

МКИ Д 21 С 11/00. Способ получения концентрата технических лигносульфонатов / Е. В. Новожилов, О. М. Соколов, Б. Д. Богомолов, Н. Д. Камакина (СССР). - № 4108693 / 31-12 ; Заявлено 20.08.86; Опубл. 15.05.88, Бюл. № 18 // Открытия. Изобретения. - 1988. - № 18. - С.114. [3]. Разжижитель цементно-сырьевого шлама ЛСТ-МЦ1 / О. М. Соколов, П. П. Тиранов, Б.Д. Богомолов и др. // Расширение использования технических лигносульфонатов в народном хозяйстве: Тез. докл. Всесоюзн. науч.-техн. семинара, Пермь, 22 - 23 апр. 1987 г. - М., 1987. - С. 15 - 16.

Поступила 13 апреля 1995 г.

УДК 668.48:674.8

*И. С. ГЕЛЕС*

Петрозаводский государственный университет

Гелес Иосиф Соломонович родился в 1933 г., окончил в 1956 г. Ленинградский технологический институт, кандидат технических наук, старший научный сотрудник Петрозаводского государственного университета. Имеет около 300 печатных трудов в области научного обоснования и разработки экологически чистых ресурсосберегающих технологий при использовании древесной биомассы, применения отходов древесного сырья для очистки сточных вод различных производств.



## **ОТХОДЫ ОКОРКИ ЕЛИ КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ХВОЙНОГО ЭФИРНОГО МАСЛА**

Установлено влияние некоторых факторов на содержание хвойного эфирного масла, присутствие которого выше в корке, чем в лубе ели. Обнаружено до 45 компонентов, главным из которых является  $\alpha$ -пинен.

The influence of some factors on the content of coniferous volatile oil, the presence of which is higher in the bark than in the bast fiber of spruce, has been stated. Up to 45 components have been revealed,  $\alpha$ -pinene predominating.

Вещества природного происхождения находят все большее признание в качестве исходного материала при производстве самой разнообразной продукции [1, 4, 7, 12]. Большое внимание уделяется эфирным маслам (ЭМ), получаемым из древесной зелени (ДЗ), в частности пихты [5, 6, 8, 9]. Являясь основными лесообразующими породами на северо-западе европейской части России, сосна и ель также были предметом неоднократного внимания исследователей [2, 3, 10, 11, 17]. На основании полученных данных был сделан вывод, что ДЗ сосны и, особенно, ели по сравнению с пихтой содержат намного меньше ЭМ. Поэтому получать ЭМ из ДЗ только этих двух пород экономически нецелесообразно [17]. Из результатов исследований также следует, что географический фактор оказывает сильное влияние на содержание ЭМ в ДЗ сосны и ели (сравнить данные [10, 17] и [2, 3, 11]). К наиболее ценным компонентам ЭМ пихты относится борнилацетат, массовая доля которого достигает 30 % и более, в ЭМ сосны и ели этот компонент присутствует в незначительных количествах [3].

Кора, как структурная составляющая ДЗ, содержит меньше ЭМ по сравнению с хвоей [8, 11], но больше, чем кора стволовой части. Причем, если у сосны Красноярского края в лубе коры ствола находится в 4 – 6 раз больше ЭМ, чем в пробковом слое [11], то для коры сосны Карелии таких различий не обнаружено [14].

С точки зрения расширения сырьевой базы, для получения ЭМ заслуживает внимания кора ели, корковая часть которой этих компонентов содержит значительно больше [13], чем ДЗ сосны и ели. Однако при анализе работы [13] обращает на себя внимание, что при разделении методом ГЖХ на обычно употребляемых фазах борнилацетат расположен после основной группы сесквитерпенов, тогда как в других литературных источниках он находится перед ними, после монотерпенов [8, 11, 16]. Необходимо отметить, что в работе [15] при очень близких к [13] условиях хроматографического анализа были получены результаты, согласующиеся с данными других авторов [8, 11, 16]. Такое положение борнилацетата было подтверждено нами при анализе образцов пихтового масла в условиях, идентичных указанным в работе [13].

В отличие от ДЗ, сбор и доставка которой к месту переработки требует больших затрат, кора ели концентрируется на деревоперерабатывающих предприятиях. Данные о количестве и составе ЭМ в такой коре практически отсутствуют.

Цель данной работы – определить содержание ЭМ в отходах окорки ели, образующихся на предприятиях Карелии, и изучение их состава в зависимости от условий подготовки и окорки древесины.

Пробы отходов неоднократно отбирали непосредственно после процесса окорки, сразу отсортировывали древесные частицы и полученную кору делили на две неравные части, большую из которых в свою очередь разделяли на луб и корку. Полученные таким образом три образца из каждой пробы отходов измельчали до размера частиц не более 10 мм. Количество ЭМ определяли методом гидродистилляции. После освобождения от водной фазы и растворения в гексане ЭМ анализировали методом ГЖХ, как указано в работе [13]. Количественное содержание индивидуальных веществ рассчитывали методом внутренней нормализации.

Пределы колебаний содержания ЭМ в образцах коры и ее составляющих для различных предприятиях Карелии приведены в табл. 1. Установлено, что наименьшее количество ЭМ содержали отходы окорки Кондопожского ЦБК. Поэтому на этом предприятии, кроме образцов отходов, были отобраны для сравнения пробы коры с баланса, поступающего на окорку (исходный баланс). Проведенные опыты показали, что массовая доля ЭМ в коре больше, чем в отходах. Анализируя данные табл. 1, можно сделать вывод, что на содержание

Таблица 1

Предприятие	Массовая доля ЭМ в анализируемом материале, %			Температура воды при окорке, °С	Особенности процесса окорки
	Кора	Луб	Корка		
Кондопожский ЦБК	0,13...0,16	0,07...0,14	0,18...0,22	40 + 5	«Мокрая» окорка в барабанах Исходный баланс
	–	–	0,35...0,44		
Кондопожский деревообрабатывающий завод	–	–	0,21...0,31	–	Сухая окорка
Петрозаводский лесопильно-мебельный комбинат	0,16...0,28	0,12...0,20	0,29...0,69	Не регулируется	Бассейн, окорочные станки
Петрозаводский деревообрабатывающий завод	–	0,13...0,18	0,29...0,39	10...15	Бассейн, окорочные станки
	0,20...0,25	0,11...0,15	0,37...0,66		
Олонецкий КЛПХ	–	–	0,16...0,28	–	Горбыль неокоренный

Примечание. Массовая доля рассчитана в процентах от исходной абс. сухой массы.

ЭМ в коре влияет ряд факторов, в частности температура производственной воды. Так, при поддержании температуры воды в пределах  $(40 \pm 5)^\circ\text{C}$  (Кондопожский ЦБК) доля ЭМ в отходах минимальна и в 2 раза ниже, чем в коре исходного баланса. С понижением температуры содержание ЭМ в коре возрастает. Согласно нашим наблюдениям положение и толщина коры влияют на выход ЭМ. У пиловочника из комлевой части кора (корка) имеет большую толщину и содержит меньше ЭМ. В относительно тонкой корке вершинной части ствола доля ЭМ возрастает. ЭМ можно также обнаружить в коре горбылей ели после 2–3 мес. их хранения. Кроме того, корка и луб из отходов окорки ели существенно различаются между собой по содержанию ЭМ.

При оценке общего числа индивидуальных соединений на хроматограмме выявлено 45 пиков. При этом некоторые из компонентов не поддавались количественной оценке или присутствовали в следовых количествах (в табл. 2 использованы термины «присутствие» и «следы»). При высоте пика основного компонента ( $\alpha$ -пинена) до 90 % шкалы число надежно обнаруживаемых соединений значительно сокращалось, исчезали вещества с минимальным содержанием. В этих условиях некоторые компоненты переходили в категорию не поддающихся количественной оценке.

В ходе экспериментов было установлено, что качественный состав ЭМ корки и луба обследованных предприятий несколько отличается, меняется соотношение между отдельными компонентами. Отмеченные особенности иллюстрируют данные табл. 2, где приведен состав ЭМ корки и луба из отходов окорки ели на Петрозаводском лесопильно-мебельном комбинате. Массовая доля корки и луба в них соответственно равна 0,29 и 0,14 %. Как видно из табл. 2, в отходах окорки ели преобладающим компонентом является  $\alpha$ -пинен, который вместе с тремя последующими монотерпенами составляет 58 % от общей массы ЭМ. Борнилацетат, содержится в незначительных количествах. Луб и корка ели отличаются содержанием  $\beta$ -пинена, но суммарная доля пиненов в них примерно одинакова. Обращает на себя внимание разнообразие углеводов с высокой температурой кипения, которые отгоняются водяным паром.

При взятии проб отходов окорки встречались образцы коры, у которой лубяная часть полностью или в значительной степени была разрушена энтомофагами. Однако анализ сохранившейся корки такой коры показал, что ЭМ присутствуют в количестве 0,22...0,28 %. Их состав существенно не отличается от обычной корки. На наш взгляд, это наблюдение заслуживает внимания, так как считается, что подобная кора непригодна для промышленной переработки.

Проведенные исследования показали, что в отходах окорки ели различных предприятий эфирных масел больше, чем в ДЗ, где, согласно [17], этих веществ в среднем присутствует 0,15 %. Независимо от способа окорки в корковой части содержание ЭМ больше, чем в

Таблица 2

Компонент	Массовая доля компонента в ЭМ, %	
	Корка	Луб
Трициклен	Следы	Следы
$\alpha$ -пинен	32,60	40,50
Камфен	10,60	10,70
$\beta$ -пинен	7,20	1,36
$\Delta^3$ -карен	7,80	5,44
X <sub>1</sub>	–	0,17
Лимонен	1,35	1,67
$\beta$ -фелландрен	–	0,66
Терпинолен	–	0,34
Камфора	Следы	0,68
$\gamma$ -терпинеол	4,06	Следы
$\alpha$ -копаен	Присутствие	Следы
X <sub>2</sub>	Следы	0,51
Борнеол	1,46	1,02
X <sub>3</sub>	8,47	0,51
Борнилацетат	Следы	0,85
X <sub>4</sub>	0,68	Следы
Лонгифолен	2,04	10,60
Кариофилен	7,68	3,91
$\epsilon$ -муролен	5,40	0,51
$\beta$ -гумулен	0,56	–
$\gamma$ -муролен	Присутствие	0,34
$\beta$ -бизаболен	0,23	Следы
X <sub>5</sub>	–	2,55
X <sub>6</sub>	0,68	Следы
Кадинен	Следы	Следы
X <sub>7</sub>	0,90	0,51
X <sub>8</sub>	0,68	1,87
X <sub>9</sub>	0,79	–
X <sub>10</sub>	0,56	Следы
X <sub>11</sub>	–	6,11
X <sub>12</sub>	2,36	0,76
X <sub>13</sub>	0,79	–
X <sub>14</sub>	–	4,93
X <sub>15</sub>	1,13	–
X <sub>16</sub>	–	0,99
X <sub>17</sub>	1,13	–
X <sub>18</sub>	–	1,70
X <sub>19</sub>	0,93	–
X <sub>20</sub>	–	1,95

Примечание. X<sub>1</sub> – X<sub>20</sub> – неидентифицированные компоненты.

лубяной. В компонентном составе луба и корки наблюдаются определенные различия. Учитывая, что в настоящее время при производстве душистых веществ используют в основном пинены [7, 12], отходы окорки ели, в известной степени, можно рассматривать как источник сырья при их синтезе. Дальнейшие исследования в этом направлении необходимо проводить, принимая во внимание разнообразие условий окорки и неоднородность сырья.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Войцеховская А.Л., Зильберг Л.Л., Косульникова Н.А. Новые продукты переработки живицы пихты, лиственницы, кедра и их использование в косметической промышленности // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. - 1992. - № 2. - С. 25 - 26. [2]. Горностаева Л.И., Репях С.М., Левин Э.Д. О монотерпенах эфирных масел хвойных пород Сибири // Химия природных соединений. - 1977. - № 6. - С. 784 - 786. [3]. Горностаева Л.И., Репях С.М., Левин Э.Д. Состав сесквитерпенов хвойных эфирных масел семейства *Pinaceae* // Химия древесины. - 1981. - № 5. - С.111 - 113. [4]. Григорюк Г.П., Шавырин С.В., Кислицын А.Н. Использование терпеноидов хвойных пород семейства *Pinaceae* в качестве биологически активных веществ: Обзор. инф. - М.: ВНИПИЭИлеспром, 1987. - 40 с. [5]. Изменение содержания биологически активных веществ в древесной зелени пихты в процессе хранения / В.Г. Новик, Н.А. Чупрова, Л.И. Ченцова, С.М. Репях // Лесн. журн. - 1989. - № 5. - С.101 - 105. - (Изв. высш. учебн. заведений). [6]. Калинин А.М., Никифоров Г.В. Производство пихтового масла. - М., 1969. - 104 с. [7]. Поддубная С.С., Черкаев В.Г., Войткевич С.А. Синтез дигидромирценола // Химия древесины. - 1983. - № 4. - С.93 - 96. [8]. Производство и анализ пихтового масла. - Красноярск, 1977. - 110 с. [9]. Состав экстрактивных веществ древесной зелени пихты сибирской / В.И. Рошин, Л.А. Колодынская, Р.А. Баранова // Химия древесины. - 1989. - № 5. - С. 96 - 105. [10]. Состав экстрактивных веществ хвои и побегов ели европейской / В.И. Рошин, Р.А. Баранова, О.А. Белозерских, В.А. Соловьев // Химия древесины. - 1983. - № 4. - С. 55 - 61. [11]. Степень Р.А., Климова Л.С. Содержание и состав терпеновых компонентов эфирного масла отдельных частей сосны обыкновенной // Химия древесины. - 1985. - № 4. - С.101-106. [12]. Трофимов А.Н., Шавырин С.В. Лесохимия – кладовая уникальных продуктов // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. - 1992. - № 2. - С.22 - 25. [13]. Фуксман И.Л. Состав и содержание эфирных масел в различных элементах фитомассы ели европейской // Химия древесины. - 1990. - № 5. - С. 83 - 86. [14]. Фуксман И.Л. Эфирные масла элементов фитомассы *Pinus sylvestris* // Растительные ресурсы. - 1991. - Т. 27. - № 2. - С. 73 - 76. [15]. Чернобровка Н.П., Степанов А.А. Состав эфирных масел хвои ели, сосны, почек березы и листьев багульника // Липидный обмен древесных растений в условиях Севера. - Петрозаводск, 1983. - С. 132 - 140. [16]. Ягодин В.И., Кокшаров А.С. Экспрессные микрометоды определения эфирного масла в древесной зелени и продуктах ее переработки // Изучение химического состава древесной зелени. Методические основы. - Рига: Зинатне, 1983. - С. 53 - 58. [17]. Ягодин В.И. Основы химии и технологии переработки древесной зелени. - Л., 1981. - 204 с.