник 38  
 Мезо-дигидрогвяретиновая кислота 401  
 Мезокарпий 38  
 Мезофилл 32  
   – губчатый 33  
   – складчатый 35  
   – столбчатый 33  
 Мейле реакция 355  
 Меламин 538  
 Ментан 432, 433, 438  
 Ментатриен 433, 439  
 Меристема 39, 40  
 Метаболизм вторичный 127, 129  
 Метаболизм первичный 85  
 Метаболиты вторичные 60, 112  
 Метаболиты первичные 60, 112  
 Металлотионеины 83  
 Металлофлавопротеиды 95  
 Метан 676  
 Метанол 662, 666, 702  
 Метанрезинол 403  
 Метакроматин 79  
 Метил хавикол 475  
 Метил-3,4-диметоксибензоат 615  
 Метил-3-метоксибензоат 615  
 Метиларбутин 390  
 Метилгептилкетон 474  
 Метилксилроза 163  
 Метилпиносильвин 590, 736  
 Метилсалицилат 475  
 Метилсалицилаты 390  
 Метилсалицилат 466  
 Метилфукоза 163  
 Метилцеллюлоза 252  
 Метилэфедрин 460  
 Метионин 69, 70, 77, 98, 111, 141, 424  
 Метод  
   – Кенига 357  
   – Кизеля-Семигановского 217  
   – Кларка 330  
   – концевых групп 204  
   – Кросса и Бивена 216  
   – Кюршнера и Хоффера 216  
   – меченых атомов 71, 105  
   – Парвеса 357  
   – Попова 249  
   – сернокислотный 357  
   – суммирования 183  
   – Уайза 322  
   – Фибека и Шваппаха 330  
   – холоцеллюлозный 322  
   – Шмидти 216  
   – Шоргера 330  
 Микологическая стойкость древесины 760  
 Микоплазменные организмы 737  
 Микориза 78  
 Микроспора 37  
 Микротела 47, 53  
 Микротрубки 51  
 Микрофибрилла 58  
 Микрофиламенты 51  
 Миндальное масло 454, 455  
 Мио-инозит 132  
 Мирецитин 397, 398  
 Мирициин 474, 475  
 Миробаланы 412  
 Мирра 477  
 Миртеналь 434, 440  
 Миртенол 434, 440  
 Мисцелла 709  
 Митохондрия 47, 52, 80  
 м-крезол 685  
 Млечники 40, 45  
 Млечный сок 45  
 м-нитрофенол 153  
 Многоатомные фенолы 388, 390  
 Модер 779  
 Модифицирование древесины  
   – аммиаком 560-565  
   – археологической 520  
   – биоразрушенной 508, 519, 520, 548  
   – высыхающими маслами 538  
   – гидро-пъезотермическое 487  
   – каучуками 541, 542, 546  
   – насыщенными полиэфирами 538  
   – ненасыщенными полиэфирами 541, 542, 546, 549  
   – полиакрилонитрилом 541, 542, 543, 546  
   – полиамидами 538  
   – поливинилацетатом 541-544  
   – поливинилиденхлоридом 541, 542  
   – полиметилметакрилатом 541, 542, 545  
   – полистиролом 541-544

- полиуретанами 538, 540
- полиэпоксидами 538, 540
- пьезотермическое 493
- радиационное 541, 542
- самомодифицирование 486
- термохимическое 541, 542
- физическое 486
- фурановыми олигомерами 538, 540
- химическое 512
- Можжевельное масло 441
- Мозаика хвои 737
- Молибден 75, 84, 95, 125, 179, 429
- Моллисакацидин 397
- Молочная кислота 113
- Моноамины 124
- Монолигнолы 135
- Моноксигеназа 152
- Монооксид углерода 676
- Моносахариды 60, 88, 419
- Монотерпеноиды 432, 439, 474
  - β-мирцен 432, 433, 438
  - ациклические 432, 433
  - моноциклические 432, 433
  - трициклические 434, 435, 439, 440
- Монотерпены 129
- Монофенолазная реакция 154
- Мора соль 223
- Морфин 141, 458
- Моховидные 19
- Мочевая кислота 126
- Мугеневая кислота 82
- Муконовая кислота 151
- Мукополисахариды 76
- Мукопротеиды 428
- Муль 779
- Муравьиная кислота 91
- Муреин 76
- Муторотация 627
- Мышьяк 142
- Мягкая целлюлоза 576
  
- Набухание древесины 494**
- Нарингенин 398, 479, 480
- Нарингин 398, 467, 468
- Натрий 80, 430
- Нафтахинон 399
- Нейтральные вещества 386
  - неомыляемые 386
  - омыляемые 386
- Нектар 44, 764
- Нектарники 39, 44
- Нематоды 762
- Неоабиегиновая кислота 437, 443, 444
- Неогесперидоза 398
- Неоксантин 65
- Непротеиногенные аминокислоты 82, 736
- Нерастворимые 714
- Неролиевое масло 438, 440
- Несахаридные эфиры галловой кислоты 411
- Нетаннины 712
- Нефть 818, 819
- Никель 198
- Никотин 458
- Никотиновая кислота 471, 472
- Ниоксам 247
- Ниоксен 204, 247
- Нитрат целлюлозы 193
- Нитратредуктаза 429
- Нитраты 84, 781
- Нитритредуктаза 75, 84
- Нитриты 781
- Нитробензол 153, 154
- Нитрование древесины 193
- Нитрогеназа 74, 84
- Нитроглицерин 153
- Нитролигнин 194
- Нитропроизводные 144
- Нитроредуктаза 75, 144, 154
  - второго типа 154
  - первого типа 154
- Нитрофен 155
- Нитрофицирующие бактерии 781
- Нитрошелк 301
- Новолачные смолы 513
- Нонакозан 451
- Нонан 474
- Нооткатин 758
- Нордигидрогваяретиковая кислота 402
- Нуклеиновые кислоты 60, 76, 80, 84, 786
  - биосинтез 99
  - диссимиляция 125
- Нуклеозидазы 125
- Нуклеозиддифосфатсахара 88
- Нуклеозиддифосфаты 125
- Нуклеозидмонофосфаты 125
- Нуклеозидтрифосфаты 125
- Нуклеозиды 71, 125
- Нуклеоплазма 49, 50
- Нуклеопротеиды 60

Нуклеотидазы 125  
 Нуклеотидный код 111  
 Нуклеотиды 71, 76, 125  
 – пиримидиновые 99  
 – пуриновые 99  
 Нуткатин 407

**о-ацетилсерин 77**  
 Обкладочные клетки 414  
 Облагораживание целлюлозы 576, 612  
 Облитерация 31  
 о-гидроксibenзиловый спирт 157  
 О-гликозиды гликозиды 421, 423  
 О-глюкозилтрансфераза 160  
 О-дифенолы 154  
 Одубина 682, 713  
 Ожижение 663  
 Ожижение древесины 697-700  
 – продукты 699, 700, 701  
 Озокерит 817  
 Озон 142  
 Окаменелая древесины 798  
 – минеральный состав 811  
 – образование 810  
 – органический состав 811  
 Окислительное дегалогенирования 151  
 Окислительный взрыв 735  
 Околоплодник 38  
 Околоцветник 37  
 Окремнение 809  
 Оксалат кальция 44, 56, 453, 478  
 – друзы 56  
 – кристаллический песок 56  
 – рафиды 56  
 Оксиалобетулин 817  
 Оксиглутаровая кислота 603  
 Оксид серы (IV) 142, 144  
 Оксид углерода (II) 142, 144  
 Оксидазы 149, 154  
 Оксидазы аминокислот 123  
 Оксиды азота 142, 144  
 Оксикислоты 590  
 Оксикоричные кислоты 164, 165, 167  
 Оксиллюцеферин 747  
 Оксиметаирезинол 402  
 окси-метоксихромоны 393  
 Оксимы 613  
 Оксипролин 96, 163, 426  
 Оксиредуктазы 83, 429  
 Оксистильбены 409, 416

Оксисульфоновые кислоты 592  
 Окситерпеновая смола 572  
 Олеандрегенин 422  
 Олеандрин 422  
 Олеандроза 422  
 Олеановая кислота 437, 445, 446  
 Оливил 403  
 Оливковое масло 454, 455  
 Олигогалактурониды 171  
 Олигосахариды 60, 88, 171, 419  
 Олигосахарины 171  
 Олифы  
 – натуральная 533  
 – окисленная 533  
 – полунатуральные (оксоль) 533  
 Омела 761  
 Опилки 742  
 Орбускулы 79  
 Органеллы клетки 21, 47, 146  
 Органические дубители 710  
 Органы растения 21  
 Оргиназа 98  
 Оргинин 98  
 Орех 38, 46  
 Ореховая морилка 573  
 Орехотворки 762  
 Орнитин 96, 97, 123, 140, 425  
 Орротовая кислота 103  
 Оротадин-5-фосфат 103  
 Оротадин-5-фосфатдекарбаксилаза 103  
 Оротодин-5-фосфатпирофосфорилаза 103  
 Ортофосфорная кислота 71  
 Осладин 469  
 Осмол 686  
 – каровый 708  
 – спелый пневый 708  
 – стволовой 708  
 Остаточное разбухание 487  
 Отбелка древесной массы 592, 806, 807  
 – боргидридная 593  
 – гидросульфитная 593  
 – соединениями хлора 609, 610, 618  
 Отбелка целлюлоз 604-609, 612, 618  
 Отделительный слой 36  
 Отделка древесины  
 – бутадиенстирольными каучуками 550  
 – высыхающими маслами 518  
 – нитратами целлюлозы 552  
 – полиакрилатами 550  
 – поливинилацетатами 550

- полиэфирмалеинатами 549
- о-хинон 150
- о-хиноны 153
- ПАВ 142, 145**
- Падь 764
- Пальма 19, 47
- Пальмитиновая кислота 92
- Пальмовое масло 454, 455, 470
- Пальостровая кислота 437, 443, 444
- Памеранцевое масло 438, 440
- Пангамовая кислота 472
- Пантотеновая кислота 471, 472
- Папаин 128
- Папоротники 19
- Папье-маше 553
- Парафины 451
- Паренхима
  - вертикальная 29, 31
  - древесная 711
  - лучевая 26, 29, 31, 711
- Паренхимные клетки 30, 56
- Педохимия 779
- Пектинметилэстераза 170
- Пектиновая кислота 318, 320
- Пектиновые вещества 41, 43, 45, 80, 161, 180, 188, 306, 383, 419, 464, 729
- Пеларгонидин 398
- Пельтатные железки 44
- Пенеол 390
- Пенталигнолы 136
- Пенталоновая смола 707, 708
- Пентафталевые смолы 533
- Пентахлорфенол 144, 156
- Пентозаны 184, 187, 189, 190, 195, 197
- Пентозиды 420
- Пеонидин 398
- Пеорален 392
- Пептид-гидролазы 128
- Пептидная связь 110
- Пептиды 70, 145
- Пептидазы 128
- Пептозо-1-фосфат 126
- Пептозофосфатный путь 118
- Первичная стенка 57, 188
- Первичные метаболиты 383
- Пергамент 649
- Пергаментная бумага 249
- Переаминирование 96
- Перецикл 39, 40
- Перидерма 31, 37, 39, 41, 42
- Перикарпий 38
- Перилен 819
- Периодатный лигнин 194
- Периплогенин 422
- Перманганатное число 614
- Пероксиацетилнитрат 142
- Пероксид водорода 54, 153
- Пероксидаза 82, 429
- Пероксидазы 144, 149, 151, 153, 163, 164
- Персиковое масло 455
- Перуанский бальзам 440
- Перувиол 476, 477
- Перфорированная перегородка 27
- Пестик 37, 84
- Петров крест 761
- Петунидин 398
- Пигмаеин 42, 69, 407
- Пикротоксинин 467, 468
- Пилокарпин 462
- Пимарадиен 476, 477
- Пимаровая кислота 437, 443, 444
- Пинан 434
- Пинит 131
- Пинобанкеин 397
- Пинокарвон 434, 440
- Пинорезинол 404
- Пиносильвин 394, 590, 736,
- Пиностробин 398
- Пиноцембрин 398
- Пиперидиновый цикл 139
- Пиперин 460
- Пиперитон 433, 439
- Пиразолины 613
- Пирен 144
- Пиридоксин 471, 472
- Пиримидиновые основания 126, 127, 786
- Пирит 809
- Пировиноградная кислота 91, 95, 96, 114, 117
- Пирогаллол 479, 480, 685
- Пирозин 71, 111, 133
- Пирокатехин 150, 387, 685
- Пироколлодий 300
- Пиролиз
  - в токе перегретого пара 682
  - гемицеллюлоз 663-667, 682
  - двух ступенчатый 682
  - древесины 195
  - древесины 681-686

– лигнина 673-681  
 – целлюлозы 667-673  
 Пирорезинол 137  
 Пирофосфорная кислота 99, 103, 119  
 Пируватдекарбоксилаза 114  
 Пируваткароксилаза 117  
 Пируваткциназа 114  
 Пихтовое масло 441  
 Пихтовый бальзам 476  
 п-кумарил бензоат 476, 477  
 п-кумаровая кислота 133  
 п-кумаровый спирт 135, 138  
 Плазмодесмы 31  
 Плазмолемма 50, 81  
 Плазмолиз 54  
 Пластиды 47, 52, 55  
 Пластифиллин 460  
 Пластоглобулы 53  
 Пластохиноны 53, 67, 69,  
 Пластоцианин 67, 70  
 Плауновидные 19  
 Плесневые грибы 742, 756, 809  
 Плод 21, 38, 113, 128, 165, 737  
 Плотность  
 – древесинного вещества 173  
 – древесины 173  
 Побег 40, 80  
 Повилика 761  
 Подокарпоновая кислота 736  
 п-оксикоричная кислота 133  
 п-оксифенолпировиноградная кислота 133  
 Полиароматические соединения 144  
 Полигалактурононовая кислота 161, 169, 171  
 Полиглюкозан (целлан) 655  
 Полилигнолы 136  
 Полинуклеотидфосфорилаза 105, 125  
 Полипреноиды 437, 448  
 Полипренолы 437, 448  
 Полисахариды 43, 52, 71, 180  
 Полисомы 51  
 Политерпены 129  
 Политуры 555  
 Полиурононовая кислота 321  
 Полифенолоксидаза 83, 429  
 Полифенолы 387, 590  
 Полость клетки 57  
 Полукустарник 19  
 Полукустарничек 19  
 Померанц 38  
 Пора  
 – окаймленная 29  
 – простая 29  
 – щелевидная 27  
 Пористость древесины 174  
 Порода  
 – кольцесосудистая 29  
 – рассеянососудистая 29  
 Порус 30  
 Порфобилиноген 62  
 Пory ядерной оболочки 50  
 Посторонние вещества 181  
 Постсинтетические превращения 169  
 Почва 778  
 Почвенные грибы 789  
 Почечка 21, 40  
 Почка 21, 80, 456  
 Пояски Каспари 35, 43  
 Предперолиз 682  
 Прессованная древесина  
 – влажность 491  
 – плотность 489, 490  
 – прочность 491  
 – физико-механические характеристики 492  
 Префенатдегидрогеназа 133  
 Префеновая кислота 133  
 Префенситдегидрогеназа 133  
 Прикамбиальная зона 21, 188  
 Природные смолы 571  
 – ископаемые 571  
 – молодые 571  
 Пробка 42  
 Пробковый камбий 42  
 Провитамины 470  
 Проводящие пучки 32, 35, 39  
 – закрытые 46  
 – открытые 46  
 Прогуминовые вещества 781  
 Продукты пиролиза  
 – 4-о-метилглюкуроноксилана 665  
 – арабогалактана 667  
 – бересты 676  
 – гнилой древесины 686  
 – древесины 681-686  
 – коры 686  
 – лигнина 675, 676  
 – осмола 686  
 – хвой 686  
 – целлюлозы 668, 669  
 Прозенхимные клетки 30

Прокамбий 39, 40  
 Пролин 96, 111, 425  
 Пропахлор 159  
 Пропилциклогексан 193  
 Пропионовый альдегид 662  
 Прополис 441  
 Протетическая группа 69, 429  
 Протеазы 170  
 Протеиды 60, 69, 384, 428  
 Протеиназы 163, 164  
 Протеинкиназы 80  
 Протеины 60, 384, 428  
 Протеолитические ферменты 128  
 Протомины 428  
 Протопласт 47, 57, 147  
 Протопорфирин IX 62  
 Протофибриллы 58, 88  
 Протравы 572  
 Пруназин 421  
 Прунетин 397, 399  
 Псевдоларовая  $\beta$  кислота 437, 443, 444  
 Псевдолигнин 588  
 Псевдоморфоза 812  
 Пузырьки Гольджи 51  
 Пуриновые основания 126, 786  
 Путресцин 123, 124  
 п-фенолуксусная кислота 158  
 п-цимол 433, 439, 474, 475, 590, 591, 658  
 Пчелиный воск 555, 764, 765  
 Пчелиный клей (прополис) 764, 765  
 Пыльник 37  
 Пыльцевая трубка 37  
 Пыльцевое зерно 37

**Радиация 190**  
 Раментон 464, 465  
 Рамногалактан 320  
 Рамногалактуронан I 161, 170  
 Рамногалактуронан II 84, 161, 162  
 Рамноза 162  
 Распад сахаров 635  
 Рассеянососудистая  
 – древесина 30  
 – порода 29  
 Растения  
 – виды 19  
 – высшие 19  
 – голосеменные 19  
 – двудольные 19  
 – древесные 19  
 – лиственные 19, 47  
 – однодольные 19  
 – покрытосеменные 19  
 –  $C_3$  73  
 –  $C_4$  73  
 – споровые 19  
 – суккулентные 73  
 – хвойные 19  
 – цветковые 19  
 Рафиноза 420  
 Реактив Фишера 177  
 Реактив Швейцера 204  
 Реверсия сахаров 651, 652  
 Редуктазы 149  
 Редуктановая кислота 637  
 Резенаты 571  
 Резены 476, 571  
 Резинит 818  
 Резиновые кислоты 571  
 Резинолы 476, 571  
 Резит 513  
 Резитол 513  
 Резол 513  
 Рейноитрин 399  
 Рекреты 43  
 Ремнецветник 761  
 Репродуктивные органы 128  
 Ретен 820  
 Ретикулярные цистерны 50  
 Ретинол 432, 470  
 Рибоза 60, 71, 103  
 Рибозиды 420  
 Рибозилпирофосфат-аминотрансфераза 99  
 Рибозо-5-фосфат 73, 87, 98, 118  
 Рибозофосфатпирофосфокиназа 99  
 Рибонуклеаза 125  
 Рибонуклеопротеиды 49  
 Рибонуклеотид-5-амино-4-имидазолкарбоновая кислота 101  
 Рибосомы 47, 51, 110  
 – прикреплённые 51  
 – свободные 51  
 Рибофлавин 471, 472  
 Рибофуранозо-1-фосфат 87  
 Рибофуранозо-5-фосфат 87  
 Рибулоза 87  
 Рибулозо-1,5-дифосфат 71, 73  
 Рибулозо-5-фосфат 73, 87, 118  
 Рибулозо-бис-фосфат-карбоксилаза оксигиназа 73

Ризобин 73  
 Ризодеградация 143  
 Ризодерма 39, 42  
 Ризосферная микрофлора 143  
 Ризофльтрация 143  
 Ритодан 39, 42  
 РНК 50, 60, 105  
 – информационная (и-РНК) 51  
 – информационная (и-РНК) 106  
 – растворимая (р-РНК) 106  
 – транспортная (т-РНК) 109  
 – -нуклеотилтрансфераза 108, 125  
 – -полимераза 83  
 – -полимераза II 83  
 Робинетин 397  
 Робинетинидол 397  
 Розовое масло 432,440  
 Ром 718  
 Ртуть 83, 142  
 РУБИСКО 73  
 Рутин 398  
 Рутиноза 398  
 Рыльце 37, 84

**Сабинен 434, 439, 440**  
 Сабинол 434, 439, 440  
 Саговниковые 19  
 Сакуранидин 398  
 Сальсолидин 462  
 Сальсолин 462  
 Самовозгорание угля 696  
 Сандарак 571, 572  
 Сандаракопимаровая кислота 437, 443, 444  
 Сапогенины 450  
 Сапонины 423  
 Сапропель 779  
 Сафрол 474, 475  
 Сахара 41, 43, 180, 188, 191  
 Сахарная кислота 603  
 Сахароза 55, 71, 86, 119, 122, 420  
 Сахарозосинтаза 86  
 Световая линия 38  
 Световые реакции фотосинтеза 67  
 Светопоглощающие пигменты 61  
 – вспомогательные 61  
 – основные 61  
 Светящиеся бактерии 747  
 Свинец 142, 198, 794  
 Связующие гликаны 160, 170

С-глюкоксилирование 152  
 Седогептулозо-7-фосфат 73  
 Секоизоларицеризинол 402  
 Секреты 43  
 Секурин 460  
 Селен 144, 796  
 Семенная кожура 38  
 Семивитрит 818  
 Семя 21, 38, 113, 125,128,737  
 Семязачаток 37  
 Сера 125, 179, 180  
 Сердечные гликозиды 421, 423, 448  
 Сердцевина 21, 30  
 Сердцевинный луч 22, 30, 188, 414  
 – вторичный 22  
 – многорядный 26  
 – однорядный 26  
 – первичный 22  
 Серебро 198  
 Серин 71, 77, 111, 124, 424, 456  
 Серинфосфолипиды 456, 457  
 Серная кислота 423  
 Сероводород 76  
 Сесквитерпеноиды 435, 474  
 – ациклические 435, 440, 442  
 – бициклические 436, 441, 442  
 – моноциклические 435, 441, 442  
 – трициклические 436, 441, 442  
 Сесквитерпены 129  
 Сеть Хартига 79  
 Сивушные масла 772  
 Сиккативы 553  
 Силикатизация древесины 798, 810  
 Синаповая кислота 135, 164  
 Синаповый спирт 135, 139, 391  
 Синигрин 423  
 Синильная кислота 421  
 Синтаза крахмала 88  
 Сиреневый альдегид 193, 466  
 Сирингин 391, 423  
 Ситовидные клетки 30, 46  
 Ситовидные пластинки 31  
 Ситовидные трубки 30, 46, 146  
 Ситовидные элементы 46  
 Сквален 437, 445, 446  
 Скипидар 432, 476, 703  
 – живичный 703  
 – паровой 708  
 – сырец 709  
 – экстракционный 709

- Склерейды 31, 35, 38, 40, 45  
Склеренхима 35, 40, 45  
Скополетин 135, 391  
Слизевая кислота 603  
Слизи 41, 43, 383, 419, 463, 464  
Слизь 36  
Смола 45, 51  
– мастикс 476  
– сандаракс 476  
Смолистые вещества 385  
Смолокурение 663  
Смолы 462, 475  
Смоляной ход 26, 30, 31, 35, 40  
– вертикальный 26  
– горизонтальный 26  
– схизогенный 45  
Смоляные затруднения 612, 709  
Смоляные кислоты 180, 431, 443, 476, 706  
Содо-засоленные почвы 794  
Соланидин 451  
Соланин 451  
Соли 43, 180, 181  
Солонцы 794  
Сольволиз 625  
Сорбит 87, 119  
Сосуд 27, 30, 46, 56, 146  
Спартаткарбамил транфераза 104  
Спермодерма 38  
Спиральная полосатость 57  
Спиртовое брожение  
– побочные продукты 772, 773  
– скорость процесса 773  
– химизм процесса 770-772  
Спиртофенолы 180  
Спирты 156, 180, 191  
– гексакозанол (церилловый) 451, 452  
– изоамиловый 474  
– куминовый 474, 475  
– мирициловый 451, 452  
– октакозанол 451, 452  
– тетракозанол 451, 452  
– триаконтанол 451, 452  
– ундециловый 474, 475  
– цетиловый 451, 452  
Споринит 818  
Споропаллеины 37, 819  
Спорополлеин 165  
Срединная пластинка  
– истинная 57, 188  
– сложная 57
- Ссдеферофоры 82  
Стадия гниения 746  
Старение древесины 798  
– превращение лигнина 799-801  
– превращение целлюлозы 801-803  
– превращение экстрактивных веществ 806  
Стахиоза 420  
Ствол 20, 21  
– вершинная часть 187  
– комлевая часть 187  
– срединная часть 187  
Стеариновая кислота 92  
Стебель 21, 34, 40  
Стеблевые междуузлия 40  
Стерины 180  
Стероидные алкалоиды 448, 450  
Стероидные сапонины 448, 450  
Стероиды 445, 448  
Стероиды 384  
Стигмастерин 448  
Стиклак 553  
Стильбены 388, 394, 590, 591  
– показатели качества 590, 591  
Стиракс 476, 478  
Стирацин 476  
Стирол 476  
Стироцин 476, 477  
Стойкость древесины к гниению 745, 746  
Стробил 21  
Стробилы 37  
Стробопинин 397  
Строма 53  
Структура «egg-box» 166, 171  
Суберин 32, 44, 60, 164, 165, 167, 196, 760  
Суберинизация 37  
Суберинит 818  
Суккулентные растения 73  
Сукцинат 122  
Сукцинатдегидрогеназа 117  
Сукцинит 819  
Сульфатная целлюлоза  
–  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -фракции 583  
– компонентный состав 577  
– углеводный состав 577  
– фракционный состав 583  
– химизм получения 578-580, 582  
Сульфатный лигнин 580, 581  
Сульфаты 76  
Сульфиды 76

Сульфитная целлюлоза  
 – компонентный состав 585  
 – параметры процесса получения 584  
 – химизм получения 586-589  
 Сульфитный щелок 590  
 Сульфитоксидаза 84  
 Сульфоглюкозил моноглицерид 457  
 Сульфолипиды 60, 456  
 Сульфоновые кислоты 590  
 Сульфоокисление 151  
 Сульфуретин 394  
 Супераккумуляторы 143  
 Супероксиддисмутаза 83  
 Сургуч 708  
 Сухая перегонка 663  
 Сучья 20  
 Схизандрин 405  
 Схизандрол 405  
 Сцилит 131  
 Сциллирозидин 449

**Тамин 471, 472**  
 Таннидность 711, 712, 713  
 Таннины 42, 44, 45, 164, 165, 386, 409, 710, 716-718, 723, 759, 763  
 – пирогалловые 409  
 – пирокатехиновые 409  
 Таннины гидролизуемые 133, 409  
 – выделение 415  
 – определение 415  
 – содержание 415  
 Таннины конденсированные 133, 409, 415, 416, 591  
 – образование 416-418  
 – определение 418  
 – содержание 418  
 Таннолы 571  
 Тано-камеди 419, 478  
 Таратанин 411  
 Тасманин 819  
 Тектохризин 397  
 Тела Гольджи 51  
 Телинит 818  
 Теобромин 462  
 Теогаллин 411  
 Теофеллин 462  
 Теробены 431  
 Терефталевая кислота 705  
 Термиты 762  
 Термолиз 663  
 – древесины 194  
 Термофильные бактерии 737  
 Терпенгидрат 705, 709  
 Терпеновая смола 705  
 Терпеноиды 431, 590, 591, 703  
 Терпентин 476, 703  
 Терпентинное масло 703  
 Терпены 38, 42, 44, 60, 129, 180, 384, 431, 590, 736  
 Терпинолен 432, 433, 439  
 Терхебин 413  
 Тетрагидрофолиевая кислота 101  
 Тетрагидрофураны 404  
 Тетралигнолы 136  
 Тетратерпеноиды  
 – каротины 437, 445-447  
 – ксантофиллы 437, 445-447  
 Тетратерпены 129  
 Технические целлюлозы 574  
 Технологическая щепка 742  
 Тиамин 78  
 Тилакоиды 52  
 Тилла 29, 36, 711  
 Тимидиловая кислота 104  
 Тимин 105, 127  
 Тимогидрохинон 475  
 Тимол 465, 466  
 Тимохинон 433, 439  
 Тионины 736  
 Тиоредоксин 77  
 Тирозин 425  
 Титан 198  
 Ткани 183  
 Ткани растительные 21, 39  
 – апикальные 39  
 – ассимиляционные 39, 40  
 – боковые 39, 40  
 – вентиляционные 39  
 – верхушечные 39, 40  
 – внутренней регуляции 39  
 – вставочные 39  
 – выделительные 39  
 – запасающие 39, 41  
 – интеркалярные 39  
 – латеральные 39  
 – механические 40  
 – наружного всасывания 39  
 – наружного газообмена 39  
 – обкладочные 39  
 – образовательные 39

- пограничные 39
- покровные 39, 41
- проводящие 40
- раневые 39, 40
- сложные 46
- травматические 39
- Тли 763
- Токоферол 731, 732
- Толуол 144
- Тонопласт 50, 51
- Торус 29
- Торф 573, 798, 812
- Точка насыщения волокна 176
- Трансгликогилазы 163, 164
- Трансгликозилазы 169
- Трансгликозилирования 86
- Транспирация 41, 73
- Трансферазы 149, 159, 429
- Трансфузионная ткань 35
- Трансцеллазы 163, 164
- Трахеида 46, 56, 146
  - весенняя 25, 45
  - волокнистая 29
  - летняя 25, 45
  - сосудистая 29
- Треонин 71, 111, 124, 424
- Третичная стенка 57
- Третичная структура белка 78
- Триазины 159
- Триглицериды 454
  - однокислотные 454
  - разнокислотные 454
- Трилигнолы 136
- Тринитротолуол 153, 154
- Триозофосфат 71
- Триозофосфатизомераза 114
- Триозофосфаты 122
- Триптофан 83, 111, 425
- Тритерпеновые сапонины 445
- Тритерпены 129
- Тритерпеноиды
  - ациклические 437, 445, 446
  - пентациклические 437, 445, 446
  - тетрациклические 437, 445, 446
- Трифенилен 819
- Трихлорэтилен 147
- Трихомы 39, 44
  - желёстые 42
  - кроющие 42
- Тропологины 400, 406-408
- Туиевая кислота 434, 439
- Туион 434, 439, 440
- Тунговое масло 456
- Тургор 45, 54
- Турецкий таннин 410
- Тычинка 37
- Углеводороды 52, 129**
  - алифатические 144, 146
  - ароматические 144, 146, 147
  - полициклические 144, 146
- Углеводсульфоокислоты 589
- Углеводы 60, 73, 84, 121, 180, 196, 383
  - биосинтез 85
  - диссимиляция 112
  - запасные 60
  - конструкционные 60
- Углежжение 663
- Углерод 179
- Углефикация 809
- Угли 798
- Уголь-сырец 689
- Уксусная кислота 91, 113, 114, 124, 190
- Уксусный альдегид 115, 124
- Уксусный ангидрид 513, 555
- Улитка
  - виноградная 762
  - садовая 762
- Умбелиферон 392
- Умбелхулон 434, 439, 440
- Уплотнение древесины 487
- Уратоксидаза 126
- Урацил 107, 111, 127
- Урацилдегидрогеназа 127
- Уреаза 85, 98, 127, 429
- Уридиловая кислота 103, 108
- Уридин-5-фосфат 103
- Уридиндифосфат (UDP) 86, 89
- Уридиндифосфатгалактоза 89
- Уридиндифосфатглюкоза (UDPG) 86
- Уридиндифосфатманоза 89
- Уробактерии 780
- Уроновые кислоты 118, 191
- Урсоловая кислота 437, 445, 446
- Усилители вкуса 463, 467
- Устица 33, 35, 42, 145
- Устичная щель 41
- УФ-облучение древесины 799
- Фагоцитоз 78**
- Фанера 528-534, 742

Фарнезол 435, 440, 442  
Феллема 31, 42  
Феллинга реактив 219, 249  
Феллоген 31, 37, 39, 40, 42  
Феллогеновая кислота 166  
Феллодерма 31, 42  
Феллоновая кислота 165  
Фенантроновые структуры 689  
Фенилаланин 71, 111, 123, 133, 136, 425  
Фенилпировиноградная кислота 134  
Фенилэтан 194  
Фенилэтанол 465, 466  
Фенилэтиламин 123  
Феноксильные радикалы 137  
Феноксиуксусная кислота 151, 160  
Фенолкарбоксильные соединения 388, 394  
Фенолкарбонильные соединения 388, 391  
Фенолоксидаза 154  
Фенолоксидазы 149, 152, 781  
Фенолоспирты 513-516  
Фенолоформальдегидные олигомеры 513  
Фенолпропана производные 388, 392  
Фенолы 84, 145, 154, 157, 160, 192  
Фенольные соединения 151, 165, 384, 386, 387, 685  
– высокомолекулярный 409  
– низкомолекулярный 387, 388  
Фенопласты 513  
Фенхан 435  
Фенхиловы спирт 435, 440  
Фенхильный эфир 469  
Фенхон 435, 440  
Феофитин 731, 732, 786  
Феофорбид 786  
Ферментализ целлюлозы 766-769  
Ферменты 50, 54, 80, 163, 384, 429  
– гидролитические 54  
– гликолиза 81  
– двухкомпонентные 429  
– малочнокислого брожения 81  
– однокомпонентные 429  
– спиртового брожения 81  
– трансгликозилирующие 87  
Ферредоксин (ФД) 77  
Ферредоксин-NADP-редуктаза 67  
Ферредоксины 67, 69  
Феруловая кислота 135, 165, 166  
Феруловые мостики 168  
Ферулоирэстеразы 171  
Фибрилла 57, 58  
Фибролитовые плиты 570  
Физетин 397  
Физиологическая смола 552  
Физостигмин 462  
Филлохинон 470  
Фисцион 399  
Фитазы 793  
Фитин 56, 79  
Фитиновая кислота 79  
Фитоалексины 172, 736  
Фитоантисипины 735  
Фитоаэрация 144  
Фитоволатализация 144  
Фитогидравлика 144  
Фитогормон 83, 84  
Фитогормоны 448, 463, 464, 735  
Фитодеградация 144  
Фитол 62, 131, 437, 443, 444, 470, 731, 732  
Фитонциды 385, 464, 736  
Фиторемедиционные процессы 144  
Фитосидерофоры 144  
Фитостерины 448  
Фитоферритин 82  
Фитофунгициды 759  
Фитохелатины 83  
Фитоэкстракция 144  
Фихтелит 820  
Фицин 128  
Флаван 397  
Флавандиола 409, 416  
Флаваноны 397, 398, 590  
Флавиновый фермент 75, 119  
Флавоноиды 389, 395-398, 721, 722  
Флавонололы 397, 398, 416  
Флавонолы 134, 397, 398, 409, 423, 464  
Флавоны 55, 397, 398, 423, 464  
Флавопротеид 75  
Флавопротеин 75  
Флобафены 386, 416, 714, 723  
Флоионовая кислота 166  
Флоинолевая кислота 166  
Флоретин 421  
Флоридзин 421  
Флорин 390  
Флороглюцин 390  
Флородифен 156  
Флото-масло 709  
Флоэма 22, 40, 46, 82  
Фолиевая кислота 471, 472  
Формальдегид 513

Формилглицеринамидрибонуклеотид 101  
 Формилглицинамидинрибонуклеотид 101  
 Форнезан 435  
 Форнезилпирофосфат (ФПФ) 130  
 Фортилтрансфераза 101  
 Фоссилизация 819  
 Фосфат 68  
 Фосфатидат-фосфогидролаза 94  
 Фосфатидные кислоты 456  
 Фосфатиды 93  
 Фосфаттриозы 121  
 Фосфаты 79  
 Фосфоглицератмутаза 114  
 Фосфоглицеринкиназа 114  
 Фосфоглицериновая кислота (ФГК) 68, 71, 85  
 Фосфоглицериновый альдегид 71, 85  
 Фосфоглюкомутаза 85  
 Фосфоглюконовая кислота 86  
 Фосфодидазы 121  
 Фосфодиоксиацетон 71, 85, 93, 114  
 Фосфоенолпировиноградная кислота 73, 114, 133, 134  
 Фосфоенолпируват 73, 122  
 Фосфоенолпируваткарбоксилаза 73, 83  
 Фосфолиназа 83  
 Фосфолипиды 50, 60, 80, 93, 121, 456  
 Фосфопантетеин 92  
 Фосфопируват гидротаза 114  
 Фосфопротеид 82  
 Фосфопротеиды 428  
 Фосфор 78, 125, 180, 181, 430  
 Фосфорибозиламиноимидазол сукцинокарбоксамид-синтаза 101  
 Фосфорибозиламиноимидозил-синтаза 101  
 Фосфорибозилглицинамид 101  
 Фосфорибозилглицинамидсинтаза 99  
 Фосфорибозилфертилглицинамидин-синтаза 101  
 Фосфорилирование 52, 80  
 – нециклическое 68  
 – окислительное 52, 108  
 – сахаров 52  
 – фотосинтетическое 52, 108  
 – фотосинтетическое 68  
 – циклическое 68  
 Фосфоросодержащие пестициды 143  
 Фосфотаза 85, 86  
 Фосфотазы 125  
 Фосфотидные кислоты 93  
 Фосфотриоза 114  
 Фосфофруктокиназа 114  
 Фотолиз 67, 83  
 Фотоокисление 66  
 Фотопротектор 66  
 Фотосинтез 40, 53, 61, 83, 108, 445  
 – путь  $C_3$  73  
 – путь  $C_4$  73  
 Фотосистема I 67, 83  
 Фотосистема II 67, 83  
 Фраксетин 391  
 Фраксин 391  
 Фрей-Вислинга гипотеза 214  
 Фриделанол 817  
 Фриделин 817  
 Фруктоза 55, 71, 85, 121, 122, 420  
 Фруктозо-1,6-дифосфат 71, 85, 122  
 Фруктозо-6-фосфат 85, 122  
 Фруктозодифосфат 92  
 Фруктофуранозо-1,6-дифосфат 114  
 Фруктофуранозо-6-фосфат 114  
 Фталевая кислота 155, 157  
 Фукоза 74, 163  
 Фулерены 691, 818  
 Фульвокислоты 786, 815  
 Фумарат 122  
 Фумаратгидротаза 117  
 Фумаровая кислота 71, 96, 101, 117, 151  
 Функционализация 148  
 Фуран 196  
 Фуранохромоны 393  
 Фурфурол 192, 635  
 – образование из ксиланов 665  
 – образование из пентоз 636  
 – образование из уроновых кислот 637  
 Фустин 397  
 Фюзенит 818  
**Хальконы 389, 394, 395**  
 Хамовая кислота 435, 439, 440  
 Харизмовая кислота 133  
 Хвойная лапка 730  
 Хвойные 19  
 Хвойный воск 731  
 Хвойный лечебный экстракт 730  
 Хвощи 19  
 Хвоя 34, 142, 198  
 – компонентный состав 730

- Хемилюминесценция гнилой древесины 747
- Химизм гниения древесины  
– белая гниль 750-754  
– бурая гниль 748, 749  
– мягкая гниль 754, 755  
– пестрая гниль 754
- Химические окраски древесины 743, 744
- Химическое уплотнение 487
- Хинин 458, 460
- Хинная кислота 132, 387
- Хинолизидин 140
- Хинолизидиновый цикл 139
- Хинокнин 402
- Хинометидный дилигнол 137,138
- Хинометидный- $\beta$ -радикал 136
- Хинометиды 612
- Хионнимины 612
- Хиноны 172, 389, 399, 400, 464, 602, 721, 722, 781
- Хитин 76
- Хитиназа 736
- Хлопковое масло 470
- Хлор 85
- Хлорацетамиды 159
- Хлоренхима 40
- Хлорин 732
- Хлорное число 604
- Хлорогеновая кислота 81
- Хлороз 82
- Хлороз хвои 737
- Хлоропласты 40, 52, 55, 82, 147
- Хлоропласты глобулярные 53
- Хлоропласты кристаллические 53
- Хлорофилл 35, 52, 61, 82, 84, 428, 443  
– деградация в почве 787  
– целевое использование 732
- Хлорофилл а 61, 67  
– содержание в листе 733  
– содержание в хвое 730
- Хлорофилл b 61, 67  
– химизм получения продуктов 732
- Хлорофиллид b 62
- Хлорофиллин 62, 731, 732
- Хлорофиллокаротиновая паста 731
- Хлорпроизводные 142, 144
- Хлорсульфурон 151
- Хлортолурун 151
- Хлор-цинк-иод 215
- Хна 464
- Холин 93, 94, 456
- Холинкиназа 94
- Холинфосфат 94
- Холинфосфатцитидинилтрансфераза 94
- Холинфосфолипиды 456
- Холинфосфотриасфераза 94
- Холоцеллюлоза 176, 618
- Хризин 397
- Хризофанол 399
- Хроматиды 50
- Хромоны 393, 464
- Хромoplastы 80, 83
- Хромопротеиды 428
- Хромосома 38, 39
- Хротоны 388, 393
- Цветок 37, 84, 165**
- Цебрел 436, 441, 442
- Цебрел 436, 441, 442
- Целлан 655
- Целлобиоза 201, 420, 650
- Целлодекстрины 88, 649
- Целлолигнин 685
- Целлопентоза 650
- Целлотетраоза 650
- Целлотриоза 650
- Целлулоид 300
- Целлюлоза 40, 41, 43, 60, 160, 176, 180-182, 184, 187-190, 195, 197, 200  
– I 212  
– II 212  
– III 213  
– IV 213  
– X 213  
–  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -фракции 218, 625  
– аддитивные соединения 245  
– азотнокислая 594  
– алкоголиз 274  
– алкогольаты 235  
– анализ на чистоту 223  
– ацетолит 275  
– бензоаты 303  
– биосинтез 88  
– блок- и привитые сополимеры 289, 304, 305  
– бораты 267  
– взаимодействие с аммиаком и аминами 243  
– взаимодействие с гидроксидами 235  
– водородные связи 209

- восстановление 233
- вторичный ацетат 302
- гексиловый эфир 253
- гептиловый эфир 253
- гидролиз 269
- гидролиз 624-631
- грундфибрилла 214
- декиловый эфир 253
- деструкция 269
- жесткая 576, 614
- жесткость 223
- зольность 223
- изобутиловый эфир 253
- изопропиловый эфир 253
- инклюдирование 250
- криолиз 277
- кристаллическая решетка 211
- ксантогенаты 258, 261, 302
- мезилаты 266
- мерсеризация 235
- методы выделения 216
- методы определения 216
- механохимическая деструкция 277
- микрофибрилла 214
- микрофибриллы 51
- мягкая 576
- нитраты 258
- нониловый эфир 253
- облагораживание 576, 583
- окисление 226
- октиловый эфир 253
- олеаты 266
- пиллинг 583, 584, 612
- плотность 224
- площадь внутренней поверхности 224
- полидисперсность 208
- полиморфизм 212
- простые эфиры 250
- протофибрилла 214
- реверсия 273
- силы Ван-Дер-Вальса 209
- сложные эфиры 258
- соединения включения 250
- стабилизация 241
- стеараты 266
- степень замещения 226
- степень кристалличности 211
- степень ориентации 211
- сульфатная 577
- сульфатная 583
- сшивание цепей 277
- теория кристаллического строения 210
- термолиз 275
- тозилаты 266
- фибрилла 214
- физические свойства 224
- формиаты 258
- фосфаты 258, 267, 303
- фотализ 277
- функциональный анализ 218
- целлодекстрины 272
- цианоэтиловый эфир 254
- щелочная 235
- щелочная 583
- щелочная дегградация 240
- щелочная эрозия («шеллинг») 240
- элементарная кристаллическая ячейка 211
- Целлюлозосерная кислота 655
- Цембрен 437, 443, 444
- Цефалеин 462
- Цианогенные гликозидин 421
- Цианогенные гликозиды 139, 735
- Цианокобаламин 84
- Циатидин 397, 398
- Цикадофиты 20
- Цикарин 417
- Цикл Кальвина 72
- Цикл Кребса (трикарбоновых кислот) 83, 116, 150
- Циклогексан 150
- Цимароза 421
- Цинк 79, 83, 125, 429
- Цинкоксен 204, 247
- Цинхонин 460
- цис-Аконитовая кислота 117
- Цис-муконовая кислота 602
- Цистеин 69, 70, 77, 78, 83, 99, 111, 159, 423
- цис-цис-муконовая кислота 153
- Цитахром P450 151
- Цитидиловая кислота 104, 108
- Цитидиловая кислота (ЦМФ) 94
- Цитидиндифосфохолин 94
- Цитидиндифосфозаноламин 95
- Цитидинтрифосфат (ЦТФ) 94
- Цитозин 105, 109, 111, 127
- Цитозиндезаминаза 127
- Цитоплазма 40, 44, 47, 50, 80, 110
- Цитоплазматические тязи 49

Цитохром b 68  
 Цитохром f 68  
 Цитохромоксидаза 83  
 Цитохромы 67, 69, 82  
 Цитраль 432, 433, 438  
 Цитрат 122  
 Цитратсинтаза 117  
 Цитронелловое масло 432  
 Цитронеллол 432, 433, 438  
 Цитронелловое масло 441  
 Цитронетин 397  
 Цитрулаин 425  
 Цитрулин 97  
 Цитрусовые 33

**Чайные танины 719**  
 Чайный танин 396  
 Чашечка 37  
 Черешок 34  
 Черная варка 588, 638  
 Чернильные орешки 410  
 Черные шелока 575  
 – состав 582  
 Четки 177

**Шелкопряды 763**  
 Шеллак 555, 763  
 Шикимовая кислота 132  
 Шишка 38  
 Шишки хмеля 467  
 Штоклак 555  
 Штриховая мозаика 737  
 Шунгит 798, 818  
 Щавелевая кислота 55, 91, 192  
 Щавелевоуксусная кислота 55, 73, 91, 96, 117  
 Щелевидные поры 27  
 Щелочная фосфатаза 83  
 Щелочные металлы 179  
 Щель устицы 41

**Эвгенин 393**  
 Эвгенол 391  
 Эвдесман 436  
 Эвкалиптовое масло 432  
 Эйксантон 394  
 Экзина 37, 819  
 Экзо- $\beta$ -глюконазы 169  
 Экзодерма 39, 43  
 Экзокарпий 38

Экзокликаназы 170  
 Экскреты 43  
 Экскреция 146  
 Экспансины 163, 170  
 Экссудаты 143, 419  
 Экстенсин 163  
 Экстенсины 735  
 Экстрактивные вещества 181, 187, 196, 383  
 – выделение 384  
 – классификация 383, 385  
 – разделение 386  
 Элементарорганические соединения 513  
 Элементы-биофилы 796  
 Элементы в биосфере 797  
 Элиситоры 735  
 Эллаготанины 409  
 Эмбелин 399  
 Эмергенцы 39, 44  
 Эметин 462  
 Эмльфин 201  
 Эндогликоназы 163, 164, 169  
 Эндодерма 39, 43  
 Эндоклюконазы 170  
 Эндоплазматические ретикулум  
 агранулярный 44, 47, 51  
 – гранулярный 44, 51  
 Энзимы 429  
 Эпидерма 32, 35, 39, 40, 41, 145  
 Эпикатехин 396, 397  
 Эпителиальные клетки 29, 31  
 Эпихлоргидрин 535  
 Эпоксиды 152  
 Эргостерин 448  
 Эргостерины 470  
 Эриодиктол 398  
 Эритрозо-4-фосфат 73, 132  
 Эрнандульцин 468, 469  
 Эскулетин 392  
 Эскупин 392  
 Эстеразы 149, 156  
 Эстрагол 466  
 Этанол 113, 115, 662  
 Этаноламин 95  
 Этаноламинофосфатцитидилтрансфераза 95  
 Этаноламинфосфотрансфераза 95  
 Этерификация древесины 194  
 Этефон 157  
 Этил- $\beta$ -глюкозиды 156

Этилацетат 662, 772  
Этилбензол 144  
Этилен 113, 676, 702  
Этилцеллюлоза 252  
Эудесмин 404  
Эфгенол 475  
Эфедрин 55, 460  
Эфирные масла 44, 45, 51, 53, 385, 431,  
463, 474, 571, 703, 706, 709, 710  
Эфиры Гарпиуса 571, 706

## **Юглон 399**

### **Яблочная кислота 55, 71, 91**

Ядерная оболочка 49, 50  
Ядерный кармашек 49  
Ядро 21, 41, 183, 187, 190  
Ядро клетки 47  
– делящейся 49  
– интерфазное 49  
– рабочее (метаболическая) 49  
Ядро-1-радикал 136  
Ядро-5-радикал 136  
Ядрышко 49  
Ямаин 467, 468  
Янтарная кислота 55, 71, 91, 117  
Янтарь 571, 572, 798, 819

## РУССКО-ЛАТИНСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ РОДОВ И ВИДОВ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ

- Абрикос** *Prunus armeniaca* L. 396, 419, 421, 426, 430, 453, 473, 478, 764  
**Адонис** *Adonis* 399  
**Айва** *Cydonia oblonga* 387, 396, 420, 421, 426, 430, 453, 473, 764  
**Айлант** *Ailanthus* 184, 185, 186  
**Акация** *Acacia* 144, 174, 397, 417, 480, 711, 759, 763  
**Акация Катеху** *Acacia catechu* 418  
**Акация серебристая** *Acacia dealbata* 419  
**Алыча** *Prunus ceracifera* 421, 426, 430, 453, 473  
**Альбиция** *Albizia* 479  
**Амарант** *Amaranthus* 445  
**Ангофора** *Angophora* 479  
**Апельсин** *Citrus* 38, 113, 398  
**Аралия маньчжурская** *Aralia* 423, 445  
**Араукария** *Araucaria* 20, 818  
**Арека катеху** *Areca catechu* 459, 460  
**Атласное дерево** *Chloroxylon swietenia* 479  
**Афцелия** *Afzelia* 397, 478
- Бадьян** *Illicium* 478, 763  
**Бакаут** *Guaiacum* 174, 187, 401, 402  
**Бальза** *Ochroma* 174  
**Бамбук** *Bambuseae* 796  
**Барбарис** *Berberis* 421, 453, 458, 459, 462, 473, 761  
**Бергамот** *Citrus bergamia* 392  
**Береза** *Betula* 19, 20, 22, 35, 37, 144, 145, 174, 184, 203, 313, 314, 315, 319, 359, 418, 441, 445, 457, 464, 474, 490, 491, 492, 494, 495, 497, 503, 512, 516, 517, 520, 523, 525, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 544, 545, 546, 558, 560, 561, 563, 564, 577, 594, 610, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 699, 765, 817  
**Береза белая** *Betula alba* 195  
**Береза бородавчатая** *Betula verrucosa* 22, 25, 28  
**Береза вишневая** *Betula lenta* 390  
**Береза капокорешковая** *Betula pubescens* 185  
**Береза тьяншанская** *Betula tianschanica* 184, 185  
**Береза черная** *Betula nigra* 186
- Берека** *Sorbus torminalis* 186  
**Бересклет** *Euonymus* 87, 478, 763  
**Бересклет бородавчатый** *Euonymus verrucosus* 448  
**Бересклет европейский** *Euonymus europea* 448  
**Берлиния** *Berlinia* 479  
**Биота** *Biota orientalis* 408  
**Бомбакс** *Bombax* 479  
**Боярышник** *Crataegus* 398, 421, 453, 473, 764  
**Брахистегия** *Brachystegia* 479  
**Бузина** *Sambucus* 56  
**Бузина черная** *Sambucus nigra* 186  
**Бук** *Fagus* 19, 174, 327, 348, 397, 474, 490, 491, 525, 534, 560, 561, 562, 577, 594, 678, 695, 737, 761  
**Бук европейский** *Fagus silvatica* 25
- Ваниль** *Vanilla* 390, 421, 466  
**Виноград** *Vitis* 56, 92, 387, 396, 398, 421, 426, 430, 445, 451, 453, 473, 478, 719  
**Вишня** *Prunus* 35, 38, 396, 419, 421, 426, 430, 459, 473, 737, 764  
**Восковница** *Myrica* 74, 479  
**Воуакапоуа американская** *Vouacarpoua americana* 591  
**Вяз** *Ulmus* 145, 737, 763
- Гардения** *Gardenia* 420  
**Гаруга** *Garuga* 479  
**Гарциния** *Garcinia* 477  
**Гаултерия** *Gaultheria* 466  
**Гваяковое дерево** *Guaiacum officinale* 441, 477  
**Гвоздичное дерево** *Syzygium aromaticum* 465  
**Гевея** *Hevea* 157, 456,  
**Гевея бразильская** *Hevea brasiliensis* 448, 478  
**Гинкго двухлопастный** *Ginkgo biloba* 443  
**Гмелия** *Gmelina* 404  
**Граб** *Carpinus* 19, 42, 174, 564, 763  
**Гранат** *Punica* 38  
**Гревиллея** *Grevillea* 479  
**Грейпфрут** *Citrus paradisi* 387, 398

- Гринхарт суринамский** *Ocotea rodiaei* 464
- Груша** *Pyrus* 37, 46, 88, 113, 119, 387, 396, 421, 426, 430, 451, 453, 473, 737, 764
- Дуб** *Quercus* 19, 20, 37, 38, 55, 144, 174, 397, 398, 418, 474, 517, 545, 562, 594, 610, 684, 711, 715, 720, 736, 761, 763, 765, 795, 808, 809, 813
- Дуб луситанский** *Quercus lusitanica* 410
- Дуб пробковый** *Quercus suber* 165
- Дуб скальный** *Quercus petraea* 28
- Дуб черешчатый** *Quercus robur* 25
- Дынное дерево** *Carica papaya* 128
- Евгения** *Eugenia* 479
- Ежевика** *Rubus* 387
- Ель** *Picea* 19, 22, 28, 55, 132, 147, 173, 184, 197, 198, 203, 313, 315, 319, 320, 349, 359, 361, 387, 390, 402, 403, 404, 405, 416, 417, 418, 441, 474, 490, 491, 494, 496, 497, 506, 509, 517, 523, 525, 577, 585, 594, 604, 610, 633, 674, 676, 681, 682, 684, 686, 687, 699, 711, 715, 737, 796, 799, 801
- Ель аянская** *Picea jezoensis* 184
- Ель европейская** *Picea abies* 22, 25, 28
- Ель обыкновенная** *Picea excelsa* 144, 714
- Ель сибирская** *Picea obovata* 441
- Желтая акация** *Caragana arborescens*
- Желтинник** *Rhus* 145
- Жестер** *Rhamnus* 397
- Жимолость** *Lonicera* 459, 460, 763
- Зайцегуб опьяняющий** *Lagochilus inebrians* 470
- Зантоксилюм** *Zanthoxylum* 404
- Ива** *Salix* 19, 44, 55, 144, 173, 390, 418, 564, 711, 714, 763, 765
- Ильм** *Ulmus* 19
- Индигофера красящая** *Indigofera tinctoria* 464
- Инжир** *Ficus* 113
- Ипекакуана** *Carapichea ipecacuanha* 459, 462
- Ирга** *Amelanchier* 184, 185, 421, 453, 473
- Казуарина** *Casuarina* 479
- Кайея** *Kayaea* 479
- Какао** *Theobroma cacao* 459, 462
- Калина** *Viburnum* 421, 430, 453, 470, 473, 764
- Кампешевое дерево** *Haematoxylum campechianum* 464
- Камфорное дерево** *Cinnamomum camphora* 439
- Каштан** *Castanea* 387, 409, 418, 426, 711
- Каштан конский** *Aesculus* 392, 398, 445
- Квассия** *Quassia* 467
- Квебрахо** *Aspidosperma quebracho-blanco* 416, 418
- Кедр** *Cedrus* 35, 173, 325, 326, 426, 441, 497, 517, 583, 703, 736
- Кедр корейский** *Pinus koraiensis* 186
- Кедр речной** *Libocedrus decurrens* 441
- Кедр сибирский** *Pinus sibirica* 186, 441
- Кизил** *Cornus* 421, 453, 473
- Кипарис** *Cupressus* 144, 147, 407, 408, 736
- Кипарис вечнозелёный** *Cupressus sempervirens* 441
- Кипарисовик** *Chamaecyparis* 402, 407, 408
- Кипарисовик нутканский** *Cupressus nootkatensis* 439, 758
- Кипарисовые** *Cupressaceae* 407, 476, 758
- Китайское гуттаперчевое дерево** *Eucommia ulmoides* 448
- Клён** *Acer* 19, 35, 38, 126, 147, 174, 186, 361, 520, 564, 737, 763
- Клен полевой** *Acer campestre* 145
- Клен сахарный** *Acer saccharum* 147
- Кока** *Erythroxylum coca* 459, 460
- Коклоба** *Coccoloba* 479
- Кола** *Cola* 459, 462
- Коммифора** *Commiphora* 477
- Кондуранго** *Gonolobus condurango* 459, 462, 467
- Копайфера** *Copaifera* 476
- Коричник китайский** *Cinnamomum aromaticum* 466
- Кофейное дерево** *Coffea* 55, 387, 391, 459, 462
- Красная смородина** *Ribes rubrum* 453
- Кротон** *Croton* 479
- Крушина** *Rhamnus* 399, 423
- Крыжовник** *Ribes* 387, 421, 426, 430, 453, 473
- Ксилія** *Xylia* 479
- Кукольван** *Cocculus indicus* 467

- Лавр** *Laurus* 432, 438  
**Лавр калифорнийский** *Umbellularia californica* 439  
**Лавр камфорный** *Cinnamomum camphora* 439  
**Лавровые** *Lauraceae* 44  
**Лавсония** *Lawsonia* 464  
**Лагерстремия** *Lagerstroemia* 479  
**Ладанное дерево** *Boswellia sacra* 439, 477  
**Лещина** *Corylus* 38, 426, 761  
**Лжелиственница кемифера** *Pseudolarix kaempferi* 443  
**Ликвидамбар** *Liquidambar* 476  
**Ликвидамбар смолоносный** *Liquidambar styraciflua* 28  
**Лимон** *Citrus limon* 397, 398, 454  
**Липа** *Tilia* 19, 35, 147, 173, 440, 520, 558, 564, 761, 763, 764, 765  
**Лиственница** *Larix* 19, 35, 174, 397, 402, 403, 418, 419, 441, 443, 457, 474, 489, 491, 497, 499, 501, 503, 517, 585, 703, 729, 758, 763, 799, 801  
**Лиственница даурская** *Larix dahurica* 186  
**Лиственница сибирская** *Larix sibirica* 441  
**Лиственница японская** *Larix leptolepis* 591, 711  
**Лонхокарпус** *Lonchocarpus* 479  
**Лох** *Elaeagnus* 74, 419
- Магнолиевые** *Magnoliaceae* 44, 387, 394  
**Маклюра оранжевая** *Maclura pomifera* 464  
**Малина** *Rubus* 426, 453  
**Мангровое дерево** *Rhizophora mangle* 479  
**Мангровые** *Rhizophoraceae* 418  
**Мандарин** *Citrus reticulata* 398  
**Маслина** *Olea* 88, 119, 403, 405, 420  
**Маслина европейская** *Olea europaea* 479  
**Мелия** *Melia* 479  
**Метасиквойя** *Metasequoia* 35  
**Миллеттия** *Millettia* 479  
**Мимоза** *Mimosa* 416, 418, 795  
**Миндаль** *Prunus dulcis* 421, 426, 764  
**Мирзина** *Myrsine* 399  
**Мироксилон** *Myroxylon* 476  
**Мирт обыкновенный** *Myrtus communis* 439
- Можжевельник** *Juniperus* 185, 186, 408, 439, 453  
**Можжевельник вергинский** *Juniperus virginiana* 441  
**Можжевельник высокий** *Juniperus excelsa* 439  
**Молочайные** *Euphorbiaceae* 45, 763  
**Мускатное дерево** *Myristica fragrans* 397, 474, 479  
**Мушмула японская** *Eriobotrya japonica* 92
- Нисса лесная** *Nyssa sylvatica* 28  
**Ногоплодник** *Podocarpus* 402, 403, 405, 736  
**Нотофагус бурдит** *Nothofagus fusca* 590
- Обвойник** *Periploca* 422  
**Облепиха** *Hippophae* 74, 421, 426, 453, 470, 473  
**Олеандр** *Nerium* 421  
**Олеандр обыкновенный** *Nerium oleander* 449  
**Оливковое дерево** *Olea europaea* 184  
**Ольха** *Alnus* 19, 35, 74, 78, 404, 441, 445, 516, 520, 529, 530, 564, 736, 761, 763, 765  
**Орех грецкий** *Juglans regia* 55, 147, 399, 426, 472  
**Орех маньчжурский** *Juglans mandshurica* 185  
**Орхидные** *Orchidaceae* 762  
**Осина** *Populus tremula* 19, 22, 25, 28, 35, 173, 184, 313, 315, 319, 359, 492, 494, 497, 498, 501, 503, 509, 517, 523, 545, 558, 560, 564, 674, 676, 686, 696  
**Осокорь** *Populus nigra* 78  
**Палисандр** *Dalbergia latifolia* 551, 553  
**Паляквиум гуттоносный** *Palaquium gutta* 448  
**Перечное дерево перуанское** *Schinus molle* 465  
**Персик** *Prunus persica* 396, 421, 764  
**Пилокарпус** *Pilocarpus* 459, 462  
**Писцидия** *Piscidia* 467  
**Питеколобиум** *Pithecolobium* 479  
**Пихта** *Abies* 19, 57, 147, 173, 195, 328, 418, 441, 489, 491, 492, 496, 577, 604, 610, 703  
**Пихта белокорая** *Abies nephrolepis* 184

- Пихта дугласовая** *Pseudotsuga menziesii* 591
- Пихта сибирская** *Abies sibirica* 185, 422, 439, 441
- Платан** *Platanus* 126, 147, 420,
- Платан восточный** *Platanus orientalis* 479
- Платан западный** *Platanus occidentalis* 147
- Померанец** *Citrus aurantium* 467
- Прозопис** *Prosopis* 479
- Птерокарпус крупноплодный** *Pterocarpus macrocarpus* 479, 590
- Ремиджия** *Remija* 460
- Робиния** *Robinia* 397
- Рододендром** *Rhododendron* 397
- Роза** *Rosa* 432, 465, 763
- Розовое дерево** *Dalbergia decipularis* 464
- Рябина** *Sorbus* 421, 426, 453, 470, 473, 763, 764
- Саксаул черный** *Haloxylon aphyllum* 184
- Самшит** *Buxus* 174, 451
- Сандаловое дерево** *Pterocarpus santalinus* 464
- Сандараковое дерево** *Tetraclinis articulata* 438, 476
- Секвойя** *Sequoia* 390
- Секвойя гигантская** *Sequoiadendron giganteum* 28
- Секуренега** *Securinega* 459, 460
- Сирень** *Syringa* 35, 466, 737, 763
- Скумпия кожевенная** *Cotinus coggygia* 410
- Слива** *Prunus* 41, 88, 92, 113, 119, 387, 397, 419, 421, 451, 478, 737, 764
- Солянка Рихтера** *Salsola richteri* 459, 462
- Сосна** *Pinus* 19, 20, 21, 28, 35, 37, 57, 142, 173, 184, 197, 198, 313, 314, 315, 319, 359, 361, 387, 394, 397, 404, 418, 427, 474, 489, 490, 491, 493, 496, 497, 498, 500, 501, 502, 509, 517, 531, 532, 555, 556, 557, 558, 560, 562, 564, 577, 585, 594, 604, 610, 633, 677, 681, 682, 683, 684, 686, 687, 696, 701, 736, 737, 758, 761, 763
- Сосна кедровая европейская** *Pinus cembra* 443
- Сосна обыкновенная** *Pinus sylvestris* 22, 25, 28, 441, 476, 703, 710
- Софора японская** *Sophora japonica* 398
- Стеркулия** *Sterculia* 479
- Стиракс** *Styrax* 476
- Сумах** *Rhus* 397
- Сумах дубильный** *Rhus coriaria* 410
- Сумах китайский** *Rhus chinensis* 763
- Сумах полукрылый** *Rhus chinensis* 410
- Схинопсис** *Schinopsis* 479
- Тамарикс** *Tamarix* 186
- Тарриетия** *Tarrietia* 479
- Терминалия** *Terminalia* 410, 412, 479
- Тёрн** *Prunus spinosa* 421, 426, 430, 453, 473
- Тиковое дерево** *Tectona grandis* 464, 736
- Тис ягодный** *Taxus baccata* 35, 174, 405, 443, 459, 460, 758
- Толокнянка** *Arctostaphylos* 390
- Тополь** *Populus* 19, 78, 144, 147, 173, 404, 441, 457, 525, 564, 604, 610, 698, 700, 761, 763, 765
- Трагакант** *Tragacantha* 419
- Тсуга** *Tsuga* 405
- Туевик** *Thuja* 408
- Туевик японский** *Thuja dolabrata* 407
- Тунговое дерево** *Vernicia fordii* 454
- Тутовые** *Moraceae* 45, 448, 763
- Туя** *Thuja* 407, 408, 440, 701
- Туя гигантская** *Thuja plicata* 438, 736
- Тюльпановое дерево** *Liriodendron tulipifera* 404
- Ферония** *Feronia* 479
- Физостигма** *Physostigma* 459
- Фигус бенгальский** *Ficus benghalensis* 448
- Фигус каучуконосный** *Ficus elastica* 448
- Фигус эластичный** *Ficus elastica* 478
- Фигусы** *Ficus* 128, 763
- Финдерсия** *Flindersia* 479
- Финиковая пальма** *Phoenix* 38
- Фисташка** *Pistacia* 410, 426
- Фисташка масляная** *Pistacia oleosa* 476
- Флакуртиевые** *Flacourtiaceae* 455
- Флиндерсия** *Flindersia* 479
- Хекверити (лакрица индийская)** *Glycyrrhiza glabra* 468
- Хинное дерево** *Cinchona* 55, 132, 387, 458, 459

**Хлопковое дерево** *Ceiba pentandra* 25, 479

**Хурма** *Diospyros* 398

**Цедрелла** *Cedrela* 479

**Цезальпиния** *Caesalpinia* 479

**Цератония** *Ceratonia* 479

**Цератопеталум** *Ceratopetalum* 479

**Цесальпия дубильная**

*Caesalpinia coriaria* 411

**Цесальпия коротколистная** *Caesalpinia* 411

**Цинхона** *Cinchona* 459, 460

**Цитрусовые** *Citrinae* 33, 83, 390, 398, 453, 710

**Чай** *Thea* 34, 55, 153, 396, 397, 398, 411, 416, 459, 462, 718

**Челибуха** *Strychnos nux-vomica* 459

**Черемуха** *Radus* 78, 418, 421, 430, 453, 473, 761

**Черешня** *Prunus avium* 397, 421, 453, 764

**Черная смородина** *Ribes nigrum* 44, 421, 426, 430, 453, 472, 473, 736, 763

**Черника** *Vaccinium myrtillus* 391, 418

**Черноплодная рябина**

*Aronia melanocarpa* 398

**Черный перец** *Piper nigrum* 459, 460

**Шелковица** *Morus* 144, 145, 394, 397, 590, 763

**Шиповник** *Rosa* 421, 426, 430, 453, 472, 473

**Эвкалипт** *Eucalyptus* 20, 33, 144, 394, 397, 404, 409, 432, 438, 439, 441, 479

**Эвкалипт Шарикова** *Eucalyptus globules* 441

**Эвкомия вязолистная**

*Eucommia ulmoides* 448, 478

**Элеутерококк** *Eleutherococcus* 404, 423

**Эфедра** *Ephedra* 387, 459, 460

**Яблоня** *Malus* 42, 92, 113, 156, 387, 396, 398, 421, 426, 430, 440, 445, 451, 453, 473, 478, 737, 764

**Ясень** *Fraxinus* 19, 42, 119, 147

## ЛАТИНСКО-РУССКИЙ УКАЗАТЕЛЬ РОДОВ И ВИДОВ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ

- Abies nephrolepis* Пихта белокорая 184  
*Abies sibirica* Пихта сибирская 185, 422, 439, 441  
*Abies* Пихта 19, 57, 147, 173, 195, 328, 418, 441, 489, 491, 492, 496, 577, 604, 610, 703  
*Acacia dealbata* Акация серебристая 419  
*Acacia* Акация 144, 174, 397, 417, 480, 711, 759, 763  
*Acacia catechu* Акация Катеху 418  
*Acer campestre* Клен полевой 145  
*Acer saccharum* Клен сахарный 147  
*Acer* Клён 19, 35, 38, 126, 147, 174, 186, 361, 520, 564, 737, 763  
*Adonis* Адонис 399  
*Aesculus* Каштан конский 392, 398, 445  
*Azelia* Афцелия 397, 478  
*Ailanthus* Айлант 184, 185, 186  
*Albizia* Альбиция 479  
*Alnus* Ольха 19, 35, 74, 78, 404, 441, 445, 516, 520, 529, 530, 564, 736, 761, 763, 765  
*Amaranthus* Амарант 445  
*Amelanchier* Ирга 184, 185, 421, 453, 473  
*Angophora* Ангофора 479  
*Aralia* Аралия маньчжурская 423, 445  
*Araucaria* Араукария 20, 818  
*Arctostaphylos* Толокнянка 390  
*Areca catechu* Арека катеху 459, 460  
*Aronia melanocarpa* Черноплодная рябина 398  
*Aspidosperma quebracho-blanco* Квебрахо 416, 418
- Bambuseae* Бамбук 796  
*Berberis* Барбарис 421, 453, 458, 459, 462, 473, 761  
*Berlinia* Берлиния 479  
*Betula alba* Береза белая 195  
*Betula lenta* Береза вишневая 390  
*Betula nigra* Береза черная 186  
*Betula pubescens* Береза капокорешковая 185  
*Betula tianschanica* Береза тяньшанская 184, 185  
*Betula verrucosa* Береза бородавчатая 22, 25, 28  
*Betula* Береза 19, 20, 22, 35, 37, 144, 145, 174, 184, 203, 313, 314, 315, 319, 359, 418, 441, 445, 457, 464, 474, 490, 491, 492, 494, 495, 497, 503, 512, 516, 517, 520, 523, 525, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 544, 545, 546, 558, 560, 561, 563, 564, 577, 594, 610, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 699, 765, 817
- Biota orientalis* Биота 408  
*Bombax* Бомбакс 479  
*Boswellia sacra* Ладанное дерево 439, 477  
*Brachystegia* Брахистегия 479  
*Buxus* Самшит 174, 451
- Caesalpinia* Цезальпиния 479  
*Caesalpinia* Цесальпия коротколистная 411  
*Caesalpinia coriaria* Цесальпия дубильная 411  
*Caragana arborescens* Желтая акация  
*Carapichea ipecacuanha* Ипекакуана 459, 462  
*Carica papaya* Дынное дерево 128  
*Carpinus* Граб 19, 42, 174, 564, 763  
*Castanea* Каштан 387, 409, 418, 426, 711  
*Casuarina* Казуарина 479  
*Cedrela* Цедрелла 479  
*Cedrus* Кедр 35, 173, 325, 326, 426, 441, 497, 517, 583, 703, 736  
*Ceiba pentandra* Хлопковое дерево 25, 479  
*Ceratonia* Цератония 479  
*Ceratopetalum* Цератопеталум 479  
*Chamaecyparis* Кипарисовик 402, 407, 408  
*Chloroxylon swietenia* Атласное дерево 479  
*Cinchona* Хинное дерево 55, 132, 387, 458, 459  
*Cinchona* Цинхона 459, 460  
*Cinnamomum camphora* Камфорное дерево 439  
*Cinnamomum camphora* Лавр камфорный 439  
*Cinnamomum aromaticum* Коричник китайский 466  
*Citrinae* Цитрусовые 33, 83, 390, 398, 453, 710  
*Citrus aurantium* Померанец 467  
*Citrus bergamia* Бергамот 392  
*Citrus paradisi* Грейпфрут 387, 398  
*Citrus reticulata* Мандарин 398

- Citrus* Апельсин 38, 113, 398  
*Citrus limon* Лимон 397, 398, 454  
*Coccoloba* Коклоба 479  
*Cocculus indicus* Кукольван 467  
*Coffea* Кофейное дерево 55, 387, 391, 459, 462  
*Cola* Кола 459, 462  
*Commiphora* Коммифора 477  
*Copaifera* Копаифера 476  
*Cornus* Кизил 421, 453, 473  
*Corylus* Лещина 38, 426, 761  
*Cotinus coggygia* Скумпия кожевенная 410  
*Crataegus* Боярышник 398, 421, 453, 473, 764  
*Croton* Кротон 479  
*Cupressaceae* Кипарисовые 407, 476, 758  
*Cupressus sempervirens* Кипарис вечнозелёный 441  
*Cupressus* Кипарис 144, 147, 407, 408, 736  
*Cupressus nootkatensis* Кипарисовик нутканский 439, 758  
*Cydonia oblonga* Айва 387, 396, 420, 421, 426, 430, 453, 473, 764
- Dalbergia decipularis* Розовое дерево 464  
*Dalbergia latifolia* Палисандр 551, 553  
*Diospyros* Хурма 398
- Elaeagnus* Лох 74, 419  
*Eleutherococcus* Элеутерококк 404, 423  
*Ephedra* Эфедра 387, 459, 460  
*Eriobotrya japonica* Мушмула японская 92  
*Erythroxylum coca* Кока 459, 460  
*Eucaliptus globules* Эвкалипт Шарикова 441  
*Eucalyptus* Эвкалипт 20, 33, 144, 394, 397, 404, 409, 432, 438, 439, 441, 479  
*Eucommia ulmoides* Китайское гуттаперчевое дерево 448  
*Eucommia ulmoides* Эвкомия вязолистная 448, 478  
*Eugenia* Евгения 479  
*Euonymus europaea* Бересклет европейский 448  
*Euonymus* Бересклет 87, 478, 763  
*Euonymus verrucosus* Бересклет бородавчатый 448  
*Euphorbiaceae* Молочайные 45, 763
- Fagus silvatica* Бук европейский 25  
*Fagus* Бук 19, 174, 327, 348, 397, 474, 490, 491, 525, 534, 560, 561, 562, 577, 594, 678, 695, 737, 761  
*Feronia* Ферония 479  
*Ficus* Инжир 113  
*Ficus* Фиги 128, 763  
*Ficus benghalensis* Фигу бенгальский 448  
*Ficus elastica* Фигу каучуконосный 448  
*Ficus elastica* Фигу эластичный 478  
*Flacourtiaceae* Флакуртиевые 455  
*Flindersia* Финдерсия 479  
*Flindersia* Финдерсия 479  
*Fraxinus* Ясень 19, 119, 147, 420, 479, 737, 763
- Garcinia* Гарциния 477  
*Gardenia* Гардения 420  
*Garuga* Гаруга 479  
*Gaultheria* Гаултерия 466  
*Ginkgo biloba* Гинкго двухлопастный 443  
*Glycyrrhiza glabra* Хекверити (лакрица индийская) 468  
*Gmelina* Гмелия 404  
*Gonolobus condurango* Кондуранго 459, 462, 467  
*Grevillea* Гревиллея 479  
*Guaiacum* Бакаут 174, 187, 401, 402  
*Guaiacum officinale* Гваяковое дерево 441, 477
- Haematoxylum campechianum* Кампешевое дерево 464  
*Haloxydon aphyllum* Саксаул чёрный 184  
*Hevea* Гевея 157, 456,  
*Hevea brasiliensis* Гевея бразильская 448, 478  
*Hippophae* Облепиха 74, 421, 426, 453, 470, 473
- Illicium* Бадьян 478, 763  
*Indigofera tinctoria* Индигофера красящая 464
- Juglans mandshurica* Орех маньчжурский 185  
*Juglans regia* Орех грецкий 55, 147, 399, 426, 472

- Juniperus excelsa* Можжевельник высокий 439
- Juniperus* Можжевельник 185, 186, 408, 439, 453
- Juniperus virginiana* Можжевельник вергинский 441
- Kauea* Кайея 479
- Lagerstroemia* Лагерстремия 479
- Lagochilus inebrians* Зайцегуб опьяняющий 470
- Larix dahurica* Лиственница даурская 186
- Larix leptolepis* Лиственница японская 591, 711
- Larix sibirica* Лиственница сибирская 441
- Larix* Лиственница 19, 35, 174, 397, 402, 403, 418, 419, 441, 443, 457, 474, 489, 491, 497, 499, 501, 503, 517, 585, 703, 729, 758, 763, 799, 801
- Lauraceae* Лавровые 44
- Laurus* Лавр 432, 438
- Lawsonia* Лавсония 464
- Libocedrus decurrens* Кедр речной 441
- Liquidambar* Ликвидамбар 476
- Liquidambar styraciflua* Ликвидамбар смолоносный 28
- Liriodendron tulipifera* Тюльпановое дерево 404
- Lonchocarpus* Лонхокарпус 479
- Lonicera* Жимолость 459, 460, 763
- Maclura pomifera* Маклюра оранжевая 464
- Magnoliaceae* Магнолиевые 44, 387, 394
- Malus* Яблоня 42, 92, 113, 156, 387, 396, 398, 421, 426, 430, 440, 445, 451, 453, 473, 478, 737, 764
- Melia* Мелия 479
- Metasequoia* Метасиквойя 35
- Millettia* Миллетия 479
- Mimosa* Мимоза 416, 418, 795
- Moraceae* Тутовые 45, 448, 763
- Morus* Шелковица 144, 145, 394, 397, 590, 763
- Myrica* Восковница 74, 479
- Myristica fragrans* Мускатное дерево 397, 474, 479
- Myroxylon* Мироксилон 476
- Myrsine* Мирзина 399
- Myrtus communis* Мирт обыкновенный 439
- Nerium* Олеандр 421
- Nerium oleander* Олеандр обыкновенный 449
- Nothofagus fusca* Нотофагус бурдит 590
- Nyssa sylvatica* Нисса лесная 28
- Ochroma* Бальза 174
- Ocotea rodiaei* Гринхарт суринамский 464
- Olea europaea* Маслина европейская 479
- Olea europaea* Оливковое дерево 184
- Olea* Маслина 88, 119, 403, 405, 420
- Orchidaceae* Орхидные 762
- Padus* Черемуха 78, 418, 421, 430, 453, 473, 761
- Palaquium gutta* Паляквиум гуттоносный 448
- Periploca* Обвойник 422
- Phoenix* Финиковая пальма 38
- Physostigma* Физостигма 459
- Picea abies* Ель европейская 22, 25, 28
- Picea excelsa* Ель обыкновенная 144, 714
- Picea jezoensis* Ель аянская 184
- Picea obovata* Ель сибирская 441
- Picea* Ель 19, 22, 28, 55, 132, 147, 173, 184, 197, 198, 203, 313, 315, 319, 320, 349, 359, 361, 387, 390, 402, 403, 404, 405, 416, 417, 418, 441, 474, 490, 491, 494, 496, 497, 506, 509, 517, 523, 525, 577, 585, 594, 604, 610, 633, 674, 676, 681, 682, 684, 686, 687, 699, 711, 715, 737, 796, 799, 801
- Pilocarpus* Пилокарпус 459, 462
- Pinus koraiensis* Кедр корейский 186
- Pinus sylvestris* Сосна обыкновенная 22, 25, 28, 441, 476, 703, 710
- Pinus* Сосна 19, 20, 21, 28, 35, 37, 57, 142, 173, 184, 197, 198, 313, 314, 315, 319, 359, 361, 387, 394, 397, 404, 418, 427, 474, 489, 490, 491, 493, 496, 497, 498, 500, 501, 502, 509, 517, 531, 532, 555, 556, 557, 558, 560, 562, 564, 577, 585, 594, 604, 610, 633, 677, 681, 682, 683, 684, 686, 687, 696, 701, 736, 737, 758, 761, 763
- Pinus cembra* Сосна кедровая европейская 443
- Pinus sibirica* Кедр сибирский 186, 441
- Piper nigrum* Черный перец 459, 460

- Piscidia* Писцидия 467  
*Pistacia oleosa* Фисташка масляная 476  
*Pistacia* Фисташка 410, 426  
*Pithecolobium* Питеколобиум 479  
*Platanus orientalis* Платан восточный 479  
*Platanus* Платан 126, 147, 420,  
*Platanus occidentalis* Платан западный 147  
*Podocarpus* Ногоплодник 402, 403, 405,  
736  
*Populus nigra* Осокорь 78  
*Populus tremula* Осина 19, 22, 25, 28, 35,  
173, 184, 313, 315, 319, 359, 492, 494, 497,  
498, 501, 503, 509, 517, 523, 545, 558, 560,  
564, 674, 676, 686, 696  
*Populus* Тополь 19, 78, 144, 147, 173, 404,  
441, 457, 525, 564, 604, 610, 698, 700, 761,  
763, 765  
*Prosopis* Прозопис 479  
*Prunus armeniaca L.* Абрикос 396, 419,  
421, 426, 430, 453, 473, 478, 764  
*Prunus avium* Черешня 397, 421, 453, 764  
*Prunus ceracifera* Алыча 421, 426, 430,  
453, 473  
*Prunus dulcis* Миндаль 421, 426, 764  
*Prunus persica* Персик 396, 421, 764  
*Prunus spinosa* Тёрн 421, 426, 430, 453,  
473  
*Prunus* Вишня 35, 38, 396, 419, 421, 426,  
430, 459, 473, 737, 764  
*Prunus* Слива 41, 88, 92, 113, 119, 387,  
397, 419, 421, 451, 478, 737, 764  
*Pseudolarix kaempferi* Лжелиственница  
кемифера 443  
*Pseudotsuga menziesii* Пихта дугласовая  
591  
*Pterocarpus macrocarpus* Птерокарпус  
крупноплодный 479, 590  
*Pterocarpus santalinus* Сандаловое дерево  
464  
*Punica* Гранат 38  
*Pyrus* Груша 37, 46, 88, 113, 119, 387, 396,  
421, 426, 430, 451, 453, 473, 737, 764  
  
*Quassia* Квассия 467  
*Quercus lusitanica* Дуб лузитанский 410  
*Quercus petraea* Дуб скальный 28  
*Quercus robur* Дуб черешчатый 25  
*Quercus suber* Дуб пробковый 165  
*Quercus* Дуб 19, 20, 37, 38, 55, 144, 174,  
397, 398, 418, 474, 517, 545, 562, 594, 610,  
684, 711, 715, 720, 736, 761, 763, 765, 795,  
808, 809, 813  
  
*Remija* Ремиджия 460  
*Rhamnus* Жестер 397  
*Rhamnus* Крушина 399, 423  
*Rhizophora mangle* Мангровое дерево 479  
*Rhizophoraceae* Мангровые 418  
*Rhododendron* Рододендром 397  
*Rhus chinensis* Сумах китайский 763  
*Rhus chinensis* Сумах полукрылый 410  
*Rhus coriaria* Сумах дубильный 410  
*Rhus* Желтинник 145  
*Rhus* Сумах 397  
*Ribes nigrum* Черная смородина 44, 421,  
426, 430, 453, 472, 473, 736, 763  
*Ribes rubrum* Красная смородина 453  
*Ribes* Крыжовник 387, 421, 426, 430, 453,  
473  
*Robinia* Робиния 397  
*Rosa* Роза 432, 465, 763  
*Rosa* Шиповник 421, 426, 430, 453, 472,  
473  
*Rubus* Ежевика 387  
*Rubus* Малина 426, 453  
  
*Salix* Ива 19, 44, 55, 144, 173, 390, 418,  
564, 711, 714, 763, 765  
*Salsola richteri* Солянка Рихтера 459, 462  
*Sambucus nigra* Бузина черная 186  
*Sambucus* Бузина 56  
*Schinopsis* Схинопсис 479  
*Schinus molle* Перечное дерево  
перуанское 465  
*Securinega* Секурнега 459, 460  
*Sequoia* Секвойя 390  
*Sequoiadendron giganteum* Секвойя  
гигантская 28  
*Sophora japonica* Софора японская 398  
*Sorbus torminalis* Берека 186  
*Sorbus* Рябина 421, 426, 453, 470, 473, 763,  
764  
*Sterculia* Стеркулия 479  
*Strychnos nux-vomica* Челибуха 459  
*Styrax* Стиракс 476  
*Syringa* Сирень 35, 466, 737, 763  
*Syzygium aromaticum* Гвоздичное дерево  
465  
  
*Tamarix* Тамарикс 186

*Tarrietia* Тарриетия 479  
*Taxus baccata* Тис ягодный 35, 174, 405,  
443, 459, 460, 758  
*Tectona grandis* Тиковое дерево 464, 736  
*Terminalia* Терминалия 410, 412, 479  
*Tetraclinis articulata* Сандараковое дерево  
438, 476  
*Thea* Чай 34, 55, 153, 396, 397, 398, 411,  
416, 459, 462, 718  
*Theobroma cacao* Какао 459, 462  
*Thuja* Туя 407, 408, 440, 701  
*Thuja plicata* Туя гигантская 438, 736  
*Thujopsis dolabrata* Туевик японский 407  
*Thujopsis* Туевик 408  
*Tilia* Липа 19, 35, 147, 173, 440, 520, 558,  
564, 761, 763, 764, 765  
*Tragacantha* Трагакант 419  
*Tsuga* Тсуга 405

*Ulmus* Вяз 145, 737, 763  
*Ulmus* Ильм 19  
*Umbellularia californica* Лавр  
калифорнийский 439

*Vaccinium myrtillus* Черника 391, 418  
*Vanilla* Ваниль 390, 421, 466  
*Vernicia fordii* Тунговое дерево 454  
*Viburnum* Калина 421, 430, 453, 470, 473,  
764  
*Vitis* Виноград 56, 92, 387, 396, 398, 421,  
426, 430, 445, 451, 453, 473, 478, 719  
*Vouacarpoua americana* Воуакапоуа  
американская 591

*Xylia* Ксиллия 479

*Zanthoxylum* Зантоксилюм 404