

УДК 547.458.81 : 539.261

И. С. ГЕЛЕС, М. В. МЕЛЕХ, Ю. М. КЛЕМАНСКИЙ,
М. А. ҚОРЖОВА, Г. М. ЛЕВКИНА

Петрозаводский государственный университет

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СТРОЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ КОРЫ ЕЛИ, СОСНЫ И ЛИСТВЕННИЦЫ

Определен групповой химический состав образцов корки. Показаны близость их ИК-спектров и различия в параметрах надмолекулярной структуры целлюлозы. Установлено незначительное влияние удаления экстрактивных веществ на ИК-спектры препаратов из корки.

The group of chemical composition of cortex specimens is determined. The similarities of their IR spectra and distinction in supermolecular cellulose structure parameters are revealed. Some insignificant influence of extractives separation on IR spectra of cortex preparations is established.

Содержание коры у таких широко распространенных древесных пород, как сосна и ель, составляет 6...12 %, а у лиственницы — 18 %. Являясь значительной частью биомассы дерева, кора изучена несравненно хуже древесины. Особенно это касается ее целлюлозной составляющей, надмолекулярная структура которой освещена в единичных работах [2, 3]. Степень упорядоченности целлюлозы корковой части ели и сосны ниже по сравнению с лубом и, тем более, древесиной этих пород. По коре лиственницы такая информация отсутствует.

Цель данной работы — изучить химическими и физическими методами основную часть коры — корку, доля которой у сосны и лиственницы достигает 70...80 %.

Корку ели, сосны и лиственницы измельчали до частиц размером 0,2...0,5 мм, после чего брали пробы на химический анализ и получение таблеток для рентгенографии и ИК-спектроскопии. В качестве контрастного материала теми же методами исследовали скорлупу ореха масличной пальмы.

Химический состав определяли на основании общепринятых методов, модифицированных с учетом специфики анализируемого материала.

Рентгенографирование проводили с помощью аппарата ДРОН-2,0 в CuK_α -излучении, монохроматизированном кристаллом пиролитического графита, помещенного в первичном пучке. Трубка БСВ-27. Режим работы трубки — 20 кВ, 17 мА. Ширина щели перед коллиматором и счетчиком квантов 2 мм. Информацию выводили на диаграммную ленту, скорость движения которой составляла 600 мм/ч. Скорость вращения счетчика 1 град/мин. Рентгенографирование таблеток и чешуй проводили в геометрии «на отражение» в интервале 6...50° по шкале 2 θ . Результаты отдельных замеров для каждого образца усредняли.

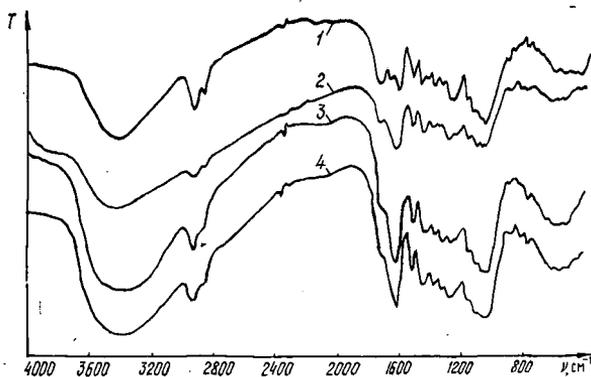
Режим регистрации ИК-спектров на приборе «Specord 75-I»: ширина щели 2,5; скорость регистрации 1 см⁻¹/с; усиление 4, постоянная пера самописца 30 с.

Сравнение группового состава показывает, что корка ели отличается наибольшим содержанием экстрактивных веществ разных классов. Особенно выделяется она количеством водоэкстрактивных, в первую очередь растворимых в горячей воде. Интересным является тот факт,

что корка хвойных характеризуется повышенным присутствием компонентов, растворимых в диэтиловом эфире, тогда как в древесине ели и лиственницы количество их обычно не превышает 2 %, сосны — 4...6 %. В этилацетате растворяется на 15 % больше веществ по сравнению с диэтиловым эфиром. Из сопоставления данных можно сделать заключение, что в этилацетат переходит лишь небольшая часть спирторастворимых соединений (вариант последовательной экстракции). У лиственницы по сравнению с сосной и елью в корке несколько иное соотношение между различными группами экстрактивных веществ. В отличие от корки хвойных скорлупа ореха масличной пальмы содержит меньше экстрактивных веществ, особенно водорастворимых компонентов. Достаточно большие различия выявляются в составе углеводов. В скорлупе ореха присутствует меньше «галактана», «арабана», «глюкана» и несравненно больше «ксилана», чем в корке хвойных. Однако ее доля в расчете на неэкстрагированную навеску составляет менее 25 %.

Все проанализированные образцы отличаются высоким содержанием «лигнина», составляющим более половины их массы. Очевидно, он будет оказывать существенное влияние на характер ИК-спектров и аморфную компоненту рентгенограмм. Целлюлоза, содержание которой относительно невелико (24...31 %), определяет характер рентгенограмм и ИК-спектров.

Исходя из данных о количестве веществ, извлекаемых при последовательной экстракции, можно ожидать некоторых изменений в ИК-спектрах этих образцов по сравнению с исходными. Нужно отметить, что ИК-спектры корки разных пород, представленные на рисунке, очень близки между собой, особенно у сосны и ели. Некоторые отличия наблюдаются на спектрах корки лиственницы при частоте 1720 см^{-1} и в области $1260\text{...}1370\text{ см}^{-1}$, на этих же участках спектра имеются различия между коркой сосны, ели и скорлупой ореха масличной пальмы. Удаление при последовательной экстракции 15,3...20,6 % различных групп веществ (табл. 1) практически мало сказывается на ИК-спектрах. Происходит некоторое размытие его в области $2850\text{...}2920\text{ см}^{-1}$, а у скорлупы ореха полностью исчезает пик при 2850 см^{-1} . Кроме того, в спектрах корки хвойных снижается интенсивность полосы 1370 см^{-1} . В целом нужно отметить, что информативность ИК-спектров таких объектов, как корка хвойных пород, оказалась недостаточной даже для констатации факта удаления 20 % веществ от исходной мас-



ИК-спектры исходных образцов корки: 1 — скорлупа ореха масличной пальмы; 2 — лиственница; 3 — ель; 4 — сосна

Таблица 1
Групповой химический и углеводный состав препаратов, %

Компоненты	Корка			Скорлупа ореха масличной пальмы
	сосны	ели	листвен- ницы	
Исходный препарат				
Зольные вещества	2,08	7,60	3,14	2,87
Вещества, экстрагируемые водой:				
холодной	1,70	2,77	2,59	1,20
горячей (с температурой 98 °С)	7,45	13,83	8,52	3,03
Вещества, экстрагируемые этил- ацетатом	8,80	8,40	6,96	6,97
Вещества, последовательно экст- рагируемые*:				
диэтиловым эфиром	7,72	7,63	6,06	5,67
этанолом	4,55/4,20	6,16/5,69	6,49/6,10	4,03/3,80
горячей водой	5,67/5,01	8,41/7,32	3,56/3,14	3,45/3,13
Сумма экстрактивных веществ при последовательной экстракции	16,93	20,64	15,30	12,60
Препарат, прошедший последовательную экстракцию				
Лигнин	55,60	46,44	60,85	47,31
Полисахариды по РВ	38,73	43,02	—	46,93
Моносахариды (в пересчете на полисахариды)**:				
галактоза	4,31	3,76	4,06	0,48
глюкоза	28,98	31,79	24,13	19,89
манноза	3,82	5,44	8,57	2,41
арабиноза	4,21	4,85	5,51	1,10
ксилоза	5,00	5,79	5,73	24,75
Сумма моносахаридов (в пере- счете на полисахариды)	46,32	51,63	48,00	48,63

* В числителе приведены данные для проэкстрагированного диэтиловым эфиром, этанолом и горячей водой препарата; в знаменателе — для исходного абс. сухого.

** Для корки сосны, ели, лиственницы качественно определена одна уроновая кислота, для скорлупы ореха масличной пальмы — две.

сы. Очевидно, вследствие наложения и совпадения ИК-спектров экстрактивных веществ и доминирующих компонентов — лигнина и целлюлозы, удаление первых не оказывает существенного влияния на общий характер распределения частот и их интенсивность.

Образцы корки в виде чешуй и таблеток рентгенографировали под большими углами и из экспериментальных данных рассчитывали такие параметры, как положение отражения (002) в 2θ (град), его полуширина l (град) и степень кристалличности K по интегральному методу [4]. При сравнении параметров надмолекулярной структуры целлюлозы корки видно (табл. 2), что в зависимости от вида препарата наиболее заметны различия в степени кристалличности. Это объясняется тем, что таблетки дают усредненные характеристики, в то время как внутренняя сторона чешуй, обращенная в сторону пучка, приближается к лубу. Это различие сохраняется для корки всех трех пород. Как следует из данных табл. 2, нативная целлюлоза чешуй корки лиственницы характеризуется наибольшей дефектностью. Препараты корки ели в виде таблеток имеют большую степень кристалличности по сравнению с сосной и лиственницей, у которых значение структурных параметров практически одинаково. Скорлупа ореха масличной пальмы с меньшим, чем у корки хвойных содержанием целлюлозы характеризуется несколько большей величиной степени кристалличности. Экстракция неодинаково влияет на параметры надмолекулярной структуры: у

Т а б л и ц а 2

Параметры надмолекулярной структуры препаратов

Характеристика препарата	$2\theta_{002}$, град	l_{002} , град	$K_{ср}$
Корка ели			
Чешуйки	22,3	3,0	0,33
Таблетки из опилок:			
исходных	22,2	3,0	0,26
после экстракции этилацетатом	22,4	2,9	0,28
Корка сосны			
Чешуйки	22,3	3,0	0,39
Таблетки из опилок:			
исходных	22,1	3,0	0,23
после экстракции этилацетатом	22,2	3,0	0,23
Корка лиственницы			
Чешуйки	22,3	3,2	0,25
Таблетки из опилок:			
исходных	22,0	3,1	0,23
после экстракции этилацетатом	22,2	3,1	0,25
Скорлупа ореха масличной пальмы			
Таблетки из опилок:			
исходных	21,8	*	0,25
после экстракции этилацетатом	21,8	3,2	0,25

* Для таблеток из исходных опилок скорлупы ореха масличной пальмы l — очень размыт.

ели и лиственницы удаление аморфных компонентов приводит к увеличению степени кристалличности, у сосны и скорлупы ореха эта величина не изменяется. В то же время для последнего из указанных объектов даже экстрагирование всего 7 % веществ сказалось на дифрактограмме — пик (002) стал более четким, что позволило рассчитать его полуширину.

Как показали исследования, рентгенограммы корки имеют размытый характер с достаточно четкими пиками оксалата кальция. У скорлупы ореха масличной пальмы дифрактограммы еще более размыты, в том числе у рефлекса (002). Экстракция части аморфных компонентов несколько улучшает рентгенограмму, влияя в той или иной степени на основные параметры. В целом можно отметить низкую степень кристалличности у всех проанализированных образцов корки ели, сосны, лиственницы и скорлупы ореха масличной пальмы и пониженные размеры областей когерентного рассеяния, о чем говорит величина l_{002} .

Таким образом, комплексное изучение корки основных лесообразующих пород России показало, что ИК-спектроскопия недостаточно информативна, что, очевидно, можно объяснить наличием близких по строению функциональных групп у нерастворимых и растворимых компонентов. Метод рентгеноструктурного анализа показал достаточно высокую эффективность и позволил выявить определенные особенности надмолекулярной структуры целлюлозы корки. Прямой связи между содержанием целлюлозы и степенью кристалличности у препаратов из корки исследованных нами пород установить не удалось, хотя при расширении пределов ее изменения такая тенденция несомненно проявляется.