

## ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 676.11.082.1 : 631.811.98

ИЗУЧЕНИЕ  
РОСТРЕГУЛИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ ОСНОВНЫХ ГРУПП  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЧЕРНОГО ЩЕЛОКА  
ОТ СУЛЬФАТНОЙ ВАРКИ ЛИСТВЕННОЙ ДРЕВЕСИНЫЛ. Г. ПОПОВА, А. А. ЮРИНОВА, И. В. ПОЛЯНСКАЯ,  
Т. И. ПРОХОРЧУК, А. И. КИПРИАНОВ

Ленинградская лесотехническая академия

Эксперименты по выращиванию лесопосадочного материала хвойных пород в теплицах и питомниках открытого грунта Ленинградской обл. с применением предпосевной обработки семян препаратами на основе отработанных щелоков сульфат-целлюлозного производства показали, что разбавленные растворы полуупаренных черных щелоков стимулируют рост сеянцев сосны и ели [3, 4]. В связи с тем, что органические вещества черных щелоков представляют собой смесь соединений различных классов, следовало выявить из их числа группы и компоненты, ответственные за рострегулирующие свойства, с целью получения на основе щелоков высокоэффективных стимуляторов роста.

В лабораторных условиях изучали рострегулирующую активность полуупаренных черных щелоков, отобранных 28.01.85 г. и 18.03.85 г. с листового и хвойного потоков Котласского ЦБК соответственно, а также основных групп органических соединений, выделенных из первого щелока. Исследования проведены с помощью биологического теста на проращивание семян сосны и ели, обработанных растворами препаратов в фазу набухания. Лиственный щелок плотностью 1 179 кг/м<sup>3</sup> содержал 30,7 % сухих веществ, из них 15,3 % органических; хвойный щелок плотностью 1 174 кг/м<sup>3</sup> содержал соответственно 29,9 и 18,5 %.

Органические вещества щелока разделили по известной схеме [1] на нелетучие эфирно- и водорастворимые вещества и лигнин. Первая группа включает фенольные соединения (фенолы, альдегидо- и кетофенолы, фенолкарбоновые кислоты, фенолоспирты, олигомеры и другие ароматические соединения), высшие жирные и смоляные кислоты, нейтральные вещества. Эту группу разделили путем последовательной обработки эфирного экстракта бикарбонатом натрия, 5 %-ным раствором едкого калия и выделением из щелочного раствора веществ, осаждаемых хлористым барием [5].

В результате получены эфирно- и бутанолорастворимые фенолосодержащие фракции бикарбонатной и щелочной вытяжек, эфирно- и бутанолорастворимые фракции высших жирных и смоляных кислот и нейтральные вещества. Нелетучие водорастворимые вещества, содержащие оксикислоты и их лактоны с примесью нейтральных соединений углеводного происхождения, разделили на две фракции на основании различий их кислотности: оксикислоты, выделенные при pH 4 (ОК-4), и оксикислоты, выделенные при pH 1 (ОК-1).

Массовая доля указанных групп органических соединений щелока приведена в табл. 1, 2.

Кроме того, из подкисленного щелока после удаления эфирорастворимых веществ и лигнина выделена фракция водорастворимых веществ в смеси с неорганическими солями, условно названная «фильтратом» черного щелока.

Испытание полученных фракций эфирно- и водорастворимых соединений на рострегулирующую активность проведено путем проращивания семян сосны и ели, обработанных растворами фракций в фазу набухания. Концентрацию их варьировали от  $10^{-2}$  до  $10^{-6}$  % (в пересчете на содержание органических веществ). Семена ели европейской (*Picea excelsa* L.) и сосны обыкновенной (*Pinus silvestris* L.) замачивали в растворе препарата в течение 24 ч, затем промывали проточной водой, заливали на 40 мин 10 %-ным раствором перекиси водорода для обеззараживания покровов, после чего тщательно промывали проточной водой. Семена для контрольных опытов замачивали на сутки в воде, затем промывали и обрабатывали перекисью водорода, как описано выше. Опытные и контрольные семена помещали по 70 шт. (каждый ва-

Таблица 1

Результаты группового разделения органических веществ полуупаренных черных щелоков (ЧЩ) лиственного и хвойного потоков Котласского ЦБК

Группа соединений	% от массы органических веществ	% от массы черного щелока
Нелетучие эфирорастворимые вещества	18,0	2,7
	17,5	3,0
Осаждаемый лигнин	50,4	7,5
	54,3	9,4
В том числе основная фракция	46,0	6,9
	50,6	8,8
мелкодисперсная	0,2	—
	0,1	
водорастворимая	4,2	0,6
	3,6	
Нелетучие водорастворимые вещества	29,6	4,4
	25,3	
В том числе выделенные при pH 4,0	14,9	2,2
	12,0	2,1
»    »    » 1,0	11,8	1,8
	11,4	2,0
оставшиеся с неорганическими солями	2,9	0,4
	1,9	0,3

Примечание. В числителе — данные для ЧЩ лиственного потока; в знаменателе — для ЧЩ хвойного потока.

риант в трех повторностях) на семислойные марлевые фильтры на дно стеклянных сосудов (вместимостью 800 мл, высотой 12 см, диаметром 9 см) и заливали 15 мл воды. Сосуды покрывали чашками Петри и оставляли на 20 дней для проращивания при освещении люминисцентными лампами. Ежедневно сосуды открывали на 15 мин. На 21-е сутки измеряли длину корня, гипокотыля, семядоли, определяли биомассу проростков. Рострегулирующую активность препаратов оценивали путем сравнения средних биометрических показателей опытных и контрольных проростков. Полученные данные статистически обрабатывали методом дисперсионного анализа [2]. Вычисления выполнены на ЭВМ «Наири-2».

Результаты опытов показали, что испытанные фракции щелока проявляют рострегулирующую активность, ингибируя или стимулируя рост проростков сосны и ели. Ингибирующие свойства проявили фракции смоляных и жирных кислот при концентрации  $10^{-2}$  % и бутанолорастворимая фенолосодержащая фракция бикарбонатной вытяжки при той же концентрации. Статистически достоверное положительное действие на рост проростков ели оказали фенолосодержащие фракции (эфиро- и бутанолорастворимые щелочной вытяжки, эфирорастворимая бикарбонатной вытяжки), бутанолорастворимая фракция высших жирных и смоляных кислот, эфирорастворимые нейтральные соединения и оксикислотные фракции (ОК-4, ОК-1, ФЧЩ). Ростстимулирующая активность указанных фракций проявляется в области концентраций  $10^{-3} \dots 10^{-5}$  % (табл. 3).

Действие эфирорастворимой фенолосодержащей фракции щелочной вытяжки на семена ели сказалось в усилении роста корня и ассимиляционного аппарата: прирост длины корня составил 20...60 %, семядоли — около 20 % по отношению к контролю. Действие бутанолорастворимой фенолосодержащей фракции щелочной вытяжки проявилось в усилении развития семядоли: длина ее увеличилась на 10 % и

Таблица 2

Результаты группового разделения  
нелетучей части эфирорастворимых веществ  
полуупаренных ЧЩ листовного и хвойного  
потоков Котласского ЦБК

Группа соединений	% от массы эфиро- раство- римых веществ	% от массы органи- ческих веществ
Вещества, извлекаемые насыщенным раство- ром бикарбоната натрия	<u>68,1</u> 57,4	<u>13,7</u> 10,0
В том числе эфирорастворимые	<u>46,5</u> 38,3	<u>9,4</u> 6,7
бутанолорастворимые	<u>21,6</u> 19,1	<u>4,3</u> 3,3
Вещества, извлекаемые 5 %-ным раствором КОН	<u>6,0</u> 17,6	<u>1,2</u> 3,1
В том числе эфирорастворимые	<u>4,0</u> 10,4	<u>0,8</u> 1,8
бутанолорастворимые	<u>2,0</u> 7,2	<u>0,4</u> 1,3
Высшие жирные и смоляные кислоты	<u>6,6</u> 12,0	<u>1,3</u> 2,1
В том числе эфирорастворимые	<u>4,5</u> 5,8	<u>0,9</u> 1,0
бутанолорастворимые	<u>2,1</u> 6,2	<u>0,4</u> 1,1
Нейтральные вещества	<u>7,1</u> 5,6	<u>1,4</u> 1,0

Примечание. В числителе — данные для ЧЩ листовного  
потока; в знаменателе — для ЧЩ хвойного потока.

более. Бутанолорастворимая фракция высших жирных и смоляных кислот стимулировала рост всех основных органов проростков ели в среднем на 15 %. Эфирорастворимые нейтральные вещества способствовали усилению роста корня и семядоли. Прирост длины корня в этих опытах составил 17 %, семядоли — 10...18 %. Усиление роста проростков закономерно вызывает увеличение их биомассы в среднем на 10 % по отношению к контролю. Фракция алифатических водорастворимых соединений, условно названная фильтратом и выделенная из хвойного полуупаренного щелока, проявила наибольшую ростстимулирующую активность, оказав статистически достоверное положительное влияние на все основные органы проростков ели. В опытах с применением этой фракции удлинение корня, гипокотыля и семядоли, по отношению к контролю, составило соответственно 10...20, 6...7, 10 %. Из двух испытанных щелоков листовного и хвойного последний положительно влияет на рост корня проростков ели, способствуя удлинению его на 20 %.

Опыты на сосне показали, что отдельные группы органических соединений избирательно воздействуют на органы проростков. Так, растворы оксикислот, бутанолорастворимой фракции высших жирных и смоляных кислот, фильтрата хвойного щелока в концентрации  $10^{-4}$ ... $10^{-5}$  % оказали статистически достоверное положительное влияние на рост корня. Удлинение его по отношению к контролю соста-

Таблица 3

## Результаты проращивания семян

Фракция органических соединений щелока	Концентрация раствора фракции, %	Средние биометрические показатели проростков					
		Длина корня		Длина гипокотыля		Длина семядоли	
		мм	%	мм	%	мм	%
ЭР фенолосодержащая фракция щелочной вытяжки	$10^{-3}$	$13,9 \pm 0,7$	125	$32,8 \pm 0,7$	99	$13,6 \pm 0,4$	111
	—	—	—	—	—	—	—
	$10^{-4}$	$14,1 \pm 0,5$	127	$32,0 \pm 0,7$	96	$13,7 \pm 0,4$	111
	—	—	—	—	—	—	—
	$10^{-5}$	$17,5 \pm 0,7$	158	$33,6 \pm 0,6$	101	$15,0 \pm 0,3$	122
Вода (контроль)	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—
	$10^{-6}$	$13,7 \pm 0,5$	123	$33,3 \pm 0,5$	100	$14,8 \pm 0,4$	120
	—	—	—	—	—	—	—
	—	$11,1 \pm 0,5$	100	$33,2 \pm 0,7$	100	$12,3 \pm 0,4$	100
ЭР фенолосодержащая фракция бикарбоната натрия вытяжки	$10^{-3}$	$13,6 \pm 0,5$	101	$33,3 \pm 0,5$	97	$14,6 \pm 0,4$	112
	—	—	—	—	—	—	—
	$10^{-4}$	$12,9 \pm 0,5$	96	$32,4 \pm 0,6$	94	$13,4 \pm 0,4$	103
	—	—	—	—	—	—	—
	$10^{-5}$	$13,1 \pm 0,4$	97	$34,4 \pm 0,5$	100	$13,8 \pm 0,4$	106
Вода (контроль)	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—
	$10^{-6}$	$14,8 \pm 0,7$	110	$33,7 \pm 0,7$	98	$14,9 \pm 0,6$	115
	—	—	—	—	—	—	—
	—	$13,5 \pm 0,4$	100	$34,4 \pm 0,5$	100	$13,0 \pm 0,3$	100
БР фенолосодержащая фракция щелочной вытяжки	$10^{-2}$	$18,6 \pm 0,8$	100	$41,8 \pm 0,7$	100	$13,5 \pm 0,2$	100
	—	—	—	—	—	—	—
	$10^{-3}$	$18,6 \pm 0,7$	100	$43,6 \pm 0,6$	105	$14,0 \pm 0,2$	104
	—	—	—	—	—	—	—
	$10^{-4}$	$20,8 \pm 0,7$	112	$42,5 \pm 0,5$	102	$14,8 \pm 0,2$	110
Вода (контроль)	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—
	$10^{-5}$	$21,6 \pm 0,7$	116	$43,3 \pm 0,6$	104	$15,3 \pm 0,2$	113
	—	—	—	—	—	—	—
	—	$18,6 \pm 0,7$	100	$41,6 \pm 0,5$	100	$13,5 \pm 0,2$	100
БР фракция жирных и смоляных кислот	$10^{-2}$	$19,4 \pm 0,8$	98	$41,4 \pm 0,7$	100	$14,0 \pm 0,3$	103
	—	—	—	—	—	—	—
	$10^{-3}$	$18,8 \pm 0,7$	95	$41,8 \pm 0,6$	101	$14,9 \pm 0,3$	110
	—	$11,0 \pm 0,9$	106	$46,2 \pm 1,1$	103	$21,3 \pm 0,7$	99
	$10^{-4}$	$23,8 \pm 0,9$	120	$43,0 \pm 0,5$	104	$15,1 \pm 0,3$	111
Вода (контроль)	—	—	—	—	—	—	—
	—	$10,4 \pm 0,6$	100	$46,5 \pm 0,9$	103	$18,8 \pm 0,7$	87
	$10^{-5}$	$23,0 \pm 0,7$	116	$44,6 \pm 0,5$	108	$15,9 \pm 0,2$	117
	—	$13,2 \pm 0,6$	127	$45,4 \pm 0,8$	101	$22,5 \pm 0,8$	105
	—	$19,8 \pm 0,8$	100	$41,2 \pm 0,8$	100	$13,6 \pm 0,3$	100
	—	$10,4 \pm 0,7$	100	$45,0 \pm 1,0$	100	$21,5 \pm 0,6$	100



Продолжение табл. 3

Фракция органических соединений щелока	Концентрация раствора фракции, %	Средние биометрические показатели проростков					
		Длина корня		Длина гипокотыля		Длина семядоли	
		мм	%	мм	%	мм	%
ОК-1	—	—	—	—	—	—	—
	$10^{-3}$	$14,6 \pm 0,8$	114	$35,2 \pm 0,6$	96	$19,2 \pm 0,6$	100
	—	—	—	—	—	—	—
	$10^{-4}$	$16,1 \pm 0,8$	126	$38,9 \pm 0,8$	106	$21,3 \pm 0,5$	111
	—	—	—	—	—	—	—
Вода (контроль)	$10^{-5}$	$13,8 \pm 0,6$	108	$35,9 \pm 0,5$	98	$17,7 \pm 0,4$	92
	—	—	—	—	—	—	—
	$10^{-6}$	$12,9 \pm 0,7$	101	$35,8 \pm 0,7$	97	$19,7 \pm 0,6$	103
	—	—	—	—	—	—	—
	—	$12,8 \pm 0,6$	100	$36,7 \pm 0,7$	100	$19,2 \pm 0,4$	100
ФЧЩ хвойного потока	$10^{-2}$	$28,3 \pm 0,7$	124	$47,7 \pm 0,4$	107	$15,5 \pm 0,2$	109
	—	—	—	—	—	—	—
	$10^{-3}$	$27,2 \pm 0,6$	119	$46,7 \pm 0,5$	106	$15,9 \pm 0,2$	112
		$12,3 \pm 0,6$	118	$44,2 \pm 0,7$	97	$21,0 \pm 0,5$	
	$10^{-4}$	$25,6 \pm 0,7$	112	$47,4 \pm 0,6$	107	$16,0 \pm 0,2$	113
$11,1 \pm 0,6$		107	$46,6 \pm 0,8$	102	$20,7 \pm 0,5$	110	
$10^{-5}$	$23,8 \pm 0,7$	104	$44,9 \pm 0,7$	102	$15,4 \pm 0,2$	108	
	$10,8 \pm 0,6$		$47,8 \pm 0,8$	105	$21,5 \pm 0,5$	114	
Вода (контроль)	—	$22,9 \pm 1,0$	100	$44,1 \pm 0,5$	100	$14,2 \pm 0,2$	100
	—	$10,4 \pm 0,5$	—	$45,7 \pm 0,6$	—	$18,8 \pm 0,5$	—
ФЧЩ лиственного потока	—	—	—	—	—	—	—
	$10^{-3}$	$7,9 \pm 0,4$	90	$36,3 \pm 0,8$	97	$17,1 \pm 0,5$	99
	—	—	—	—	—	—	—
	$10^{-4}$	$12,6 \pm 0,5$	143	$38,8 \pm 0,6$	104	$21,0 \pm 0,4$	122
	—	—	—	—	—	—	—
Вода (контроль)	$10^{-5}$	$10,2 \pm 0,5$	116	$40,5 \pm 0,7$	108	$18,8 \pm 0,5$	109
	—	—	—	—	—	—	—
	$10^{-6}$	$9,8 \pm 0,4$	111	$38,8 \pm 0,6$	104	$17,8 \pm 0,4$	103
Вода (контроль)	—	$8,8 \pm 0,5$	100	$37,4 \pm 0,7$	100	$17,2 \pm 0,5$	100

Примечание. В числителе — данные для семян ели; в знаменателе — для семян сосны; ЭР — эфирорастворимый; БР — бутанолорастворимый; ЧЩ — черный щелок; ФЧЩ — фильтр черного щелока; ОК-4 — оксикислоты, выделенные при pH 4; ОК-1 — при pH 1.

вило 20...40 % (табл. 3). Растворы эфирорастворимой фенолосодержащей фракции бикарбонатной вытяжки (концентрация  $10^{-3}$  %), ОК-1 ( $10^{-4}$  %), фильтрата лиственного щелока ( $10^{-4}$  %) и фильтрата хвойного щелока ( $10^{-3}$ ... $10^{-5}$  %) стимулировали развитие ассимиляционного аппарата. Прирост длины семядоли в опытах с этими фракциями составил 10...20 %. Из двух испытанных щелоков ростстимулирующую активность по отношению к сосне проявил лиственный щелок, способствующий развитию семядоли. Длина ее превысила контроль более чем на 10 %.

В заключение следует сказать, что ростстимулирующие свойства черных сульфатных щелоков обусловлены присутствием в их составе

фенольной и оксикислотной групп. Стимуляционный эффект этих групп проявляется в разной степени в зависимости от породы древесины. Наибольшую активность по отношению к ели проявляют фенольные фракции и фильтрат хвойного щелока, по отношению к сосне — оксикислотные фракции и фильтраты хвойного и лиственного щелоков.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Водорастворимые вещества сульфатных щелоков. 1. Исследование качественного состава водорастворимых черных щелоков, полученных при варке древесины лиственных пород / Л. В. Косюкова, Н. В. Галянова, Л. П. Полякова и др. // Химия древесины.— 1981.— № 5.— С. 82—87. [2]. Дворецкий М. Л. Пособие по вариационной статистике.— М.: Лесн. пром-сть, 1971.— 102 с. [3]. Продолжительность действия стимуляторов на рост сеянцев ели и сосны в условиях теплиц / А. И. Киприанов, Т. И. Прохорчук, Л. Г. Попова и др. // Лесн. журн.— 1985.— № 2.— С. 89—96. (Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Стимулирование роста сеянцев ели и сосны в открытом грунте / Т. В. Соколова, Т. И. Прохорчук, Е. Н. Кибасова и др. // Лесн. журн.— 1982.— № 6.— С. 38—42. (Изв. высш. учеб. заведений). [5]. Эфирорастворимые вещества сульфатных черных щелоков. 1. Исследование состава низкомолекулярных фенольных компонентов / Л. В. Косюкова, Л. Д. Низякова, А. И. Киприанов, Т. И. Прохорчук // Химия древесины.— 1980.— № 3.— С. 81—86.

Поступила 15 декабря 1986 г.

УДК 630\*86:547.673.1

### ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ В ПРИСУТСТВИИ АНТРАХИНОНА

И. П. ДЕЙНЕКО, А. Б. НИКАНДРОВ

Ленинградская лесотехническая академия

Исследования на модельных объектах и на древесине [2, 3, 6] позволили сделать вывод, что ускорение щелочной варки в присутствии антрахинона (АХ) связано с каталитическим действием восстановленной формы катализатора на деструкцию лигнина. Но поскольку увеличение скорости процесса при добавлении катализатора обычно является следствием снижения «энергии активации» химической реакции, то требуют объяснения экспериментальные данные о влиянии температуры на антрахиноновую варку [9, 13, 14].

Из этих данных следует, что присутствие АХ в варочной системе не только не приводит к снижению энергии активации, а, напротив, несколько увеличивает ее.

При рассмотрении причины такого необычного влияния катализатора на энергию активации щелочной варки следует обратить внимание на то, что в отмеченных работах влияние температуры на скорость делигнификации изучали, используя эффективные константы скорости, характеризующие весь варочный процесс. Поскольку катализ делигнификации, вероятно, обеспечивается увеличением скорости разрыва  $\beta$ -эфирных связей в фенольных фрагментах лигнина [6], то можно предположить, что каталитическое действие АХ будет, в основном, проявляться в самом начале варочного процесса. Такое заключение следует как из результатов исследований на модельных соединениях [10, 12], так и из работ по делигнификации древесины в присутствии катализаторов [1, 7].

Известно, что при щелочной варке фенольные структуры лигнина с  $\beta$ -эфирной связью претерпевают превращения по двум направлениям [4, 8]: