

С. М. МАНСКАЯ и М. Н. КОЧНЕВА

ЛИГНИН РАЗЛИЧНЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ ГРУПП

(Представлено академиком А. И. Опариным 10 VII 1948)

Недавно С. М. Манской проведено (¹) исследование лигнинового остатка (нерастворимого в 72% серной кислоте и 42% соляной кислоте) водорослей, мхов, папоротников, хвощей при использовании метода щелочно-нитробензольного окисления и этанолиза для установления ароматического ядра лигнина.

При этом было показано, что большая часть «лигнинового остатка» водорослей состоит из полиуроновых кислот. Элементарный анализ не показал наличия ароматической группы, метоксильное число очень низко у водорослей, мхов и хвощей. Исследование на ароматическое ядро лигнина по Фрейденбергу показало отсутствие его в водорослях и мхах, слабое появление в хвощах и явное присутствие в папоротниках.

В настоящее время нами выбраны для исследования ныне живущие формы, близкие к ископаемым, с целью установления образования лигнина в процессе филогении различных растительных групп. Таковы некоторые виды древовидных папоротников, сохранившихся во влажных лесах южного полушария и в наших оранжереях, достигающие большой высоты, представители цикадовых и примитивных покрытосеменных. При исследовании микрохимическими реакциями и люминесцентной микроскопией эти растения показали специфичность их древесины, связанную с ее различным химическим составом.

Метод люминесцентной микроскопии получил последнее время широкое распространение при микроскопических исследованиях в различных областях знания (²⁻³). Неоднократное применение люминесцентной микроскопии для исследования растительных тканей особенно древесины, отражено в сводке Хайтингера (⁴). Было установлено, что древесина большинства растений светится под влиянием ультрафиолетовых лучей ярким голубым и зелено-голубым светом, в то время как другие ткани светятся желтым, красным и коричневым светом.

В табл. I мы приводим результаты люминесцентной микроскопии (мы пользовались микроскопом Е. М. Блумберга, сконструированным в Государственном оптическом институте) и микрохимических реакций одревесневших тканей исследованных растений. Эти данные показывают, что растения, не содержащие лигнина, не обнаруживают флороглюциновой реакции и люминесцируют слабым желтым цветом, растения же с ясно выраженным одревеснением окрашиваются флороглюцином и интенсивно люминесцируют от зелено-голубого до темно-голубого цвета. Древесина хвойных (или близких к ним растений), содержащая ванилин, люминесцирует иначе, чем древесина покрытосеменных, содержащая, кроме ванилина, сирингин и дающая реакцию Меуле.

Обращает на себя внимание яркая желтая и светлозеленая люмине-

Таблица I

Название растения	Реакция с флороглюцином и соляной к-той	Реакция Меуле	Интенсивность люминесценции	Цвет люминесцирующей древесины
<i>Fucus serratus</i> (кл. водоросли)	—	—	Слабая	Слабожелтая в стенках клеток
<i>Sphagnum</i> . sp. (кл. мхи)	—	—	Яркая	Стенки клеток желтые и зеленые
<i>Isoetes Echinospora</i> (кл. шильниковые)	Слабо обнаруживается	—	Очень слабая	Желтоватый
<i>Lycopodium</i> sp. (кл. плауновые)	++	—	Очень яркая	Светлоголубой
<i>Equisetum arvense</i> (сем. хвощевые)	+	—	Яркая	Голубой
<i>Aisophila australis</i> (кл. папоротники)	++	—	Очень яркая	Зелено-голубой
<i>Gingko biloba</i> (кл. гингковые)	++	—	То же	Голубовато-зеленый
<i>Encephalartus Altensteinus</i> (кл. цикадовые)	++	—	»	» »
<i>Ephedra fragilis</i> (кл. гнетовые)	++	+	»	От зелено-голубого до темноголубого
<i>Araucaria Bidwillii</i> (кл. хвойные)	++	—	»	Зелено-голубой
<i>Casuarina stricta</i> (отр. мутовчатые)	++	++	»	Голубовато-зеленый, серый
<i>Calluna vulgaris</i> (сем. вересковых)	+++	+++	»	Светлый, опалово-голубой

сценция клеточных стенок сфагнового мха. Следует вспомнить, что Чапек выделил в свое время из клеточных стенок сфагнового мха фенолоподобное вещество, которое он назвал сфагнолом. Мы исследовали указанными методами древесину из бурого угля палеогена (Песково, Воронежской обл., материал С. Н. Наумовой). Видимые в этом образце обрывки сосудов и трахеид отчетливо красятся флороглюцином с соляной кислотой и в ультрафиолетовом свете люминесцируют ярким светозеленым и голубым цветом.

Рассмотренные нами препараты кониферина (из камбиального сока сосны) и ванилина обнаруживают: первый — яркую молочно-голубую люминесценцию, второй — яркую зелено-голубую. Исследуемые растения были подвергнуты также обычной детальной обработке для выделения лигнинового остатка. Полученные в результате этого препараты лигнина подвергались щелочно-нитробензольному окислению при нагревании в автоклаве под давлением 8 атм. при 160° С в течение 2 час. Из полученного раствора ароматические вещества лигнина экстрагировались бензолом из слабокислой среды, отсюда альдегидная фракция выделялась после обработки бисульфитом натрия, бензолом или эфиром. После отгона растворителя остаток представлял собою желтое масло с сильным запахом ванилина. Эта фракция подвергается сублимированию при разрежении в маленьком сублиматоре с внут-

ренным холодильником, при этом на стенках холодильника сублимируются прекрасные игольчатые кристаллы ванилина. У покрытосеменных при повторном сублимировании выделяются кристаллы сиригинина.

Полученные данные, представленные в табл. 2, показывают, что древесина представителей различных растительных групп, обнаруживающая характерную люминесценцию и типичные микрохимические реакции, содержит ванилин или близкие к нему ароматические соединения.

Таблица 2

Название образца	Лигниновый остаток в % к сухому весу	Щелочно-нитробензольное окисление		
		Вес желтого масла в 1 г лигнина в мг	Сумма альдегидов в % к лигнину	Ванилин в % к лигнину
<i>Lycopodium</i> sp.	10,8	80	8	4
<i>Encephalartus Altensteinus</i> (черешки и жилки листьев)	15	30	3	3
<i>Alsophila australis</i> (черешки и средние жилки листьев)	16,6	80	8	4
<i>Araucaria Bidwillii</i> (тонкие ветки)	17,3	140	14	6
<i>Casuarina stricta</i> (тонкие ветки)	14,0	60	6	2+1 сиригинина
<i>Ephedra fragilis</i> (тонкие ветки)	11,0	80	8	3+3 сиригинина
Из бурого угля палеогена	20,0	60	6	1

На основании всего сказанного мы приходим к заключению, что применение различных методов исследования дает нам возможность сравнительного изучения лигнина современных и ископаемых растений.

Приносим благодарность проф. К. И. Мейеру за предоставленные образцы редких растений.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского

Поступило
26 VI

и
Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии Наук СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. М. Манская, ДАН, 54, № 7 (1946). ² М. Н. Мейсель. Микробиология, 16, в. 6 (1947). ³ М. А. Константинова-Шлезингер, Люминесцентный анализ, М., 1948. ⁴ M. Haitinger, Fluorescenzmikroskopie, ihre Anwendung in der Histologie und Chemie, Leipzig, 1938.