Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 6

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. И. СКРИГАН

О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ ТЫСЯЧЕЛЕТНЕГО ВОЗРАСТА

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 2 VIII 1954)

Изучение изменения химического состава древесины глубинных пней и ее генетической связи с поверхностной сосновой древесиной имеет большой практический и научный интерес.

Произведенное нами ранее ([1]) исследование скипидара и фихтелитового масла, полученных из сосновых пней глубинного осмола различного возраста, показало, что терпеновые углеводороды и смоляные кислоты в результате пребывания сосновых пней в торфяных залежах претерпевали процесс изомеризации и одновременного дегидрирования и восстановления. Декарбоксилирование смоляных кислот приводило к образованию углеводородов — фихтелита и ретена. При этом из трех молекул смоляной кислоты образуется две молекулы фихтелита и одна — ретена. Было показано, что для терпенов и смоляных кислот идет перераспределение водорода между молекулами непредельных соединений с шестичленными циклами, открытое Н. Д. Зелинским.

В настоящем сообщении приводятся данные о химическом составе сосновой древесины различного возраста, от месячного и годичного до 150-тысячелетней давности. Образцы межледниковой древесины извлечены из плотной массы погребенных торфяников. С большой долей вероятности можно считать, что плотно спрессованная торфяная залежь не подвергалась действию проточных грунтовых вод и что из торфяников и тем более из древесных смолистых остатков не происходило вымывания растворимых органических веществ. Подтверждением этого может служить сходство анатомического строения клеточных оболочек в поверхностной и межледниковой стволовой сосновой древесине. Объемный вес абсолютно сухой, обессмоленной поверхностной и межледниковой древесины также близок, а именно 0,3307 для первой и 0,3450 для второй.

Химический состав древесины спелой сосны (100—120 лет) обычно характеризуется следующими данными: целлюлозы, свободной от пентозанов 42,9%, лигнина (негидролизуемого остатка) 29,5%, пентозанов 10,8%, гексозанов 12,8%, смолистых веществ 3,2% и веществ, растворимых в горячей воде 1,8% ([2-4]).

Отличия в химическом составе древесины сосны, как и древесины других пород, в зависимости от возраста очень мало изучены. Имеются данные, что химический состав древесины различного возраста (от 100 до 300 лет) не имеет особо существенных отличий ([7]).

В настоящем сообщении приводятся данные об элементарном и химическом составе древесины сосны различного возраста.

Результаты элементарного анализа абсолютно сухой, обессмоленной сосновой древесины, рассчитанные на беззольную древесину, представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, с увеличением возраста древесины в ней увеличивается содержание углерода и параллельно уменьшается содержание

водорода и кислорода. Для образцов древесины межледникового возраста характерно большее содержание углерода, чем у глубинной древесины торфоразработок и поверхностной сосновой древесины.

При исследовании химического состава применены общепринятые методы исследования древесины. Производилось извлечение смолистых веществ серным эфиром (или спирто-бензолом, или дихлорэтаном), извлечение растворимых в горячей воде, определение легко гидролизуемых веществ. В гидролизатах определялось количество редуцирующих веществ. После гидролиза 2,5% H_2SO_4 образцы обрабатывались 0,1 *н* NaOH до полного извлечения всех растворимых в щелочи веществ, и остаток разделялся на три навески: в первой определялось количество негидролизуемого остатка сернокислотным методом (вариант Ф. П. Комарова), во второй — количество целлюлозы по Кюршнеру, причем из фильтрата высаживался нитролигнин, а третья часть обрабатывалась бромистым ацетилом по способу Н. Н. Караваева ([5]).

Таблица 1

Элементарный состав сосновой древесины различного возраста

№№ образцов	Давность древесины (лет)*	C	H	O + N
1	Молодые побеги (1 мес.) . .	46,8	6,2	47,0
2	1 (ствол. древ.)	49,6	6,4	44,0
3	100 „ „	49,6	6,4	44,0
4	115 (корн. древ.)	50,3	6,1	43,6
5	500 „ „	50,9	6,1	43,0
6	1000 „ „	51,3	5,9	42,8
7	2000 „ „	51,9	5,8	42,3
8	3000 „ „	51,7	6,3	42,0
9	100 000 „ „	57,1	5,7	37,2
10	140 000 „ „	56,9	5,7	37,4
11	140 000 (ствол. древ. ядро) . .	58,2	5,9	35,9
12	140 000 (ствол. древ. заболонь)	58,2	5,8	36,0
13	150 000 (корн. древ. — светл. часть)	58,7	5,5	35,8
14	150 000 (корн. древ. — темн. часть)	58,7	5,4	35,9

* Образцы 9—14 извлечены из погребенных торфяников рисс-вюрмского межледникового месторождения ([9–11]).

Результаты исследования образцов древесины различной давности графически представлены на рис. 1.

Из рис. 1 следует, что с увеличением возраста древесины количество целлюлозы уменьшается и параллельно увеличивается количество негидролизуемого остатка, лигнина и нитролигнина. Количество водорастворимых и легко гидролизуемых полисахаридов с увеличением возраста постепенно падает ([8]). Падает также и содержание редуцирующих веществ (сахаров): в гидролизатах межледниковой древесины оно составляет только 1—2%.

Определение молекулярного веса целлюлозы, полученной из древесины сосны различного возраста методом сульфатной варки, производилось вискозиметрическим нитратным методом. Молекулярный вес (М) и степень полимеризации (с. п.) целлюлозы молодой древесины равны: М 81 000—113 500, с. п. 500—700; спелой древесины М 243 200, с. п. 1500; межледниковой древесины М 64 900—81 000, с. п. 400—500.

Таким образом, в результате пребывания древесины сосновых пней в торфяных залежах, в древесном комплексе идет процесс постепенной дегидратации.

Можно предполагать, что в геологических условиях может иметь место ароматизация углеводной части древесины. Известны экспериментальные факты превращения углеводов в карбоциклические соединения. П. П. Шорыгин и Н. Н. Макарова-Землянская ([6]) осуществили переход от углеводов к карбоциклическим соединениям действием раствора металличе-

ского натрия в жидком аммиаке на триметиллевоглюкозан. Процессы превращения углеводов в условиях пребывания древесины в торфяных залежах можно рассматривать параллельно с указанными выше и идущими одновременно в тех же условиях превращениями терпенов и смоляных кислот.

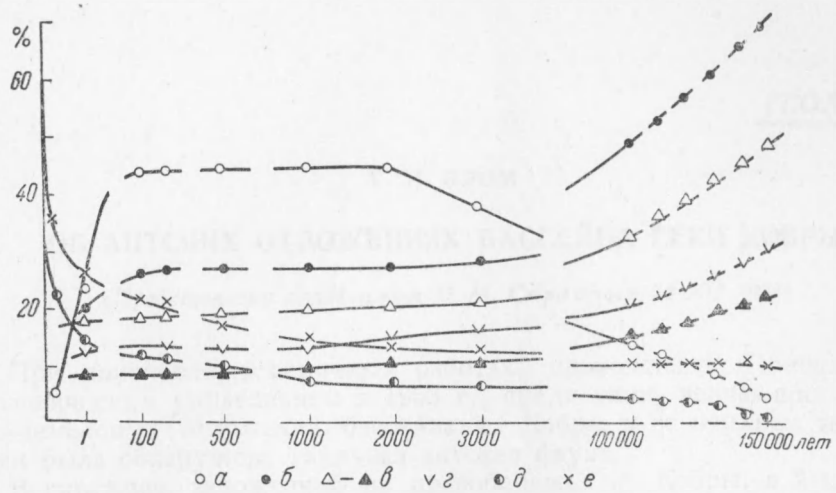


Рис. 1. Изменение химического состава древесины сосны с возрастом. *а* — целлюлоза, *б* — негидролизуемый остаток, *в* — лигнин и нелигнин по Караваеву, *г* — нитролигнин, *д* — сахара, *е* — легко гидролизуемые

Повидимому, в растениях процесс превращения углеводов в циклические соединения происходит непрерывно во время роста при действии соответствующих энзимов, а затем в торфозалежи — при слабых химических воздействиях, длящихся в течение многих тысячелетий.

Выражаю благодарность проф. Н. Н. Шорыгиной за консультацию при определении химического состава древесины.

Институт химии
Академии наук БССР

Поступило
2 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. И. Скриган, ДАН, 80, № 4 (1951); 90, № 3 (1953). [2] П. П. Шорыгин, Химия целлюлозы, изд. 2, 1939. [3] Н. И. Никитин, Химия древесины, Изд. АН СССР, 1951. [4] З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, 1953. [5] Н. М. Караваев, И. И. Матвеева, Тр. ВНИГИ, в. 5 (1953); в. 6 (1954). [6] П. П. Шорыгин, Н. Н. Макарова-Землянская, ДАН, 23, 908 (1939). [7] В. И. Шарков, Гидролизное производство, М., 1950. [8] А. И. Скриган, А. И. Козлов, В. С. Вернер, Изв. АН БССР, № 6 (1953). [9] В. С. Докторовский, Зап. АН БССР (1934). [10] Г. Ф. Мирчинк, Бюлл. МОИП, отд. геол., 13 (1) (1935). [11] Л. Н. Вознячук, Н. А. Махнач, Изв. АН БССР, 1 (1954).