

В полученных спиртовых экстрактах определено содержание витамина С и пигментов – хлорофиллов *a* и *b* [1].

С увеличением продолжительности экстракции доля витамина С в экстрактах побегов с листьями и соцветий соответственно снижается с 4,25 до 2,22 мг % и с 4,05 до 2,21 мг %, суммарное количество хлорофиллов *a* и *b* при этом соответственно увеличивается с 0,34 до 0,51 мг/г и с 0,22 до 0,34 мг/г.

Таким образом, обработка древесной зелени черемухи обыкновенной 96%-м спиртом в течение 1 ч позволяет извлекать максимум экстрактивных веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Гавриленко В.Ф., Ладыгина М.Е., Хандобина Л.М. Большой практикум по физиологии растений. - М.: Высш. шк., 1975 - 392 с.
- [2]. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. - М.: Экология, 1991. - 320 с.
- [3]. Томчук Р.И., Томчук Г.Н. Древесная зелень и ее использование в народном хозяйстве. - 2-е изд. - М.: Лесн. пром-сть, 1973. - 360 с.

УДК 630*866

Р.А. СТЕПЕНЬ, С.М. РЕПЯХ

Красноярская государственная технологическая академия



Степень Роберт Александрович родился в 1936 г., окончил в 1959 г. Сибирский технологический институт, доктор биологических наук, профессор кафедры химической технологии древесины Красноярской государственной технологической академии. Имеет около 200 печатных работ в области экологии, химии древесины и химической переработки древесных ресурсов.

ВЛИЯНИЕ ОСНОВНЫХ ФАКТОРОВ НА ВЫДЕЛЕНИЕ ЭФИРНОГО МАСЛА КЕДРА СИБИРСКОГО

Исследованы основные фитоценотические и технологические факторы выделения эфирного масла из древесной зелени и коры кедров сибирского. Показано, что это сырье можно использовать для получения товарного эфирного масла.

The basic phytocenotic and technological factors of extracting essential oil from the wood green and bark of Siberian stone pine have been investigated. It has been shown that these raw materials can be utilized for obtaining merchantable essential oil.

Кедр принадлежит заметное место в лесном потенциале Сибири – на него приходится до 12 % лесопокрытой площади [1, 3, 6]. Особенно значителен процент кедровников в лесах Тувы, в которой они занимают доминирующее положение [2].

Несмотря на большие масштабы вырубки кедровых насаждений (в Красноярском крае и Иркутской области ежегодно вырубается до 3000 га [9]), деловая древесина является практически их единственной продукцией. До настоящего времени утилизация древесных отходов, значительная часть которых приходится на древесную зелень и кору, не налажена. Успешной организации производства по утилизации коры способствует ее сосредоточение на территории промплощадок комбинатов, что существенно удешевляет наиболее дорогостоящие операции лесохимических цехов – заготовку и транспортировку сырья. Это дает возможность повысить рентабельность предприятий и увеличить выход товарной продукции.

Цель наших исследований по утилизации древесных отходов – изучить изменение выхода и состава эфирного масла древесной зелени и коры кедров сибирского под влиянием основных фитоценотических и технологических факторов.

При исследовании влияния фитоценотических факторов использовали образцы, отобранные на пробных площадях пихтарника кустарниково-разнотравного состава 6ПЗК1Е, произрастающего в условиях красноярской лесостепи. Для изучения сезонной динамики отбор осуществляли 1 раз в месяц в 40–60-летних насаждениях. Здесь же отбирали образцы для эндогенной изменчивости. Влияние роста и развития древесных растений, а также сторон света на выход масла исследовали на образцах, взятых в 20–25-летнем молодняке; влияние возраста – на образцах, взятых в подросте, молодняке, средневозрастном, приспевающем, спелом и перестойном древостоях. Во всех опытах эфирное масло выделяли методом гидродистилляции при нормальных атмосферных условиях.

При изучении технологических факторов исследовали кинетику отгонки эфирного масла, влияние на его выход и состав таких пара-

метров, как температура, расход рабочего пара и степень измельчения сырья. Для анализа использовали усредненные образцы, отобранные с учетом основных видов изменчивости: 4-летние охвоенные побеги и длинные узкие (2...4 × 10...12 см) пластины коры. Эфирное масло отгоняли в интервале температур 100...150 °С на лабораторной установке, позволяющей регулировать температуру и расход рабочего пара. Выход масла определяли волюмометрически, его компонентный состав анализировали методом ГЖХ. Зависимость между выходом масла и технологическими факторами находили методом наименьших квадратов [5].

Важную роль при определении содержания эфирного масла в растительных компонентах играет индивидуальная изменчивость, обусловленная особенностями развития отдельных деревьев на пробной площади. При изучении влияния указанного фактора на запасы эфирного масла кедра древесную зелень отбирали с 50, а кору – с 30 деревьев. Результаты анализа показали, что в среднем массовая доля эфирного масла в древесной зелени составляет 1,65%, в коре – 1,30% от абс. сухой массы. Следовательно, эти отходы можно использовать как перспективное сырье для выработки эфирных масел. Найдено, что массовая доля масла как в древесной зелени, так и в коре изменяется в широких пределах (соответственно 0,96...2,35% и 0,94...1,97%). Более существенны его колебания в вегетативных органах (коэффициент вариации $v = 17,1\%$).

Для исключения влияния индивидуальной изменчивости необходимое число деревьев при 95%-м уровне значимости для древесной зелени составляет 59, коры – 45; при 90%-м – соответственно 10 и 8. Полученные результаты хорошо согласуются с данными Ю.А. Полтавченко [4] по выходу масла из древесной зелени кедра сибирского, произрастающего в Прибайкалье.

Содержание эфирного масла изменяется также в зависимости от места отбора образцов по сторонам света и по высоте ствола деревьев. Его варьирование в первом случае незначительно ($v = 3...4\%$). Максимум содержания эфирного масла в древесной зелени и коре отмечен у образцов, отбираемых с южной стороны; минимум – с северной. Исходя из этого отбор сырья для получения усредненной пробы необходимо проводить совместно с северной и южной экспозиций.

Более существенно на содержание эфирного масла сказывается расположение побегов и участков коры по высоте ствола деревьев (табл. 1). Его максимум отмечен в образцах верхнего яруса (3/4 высоты дерева), несколько меньше – в середине (1/2 высоты), минимум – в нижней зоне (1,3 м). В основном такое распределение связано с различием экологических условий (освещенность, тепловой режим, водоснабжение) разных ярусов древостоев [8]. Коэффициент вариации для данного фактора составляет 8...9%, что указывает на необходимость его учета. Содержание эфирного масла в пробах средней части кроны близко к среднему значению для дерева в целом.

Таблица 1

Влияние эндогенной изменчивости на массовую долю (%) эфирного масла в древесных отходах кедра

Зона отбора образца	Древесная зелень	Кора
Нижняя	1,52 ± 0,04	1,13 ± 0,04
Средняя	1,64 ± 0,05	1,24 ± 0,03
Верхняя	1,79 ± 0,04	1,35 ± 0,03

Примечание. Для древесной зелени $x \pm m = (1,65 \pm 0,08) \%$; для коры – $(1,24 \pm 0,06) \%$; для древесной зелени $v = 8,18 \%$, для коры – $8,87 \%$.

Содержание эфирного масла зависит также от сезонной и возрастной изменчивости, поскольку накопление метаболитов растительных тканей изменяется в течение года и зависит от возраста деревьев. Результаты проведенных исследований представлены в табл. 2, 3.

Таблица 2

Влияние сезонной изменчивости на массовую долю (%) эфирного масла в древесных отходах кедра

Месяц	Древесная зелень	Кора
Январь	1,81 ± 0,04	0,92 ± 0,04
Февраль	1,79 ± 0,05	1,16 ± 0,05
Март	2,04 ± 0,05	1,29 ± 0,04
Апрель	2,18 ± 0,04	1,15 ± 0,03
Май	2,43 ± 0,03	1,17 ± 0,04
Июнь	1,66 ± 0,04	1,04 ± 0,04
Июль	2,12 ± 0,04	1,19 ± 0,04
Август	2,23 ± 0,05	1,26 ± 0,04
Сентябрь	2,49 ± 0,05	1,34 ± 0,04
Октябрь	2,11 ± 0,04	1,43 ± 0,04
Ноябрь	2,21 ± 0,05	1,21 ± 0,05
Декабрь	2,02 ± 0,05	1,05 ± 0,04

Примечание. Для древесной зелени $x \pm m = (2,09 \pm 0,07) \%$; для коры – $(1,18 \pm 0,04) \%$; для древесной зелени $v = 12,00 \%$, для коры – $11,30 \%$.

Таблица 3
Влияние возрастной изменчивости на массовую долю (%)
эфирного масла в древесных отходах кедра

Категория возраста древостоев	Древесная зелень	Кора
Подрост	1,62 ± 0,10	1,42 ± 0,04
Молодняки	2,01 ± 0,04	1,37 ± 0,03
Средневозрастные	1,69 ± 0,04	1,25 ± 0,03
Приспевающие	1,50 ± 0,03	1,10 ± 0,03
Спелые и перестойные	1,31 ± 0,04	—

Примечания. 1. Для древесной зелени $x \pm m = (1,63 \pm 0,12) \%$, для коры $y = (1,29 \pm 0,07) \%$; для древесной зелени $v = 15,80 \%$; для коры $z = 11,00 \%$. 2. В коре 200–280-летних деревьев массовая доля эфирного масла определена в пределах 0,17...0,96 %.

Сравнение экспериментальных данных показывает, что коэффициенты варьирования содержания эфирного масла в сезонной и возрастной динамике соответственно составляют 11...12 и 11...16 %, что уступает значениям, найденным при обработке результатов анализа индивидуальной изменчивости. Число деревьев, рассчитанное при 95 %-м доверительном уровне, соответственно равно 22 и 39.

Динамика выделения эфирного масла из древесной зелени при температурах 100 и 150 °С сходна, о чем свидетельствуют данные его дробной отгонки (табл. 4). Кинетика отгонки удовлетворительно описывается экспоненциальным уравнением

$$y = 1 - A^{br},$$

где b – выход масла, %;

r – продолжительность опыта, мин.

Величина коэффициентов A и b зависит от температуры процесса. При ее повышении от 100 до 150 °С коэффициент A возрастает от 3,9 до 5,1, b – от 0,058 до 0,081. Спецификой процесса является интенсивное выделение эфирного масла на начальной и резкое сокращение на заключительной стадиях отгонки. С первыми 3 % объема флорентинной воды отгоняется 40...50 % летучих терпеноидов, с последними 20...30 % – около 5 % от общей суммы. Качественный состав эфирного масла также существенно изменяется с продолжительностью процесса выделения. В начале отгонки оно на 90...95 % состоит из монотерпеновых углеводородов, среди которых преобладает α -пинен. В дальнейшем содержание монотерпенов заметно снижается. В последней фракции они составляют лишь половину, а α -пинен – всего 4 %. При этом в монотерпеновой фракции существенно возрастает суммарная доля лимонена и фелландрена (с 31 до 81 %). Содержание кислородсодержащих соединений в образцах во время отгонки увеличивается почти вдвое. Однако, это

Таблица 4

Кинетика отгонки эфирного масла из древесных отходов кедра

Номер фракции	Древесная зелень			Кора		
	Продолжительность, мин	Объем флорентинной воды, мл	Выход масла, мл	Продолжительность, мин	Объем флорентинной воды, мм	Выход масла, мл
Температура 110 °С						
1	0,4	15,0	1,10	2,0	70,0	0,7
	0,4	0,7	20,80	1,7	2,0	20,0
2	1,8	37,0	1,60	7,0	220,0	1,3
	1,6	1,8	30,80	5,8	6,3	37,1
3	2,8	53,0	1,90	16,0	505,0	1,8
	2,5	2,5	37,70	13,3	14,4	51,4
4	4,5	105,0	2,50	26,0	810,0	2,3
	3,9	5,0	49,50	21,6	23,1	65,7
5	7,7	195,0	2,80	64,0	1640,0	2,9
	6,7	9,2	55,30	53,3	46,8	82,8
6	14,0	325,0	3,30	108,0	2870,0	3,3
	12,2	15,3	65,00	90,0	82,0	94,3
7	27,5	635,0	4,10	120,0	3500,0	3,5
	24,0	30,0	79,60	100,0	100,0	100,0
8	62,5	1225,0	4,70	-	-	-
	54,6	58,0	92,30	-	-	-
9	114,5	2115,0	5,10	-	-	-
	100,0	100,0	100,00	-	-	-
Температура 150 °С						
1	0,4	7,0	0,90	1,0	50,0	0,8
	0,7	0,6	18,30	1,0	1,6	20,0
2	0,9	17,0	1,25	3,0	115,0	1,5
	1,8	1,4	25,50	3,1	3,6	37,5
3	2,1	46,0	1,95	7,0	235,0	2,3
	4,1	3,9	40,00	7,2	7,3	57,6
4	3,9	96,0	3,00	16,0	555,0	3,1
	7,6	8,1	61,40	16,5	17,3	77,3
5	8,6	215,0	3,95	40,0	1405,0	3,6
	16,8	18,2	80,80	41,2	43,8	90,0
6	18,5	449,0	4,50	79,0	2605,0	3,9
	36,1	38,1	92,10	81,5	81,3	97,5
7	33,5	830,0	4,75	97,0	3205,0	4,0
	65,4	70,3	97,20	100,0	100,0	100,0
8	51,3	1180,0	4,90	-	-	-
	100,0	100,0	100,00	-	-	-

Примечание. В числителе приведено натуральное значение показателя, в знаменателе – нормированное.

вряд ли имеет практическое значение, так как их концентрация во фракциях эфирного масла не превышает 4 %.

Более существенные изменения в процессе выделения наблюдаются для сесквитерпеноидов. Последние фракции масла в 10–15 раз богаче этими соединениями по сравнению с первой. Учитывая практическую значимость сесквитерпеноидных соединений [7], целесообразно поставить вопрос о раздельном отборе фракций при получении эфирного масла из древесной зелени кедрового сибирского.

Подобным образом изменяется выход и состав эфирного масла коры кедрового сибирского при его дробной отгонке в исследованном интервале температур рабочего пара ($t = 100...150\text{ }^{\circ}\text{C}$).

При оптимизации отгонки эфирного масла температура рабочего пара является одним из существенных факторов. Зависимость между выходом масла и t выражается уравнением

$$y = -21,7 + 0,4348t + 0,0017t_2,$$

согласно которому максимальный выход масла достигается при $t = 121\text{ }^{\circ}\text{C}$, что находится в соответствии с экспериментальными данными.

Выделение эфирного масла ускоряется с повышением температуры: при $t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ около 60...70 % его суммарного количества отгоняется в 2–3 раза быстрее, чем при $t = 100...110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Связь между температурой и продолжительностью отгонки масла из древесной зелени описывается уравнением

$$r = 291,3 - 1,59t.$$

Вместе с тем значения нормированных показателей продолжительности эксперимента и объема флорентинной воды для различных температур отличаются незначительно, что позволяет сопоставлять результаты исследований отгонки эфирного масла при разных температурных режимах.

Варьирование компонентного состава, обусловленное различием в температурных режимах, составляет для преобладающих веществ 4,0...8,0 %, для остальных – 0,2...2,0 %. При повышении температуры процесса содержание монотерпеновых соединений несколько возрастает, кислородсодержащих – остается постоянным, сесквитерпеноидных – уменьшается.

Степень измельчения сырья практически не влияет на выход масла при оптимальной температуре. Его изменение выражается лишь в виде тенденции. Однако при снижении температуры выход масла как из измельченной древесной зелени, так и из коры повышается на 30...40 % отн., а ее увеличение до $t = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к его снижению.

В исследованном интервале температур измельчение сырья сокращает продолжительность выделения масла. Причем эта закономерность проявляется сильнее с повышением температуры. Если для практически исчерпывающей отгонки эфирного масла из измельченной зелени при $t = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ затрачивается в 1,5–1,7 раза меньше времени по срав-

нению с неизмельченной, то при $t = 120...130\text{ }^{\circ}\text{C}$ – в 2,0–2,5 раза. Компонентный состав масла, выделенного из измельченного и неизмельченного сырья изменяется незначительно. Различия в количественном содержании соединений в сравниваемых образцах не превышает ошибки определения.

Подобная зависимость наблюдается также при исследовании коры кедр. Ее измельчение обуславливает повышение выхода масла в 1,25–1,30 раза при $t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и в 1,15–1,20 раза – при $t = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, что ниже результатов, полученных в экспериментах с древесной зеленью. При температуре $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ расхождения между показателями выхода эфирного масла из сырья разной степени измельчения (0,5...10,0 см) не обнаружено. Оптимальный расход пара равен 50...100 г/мин на 1 кг абс. сухого сырья. Изменение скорости его прохождения через сырье незначительно отражается на выходе масла – как при повышении, так и при понижении расхода пара количество выделенного масла сокращается на 5...10 % отн. Различий в компонентном составе масла при проведении данной серии опытов не установлено.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что древесная зелень и кора кедр сибирского являются перспективным сырьем для выработки эфирного масла. Максимальное влияние на его содержание в зелени и коре оказывают условия роста и развития деревьев, минимальное – расположение их относительно сторон света. Оптимальными при выделении масла являются температура отгонки $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ при расходе рабочего пара 50...100 г/мин на 1 кг абс. сухого сырья и измельчении древесной зелени до размеров 15...20 см, коры – до 5...10 см.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Кедровые леса Сибири / И.В. Семечкин, Н.П. Поликарпов, А.И. Ирошников и др. - Новосибирск: Наука, 1986. - 126 с. [2]. Крылов Г.В., Таланцев Н.К., Козакова Н.Ф. Кедр. - Лесн. пром-сть, 1983. - 216 с. [3]. Поварницин В.А. Кедровые леса Сибири. - Красноярск: Изд-во СТИ, 1984. - 219 с. [4]. Полтавченко Ю.А. Эфирные масла хвойных деревьев Прибайкалья и генезис монотерпенов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук, - Иркутск, 1974. - 24 с. [5]. Себер Дж. Линейный регрессивный анализ. - М.: Мир, 1980. - 395 с. [6]. Спиридонов Б.С. Экономические проблемы многоцелевого использования кедровых лесов. - Красноярск: ИЛИД СО АН СССР, 1987. - 166 с. [7]. Ткачев А.В., Хан В.А. Хвойные деревья Сибири и Дальнего Востока – источники сесквитерпеноидов // Изв. СО АН СССР. - Серия хим. наук. - 1987. - Вып. 4, № 2. - С. 95 - 104. [8]. Шараров Н.И. Климат, продуктивность растений и качество эфирного масла. - Л.: Наука, 1969. - 26 с. [9]. Эколого-экономическая роль леса / Б.С. Спиридонов, Л.С. Морева, О.А. Шараева и др. - Новосибирск: Наука, 1986. - 126 с.