

Для квазистационарного процесса (вариант I),  $Q = \ln(6D/R^2)$ , а при замене градиента концентрации приращением (вариант II)  $Q = \ln(2D/R^2)$ .

В табл. 2 представлены значения коэффициентов уравнения (11) для моделей, отвечающих условию  $E \approx 1$ .

Как видно из табл. 2, кинетика варки осинового щепы до степени делигнификации 0,93 может быть адекватно описана моделью, получаемой заменой градиента концентраций приращением и учитывающей как появление лигнина в растворе, так и равномерное распределение остаточного лигнина в образце древесины. При делигнификации древесины в виде опилок ( $R \leq 1,2$  мм) значение внутридиффузионного массопереноса снижается и, возможно, процесс переходит в область внешней диффузии.

Кинетика одноступенчатой варки сосновой щепы до достигнутой нами в использованной среде степени делигнификации 0,78 описывается обеими моделями и не зависит от метода расчета действующих концентраций, поскольку реакция далека от завершения. Учитывая характеристический размер образцов древесины, можно оценить величину эффективного коэффициента диффузии фрагментов лигнина, который составляет для осинового щепы при 165 и 175 °С соответственно  $0,95 \cdot 10^{-6}$  и  $1,15 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с, для сосновой щепы при 180 °С —  $1,8 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с.

Таким образом, анализ органосольвентной делигнификации с помощью предложенных диффузионных моделей указывает на возможность интенсификации процесса предварительной обработкой древесины (механической, химико-механической и т. п.), облегчающей внутренний массоперенос.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел / Под ред. В. В. Болдырева.— М.: Мир, 1983.— 360 с. [2]. Бретшнейдер С. и др. Общие основы химической технологии / Пер. с польск.— Л.: Химия, Ленингр. отд-ние, 1977.— 503 с. [3]. Буров А. В., Луканина Т. Л., Кизима Н. М. Исследование делигнифицирующей способности системы вода — этанол в присутствии уксусной кислоты // Химия и технология волокнистых полуфабрикатов различного назначения: Межвуз. сб. науч. тр.— Л.: ЛТА, 1990.— С. 23. [4]. Зильберштейн М. А., Симхович Б. С., Резников В. М. Исследование процесса делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты (Кинетика процесса) // Химия древесины.— 1987.— № 6.— С. 28—34. [5]. Резников В. М. Полимолекула протолигнина и ее превращения в нуклеофильных реакциях // Химия древесины.— 1969.— № 4.— С. 9.

Поступила 29 сентября 1993 г.

УДК 547.913 : 674.032.475.449

### О ВЛИЯНИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ СОСНЫ ЧЕРНОЙ АВСТРИЙСКОЙ НА СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА

В. Г. ЛАТЫШ, А. И. ЧЕРНОДУБОВ

Воронежский лесотехнический институт

Изучению состава и свойств эфирного масла различных видов рода *Pinus* L. в последнее время уделяется большое внимание [1—7]. Это обусловлено необходимостью вовлечения в сферу производства новых видов сырья, возрастающими потребностями в ценных природных химических продуктах, а также стремлением познать процессы образования эфирных масел, выявить их роль в жизни растений и возможности

использования полученных данных при разработке других актуальных вопросов биологии.

Однако в опубликованных работах отсутствуют сведения о составе эфирного масла из различных видов сырья (почки, кора, древесина, хвоя), а также о составе высококипящей фракции эфирного масла. Тем не менее изучение этих вопросов представляет определенный научный и практический интерес.

Нами было исследовано эфирное масло 95-летних деревьев сосны черной австрийской, произрастающей в Лискинском лесничестве Давыдовского лесхоза Воронежской области (район станции Средний Икорец).

Пробы отбирали в 3-кратной повторности от 50 деревьев с южного сектора средней части кроны...

Анализы эфирного масла выполнены на хроматографе «Цвет-3» в режиме линейного программирования колонок от 120 до 200 °С со скоростью программирования 3 °С/мин. Неподвижная фаза — полиэтиленгликольадипинат, нанесенный на диатомитовый кирпич, зернением 0,25... 0,50 мм в количестве 12 вес. %; чувствительность  $10^{-8}$  а, объем пробы 3 мкл; скорость газа-носителя (гелий) 35 мл/мин; температура колонки и испарителя соответственно 120 и 150 °С.

Фракционный состав терпеноидов эфирного масла сосны черной австрийской представлен в табл. 1.

Таблица 1

Вид сырья	Распределение эфирного масла, %, по группам		
	Моно-терпеноиды	Кислород-содержащие терпеноиды	Сеск-витерпеноиды
Почки	97,0	0,7	2,3
Хвоя 1- и 2-годичных побегов	88,5	2,7	8,8
Древесина побегов:			
1-годичных	95,9	1,5	2,6
2-годичных	94,7	1,7	3,6
Кора побегов:			
1-годичных	94,7	1,8	3,5
2-годичных	94,2	2,1	3,7

Наибольшее количество монотерпеноидов содержится в эфирном масле из почек (97 %), кислородсодержащих и сесквитерпеновых углеводородов — в эфирном масле из хвои (соответственно 2,7 и 8,8 %). Наоборот, в состав эфирного масла из почек этих соединений входит меньше, чем в масло из хвои, коры и древесины.

В табл. 2 приведены данные по выходу эфирного масла и распределению компонентов монотерпеновой фракции в эфирном масле, полученном из разных видов сырья.

Следует отметить, что процент выхода эфирного масла для сосны черной австрийской довольно высокий (1,2... 4,0 %), тогда как у сосны обыкновенной он редко достигает 1,5 %.

Больше всего (4 %) эфирного масла содержится в почках — самых молодых частях дерева. Для других его частей (кора, древесина, хвоя) этот показатель существенно ниже. Для коры и древесины с 1-годичных побегов выход эфирного масла выше, чем с 2-годичных.

Проведенный дисперсионный анализ показал, что вид сырья оказывает влияние на выход эфирного масла и состав доминирующих в нем компонентов (показатель силы влияния этого фактора составляет до 89 %). Из данных табл. 2, где приведена наименьшая существенная

Таблица 2.

Вид сырья	Выход эфирного масла, %	Массовая доля монотерпеноидов, %												
		$\alpha$ -пинен	Фенхен	Камфен	$\beta$ -пинен	Мирцен	$\Delta^3$ -карен	$\alpha$ -терпинен	Лимонен	$\beta$ -фелландрен	Цинеол	$\gamma$ -терпинен	$\delta$ -цимол	Терпинол
Почки	4,00	68,0	1,1	2,6	8,7	2,2	0,7	0,4	14,0	1,0	0,6	0,2	0,2	0,3
Хвоя побегов:														
1-годичных	1,43	52,7	0,9	3,5	25,6	3,7	0,3	0,2	4,2	1,5	4,5	0,5	0,4	2,0
2-годичных	1,30	70,4	0,6	2,2	6,3	1,9	0,3	0,2	2,6	1,4	2,2	0,9	0,2	0,8
Древесина побегов:														
1-годичных	1,32	79,2	0,6	2,5	5,2	2,6	0,2	0,1	8,5	0,5	0,2	0,1	0,1	0,2
2-годичных	1,21	84,5	0,7	2,8	4,3	1,8	0,2	0,2	4,3	0,5	0,2	0,1	0,2	0,2
Кора побегов:														
1-годичных	2,44	60,0	0,8	2,2	12,2	3,4	0,4	0,3	17,3	1,9	0,6	0,3	0,2	0,4
2-годичных	1,90	63,1	0,8	2,8	10,2	3,3	0,4	0,2	16,3	1,6	0,5	0,2	0,2	0,4

При  $\alpha$  и  $\beta$  пинена и  $\delta$ -Наименьшая существующая разность между средними значениями выхода эфирного масла, доли  $\alpha$ - и  $\beta$  пинена, мирцена, лимонена при вероятности  $B = 0,95$  и  $B = 0,99$  составляет соответственно 0,15; 3,17; 1,78; 0,67, 1,37 и 0,24; 4,88; 2,74; 1,04; 2,11 %.

разность для двух порогов вероятности безошибочного суждения, видно, что различия между средними значениями показателей для разных видов сырья в большинстве случаев достоверны.

В табл. 3 представлено распределение кислородсодержащих и серосквитерпеновых углеводородов в эфирном масле из отдельных видов сырья. Полученные данные свидетельствуют о том, что качественный состав эфирного масла из всех изученных видов сырья одинаков. Различия наблюдаются лишь в количественном участии отдельных компонентов.

Таблица 3

Вид сырья	Массовая доля кислородсодержащих терпенов и сесквитерпенов, %											
	Карио-филлен + лонгифоллен	$X_1$	$X_2$	Гумулен	$X_3$	$\alpha$ -мирролен	$\alpha$ -кадинен	$\gamma$ -кадинен	Хамазулен	$\beta$ -би-заболен	$\alpha$ -куркумен	Элемазулен
Почки	41,4	0,9	12,0	1,8	1,8	6,0	3,6	9,6	0,9	0,7	16,8	4,5
Хвоя	43,5	1,5	5,7	4,8	9,5	9,5	11,3	8,1	4,2	0,2	1,4	0,3
Древесина побегов:												
1-годичных	42,9	8,2	8,8	0,5	7,5	4,7	20,2	1,9	2,2	0,9	1,0	1,2
2-годичных	29,6	7,4	10,4	5,9	7,4	4,4	10,4	5,5	6,7	4,4	5,7	2,2
Кора побегов:												
1-годичных	80,6	2,6	4,0	1,4	1,3	3,5	2,5	2,2	0,4	0,4	0,5	0,6
2-годичных	60,9	1,5	5,1	4,1	8,8	4,7	5,3	5,9	0,6	1,0	1,2	0,9

Примечание. За 100 % принято общее содержание кислородсодержащих и сесквитерпеновых углеводородов.

Кариофиллена и лонгифолена в эфирном масле из древесины и коры 1-годичных побегов содержится больше, чем в масле из 2-годичных побегов. Наибольшее количество этих компонентов наблюдается в коре 1-годичных побегов (80,6 %), наименьшее — в масле из 2-годичных побегов (29,6 %). (Эфирное масло из почек отличается повышенным содержанием кадинена, куркумена, элемазулена и неидентифицированного компонента  $X_2$ .) В состав эфирного масла из хвои входит значительно больше муролена и  $X_3$ .

Полученные данные подчеркивают специфическую направленность процессов образования кислородсодержащих и сесквитерпеновых соединений (в отдельных органах и тканях сосны черной австрийской).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Акимов Ю. А., Нилов Г. И., Лиштванова Л. Н. Количественное содержание компонентов эфирных масел сосны обыкновенной и сосны крымской в течение вегетации // Растит. ресурсы, 1973.— Т. 9, вып. 4.— С. 562—566. [2]. Аки-

мов Ю. А. Состав и изменчивость эфирного масла сосен юга Украины и перспективы его применения: Автореф. дис. . . . канд. с.-х. наук.—М., 1972.—19 с. [3]. Бардышев И. И., Папанов Г. Я., Перцовский А. Л. О химическом составе бальзамов сосны обыкновенной и сосны черной, произрастающих в Народной Республике Болгарии // Докл. АН БССР.—Минск, 1970.—Т. 14, № 6.—С. 539—540. [4]. О составе летучих масел, отгоняемых из живицы сосны обыкновенной и из сосны крымской и их прививок / И. И. Бардышев, Г. И. Мальцев, Р. И. Зенько, С. П. Проказин. // Лесн. журн.—1971.—№ 2.—С. 161—164. [5]. Шубина Л. С., Полтавченко Ю. А. Химическое исследование видов рода *Pinus* L. // Растит. ресурсы.—1973.—Т. II, вып. 1.—С. 132—147. [6]. Arbez M., Bernard-Dagon C., Fillon Ch. Variabilite intraspecificque des monoterpene di *Pinus nigra* Arn. bilan des premiers resultats // Ann. sci forest.—1974.—Vol. 34, N 1.—P. 57—70. [7]. Karapandzch D. M. Chemical composition of the essential oils from *Pinus nigra* Arn. needles // Glas. Hem. Drus.—1966.—Vol. 31—P. 473—476.

Поступила 1 декабря 1992 г.

УДК 541.127 : 547.458

## ЭВРИСТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ПРИКЛАДНОЙ КИНЕТИКИ ДЛЯ РЕАКЦИЙ ХИМИЧЕСКОГО ГИДРОЛИЗА

С. А. ПАЮСОВ, А. И. ОРЕХОВА, А. М. ХАЛЕМСКИЙ,  
Т. М. ШЕРСТОБИТОВА

Уральский государственный медицинский институт

Ранее [3—6, 10—14] была показана высокая адекватность описания реакций гидролиза растительного сырья уравнением прикладной кинетики (ПК):

$$c = e^{-\frac{xt^y}{t_0}} e^{zt} \quad (1)$$

Здесь  $c$  выражается в долях от наименьшего начального содержания  $c_{m0}$  (при  $t = 0$ );  $c_{mt}$  — в абсолютных единицах (при  $t = t$ ):

$$c = c_{mt}/c_{m0} \quad (2)$$

Этот реагент в дальнейшем будем называть основным в реакции.

В [11] сделана попытка получить уравнения ПК линейной комбинацией кинетических уравнений, так называемых элементарных актов химических превращений, а в [14] — из основных положений статистической термодинамики. В этой же работе приведено 11 примеров применения уравнения ПК к реакциям гидролиза некоторых веществ и показана его высокая адекватность экспериментальному участку периода каждой реакции гидролиза. В данной статье, являющейся продолжением работ [6, 11, 14], мы покажем, что уравнение ПК действительно отвечает природе этих реакций (а не просто формально описывает их протекание), поскольку поведение кинетических данных в эксперименте само по себе приводит к подобному уравнению, отчего оно может быть получено чисто эвристически. В табл. 1 более подробно, чем в [14], дано кинетическое описание указанных реакций, кроме реакций 3.52 и 1.18.3\*.

Действительно, если унифицированные согласно выражению (2) экспериментальные кинетические содержания основного реагента  $c_0$  дважды прологарифмировать и полученные значения  $\ln(-\ln c_0)$  на-

\* Реакции 3.28, 1.27.2, 3.48, 1.25.2, 3.54, 1.28, 3.29 необратимы [1—16], сведения о равновесии реакций 3.58, 3.58.2 отсутствуют. Для 3.52 в одной таблице приведены два разных значения  $c_{m0}$  [9, с. 19]; для 1.18.3 значения  $c_{m0}$  отсутствуют [7, с. 76]. В [14] для 3.52 взято табличное значение; для 1.18.3 принято начальным  $c_{mt}$  при  $t = 5000$  с; для 1.25.2 приведено общее содержание этилацетата.