

Hermina Krach

BADANIE WŁASNOŚCI LIGNINY WYODREBNIONEJ  
Z DREWNA ROZŁOŻONEGO PRZEZ GRZYBY  
*MERULIUS LACRYMANS* (WULF.) FR.  
I *PORIA VAPORARIA* L.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЛИГНИНА ВЫДЕЛЕННОГО ИЗ ДРЕВЕСИНЫ  
РАЗЛОЖЕННОЙ ГРИБАМИ *MERULIUS LACRYMANS* (WULF.) FR.  
И *PORIA VAPORARIA* L.

## WSTĘP

Lignina techniczna otrzymywana w różnych procesach technologicznych jest do tej pory przeważnie produktem odpadowym.

Niewielkie jej ilości wykorzystuje się w przemyśle sztucznych żywic jako aktywny napełniacz do gum, w przemyśle ceramicznym oraz w przemyśle na wanilinę, przeważnie jednak ligninę się spala, wyzyskując jej wartość kaloryczną. Znaczna również część ligniny technicznej zalega hałdy jako produkt odpadkowy lub jest odprowadzana do rzek.

Trudności wykorzystania ligniny wynikają z niedostatecznej znajomości jej struktury i natury chemicznej. Bogata literatura z tej dziedziny nie wyjaśnia dostatecznie tego problemu.

Badania chemicznej natury ligniny technicznej jest zadaniem bardzo trudnym ze względu na jej niejednorodność, co uniemożliwia otrzymanie każdorazowo jednakowego produktu. Trudno więc odtwarzać rezultaty badania i dlatego można mówić tylko o średnich własnościach technicznych lignin.

Wszelkie badania prowadzące do poznania natury ligniny technicznej pozostają w ścisłym związku z badaniami nad jej wykorzystaniem.

Dotychczas nie ma uzgodnionego poglądu zarówno na budowę ligniny wydzielonej z drewna różnymi sposobami, jak i ligniny zawartej w drewnie. Przyczyną różnicy w poglądach jest bardzo skomplikowana struktura ligniny, która zmusza do stosowania różnych metod jej badania.

## POGLĄDY NA BUDOWĘ LIGNINY

Spośród licznej grupy badaczy ligniny wyróżnia się *Freudenberg* wraz ze swą szkołą. Jego prace nad ligniną zapoczątkowane w latach dwudziestych rzuciły wiele światła na jej strukturę i tworzenie się w żywym organizmie roślinnym. *Freudenberg* ze współpracownikami udowodnił i ostatecznie ustalił aromatyczną naturę ligniny (32),

otrzymując jako produkty rozkładu i przemian takie związki, jak kwas protokatechowy i pirokatechinę (38), formaldehyd (37), wanilinę (40) z drewna drzew iglastych oraz aldehyd *Syringa* (42) z drewna drzew liściastych.

Szkoła *Freudenberga* w badaniach posługiwała się metodą odbudowy ligniny bądź zawartej w drewnie, bądź wyodrębnionej w środowisku alkalicznym (46, 34) środkami utleniającymi, jak nitrobenzen (40, 26) lub nadmanganian potasu, oraz metodą stapiania z bezwodnymi wodorotlenkami (36, 41).

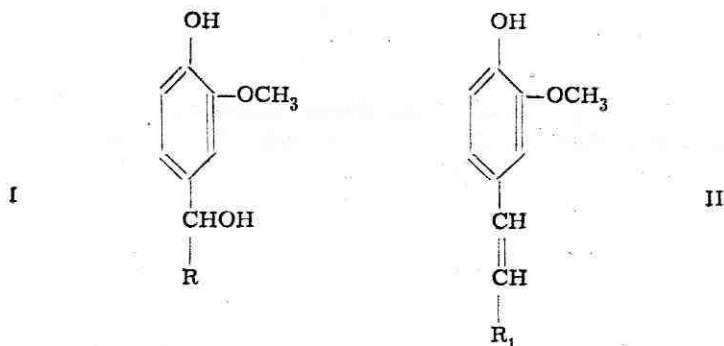
Inni badacze również rozkładali drewno, wyodrębnioną ligninę lub ligninę w ługach posiarczynowych za pomocą różnych środków utleniających. Wyodrębnione małowcząsteczkowe produkty rozkładu lignin potwierdzały założenia sformułowane jeszcze przez *Klasona* (58) o aromatycznej budowie ligniny.

Pośród bardzo licznej grupy badaczy wymienię tylko niektórych, np.: *Holmberg* (57), *Hägglund* (48), *Hibbert* (53, 55), *Pearl* (66), *Wacek* (78, 79).

Na podstawie produktów rozpadu substancji ligninowych i porównania z analogicznymi substancjami modelowymi (np. 47) ustalono, że lignina z drewna liściastego jak i iglastego jest zbudowana z członów oksymetoksyfenylopropanowych. Sposób powiązania tych członów w makrocząsteczce ligniny nie jest jeszcze całkowicie znany i dlatego, pomimo bardzo licznych prac, nie ma dotąd ogólnie przyjętych wzorów ligniny.

Przez utlenienie drewna świerka nitrobenzenem w środowisku alkalicznym *Freudenberg* (40) otrzymał około 31% aldehydów, w tym 90% waniliny. *Hibbert* (54) otrzymał z drewna brzozy około 47% aldehydów, z czego 75% aldehydu *Syringa*.

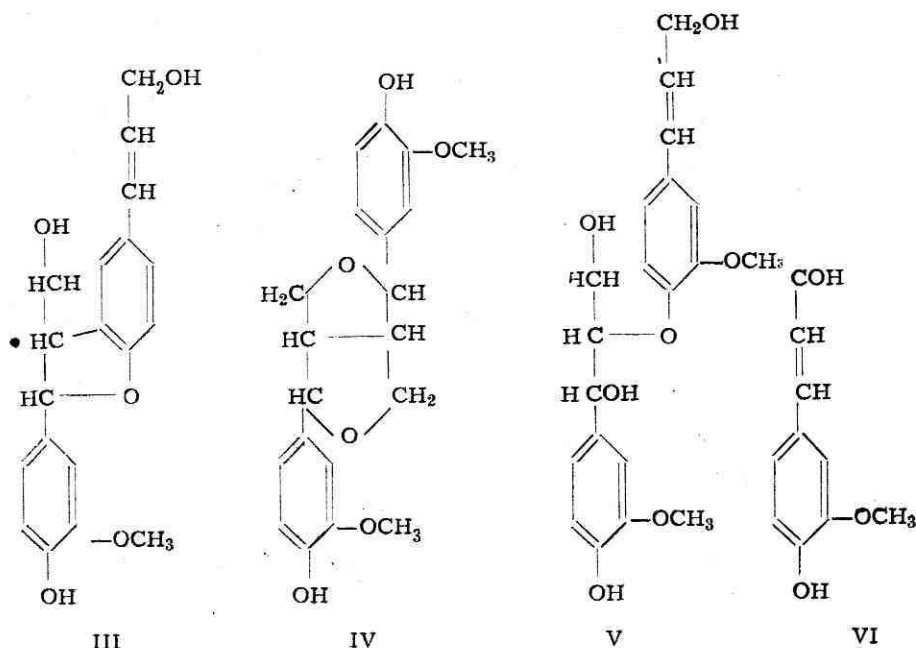
Pochodne 3-metoksy-4-hydroksyfenylopropanu utleniane w tych warunkach dają 80—90% waniliny, jeśli zawierają przy  $\alpha$ -węglu grupę hydroksylową (I) lub podwójne wiązanie (II) (24):



Na tej podstawie *Leopold* (60) przypuszcza, że w ligninie świerkowej, nie poddanej działaniu kwasu 40—50% wszystkich aromatycznych pierścieni w niej zawartych można uważać za jednostki 3-metoksy-4-

-hydroksyfenylopropanowe. Utleniając drewno świerka nitrobenzenem w środowisku alkalicznym wyodrębnił on i zidentyfikował za pomocą chromatografii aldehyd Syringa i p-hydroksybenzaldehyd. Do tego czasu uważano, że substancje te można otrzymać tylko z drewna liściastego.

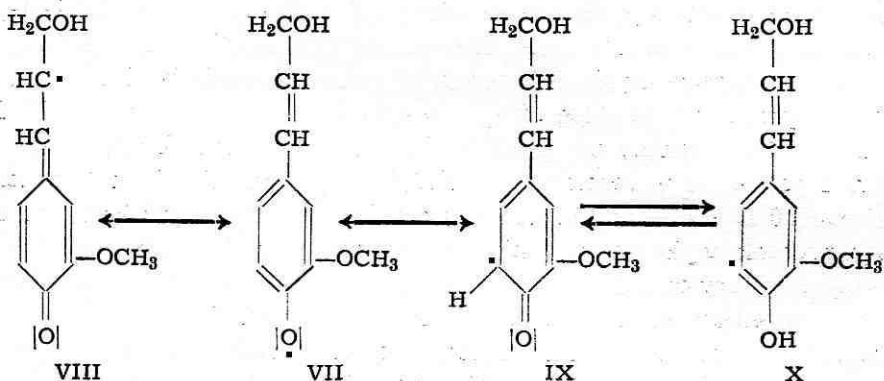
Oprócz prac prowadzonych nad rozkładem substancji ligninowych i badania poszczególnych jej ogniw składowych, szkoła *Freudenberg*a opracowała syntezę otrzymywania ligniny sztucznej (39, 45, 27, 28). Do syntezy ligniny użyto alkoholu koniferylowego, który utleniano tlenem z powietrza w rozcieńczonym roztworze, przy pH około 6, w temperaturze 20°C w obecności fermentu redoksazy. Otrzymany jasny, amorficzny proszek wykazał wszystkie właściwości ligniny. Przekształcenie alkoholu koniferylowego w ligninę przechodzi przez stadium przejściowe, szybko przemijające. Z mieszaniny reakcyjnej stadium przejściowego udało się wyodrębnić i zidentyfikować cztery produkty. Są to alkohol dehydrodwukoniferylowy (III), DL-pinorezinol (IV), eter gwajacyloglicerylo-β-koniferylowy (V) i aldehyd koniferylowy (VI).



*Freudenberg* uważa te cztery produkty przekształcenia alkoholu koniferylowego za główne ogniwa cząsteczki ligniny. Nazwał je wtórnymi cegiełkami, a wyjściowy alkohol koniferylowy — cegiełką pierwotną.

Istnienie wtórnych cegiełek budowy ligniny *Freudenberg* udowodnił na podstawie formaldehydu wyodrębnionego (37, 35) przez destylację ligniny świerka z kwasem siarkowym oraz otrzymanie kwasu izohemipinowego (26), metahemipinowego (33), przez metylowanie i następnie utlenianie. Proces tworzenia wyodrębnionych substancji *Freudenberg*

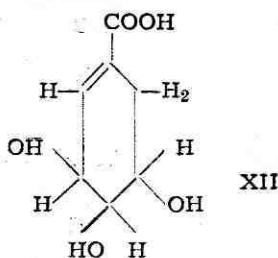
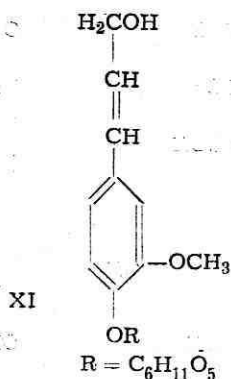
berg tłumaczy (31) następująco: przez odjęcie wodoru z ugrupowań fenolowych powstaje związek VII. Dwie jego mezomeryczne formy mają postać VIII i IX. Postać IX znajduje się w równowadze z formą X.



Z formy VIII (chinonmetin) i X może tworzyć się alkohol dehydrodwukoniferylowy (zwany też DHP), a z dwóch cząsteczek postaci VIII DL-pinorezinoł (IV).

Na podstawie tych badań i na podstawie badań ligniny świerka ze znacznym węglem Freudenberg (33, 30, 43) wyciągnął wniosek, że alkohol koniferylowy bierze udział w biosyntezie ligniny.

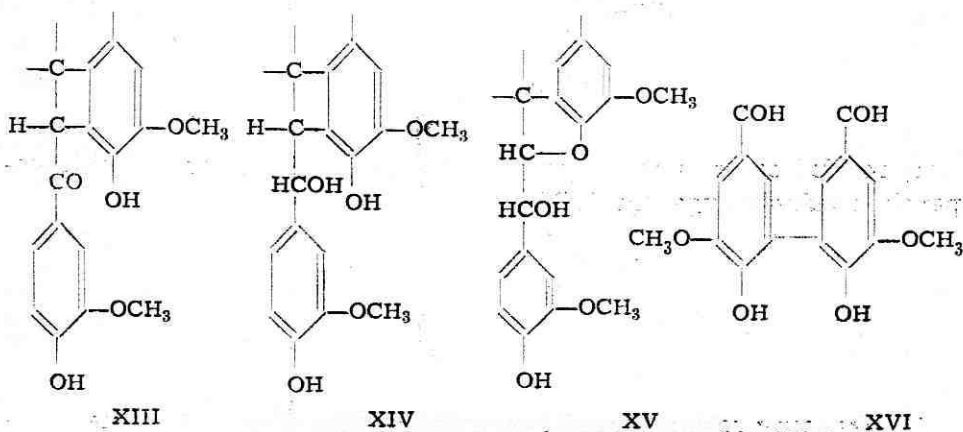
W tym samym czasie, niezależnie od Freudenberga, prowadzili badania ligniny ze znacznym węglem Kratzl i Billek (59).



Proces powstawania ligniny w drewnie Freudenberg (44, 29, 31) przedstawia następująco: w nowo powstałych, jeszcze żyjących komórkach drewna i w tkankach ksylemu znajduje się enzym  $\beta$ -glikozydaza, w komórkach kambialnych zaś glikozyd d-koniferyna (XI) i redoksaza. Glikozydaza rozkłada koniferynę na glikozę i alkohol koniferylowy. Ten ostatni przy udziale redoksazy tworzy wtórne cegiełki budowy ligniny, które wskutek nierozpuszczalności i zapewne przyłączeniu do węglowodanów zostają utrwalone w ściankach komórkowych. Gdy ścianka komórkowa zdrewnieje, wtedy kończy się życie komórki oraz działanie glikozydazy.

Nie wiadomo jeszcze, czy alkohol koniferylowy jest jedynym wyjściowym materiałem biosyntezy ligniny. Pytanie to nasuwa się, jeśli weźmiemy pod uwagę wyniki badań nad biosyntezą ligniny prowadzonych przez innych badaczy. Na przykład Eberhardt (23) twierdzi, że kwas 3, 4, 5-trójhdroksycyklohekseno-6-karboksylowy-1 (XII) odgrywa rolę w tworzeniu aromatycznych substancji rośliny. Kwas ten jest szeroko rozpowszechniony w roślinach. Eberhardt za pomocą utleniania ligniny ze znaczącym atomem węgla otrzymał radioaktywną wanilinę z takim rozkładem znaczących atomów węgla, które odpowiadały wyjściowemu kwasowi (XII). Kwas ten znajduje się, jako produkt metabolizmu, w kulturze grzyba *Lentinus lepideus* wyrosłej na glikozie i alkoholu etylowym. Na tej podstawie Eberhardt uważa kwas ten za produkt pierwotny ligniny.

Obecność wtórnych cegiełek budowy w ligninie wskazuje na możliwość łączenia się pojedynczych cząsteczek alkoholu koniferylowego w ligninie wiązaniami typu XIII, XIV, XV, XVI, które Freudenberg nazwał wiązaniami wtórnego rodzaju:



Występowanie wiązań —C—C— w ligninie potwierdziły badania P e w a (67), który wyodrębnił, przy jej utlenieniu nitrobenzenem, dehydrodwanilinę (XV) w ilości kilku procent. Wskazuje to na dostateczne rozłożenie takiego rodzaju wiązań w ligninie.

Zbierając wszystkie dowody dotyczące wiązań w ligninie, można przyjąć za Leopoldem (61), że ogniwa fenylopropanowe w cząsteczce ligniny są połączone i węglowo-węglowymi i węglowo-tlenowymi (eterowymi) wiązaniami, których ilość jest w przybliżeniu równa.

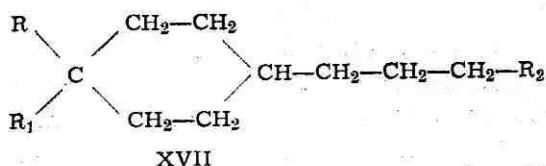
W celu odróżnienia ligniny od innych substancji znajdujących się w drewnie należy według K r a t z l a (59) stosować następujące sposoby:

1) rozkład środkami utleniającymi (nitrobenzenem) w środowisku alkalicznym z otrzymaniem waniliny i innych aromatycznych oksyaldehydów (40);

2) odbudowa utlenieniem po metylowaniu (36) z utworzeniem kwasu weratronowego, izohemipinowego, metahemipinowego;

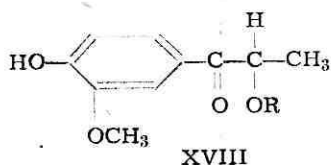
3) utlenianie za pomocą nadmanganianu potasu z utworzeniem kwasów benzenopolikarboksylowych (70);

4) uwodornienie z utworzeniem cykloheksylopropanoli (XVII) i fenoli (49).

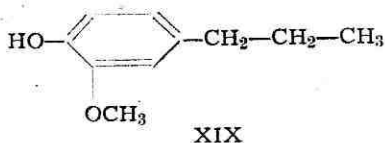


- 1) R = R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = OH
- 2) R = H, R<sub>1</sub> = OH, R<sub>2</sub> = OH
- 3) R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H, R = OH itd.

5) etanoliza (52) z utworzeniem arylopropanonów (XVIII)



6) rozkład sodem w płynnym amoniaku (75) z utworzeniem arylopropanoli, dwuhydroeugenolu (XIX)



7) alkaliczny rozkład przed i po sulfonowaniu (2) z utworzeniem waniliny i acetaldehydu;

8) określanie funkcjonalnych grup (10):

- a) metoksyowych,
- b) hydroksylowych w fenolach,
- c) pierwszorzędowych i drugorzędowych grup alkoholowych,
- d) eterów, zwłaszcza benzyloeterów,
- e) grup karbonylowych i karboksylowych,
- f) sprzężonych grup karbonylowych ( $\text{---C=C---C=O}$ ),
- g) podwójnych wiązań;

9) rozpuszczalność w kwasach, organicznych rozpuszczalnikach;

10) badania charakterystycznych fizycznych własności w promieniach ultrafioletowych i podczerwonych.

Sposoby te obejmują sumę reakcji, które stosuje się obecnie do identyfikacji preparatów ligniny.



Znany jest fakt (11), że ligniny wyodrębnione z drewna różnymi metodami różnią się między sobą i różnią się od ligniny *in situ* zawartej w drewnie.

Znany jest również fakt, że ligniny wyodrębnione z drewna zawierają zawsze pewne ilości węglowodanów. Na przykład P e w (68) wyodrębnił za pomocą enzymów ligninę, zawierającą jeszcze 12—14% polisacharydów, w których skład wchodziły: glikoza, mannoza, galaktoza i ksyloza.

Nikitin (15) w ligninie wyodrębnionej dioxanem z drewna dębowego znalazł 73,2% wszystkich hemiceluloz dębu.

B j ö r k m a n (5) z drewna świerka zdyspergowanego w toluenie wyodrębnił ligninę za pomocą wodnego roztworu dioxanu. Lignina ta własnościami swoimi przypomina ligninę naturalną, zawiera jednak 2% polisacharydów.

Trudności w oddzielaniu polisacharydów od ligniny świadczyłyby o istnieniu wiązań chemicznych między ligniną i polisacharydami drewna, a przynajmniej pewną ich częścią.

Natura poszczególnych lignin nie jest jednak w dalszym ciągu poznana.

Najmniej jest poznana lignina otrzymana przez hydrolizę drewna rozcieńczonymi kwasami. Wiemy tylko, że jest ona nierozpuszczalna w większości rozpuszczalników, co świadczy o jej nieaktywności i kondensacji.

Ligninę pohydrolityczną badał S o h n (74), który poddawał ligniny techniczne chlorowaniu, dążąc do zwiększenia ich fenolowego charakteru. Chloru nie udało mu się wprowadzić w pierścień benzenowy. To niearomatyczne zachowanie się lignin autor tłumaczy zbyt silnym ich usiecianiem oraz brakiem aktywności spowodowanej związaniem sąsiednich cząsteczek pobocznymi wartościami w procesach wyodrębniania.

H l a v a, B r a u n s (56) otrzymali aldehyd weratrowy przez utlenienie ligniny Willstättera i metylowanej ligniny Willstättera w środowisku alkalicznym pod ciśnieniem bez użycia nitrobenzenu, jak również i przez hydrolizę alkaliczną pod ciśnieniem normalnym. W ostatnim wypadku otrzymali oni małe ilości aldehydu weratrowego obok głównego produktu waniliny. Autorzy doszli do wniosku, że wanilina utworzona podczas utleniania w alkalicznym środowisku wobec nitrobenzenu lub otrzymana w procesie hydrolizy alkalicznej lignin zmetylowanych niekoniecznie musi powstawać z centralnych cegiełek ligniny, lecz może powstać z pierwotnie utworzonego aldehydu weratrowego przez częściowe jego odmetylowanie.

H e u s e r (51, 50), F r e u d e n b e r g (38) stapiali różne ligniny z bezwodnymi alkaliami. Otrzymali oni kwas szczawiowy oraz mieszaninę kwasu protokatechowego i pirokatechiny z wydajnością 5—10%.

C z u d a k o w (20) stapiał hydrolityczną ligninę z bezwodnymi alkaliami w obecności złego przewodnika ciepła — petrolatum. W tych warunkach otrzymał on wyższą wydajność kwasu protokatechowego i pirokatechiny (13%) oraz jako produkt uboczny tak zwane „kwasy lignino-

we”, które są aktywną ligniną hydrolityczną. W dalszych pracach (18) Czudakow poddawał „kwasy ligninowe” alkalicznej termolizie w celu poznania ich natury. Łatwość odszczepiania protokatechowych ugrupowań w tych warunkach tłumaczy on powiązaniem ich w heterocyklicznym kompleksie ligniny hydrolitycznej za pomocą wiązań eterowych.

Panasjuk (64, 65) otrzymuje na drodze termicznego rozkładu ligniny hydrolitycznej fenole w różnych frakcjach smoły z główną frakcją gwajakolową.

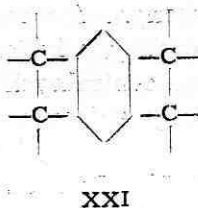
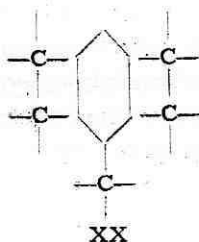
Bogomolow (6) badając skład ligniny pohydrolitycznej stwierdza, że przez jej ogrzewanie w temperaturze 160—165°C obniża się kwasowość ligniny na skutek wydalania kwasów organicznych i częściowego związania kwasu siarkowego przez ligninę.

Bone ze współpracownikami (7, 8) utleniał torf w środowisku alkalicznym. W końcowych produktach otrzymał nie rozkładające się już kwasy benzenopolikarboksyłowe.

Randall (69) otrzymał takie same produkty rozpadu utleniając węgiel i inne produkty.

W tych warunkach utleniana celuloza rozkłada się całkowicie na małe cząsteczkowe produkty: kwas szczawiowy, dwutlenek węgla i wodę. Stwierdzono przy tym, że związki zawierające wolne lub zeteryfikowane hydroksyle fenolowe nie tworzą w rezultacie utleniania w środowisku alkalicznym kwasów polikarboksyłowych, lecz rozkładają się na proste substancje. Kwasy polikarboksyłowe otrzymano tylko z tych substancji, które zawierają jądra benzenowe bezpośrednio połączone z atomami węglowymi.

Read (71), Cabott (14), Richtzenhaim (72) poddają utlenieniu w środowisku alkalicznym ligniny różnego pochodzenia. W wyniku utleniania otrzymali w końcowych produktach kwasy cztero- i pięciobenzenokarboksyłowe, które nie ulegały dalszemu rozkładowi. Stąd wywnioskowano, że kwasy benzenopolikarboksyłowe pochodzą z jąder benzenowych typu XX lub XXI, ze związków nie mających natury fenolowej:



Adler (1) natomiast zakłada, że kwasy benzenopolikarboksyłowe pochodzą z pinorezinolu i że stanowi on 10—20% całej ilości fenylopropanowych jednostek w ligninie.

Read i Purves (71) porównali wyniki utleniania w środowisku alkalicznym drewna i lignin wyodrębnionych w różnych warunkach.

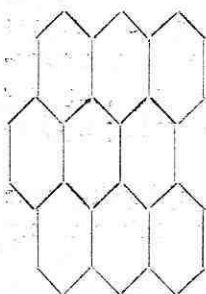


Trociny świerkowe utleniane nadmanganianem potasu dały w końcowym produkcie 0,14% kwasów polikarboksylowych, natomiast z ligniny wyodrębnionej nadjodanem sodu („nadjodanowa”) otrzymano 0,8%, z ligniny Willstättera 1,0%, z ligniny Klasona 2,4%, z ligniny alkalicznej 3,6%.

Z porównania ilości kwasów karboksylowych otrzymanych z drewna i różnych lignin wynika, że ilości te wzrastają w miarę zaostrzania warunków wyodrębniania lignin. Lignina „nadjodanowa” wytrącana w łagodnych warunkach w temperaturze pokojowej daje tylko 0,8% kwasów, lignina Willstättera wyodrębniona w temperaturze 0°C, lecz 42% kwasem solnym daje już 1,0% kwasów, natomiast lignina alkaliczna wyodrębniona w wysokiej temperaturze (160—170°C) i pod ciśnieniem (około 8 atm) daje 3,6%.

C z u d a k o w (19, 20, 18) badał produkty powstałe z aktywacji ligniny i wykazał trwałość podstawowego jądra hydrolytycznej ligniny. Według C z u d a k o w a aktywacja ligniny hydrolytycznej prowadzi do naruszenia grup funkcjonalnych znajdujących się na powierzchniach jej makrocząsteczek. Grupy te, według Nikitina, (73) zostają jakby „odrabane” i stają się częścią rozpuszczalnych produktów rozpadu o niższych ciężarach cząsteczkowych. Pozostaje główny człon ligniny przekształcony w trwały kompleks, mający jądro benzenoidowe z rozłożonymi na powierzchni grupami fenolowymi. Od zawartości tych grup zależy rozpuszczalność produktu.

Ostatnie badania C z u d a k o w a (21) i współpracowników nad strukturą ligniny hydrolytycznej i produktów jej aktywacji — kwasów ligninowych — wykazały niezbieżnie występowanie trwałego ich kompleksu benzenowego. Przypuszcza się również, że podczas aktywacji alkalicznej ligniny hydrolytycznej zachodzi „uporządkowanie” substancji węglowej, oznaczającej się kondensacją węgla w płaskie heksagonalne siatki.



XXII

B o n e i P a r s o n s (8) zwracają uwagę na podobieństwo struktury benzenoidowej lignin i węgla, przedstawioną przez Wielucha (81) w postaci zgrupowanych pierścieni benzenowych (XXII). Zestawili oni różne substancje utleniane, począwszy od ligniny poprzez torf, węgiel brunatny, bituminy, a skończywszy na antracycie.

F i s c h e r i S c h r a d e r (25), którzy badali procesy utleniania ligniny w wysokich temperaturach i pod wysokimi ciśnieniami, uznali ligninę za podstawowy składnik ulegający zwęgleniu w procesie naturalnego przekształcenia substancji organicznych drewna w węgiel.

Przebieg tego procesu uwidoczniony jest w zestawieniu podanym w tabeli 1.

Tabela 1

Zestawienie ilości kwasów pięciokarboksylowych otrzymanych przez utlenienie różnych substancji (wg Bone'a i Parsonsa)

Nr	Utleniane substancje	Ilość kwasów pięciokarboksylowych w %
1	Lignina	11,8—15,8
2	Torf	10,0—25,0
3	Węgiel brunatny	22,0—34,0
4	Bituminy	39,0—46,0
5	Antracyt	50,0

Ilości kwasów pięciokarboksylowych wzrastają od 11,8% z ligniny do 50% z antracytu, co świadczy o tym, że w procesie naturalnego przekształcenia ligniny z drewna w węgiel stopniowo narasta struktura benzenoidowa.

Biorąc pod uwagę dane z literatury, możemy powiedzieć, że tworzenie trwałego kompleksu o jądrze benzenoidowym w ligninie zależy bezpośrednio od warunków wyodrębniania ligniny, a mianowicie: temperatury, ciśnienia, czasu, rodzaju, stężenia czynnika chemicznego.

Nie wiadomo jednak, w jakim stopniu następuje przekształcenie ligniny w trwały kompleks i jak na te przekształcenia wpływają czynniki fizyczne i chemiczne.

### CEL I ZAŁOŻENIA PRACY

W przewidywaniu innych jeszcze czynników niż te, które podano poprzednio, a mogących wpływać na zmianę struktury ligniny, wzięto do badań drewno rozłożone przez grzyby.

Podjęta praca miała na celu zbadanie, w jakim stopniu działanie grzybów wywołuje zmiany we własnościach ligniny, następnie zbadanie stopnia przekształcenia tej ligniny w trwały kompleks pod wpływem czynników hydrolizujących, jak również stwierdzenie zachowania się ligniny w warunkach rozwierania siarczynowego i pośrednio określenie przydatności rozłożonego drewna do przerobu chemicznego.

Za wytyczne przyjęto wyodrębnienie najmniej zmienionej ligniny oraz uwzględnienie kryteriów Kratzla, ze szczególnym zwróceniem uwagi na tworzenie się kwasu benzenopolikarboksylowego.

Główne założenia pracy są następujące:

- 1) otrzymanie ligniny z drewna rozłożonego przez grzyby;
- 2) charakterystyka otrzymanej ligniny;
- 3) zbadanie zmian zachodzących w otrzymanej ligninie pod wpływem zmiennych czynników hydrolitycznych;
- 4) badanie benzenoidowej struktury ligniny uzależnionej od warunków hydrolizy;
- 5) badanie zachowania się wyodrębnionej ligniny w procesie gotowania siarczynowego.

## PRZEBIEG BADAŃ

Jako wyjściowy materiał użyto drewno rozłożone biochemicznie, a mianowicie:

1) drewno sosnowe pochodzące z Pałacu Zimowego w Leningradzie, zniszczone przez grzyb *Poria vaporaria* i drewno sosnowe, zniszczone przez grzyb *Merulius lacrymans*, zmieszane razem, nazywane w dalszych wywodach drewnem A,;

2) drewno sosnowe pochodzące z terenów polskich z Pałacu Wilanowskiego, rozłożone przez grzyb *Merulius lacrymans*, nazywane w dalszych wywodach drewnem B.

Drewno rozłożone przez grzyby poddano analizie chemicznej. Wyniki analizy zestawiono w tabeli 2, w której dla porównania podano również wyniki analizy chemicznej drewna nie rozłożonego.

Tabela 2

## Wyniki analizy chemicznej drewna rozłożonego przez grzyby i nie rozłożonego

Lp.	Oznaczony składnik	Metoda oznaczenia	Procentowa zawartość składnika			
			drewna rozłożonego		drewna zdrowego	
			drewna A	drewna B	oznaczona	wg Nikitl- na (23)
1	Celuloza	Kürschnera	34,00	36,00	50,02	53,80
2	Lignina	Komarowa	45,50	42,07	27,53	28,20
3	Pentozany	Tollensa	9,08	10,13	12,02	11,20

Rozłożone drewno sosnowe zmielono na wibracyjnym młynku na proszek, który poddano ekstrakcji alkoholem metylowym. Proszek z drewna A ekstrahowano w autoklawie pojemności 3 litrów zaopatrzonym w mieszadło, natomiast proszek z drewna B w autoklawie obrotowym pojemności 7 litrów.

Ze znanych metod wydzielania ligniny z drewna (4, 63, 9, 5) wybrano metodę wydzielania za pomocą alkoholu metylowego (17). Zastosowanie alkoholu metylowego jest korzystne ze względu na jego własności.

Do autoklawu o pojemności 3 litrów załadowywano każdorazowo 500 g drewna A i 2500 ml alkoholu metylowego, do autoklawu o pojemności 7 litrów — 800 g drewna B i 4000 ml alkoholu metylowego. Po ogrzaniu zawartości autoklawu do temperatury 100°C utrzymywano tę temperaturę przez 8 godzin przy stałym mieszaniu zawartości w pierwszym wypadku i stałym obrocie autoklawu w drugim wypadku. Dalszy proces wydzielania ligniny prowadzono w sposób następujący: ekstrakt po odsączeniu i odparowaniu alkoholu zagęszczano na gęsty syrop. Następnie ekstrakt wlewano zwolna do potrójnej objętości wody destylowanej, intensywnie mieszając. W momencie wlewania syropu wytrącał się bardzo drobny, jasnożółty osad ligniny, który powoli osiadał na dnie naczynia.

Osad po odwirowaniu na wirówce i przemyciu wodą suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 50—60°C i przechowywano w eksykatorze próżniowym.

Z przerobionych w ten sposób 5500 g drewna A otrzymano 300 g ligniny, co wynosi 5,45% w odniesieniu do ciężaru przerobionego drewna, a 12,0% w odniesieniu do zawartej w drewnie ligniny. Z 2400 g drewna B otrzymano 130 g ligniny, co wynosi 5,4% w odniesieniu do ciężaru przerobionego drewna, a 12,7% w odniesieniu do zawartej w drewnie ligniny.

W otrzymanych ligninach oznaczono: zawartość grup metoksylowych metodą Viebocka i Schwappacha (77), grup wodorotlenowych metodą sprawdzoną przez Bultera (12), rozpuszczalność w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach, zawartość pozostałych łatwo i trudno hydrolizujących polisacharydów metodą Kizela i Semiganowskiego (3), zawartość substancji nieorganicznych, węgla i wodoru powszechnie stosowanymi metodami.

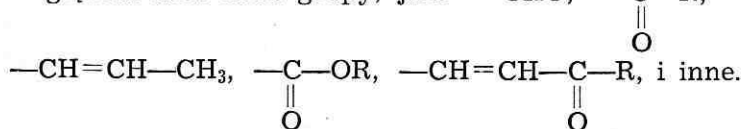
Zawartość grup wodorotlenowych w ligninie otrzymanej z drewna A oznaczono metodą potencjometryczną (rys. 1) za pomocą miareczkowania metanolanem potasu przy zastosowaniu dwumetyloformamidu jako roz-

Tabela 3

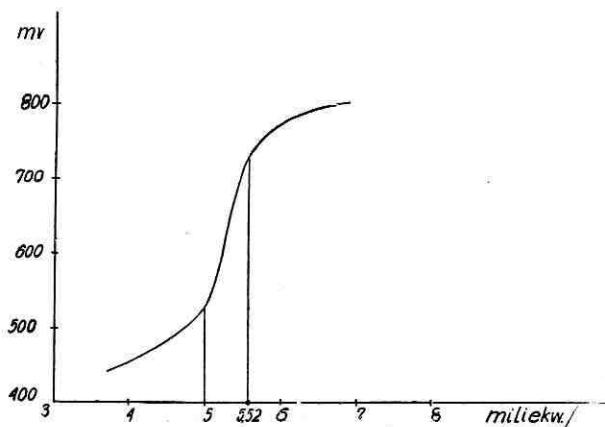
## Charakterystyka wyodrębnionych lignin

Nr	Rodzaj oznaczenia	Zawartość w % w ligninie pochodzenia		Rozpuszczalność ligniny wyodrębnionej z +) rozpuszczalna, —) nierozpuszczalna			
		A	B	drewna	drewna	drewna	drewna
				A	B	A	B
				na zimno		na gorąco	
1	Grupy metoksylove	11,08	11,19				
2	Grupy wodorotle- nowe	9,40	—				
3	Zawartość węgla	68,72	64,71				
4	Zawartość wodoru	7,17	7,65				
5	Zawartość popiołu	0,42	0,29				
6	Zawartość cukrów łatwo hydrolizu- jących	2,14	5,56				
7	Zawartość cu- krów trudno hydrolizujących	0,51	0,48				
8	Zawartość cu- krów ogólnie	2,65	6,04				
9	Alkohol etylowy			+	+	+	+
10	Alkohol metylowy			+	+	+	+
11	Eter etylowy			—	—	33,30 g	42,50 g
12	Dioxan			+	+	+	+
13	Aceton			—	—	85,0 g	90,0 g
14	1-procentowy NaOH			+	+	+	+

puszczalnika. Wybór metody był podyktowany dobrą rozpuszczalnością produktu w stosowanym rozpuszczalniku. Ta metoda pozwala na miareczkowanie hydroksylów fenolowych wolnych i podstawionych, których charakter kwasowy podwyższają znajdujące się w położeniu orto lub para względem nich takie grupy, jak:  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{C}-\text{R}$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,



Wyniki zestawiono w tabeli 3 oraz na rys. 1 i 2.



Rys. 1. Potencjometryczne miareczkowanie ligniny

Rys. 2. Cukry w ligninie z drewna A: 1 — ksyloza, 2 — arabinoza, 3 — mannoza, 4 — glikoza, 5 — galaktoza, 6 — cukry nieznanne, 7 — kwasy uronowe



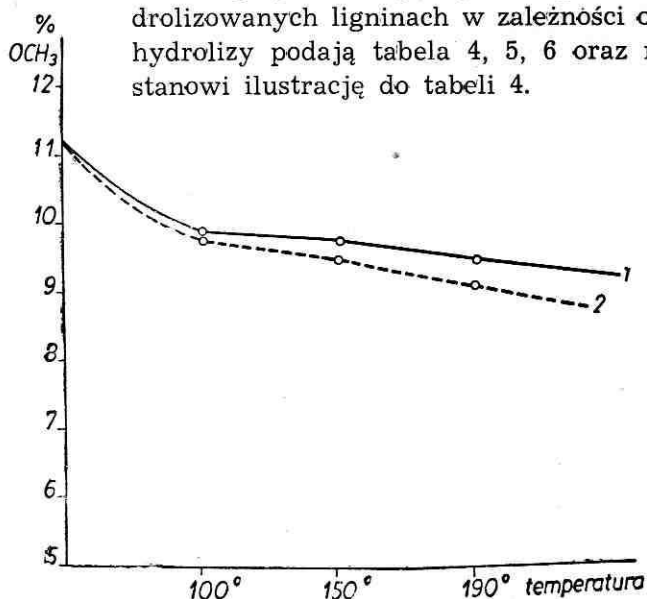
Na rys. 2 przedstawiono oznaczone chromatografią na bibule pozostałe cukry w ligninie, wyodrębnionej z drewna A.

Scharakteryzowane ligniny poddano hydrolizie 0,5-procentowym roztworem kwasu siarkowego w czasie 3 i 6 godzin w temperaturze 100, 150 i 190°C oraz roztworem 1-procentowego kwasu siarkowego w czasie 3 i 6 godzin w temperaturze 150°C. Małe ilości otrzymanych lignin uniemożliwiły przeprowadzenie większej liczby prób.

Hydrolizę ligniny z drewna A prowadzono w bombach kwasoodpornych pojemności 200 ml. Każdorazowo ładowano ilość substancji odpowiadającą 12 g substancji całkowicie suchej, zalewano 144 ml kwasu, stosunek więc cieczy do substancji wynosił 12 : 1. Dla każdej zmiany warunków hydrolizy prowadzono dwie równoległe próby. Bomby nagrzewano w łaźni olejowej przy ciągłym mieszaniu oleju. Po hydrolizie produkt przemywano wodą do zaniku reakcji na jon  $\text{SO}_4^{2-}$ , osad suszono w temperaturze pokojowej i analizowano na zawartość grup metoksy-  
lowych.

Hydrolizę ligniny pochodzącą z drewna B prowadzono w kwasoodpornych bombach stalowych pojemności 250 ml. Każdorazowo ładowano do bomby ilość substancji odpowiadającą 14 g substancji całkowicie suchej i zalewano 168 ml 0,5-procentowego kwasu siarkowego. Małe ilości substancji nie pozwoliły na hydrolizę dwóch prób równoległych.

Zmiany w zawartościach grup metoksyowych w poszczególnych hydrolizowanych ligninach w zależności od warunków hydrolizy podają tabela 4, 5, 6 oraz rys. 3, który stanowi ilustrację do tabeli 4.



Rys. 3. Zawartość grup metoksyowych w ligninie z drewna A: 1 — przy hydrolizie trwającej 3 godz., 2 — przy hydrolizie trwającej 6 godz.

Tabela 4

Zawartość grup metoksyowych w % w ligninie z drewna A hydrolizowanej 0,5-procentowym roztworem  $H_2SO_4$

Nr	Rodzaj substancji	Zawartość grup metoksyowych w % przy czasie hydrolizy w godzinach						
		0	3			6		
			średnio	1 pr.	2 pr.	średnio	1 pr.	2 pr.
1	Lignina otrzymana z drewna A	11,08						
2	Lignina hydrolizowana w 100°C		11,25 9,77 10,01	9,68 9,90 9,79	9,90	10,23 9,50 9,26	9,77 10,05 10,29	9,85
3	Lignina hydrolizowana w 150°C		10,23 9,91 10,07	9,93 9,33 9,63	9,86	9,19 9,20 10,08	9,69 9,82 9,65	9,60
4	Lignina hydrolizowana w 190°C		10,08 9,23 9,65	9,87 9,62 9,74	9,69	9,50 8,92 9,77	8,67 9,28 8,52	9,14



Tabela 5

**Zawartość grup metoksyowych w % w ligninie z drewna A  
hydrolizowanej 1-procentowym roztworem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Nr	Rodzaj substancji	Zawartość grup metoksyowych w % przy czasie hydrolizy w godzinach					
		3			6		
		1 pr.	2 pr.	średnio	1 pr.	2 pr.	średnio
1	Lignina hydrolizowana w 150°C	9,93	9,40		9,15	9,00	
		10,14	9,85	9,84	9,09	9,63	9,20

Poszczególne zhydrolizowane ligniny poddano utlenianiu nadmanganianem potasu w środowisku alkalicznym. Produkty utleniania przeprowadzano, z kolei w sole barowe, z których obliczano zawartość kwasów benzenopolikarboksyowych.

Tabela 6

**Zawartość grup metoksyowych w % w ligninie pochodzącej z drewna  
B hydrolizowanej 0,5-procentowym roztworem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Nr	Rodzaj substancji	Zawartość grup metoksyowych w % przy czasie hydrolizy w godzinach		
		0	3	6
1	Lignina z drewna B	11,19	—	—
2	Lignina hydrolizowana w 100°C	—	10,50	10,16
3	Lignina hydrolizowana w 150°C	—	9,47	9,39
4	Lignina hydrolizowana w 190°C	—	8,98	8,92

Utlenianie prowadzono w naczyniach umieszczonych w łaźni wodnej przy stałym mieszaniu i zachowaniu stałej objętości roztworu. Każdorazowo do utleniania brano ilość odpowiadającą 5 g całkowicie suchej substancji, zawieszano ją w 800 ml 1-procentowego roztworu wodorotlenku sodu i utleniano nadmanganianem potasu najpierw na zimno, a następnie w temperaturze 75—80°C. W całym procesie zużytkowano 50 g nadmanganianu potasu na 5 g ligniny. Nadmanganian potasu dodawano porcjami w następującej kolejności:

- 1) 10 g KMnO<sub>4</sub> w czasie 1/2 godziny na zimno,
- 2) 40 g KMnO<sub>4</sub> w czasie 8 godzin w temperaturze 75—80°C porcjami po 5 g.

Bez dodawania KMnO<sub>4</sub> utleniano jeszcze 14 godzin w temperaturze 75—80°C.

Cały proces utleniania jednej próby odbywał się w ciągu 22 godzin. Po utlenieniu nadmiar nadmanganianu potasu rozkładano około 20 ml alkoholu. Osad MnO<sub>2</sub> oddzielony na filtrze i przemyty odrzucano. Przesącz i wody z przemycia dopełniano do objętości 1 litra i ogrzewano na łaźni

Tabela 7

Wyniki utleniania drewna A, ligniny z niego wyodrębnionej i tej ligniny  
hydrolizowanej 0,5-procentowym  $H_2SO_4$  przez 3 godz.

Nr	Rodzaj utlenianego materiału	Ilość całko- wicie suchej utlenianej substancji w jednej próbce w g	Sole barowe kwasu szczawiowego i kwasów polikarboksyliowych w g						Wydajność kwasu pięciokarboksylowego w odniesieniu do utlenianej ligniny			
			suma kwasów		kwas szczawiowy		kwas pięcio- karboksylowy		w g		w %	
			1 pr.	2 pr.	1 pr.	2 pr.	1 pr.	2 pr.	1 pr.	2 pr.	1 pr.	2 pr.
1	Drewno sosny rozłożo- ne przez grzyby	9,9	3,26	3,72	1,47	1,47	0,16	0,19	0,148	0,176	3,3	3,9
2	Lignina	5,0	4,74	3,92	4,23	3,51	0,51	0,41	0,23	0,19	4,6	3,8
3	Lignina hydrolizowana 0,5-procentowym $H_2SO_4$ w $100^\circ C$	5,0	6,10	7,57	5,48	7,13	0,62	0,44	0,29	0,29	5,8	4,0
4	Lignina hydrolizowana 0,5-procentowym $H_2SO_4$ w $150^\circ C$	5,0	8,33	8,50	7,30	5,56	1,03	0,94	0,48	0,43	9,6	8,6
5	Lignina hydrolizowana 0,5-procentowym $H_2SO_4$ w $190^\circ C$	4,67	8,10	6,64	5,31	5,38	2,78	1,26	1,29	0,57	16,2	12,2

Tabela 8

**Wpływ temperatury hydrolizy na utlenianie ligniny otrzymanej z drewna A  
(hydrolizowanej 0,5-procentowym  $H_2SO_4$  przez 6 godz.)**

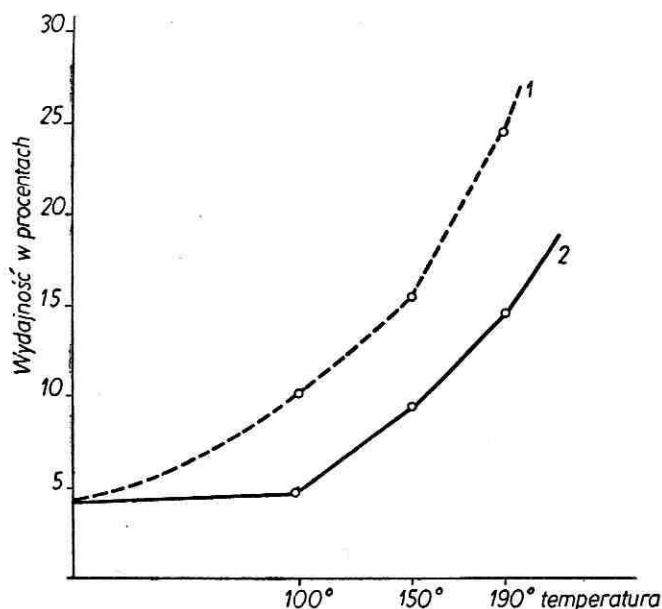
Nr	Rodzaj utlenianego materiału	Ilość utlenianej jednorazowo całkowicie suchej substancji w g	Sole barowe kwasu szczawiowego i kwasów polikarboksylowych w g				Wydajność kwasu pięciokarboksylowego w odniesieniu do ligniny					
			suma kwasów		kwas szczawiowy		kwas pięciokarboksylowy		w g		w %	
			1 pr.	2 pr.	1 pr.	2 pr.	1 pr.	2 pr.	1 pr.	2 pr.	1 pr.	2 pr.
1	Lignina hydrolizowana w 100°C	5,0	5,08	5,57	4,01	4,37	1,07	1,20	0,50	0,56	10,0	11,2
2	Lignina hydrolizowana w 150°C	5,0	7,36	7,63	5,63	5,99	1,73	1,64	0,80	0,76	16,0	15,2
3	Lignina hydrolizowana w 190°C	5,0	8,85	9,10	6,29	6,58	2,51	2,52	1,16	1,17	23,7	25,3

Tabela 9

**Wpływ czasu hydrolizy na utlenianie ligniny otrzymanej z drewna A  
(hydrolizowanej 1-procentowym roztworem  $H_2SO_4$  w temperaturze 150°C)**

Nr	Rodzaj utlenianego materiału	Ilość utlenianej jednorazowo całkowicie suchej substancji w g	Sole barowe kwasu szczawiowego i kwasów polikarboksylowych w g				Wydajność kwasu pięciokarboksylowego w odniesieniu do ligniny					
			suma kwasów		kwas szczawiowy		kwas pięciokarboksylowy		w g		w %	
			1 pr.	2 pr.	1 pr.	2 pr.	1 pr.	2 pr.	1 pr.	2 pr.	1 pr.	2 pr.
1	Lignina hydrolizowana w czasie 3 gcdz.	5,0	8,23	8,95	6,26	7,48	1,97	1,47	0,92	0,84	18,4	16,5
2	Lignina hydrolizowana w czasie 6 godz.	5,0	9,13	8,26	7,26	6,50	1,88	1,76	0,99	0,82	19,8	16,4

wodnej do temperatury około  $80^{\circ}\text{C}$ . W celu rozłożenia węglanów gorący roztwór zakwaszono stężonym HCl do pH 2—3 przy częstym mieszaniu. Następnie alkalizowano stężonym roztworem wodorotlenku sodu do pH 10,4 i do gorącego roztworu dodawano gorący roztwór chlorku baru (15 g  $\text{BaCl}_2$  w 25 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ). Wytrącony biały osad soli barowych ogrzewano jeszcze w ciągu 30 minut na łaźni wodnej, przesączano przez szklany sącdek G 3 i przemywano wodą, aż do zaniku jonów chloru, następnie suszono



Rys. 4. Ilość kwasu pięciokarboksylowego w utlenianej ligninie z drewna A: 1 — przy hydrolizie trwającej 3 godz., 2 — przy hydrolizie trwającej 6 godz.

w temperaturze  $105^{\circ}\text{C}$ . W ten sposób otrzymano sole barowe kwasu szczawiowego wraz z solami barowymi kwasów benzenopolikarboksylowych.

W otrzymanych solach barowych określano zawartość kwasu szczawiowego przez miareczkowanie. Znalezioną ilość kwasu szczawiowego przeliczano na jego sól barową. Z różnicy określano wydajność soli barowych kwasów benzenopolikarboksylowych utworzonych podczas utleniania poszczególnych próbek ligniny hydrolizowanej. Otrzymane wyniki wydajności soli barowych kwasów benzenopolikarboksylowych przeliczano następnie na kwas benzenopięciokarboksylowy, zakładając, że ten kwas tworzy się podczas utleniania ligniny.

Wyniki utleniania drewna A podano w tabelach 7, 8, 9, 10 i na rys. 4, stanowiącym ilustrację do tabeli 10.

Wyniki utleniania drewna B oraz utleniania ligniny otrzymanej z tego drewna podano w tabeli 11.

Tabela 10

**Ilość kwasu pięciokarboksylowego w utlenianym drewnie A,  
ligninie niehydrolizowanej i ligninie hydrolizowanej w różnych warunkach w %**

Nr	Rodzaj materiału	Ilości kwasu pięciokarboksylowego w % przy czasie hydrolizy w godzinach		
		0	3	6
1	Drewno rozłożone przez grzyby	3,6	—	—
2	Lignina otrzymana z drewna A	4,2	—	—
3	Lignina hydrolizowana 0,5-procentowym $H_2SO_4$ w $100^\circ C$	—	4,9	10,6
4	Lignina hydrolizowana 0,5-procentowym $H_2SO_4$ w $150^\circ C$	—	9,1	15,6
5	Lignina hydrolizowana 1-procentowym $H_2SO_4$ w $150^\circ C$	—	17,4	18,1
6	Lignina hydrolizowana 0,5-procentowym $H_2SO_4$ w $190^\circ C$	—	14,2	24,5

Dalsze badania ligniny otrzymanej z drewna A i B polegały na gotowaniu ligniny z roztworem siarczynu sodu ( $NaHSO_3$ ) oraz roztworem pirosiarczynu sodu ( $Na_2S_2O_5$ ). Celem tych prób było zbadanie zachowania się ligniny i teoretyczne uzasadnienie zmian w niej zachodzących w warunkach rozwierania drewna. Gotowanie w obu przypadkach prowadzono w bombach kwasoodpornych pojemności 50 ml w temperaturze  $165^\circ C$ , przy czym czas potrzebny do osiągnięcia temperatury  $105^\circ C$  wynosił 1 godzinę; temperaturę tę utrzymywano 1 godzinę. Czas gotowania w maksymalnej temperaturze wynosił 3 godziny. W procesie gotowania zachowano stosunek roztworu siarczynu sodu do drewna 1 : 20 przy zachowaniu 8% ogólnej ilości  $SO_2$ , jak to stosował Niepienin (13). W gotowaniu z pirosiarczynem sodu utrzymano stosunek drewna do cieczy według D o r l a n d a (22) 1 : 5 przy zastosowaniu 20-procentowego pirosiarczynu sodu.

### WYNIKI DOŚWIADCZEŃ

Użyte do doświadczeń drewno rozłożone przez grzyby wykazało skład chemiczny zmieniony w porównaniu z drewnem zdrowym. Z tabeli 2 widoczna jest zmniejszona zawartość celulozy, podwyższona pozornie zawartość ligniny i zmniejszona ilość pentozanów. Drewno A wykazało mniejszą zawartość celulozy i pentozanów, natomiast większą zawartość ligniny. Wyniki analizy chemicznej wskazują na większy stopień rozłożenia drewna A niż drewna B.

Tabela II

## Utlennianie drewna i ligniny otrzymanej z drewna B

Nr	Rodzaj utlennianego materiału	Ilość utlennianej jednorazowo całkowitej suchej substancji w g	Sole barowe kwasu szczawiowego i kwasów polikarboksylowych			Wydajność kwasu pięciokarboksylowego w odniesieniu do ligniny	
			suma kwasów	kwas szczawiowy	kwas pięciokarboksylowy	w g	w %
1	Drewno rozłożone przez grzyby	4,37	1,96	1,78	0,18	0,08	1,83
2	Lignina	5,05	2,84	2,59	0,25	0,12	2,37
3	Lignina hydrolizowana 0,5-procentowym $H_2SO_4$ w 100°C przez 3 godz.	5,14	2,41	2,12	0,29	0,13	2,52
4	Lignina hydrolizowana 0,5-procentowym $H_2SO_4$ w 150°C przez 3 godz.	5,26	3,08	2,56	0,52	0,24	4,56
5	Lignina hydrolizowana 0,5-procentowym $H_2SO_4$ w 190°C przez 3 godz.	5,17	3,24	2,28	0,96	0,44	8,51
6	Lignina hydrolizowana 0,5-procentowym $H_2SO_4$ w 100°C przez 6 godz.	5,11	2,29	2,29	0,30	0,14	2,73
7	Lignina hydrolizowana 0,5-procentowym $H_2SO_4$ w 150°C przez 6 godz.	5,12	3,00	2,46	0,54	0,25	4,88
8	Lignina hydrolizowana 0,5-procentowym $H_2SO_4$ w 190°C przez 6 godz.	5,17	5,08	3,91	1,17	0,54	10,44



Ligninę wyodrębnioną z drewna A charakteryzuje zawartość grup metoksylowych w ilości 11,08%, z drewna zaś B — 11,19% (tab. 3). W ligninie naturalnej Braunsa, wyodrębnionej z nie rozłożonego drewna sosnowego za pomocą alkoholu etylowego, zawartość grup metoksylowych wyniosła 15,8%. Obniżona zawartość grup metoksylowych w wyodrębnionej ligninie świadczy o oderwaniu się pewnej ich ilości od ligniny w procesie rozkładu biochemicznego. Dlatego ligninę tę w odróżnieniu od naturalnej nazwano ligniną „biochemiczną”.

Lignina biochemiczna okazała się bardzo wrażliwa na światło i temperaturę oraz wykazała dużą przyczepność do ścian naczynia.

Zawartość grup wodorotlenowych w ligninie otrzymanej z drewna A wynosi 9,4%.

Analiza elementarna ligniny biochemicznej otrzymanej z drewna A wykazała zawartość węgla 68,72%, ligniny otrzymanej z drewna B — 64,71%. Zawartość popiołu jest stosunkowo mała — wynosi w pierwszym wypadku 0,42%, w drugim 0,29%. Zawartość pozostałych polisacharydów wynosi w pierwszym wypadku 2,65% (w tym 2,14% łatwo hydrolizujących, należących do hemiceluloz), w drugim wypadku 6,04% (w tym 5,56% łatwo hydrolizujących). Metodą chromatograficzną na bibule wykazano w ligninie z drewna A obecność następujących cukrów: ksylozy, mannozy, glikozy, galaktozy i kwasów uronowych. Biochemiczne ligniny odznaczają się dobrą rozpuszczalnością na zimno w alkoholu etylowym, metylowym, dioxanie, 1-procentowym wodorotlenku sodu. Wskazywałoby to na obecność aktywnych grup na powierzchni makrocząsteczek lignin.

Hydroliza ligniny biochemicznej wywołała częściowe odszczepienie grup metoksylowych, przy czym uwidocznił się wpływ temperatury i czasu hydrolizy na intensywność tego procesu. Obniżenie grup metoksylowych u ligniny otrzymanej z drewna A jest nieznaczne (tab. 4 i 5). Na przykład z ilości 9,90% z ligniny hydrolizowanej w temperaturze 100°C w czasie 3 godzin obniżyła się zawartość grup metoksylowych do ilości 9,69% u ligniny hydrolizowanej w temperaturze 190°C w tym samym czasie (tab. 4). Na rys. 3 obie krzywe wykazują lekki spadek. Odmetylowanie hydrolizowanej ligniny otrzymanej z drewna B zaznaczyło się nieco wyraźniej niż ligniny otrzymanej z drewna A. Zawartość grup metoksylowych, która u ligniny hydrolizowanej w temperaturze 100°C w czasie 6 godzin wynosiła 10,16% u ligniny hydrolizowanej w temperaturze 190°C w tym samym czasie obniżyła się do 8,92% (tab. 6).

Wyniki utleniania drewna i lignin podano w przeliczeniu na kwas pięciokarboksyłowy obliczony w stosunku do utlenianej ligniny w procentach. Ilość kwasu pięciokarboksyłowego zmienia się w zależności od substancji utlenianej.

Z drewna A otrzymano średnio 3,6% kwasu pięciokarboksyłowego, z ligniny wyodrębnionej z tego drewna 4,2%. Z tej ligniny poddanej hydrolizie 0,5-procentowym roztworem  $H_2SO_4$  w czasie 3 godzin w temperaturze  $100^\circ C$  otrzymano 4,9% kwasu pięciokarboksyłowego. Ze wzrostem temperatury hydrolizy zaznacza się wzrost ilości kwasu pięciokarboksyłowego. Z ligniny hydrolizowanej w temperaturze  $190^\circ C$  tym samym kwasem i w takim samym czasie otrzymano już 14,2% kwasu pięciokarboksyłowego (tab. 7 i 10). Podwyższenie czasu hydrolizy z 3 godzin do 6 godzin zaznacza się również wzrostem ilości kwasu pięciokarboksyłowego. Na przykład z ligniny hydrolizowanej w temperaturze  $150^\circ C$  w czasie 3 godzin 0,5-procentowym roztworem  $H_2SO_4$  otrzymano 9,1% kwasu pięciokarboksyłowego, a w czasie 6 godzin już 15,6% (tab. 7 i 10). Podobną zależność stwierdza się w ilościach otrzymywanego kwasu pięciokarboksyłowego w zależności od podwyższenia stężenia czynnika hydrolizującego. Z ligniny hydrolizowanej 0,5-procentowym  $H_2SO_4$  w temperaturze  $150^\circ C$  w czasie 6 godzin otrzymano 15,0% kwasu pięciokarboksyłowego, natomiast przy hydrolizie 1-procentowym roztworem  $H_2SO_4$  już 18,1% (tab. 9 i 10).

Na rys. 4 można stwierdzić wyraźny wzrost zawartości produktów utlenienia ligniny otrzymanej z drewna A wraz ze wzrostem czasu i temperatury hydrolizy.

Analogiczną tendencję wzrostu ilości kwasu pięciokarboksyłowego w zależności od czasu i temperatury hydrolizy stwierdzono przy utlenianiu ligniny otrzymanej z drewna B. Przez utlenianie drewna B otrzymano 1,83% kwasu pięciokarboksyłowego, przez utlenianie ligniny wyodrębnionej z tego drewna — 2,37%, przez utlenianie tej ligniny hydrolizowanej 0,5-procentowym roztworem  $H_2SO_4$  w temperaturze  $100^\circ C$  w czasie 3 godzin — 2,52%, a w czasie 6 godzin już — 4,56%, ligniny hydrolizowanej 0,5-procentowym roztworem  $H_2SO_4$  w temperaturze  $190^\circ C$  w czasie 3 godzin — 8,51%, w 6 godzinach natomiast 10,44% (tab. 11).

Ilości kwasu pięciokarboksyłowego otrzymane z drewna B (tab. 11) są niższe od analogicznych wartości dla drewna A (tab. 10). Fakt ten można przypuszczalnie tłumaczyć niższym stopniem rozłożenia przez grzyby drewna B, jak i nieco zmienionymi warunkami hydrolizy i procesu utleniania.

Przeprowadzone doświadczenia potwierdzają spostrzeżenie, że w miarę zaostrażania parametrów hydrolizy obserwuje się stopniowe podwyższanie otrzymanej ilości kwasu pięciokarboksyłowego. Wiąże się to ze stopniowym narastaniem trwałego kompleksu ligniny mającego strukturę benzenoidową.

Utlenianie lignin hydrolizowanych w różnych warunkach pozwala na zorientowanie się w stopniu ich przekształcenia w trwałe kompleksy.

Utlenianie drewna A dało 3,6%, a otrzymanej z niego ligniny 4,2% kwasu pięciokarboksyłowego, przez dalszą zaś obróbkę tej ligniny w warunkach wzrostu temperatury, ciśnienia, czasu i stężenia środka hydrolyzującego ilość kwasu pięciokarboksyłowego wzrosła do 24,5% u ligniny hydrolyzowanej 0,5-procentowym roztworem  $H_2SO_4$  w temperaturze  $190^\circ C$  w czasie 6 godzin. Analogiczny wzrost ilości kwasu pięciokarboksyłowego, tym samym wzrost trwałego kompleksu ligniny, stwierdzono przy utlenianiu drewna B. Z ilości 1,83% kwasu pięciokarboksyłowego otrzymanej z drewna wyjściowego obserwuje się wzrost do ilości 2,37% z wyodrębnionej z niego ligniny i dalej do 10,44% z ligniny hydrolyzowanej 0,5-procentowym roztworem  $H_2SO_4$  w temperaturze  $190^\circ C$  w czasie 6 godzin.

Porównując znalezione wielkości 1,83% produktów utleniania drewna rozłożonego przez grzyby dla drewna B i 3,6% dla drewna A z wielkością produktu utleniania drewna zdrowego 0,14% podaną przez Purvesa i Reada (71), można wysnuć następujący wniosek: proces jądrowej kondensacji (stopień uwęglania) rozpoczyna się już w drewnie w procesie biochemicznego rozkładu przez grzyby. Proces uwęglania wzmagają się w miarę zaostrzania parametrów hydrolyzy.

Różnice w ilościach kwasu pięciokarboksyłowego z drewna A i drewna B mogą wynikać z różnicy stopnia rozłożenia drewna przez grzyby. Drewno A rozłożone w większym stopniu (ilość ligniny 45,5%) dało 3,6% kwasu pięciokarboksyłowego, drewno B rozłożone w mniejszym stopniu (ilość ligniny 42,07%) dało 1,83% kwasu pięciokarboksyłowego.

Przez gotowanie lignin biochemicznych w warunkach rozwierania drewna przy otrzymywaniu celulozy, osiągnięto we wszystkich wypadkach przejście tylko małych ilości ligniny do roztworu, większość zaś ligniny pozostała nierozpuszczona. Można nawet w tym wypadku powiedzieć, że zaszło tak zwane „czarne gotowanie”.

Zjawisko „czarnego gotowania”, jakie zaobserwowano przy gotowaniu lignin biochemicznych, można tłumaczyć w dwojaki sposób.

Według Tiszczarki (76) „czarne gotowanie” mogło wystąpić w wyniku obecności wolnych miejsc w poszczególnych łańcuchowych członach cząsteczek ligniny. Wskutek tego mogła nastąpić kondensacja na większe cząsteczki z utworzeniem trójwymiarowej struktury jeszcze przed usiarczeniem wolnych miejsc w łańcuchach i tym samym rozpuszczeniem ligniny w warzelnej cieczy. Pogląd ten nie daje jednak dostatecznego wytłumaczenia zjawiska, ponieważ nie uwzględnia koloidalnej natury ligniny.

Według Czudakowa (16) nierozpuszczalność ligniny w takim gotowaniu można tłumaczyć zmianami labilnych, reakcyjnych ugrupowań końcowych, mających zdolność szybkiego sulfonowania się, a także zmianami koloidalno-chemicznej natury ligniny.

Wyniki tych doświadczeń wskazują na to, że proces kondensacji w ligninie biochemicznej rozpoczęty już w drewnie pod wpływem jego rozkładu przez grzyby nie poszedł jednak zbyt daleko, ponieważ lignina dobrze się rozpuszcza. „Czarne gotowanie” mogło mieć miejsce, ponieważ grupy w bocznych łańcuchach trójwęglowych członów cząsteczek ligniny były zajęte w wyniku procesów utleniających, które wystąpiły już w drewnie, przez grupy trudno sulfonujące się.

### WNIOSKI

1. Lignina otrzymana z drewna sosny rozłożonej przez grzyb *Merulius lacrymans* (drewno B) i sosny rozłożonej przez grzyby *Poria vaporaria* i *Merulius lacrymans* (drewno A) została nazwana przez autora ligniną biochemiczną. Okazała się ona mało zmieniona w porównaniu z ligniną naturalną, mogła więc służyć do badania własności ligniny.

2. Lignina biochemiczna poddana hydrolizie ulega odmetylowaniu zwiększającemu się w miarę zaost్రzenia parametrów hydrolizy.

3. W wyniku utleniania ligniny biochemicznej hydrolizowanej w środowisku alkalicznym nadmanganianem potasu otrzymano kwas pięciokarboksylowy, który wskazuje na strukturę benzenoidową jądra ligniny hydrolizowanej, powstałą na skutek kondensacji jądrowej. Wydajność kwasu pięciokarboksylowego wzrasta wraz z zaost్రzeniem parametrów hydrolizy.

4. Na skutek utleniania drewna rozłożonego przez grzyby otrzymano w pierwszym wypadku (drewno B) — 1,83% kwasu pięciokarboksylowego, w drugim (drewno A) — 3,6%. W wyniku utleniania ligniny biochemicznej otrzymanej z tego drewna uzyskano w pierwszym wypadku — 2,37% kwasu pięciokarboksylowego, a w drugim — 4,2%. Wydajności kwasów pięciokarboksylowych utlenianego drewna i ligniny biochemicznej wskazują na to, że kondensacja jądrowa (uwęglenie) rozpoczęła się już w drewnie rozłożonym przez grzyby.

5. Zmiany stwierdzone we własnościach ligniny, wyodrębnionej z drewna rozłożonego przez grzyby, mogą spowodować nieroztworzenie się ligniny w procesie wyodrębniania z niego celulozy, co uniemożliwia stosowanie tego drewna w produkcji celulozy.

6. Zmiany stwierdzone w drewnie rozłożonym przez grzyby i w wyodrębnionej z niego ligninie mogą być wykorzystane przy konserwacji drewna. Rzucają również nieco światła na problem starzenia się drewna.

*Praca wykonana w głównej swej części w laboratorium ligniny Instytutu Hydrolizy w Leningradzie oraz w Katedrze Technologii Chemicznej Drewna Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie jako rozprawa habilitacyjna pt. „Wpływ grzybów *Merulius lacrymans* (Wulf.) Fr. i *Poria vaporaria* L.”*

*Praca wpłynęła do Komitetu Redakcyjnego 16 sierpnia 1960 r.*

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЛИГНИНА ВЫДЕЛЕННОГО  
ИЗ ДРЕВЕСИНЫ РАЗЛОЖЕННОЙ ГРИБАМИ *MERULIUS*  
*LACRYMANS* (WULF.) FR. И *PORIA VAPORARIA* L.

Краткое содержание

Из сосновой древесины разложенной грибами *Merulius lacrymans* и *Poria vaporaria* выделено в смягченных условиях лигнин, который получил название „биохимического” лигнина. Лигнин этот был поддан действию переменных гидролизующих факторов. Сосновую древесину, биохимический лигнин и гидролизованный лигнин подвергнуто окислению в щелочной среде, определяя количество пентакарбоновой кислоты, которая указывает на бензолоидную структуру ядра лигнина, возникшую вследствие ядерной конденсации. Установлено, что ядерная конденсация началась уже в древесине разложенной грибами. Биохимический лигнин подвергался кроме того кипячению в условиях раскрывания древесины во время получения целлюлозы — констатировано нерастворимость этого лигнина вследствие изменений происшедших в древесине разложенной грибами.

INVESTIGATIONS ON THE PROPERTIES OF LIGNIN ISOLATED  
FROM WOOD DECOMPOSED BY FUNGI *MERULIUS LACRYMANS*  
(WULF.) FR. AND *PORIA VAPORARIA* L.

Summary

From pine wood decomposed by the activity of fungi *Merulius lacrymans* and *Poria vaporaria* lignin was isolated in mild conditions. The isolated material was called a "biochemical lignin". This lignin was subjected to variable hydrolyzing factors. Pine wood, biochemical lignin, and hydrolyzed lignin were oxidated in alkaline medium, and the amount of pentacarboxylic acid, which indicates to the benzenoid structure of lignin nucleus formed as the effect of nuclear condensation, was determined. It was found that nuclear condensation was already initiated in wood decomposed by fungi. Biochemical lignin was also subjected to cooking in conditions of pulping for cellulose manufacture. Insolubility of this lignin was stated — as a result of changes which occurred in wood decomposed by fungi.



## LITERATURA

1. Adler E.: „In. Eng. Chem.” 1957; z. 9, s. 1377.
2. Adler E., Ellmer L.: „Acta Chem. Scand.” 1948; z. 2, s. 829.
3. Ageew A. M., Korolkow S. I.: Moskwa 1953.
4. Bailey A. I.: „Paper Trade J.” 1949; t. 110, z. 1, s. 29; 1949; z. 2, s. 29.
5. Björkman A.: „Svens Papperst.” 1956; z. 59, s. 477.
6. Bogomolow B. D.: „Gidrol. i Lesoch. Promys”. 1956; z. 5, s. 15.
7. Bone W. A., Horton Z. i inni: „Prov. of Royl. Soc. A.” 1930; z. 127, s. 480.
8. Bone W. A., Parsons Z. O. i inni: „Proc. Royl. Soc.” 1935; z. 148, s. 492.
9. Brauns F. E.: „J. Am. Chem” Soc. 1939, Z. 61, s. 2120.
10. Brauns F. E.: „The Chemistry of Lignin” 1952; s. 236—260, Londyn.
11. Brauns F. E.: „The Chemistry of Lignin” 1952; s. 21, 50, Londyn.
12. Bulter J. P., Czepiel T. P.: „Anal. Chem.” 1949; z. 9, s. 1468.
13. Burowa T. C., Niepienin N. N.: „Trudy LTA” 1956; z. 75, s. 53.
14. Cabott J. M., Purves C. B.: „Palp a. Paper Mag. Can.” 1956; z. 57, s. 151.
15. Czocieba M. M., Nikitin N. I.: „Ž. Pr. Chim.” 1957; z. 12, s. 1820.
16. Czudakow M. I.: „Bum. Prom.” 1958; z. 7, s. 9.
17. Czudakow M. I.: „Ž. Pr. Chim.” 1949, z. 4, s. 392.
18. Czudakow M. I. i inni: „Ž. Pr. Chim.” 1957; z. 30, s. 1827.
19. Czudakow M. I., Suchanowski S. I.: „Ž. Pr. Chim.” 1956, z. 28, s. 410.
20. Czudakow M. I., Suchanowski S. I.: „Trudy LTA” 1956; z. 75, s. 121 „Ž. Pr. Chim.” 1956, z. 28, s. 410.
21. Czudakow M. I., Suchanowski S. I., Akimowa M. P.: „Ž. Pr. Chim.” 1959; z. 32, s. 608.
22. Dorland R. M., Leask R. A. i inni: „Pulp a. Paper Mag. Can. Conv.” 1958; nr 236.
23. Eberhardt G. W., Schubert L.: „J. Am. Chem. Soc.” 1956; t. 78, z. 12, s. 2835.
24. Erdtman H., Leopold B.: „Acta Chem. Scand.” 1949; z. 3, s. 1358.
25. Fischer F., Schrader H. i inni: „Ges. Abhand Kenntnis Kohle” 1921; z. 6, s. 1; 1920, z. 5, s. 221.
26. Freudenberg K.: „Angew. Chem.” 1939; z. 52, s. 362.
27. Freudenberg K.: „Angew. Chem.” 1949; z. 61, s. 228, 325.
28. Freudenberg K.: „Angew. Chem.” 1950; z. 62, s. 30.
29. Freudenberg K.: „Holz a. Roh. u. Werk.” 1952; z. 10, s. 339.
30. Freudenberg K.: „Holz a. Roh. u. Werk.” 1953; z. 11, s. 267.
31. Freudenberg K.: „Angew. Chem.” 1956; z. 68, s. 84.
32. Freudenberg K., Belz W. i inni: „Ber.” 1929; z. 62, s. 1554.
33. Freudenberg K., Bittner F.: „Ber.” 1953; z. 86, s. 155.
34. Freudenberg K., Engler K.: „Ber.” 1938; z. 71, s. 1810.
35. Freudenberg K., Günther W.: „Ber.” 1952; z. 85, s. 78.
36. Freudenberg K., Janson A. i inni: „Ber.” 1936; z. 69, s. 1415.
37. Freudenberg K., Harder M.: „Ber.” 1927; z. 60, s. 581.
38. Freudenberg K., Harder M. i inni: „Ber.” 1928; z. 61, s. 1760.
39. Freudenberg K., Heimbberger W.: „Ber.” 1950; z. 83, s. 519.
40. Freudenberg K., Lautsch W. i inni: „Ber.” 1940; z. 73, s. 167.
41. Freudenberg K., Müller H.: „Ber.” 1936; z. 71, s. 1324.
42. Freudenberg K., Müller H.: „Ber.” 1938; z. 71, s. 1821.
43. Freudenberg K.: „Naturwiss.” 1952; z. 42, s. 29.
44. Freudenberg K., Reznik H. i inni: „Ber.” 1952; z. 85, s. 641.



45. Freudenberg K., Richzenhain H.: „Ber.” 1943; z. 76, s. 997.
46. Freudenberg K. i współprac.: „Ber.” 1937; z. 70, s. 503.
47. Freudenberg K. i współprac.: „Ber.” 1939; z. 72, s. 1805.
48. Hägglund F., Björkman C. B.: „Biochem.” 1924; t. 147, s. 74.
49. Harris F. F., Adkins H.: „Paper Trade J.” 1938; t. 107, s. 20, 38.
50. Heuser E., Herrman F.: „Celluloz. Chem.” 1924; z. 5, s. 1.
51. Heuser E., Wisvold A.: „Ber.” 1923; z. 56, s. 902.
52. Hibbert H. i inni: „J. Am. Chem. Soc.” 1939; z. 61, s. 509.
53. Hibbert H. i współprac.: „J. Am. Chem. Soc.” 1937; z. 59, s. 598.
54. Hibbert H. i współprac.: „J. Am. Chem. Soc.” 1938; z. 60, s. 565.
55. Hibbert H. i współprac.: „J. Am. Chem. Soc.” 1939; z. 61, s. 2698.
56. Hlava J. B., Brauns F. E.: „Holzfor.” 1953; z. 7, s. 62.
57. Holmberg B., Anderzen O.: „Ber.” 1923; z. 56, s. 2044.
58. Klason P.: „Svensk Kem. Tidskr.” 1897; z. 9, s. 135.
59. Kratz K., Billek G.: „Holzfor.” 1953; z. 7, s. 66; 1957, z. 10, s. 160.
60. Leopold B.: „Acta Chem. Scand.” 1952; z. 6, s. 38.
61. Leopold B.: „Pulp a. Paper Mag. Can.” 1954; z. 55, s. 184.
62. Nikitin N. I.: Chimija drewniesiny. Moskwa 1951.
63. Nikitin N. I., Orłowa I. M.: „Ż. Pr. Chim.” 1936; z. 9, s. 2210; 1936, z. 12, s. 76.
64. Panasiuk W. G.: „Ż. Pr. Chim.” 1953; z. 26, s. 763.
65. Panasiuk W. G.: „Trudy LTA” 1956; z. 75, s. 134.
66. Pearl I. A.: „J. Am. Chem. Soc.” 1942; z. 64, s. 1429.
67. Pew J. C.: „J. Am. Chem. Soc.” 1955; z. 77, s. 2831.
68. Pew J. C.: „Tappi” 1957; z. 40, s. 7, 553.
69. Randall R. B., Berger M. i inni: „Proc. Royl. Soc.” 1938; t. 165, s. 432.
70. Read D. E., Purves C. B.: „J. Am. Chem. Soc.” 1952; z. 74, s. 120.
71. Read E. E., Purves C. B.: „J. Am. Chem. Soc.” 1952; z. 74, s. 5, 120.
72. Richtzenhain H.: „Ber.” 1950; z. 83, s. 488.
73. Rudniewa T. I., Nikitin N. I.: „Ż. Pr. Chim.” 1939; t. XII, s. 72.
74. Sohn A. W.: „Holzfor.” 1953; z. 1, s. 1.
75. Szorygina N. N., Kefeli T.: „Ż. O. Chim.” 1947; z. 17, s. 2058; 1948; z. 18, s. 528.
76. Tiszczenko D. W.: „Bum. Prom.” 1957; z. 12, s. 5.
77. Vieböck R., Schwappach A.: „Ber.” 1930; z. 63, s. 2818.
78. Wacek A., Kratzl K.: „Ber.” 1943; z. 76, s. 891.
79. Wacek K., Kratzl K.: „Ber.” 1944; z. 77, s. 516.
80. Wacek A., Limontschen W.: „In. Eng. Chem.” 1957; z. 49, s. 9, 1389.
81. Wieluch D.: „Ztschr. d. Berg. u. Hüttenm. Verens” 1930; z. 69, s. 193.

## TREŚĆ

Wstęp . . . . .	5
Poglądy na budowę ligniny . . . . .	5
Cel i założenia pracy . . . . .	14
Przebieg badań . . . . .	15
Wyniki doświadczeń . . . . .	23
Wnioski . . . . .	28
Literatura . . . . .	30
Краткое содержание . . . . .	29
Summary . . . . .	29