

доцеллюлозы и лигнина по сорбции паров гексана // Изв. АН ЛатвССР.- 1961.- №2.- С.263-268. [10]. Рейзинь Р.Э. Основные компоненты древесной клеточной стенки // Клеточная стенка древесины и ее изменения при химическом воздействии.- Рига: Зинатне, 1972.- С.73-102. [11]. Холькин Ю.И. Технология гидролизных производств.- М.: Лесн. пром-сть, 1989.- 496 с. [12]. Christensen G.N., Kelsey K.E. The sorption of water vapour by the constituents of wood//Holz Rohwerkstoff.- 1959.- BD17,H5.- S.189-204.

Поступила 5 февраля 1996 г.

УДК 630\*866

**Р.А. СТЕПЕНЬ**

Институт леса СО РАН

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.



## ИЗМЕНЕНИЕ ВЫХОДА И СОСТАВА ПИХТОВОГО МАСЛА В ПРОЦЕССЕ ОТГОНКИ

Показано, что богатые монотерпеноидами фракции, составляющие до половины всего количества масла, отгоняются в начальный период, продолжительность которого составляет 5...8 % от продолжительности всего процесса; основа других фракций – борнилацетат (45...55 %), являющийся сырьем для получения медицинской камфоры. В последней фракции (4...6 % от выхода масла, 25...30 % от продолжительности процесса) обнаружено сравнительно много (12...15 %) сесквитерпеноидов.

It has been shown that monoterpenoid-rich fractions accounting for up to the half of all quantity of oil are to be distilled at the early period the duration of which is 5...8 % of that

of the whole process; the base of other fractions is bornylacetate (45...55 %), being the stock for producing medicinal camphor. In the final fraction (4...6 % of oil yield, 25...30 % of the process duration) comparatively large amount of sesquiterpenoids (12...15 %) has been found.

Ценность пихтового масла в значительной мере определяется содержанием борнилацетата, чем обусловлено его преимущественное использование для получения медицинской камфоры. Пинены, лимонен и сесквитерпеноиды являются сырьем для парфюмерной и химической промышленности. Поэтому экономически оправданной представляется задача раздельного отбора фракций масла, отличающихся по составу, биологическим и потребительским свойствам.

Нами исследована кинетика выделения и варьирования компонентного состава эфирного масла при его отгонке из древесной зелени пихты сибирской – единственного сырья, перерабатываемого для этих целей в нашей стране в промышленных масштабах.

Изучению выхода и состава эфирных масел, а также их изменчивости под влиянием различных факторов посвящено большое количество работ [1, 3, 7, 8, 12]. Однако вопрос о скорости и продолжительности выделения пихтового масла и составе терпеноидов на различных стадиях отгонки практически не рассматривался.

При постановке исследований по кинетике проведена серия экспериментов с дробной отгонкой эфирного масла из древесной зелени пихты. В каждом из них навеску измельченного и усредненного сырья массой 400 г помещали в колбу вместимостью 2 л, заливали 1000 мл воды и методом гидродистилляции отгоняли эфирное масло. При этом волюмометрическим методом определяли количество масла, выделяемого с 10, 30, 50, 100, 200, 400, 600 и 830 мл флорентинной воды. Одинаковые фракции отдельных экспериментов для наработки препаратов объединяли и в каждом из полученных образцов традиционными способами находили плотность, показатель преломления, кислотность и массовую долю борнилацетата. Содержание борнилацетата определяли также по плотности [1] и методом газожидкостной хроматографии. Хроматографирование осуществляли с использованием неподвижной фазы с ЗЕ-30. Результаты анализов обрабатывали статистически. Кинетические данные использовали для нахождения эмпирической зависимости между выходом масла и продолжительностью опыта.

Результаты статистической обработки данных нескольких серий экспериментов по дробной отгонке эфирного масла, нормированных в процентах от максимальной величины показателей в каждом из опытов, приведены в табл. 1.

Сопоставление полученных сведений показывает, что количество отгоняемой из системы флорентинной воды пропорционально продолжительности эксперимента, т. е. между ними отмечается прямолинейная зависимость. Более сложная закономерность наблюдается при

Таблица 1

**Кинетические показатели процесса выделения фракций  
эфирного масла пихты**

Показатели	Значения показателей для фракции							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Выход фракции по времени, %	1,5	3,6	6,2	11,9	24,1	47,1	72,5	100,0
Выделение, %:								
флорентин-воды	1,4	3,5	6,5	12,4	25,0	49,2	74,0	100,0
эфирного масла	24,5	36,1	45,5	57,1	71,2	85,5	94,7	100,0
Скорость выделения эфирного масла, мл/мин	79,0	26,9	17,5	9,8	5,0	2,9	1,6	0,9

Таблица 2

**Физико-химические показатели фракций эфирного масла пихты**

Показатели	Значения показателей для фракции							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,8828	0,8908	0,9177	0,9232	0,9279	0,9269	0,9243	0,9183
Показатель преломления	1,4709	1,4707	1,4705	1,4698	1,4692	1,4689	1,4694	1,4694
Кислотное число, мг/г	0,27	0,35	0,29	0,37	0,50	0,60	0,68	0,57
Число омыления, мг/г	46,5	91,6	124,8	137,6	151,9	144,5	135,1	135,9
Эфирное число, мг/г	46,2	91,2	124,5	137,2	151,4	143,9	134,4	135,3
Доля борнилацетата*, %	17,1	31,6	44,2	48,7	53,1	51,5	49,2	46,8

\* Средние данные, найденные химическим путем и по плотности эфирного масла в образцах.

изучении накопления эфирного масла по времени. Она характеризуется интенсивным выходом летучих терпеноидов в начале процесса и существенным его снижением на заключительных стадиях. Интенсивность отгонки эфирного масла на начальной и конечной стадиях различается на 2–3 порядка, так что его последние порции практически полностью растворяются во флорентинной воде.

Математическая кинетика выделения эфирного масла ( $y$  - выход масла) из древесной зелени пихты описывается логарифмическим уравнением  $y = a(\lg \tau)^b$ . Коэффициент  $a = 0,1...0,2$ ,  $b = 1,9...2,3$ . Варьирование величины коэффициентов зависит от размера частиц сырья. В процессе выделения изменяются также и физико-химические показатели эфирного масла (табл. 2), которые, согласно ОСТ 13-221 – 86, характеризуют качество товарного продукта.

Плотность эфирного масла в ходе эксперимента сначала нарастает, затем, по достижении определенного уровня (0,928...0,929 г/см<sup>3</sup>), происходит ее снижение. Такой характер изменения находится в соответствии с изменением содержания борнилацетата в анализируемых фракциях. Кислотность фракций возрастает в ходе отгонки и к завершению процесса увеличивается в 2–2,5 раза. Повышение кислотности можно логично объяснить уменьшением интенсивности улетучивания

Таблица 3

**Изменение компонентного состава эфирного масла пихты  
в процессе выделения**

Компонент	Доля компонента, %, во фракции							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Сантен	0,6	0,6	0,6	1,0	1,0	1,6	2,0	1,5
Трициклен	3,0	2,2	1,7	1,6	0,7	1,1	0,6	0,6
$\alpha$ -Пинен	16,2	12,5	7,6	6,8	6,0	5,8	6,3	6,6
Камфен	38,7	26,6	21,7	18,8	18,1	18,8	17,1	16,6
$\beta$ -Пинен	2,9	2,9	1,4	1,3	1,0	0,7	1,0	0,8
$\beta$ -Мирцен	1,3	0,7	0,7	0,7	0,7	0,6	0,7	0,8
$\Delta^3$ -Карен	11,8	9,7	7,5	6,7	6,0	5,5	6,1	6,4
Лимонен+ $\beta$ -фелландрен	7,5	6,8	5,6	4,7	4,3	5,0	4,8	4,5
$\gamma$ -Терпинен	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	—
Терпинолен	0,8	0,8	0,7	0,8	0,8	1,0	0,9	0,5
Всего:								
а) монотерпеновых углеводородов	82,9	62,9	47,6	42,5	38,7	40,2	40,7	38,3
б) кислородсодержащих веществ	14,0	32,6	46,1	51,8	55,0	52,6	50,4	45,4
в том числе:								
борнеола	0,7	2,7	4,3	4,6	3,3	2,9	1,6	0,9
борнилацетата	13,0	29,4	40,8	46,4	51,2	48,9	48,2	43,7
в) сесквитерпеновых соединений	3,1	4,5	6,3	5,7	6,3	7,2	9,5	15,3

терпеноидных веществ из растительного сырья с сохранением скорости выделения органических кислот на заключительных стадиях. Исключение последних фракций из состава пихтового масла снижает кислотность товарного продукта, что является одним из факторов улучшения его качества. Для показателя преломления характерна тенденция к снижению по мере отгонки из древесной зелени легколетучих продуктов, хотя пределы такого варьирования незначительны.

Помимо борнилацетата в процессе выделения эфирного масла изменяется количественное содержание и других компонентов. Данные хроматографического анализа выделенных фракций пихтового масла приведены в табл. 3.

Суммарный вклад монотерпеновых углеводородов, в соответствии с их большей летучестью по сравнению с другими терпеноидами, уменьшается в ходе отгонки с 83 до 38 %. В 2–3 раза снижается в сравниваемых фракциях и содержание преобладающих компонентов —  $\alpha$ -пинена, камфена и  $\Delta^3$ -карена. Напротив, массовая доля кислородсодержащих и сесквитерпеновых соединений возрастает во время отгонки.

Происходящая дифференциация состава эфирного масла, осуществляемая при дробной отгонке исследуемого продукта, открывает перспективы для его эффективного использования. Результаты анализов свидетельствуют о возможности разделения масла на монотерпеновую и кислородсодержащую части и выделения из последней сесквитерпено-

вой фракции. Целесообразность такого разделения обусловливается существенным различием потребительского назначения и биологических свойств этих классов терпеноидов.

Монотерпеновые углеводороды эфирных масел малотоксичны и обладают широким спектром активности как в отношении человека, так и болезнетворных микроорганизмов [2, 4, 5]. Кислородсодержащие терпеноиды являются ценным сырьем для синтеза медицинской камфоры [9]. Сесквитерпеноидные соединения относятся к токсичным веществам и нашли применение, в частности, в препаратах против кровососущих насекомых [2, 10]. Учитывая эти сведения, первую, вторую и отчасти третью фракции масла целесообразно использовать для парфюмерии, товаров бытовой химии и оздоровления воздуха закрытых помещений. Наличие в них борнилацетата усиливает бактерицидность препаратов [4, 6], что важно при санации. Следует отметить, что фракции с преимущественным содержанием монотерпенов составляют около половины суммарного количества пихтового масла и выделяются в начальный период, составляющий 5...8 % от продолжительности процесса (см. табл. 1). Поэтому не исключено, что при избытке сырья, например полученного при очистке ложа водохранилищ от молодняка, будут отбирать лишь эту часть пихтового масла.

Остальные фракции с высоким содержанием борнилацетата и борнеола эффективны как сырье для производства медицинской камфоры. Массовая доля этих компонентов в 1,5-1,7 раза выше по сравнению с пихтовым маслом высшего сорта (ОСТ 13-221 - 86). Последнюю из отгоняемых фракций, имеющую повышенное содержание сесквитерпеноидов, можно применять как ингредиент аттрактивных препаратов.

Проведенные исследования позволяют количественно оценить интенсивность выделения и изменчивость компонентного состава эфирного масла на разных стадиях отгонки из древесной зелени пихты. Выявленные закономерности важны для оптимизации выделения масла из растительного сырья, разделения его на фракции с заданным составом и повышения их эффективного использования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Барakov Т. В. Технологические причины, влияющие на выход и качество пихтового масла // Производство и анализ пихтового масла. - Красноярск: ИЛИД СО АН СССР, 1977. - С. 91-108. [2]. Кинтя П. К., Фадеев Ю. М., Акимов Ю. А. Терпеноиды растений. - Кишинев: Штиинца, 1990. - 151 с. [3]. Колесникова Р. Д. Эфирные масла некоторых хвойных // Растительные ресурсы. - 1985. - Т. 21, вып. 2. - С. 130-140. [4]. Комарова М. А., Степанов Э. В. Фитонцидность и биохимический состав пихтового препарата // Фитонциды. - Киев: Наук. думка, 1975. - С. 161-162. [5]. Немировский О. М. К биологической характеристике эфирных масел природного происхождения // Тр. Ленинград. санитарно-гигиен. мед. ин-та. - Л., 1975. - Вып. 3. - С. 55-60. [6]. Нетеса В. А., Вставская Ю. А., Кольга И. В. О возможности использования эфирного масла пихты для санации закрытых помещений // Производство кормовых и биологически активных продуктов из отходов и низкокачественного древесного сырья. - Красноярск: СибНИИЛП, 1990. -

С.144-149. [7]. Полтавченко Ю.А. Эфирные масла хвойных деревьев Прибайкалья и генезис монотерпенов: Автореф. дисс. ... канд. хим. наук.- Иркутск, 1974.- 24 с. [8]. Репях С.М., Ягодин В.И., Даугавиетис М.О. Состояние и перспективы использования древесной зелени в качестве органического сырья // Перспективы использования древесины в качестве органического сырья.- Рига: Зинатне, 1982.- С.211-222. [9]. Рудаков Г.А. Химия и технология камфоры.- М.: Лесн. пром-сть, 1976.- 208 с. [10]. Ткачев А.В., Хан В.А. Хвойные деревья Сибири и Дальнего Востока - источники сесквитерпеноидов // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.- 1987.- Вып. 4, № 2.- С.95-104. [11]. Фитонциды в эргономике / А.М.Гродзинский, Н.М.Макарчук, Я.С.Лещинская и др.- Киев: Наук. думка, 1986.- 188 с. [12]. Черняева Г.Н., Долгодворова С.Я., Степень Р.А. Утилизация древесной биомассы.- Красноярск: ИЛИД СО АН СССР, 1987. - 166 с.

---

Поступила 10 января 1995 г.