

ности, они выполняют на данной территории. В заповедной хозяйственной части и на особо защитных участках других лесов I группы, исключаемых из главного пользования, формы хозяйства по товарности вообще не устанавливаются. Уникальность заповедных экосистем и лучшее проявление защитно-стабилизирующих, природоохранных, эстетических и других полезных свойств лесов в растущем состоянии наиболее полно обеспечиваются высокоствольными древостоями семенного происхождения.

В рекреационной зоне природного национального парка (как и в местах курортов, зон отдыха, туристических маршрутов и в других лесах I группы) при проведении ландшафтных рубок ухода и санитарных рубок необходимо стремиться к усилению устойчивости насаждений против нежелательных стихийных и антропогенных воздействий, улучшению их эстетической привлекательности и санитарно-гигиенической ценности. Формирование живописных пейзажей и ландшафтов должно включать выращивание в лесах этой зоны древесно-кустарниковых пород, биологически устойчивых против пыли, дыма, газов, уплотнения и ухудшения аэрации почв. Они должны иметь улучшенные декоративно-эстетические свойства, максимально проявляющиеся в течение года. Эти мероприятия имеют особенное значение в формировании красивых пейзажей, хорошо просматриваемых в перспективе из так называемых «видовых точек».

На открытых лужайках целесообразно высаживать цветущие кустарники с продолжительным периодом цветения, а в насаждениях оставлять и охранять ценные в эстетическом отношении деревья и их группы. Формирование таких чередующихся групп деревьев в сочетании с живописными полянами, создающими игру цвета, света и тени, является одной из задач ландшафтных рубок ухода за лесом и декоративного озеленения, определяет своеобразную технику их выполнения.

В лесах рекреационной зоны большое внимание должно уделяться благоустройству территории: созданию дорожной и тропиной сети, установке в «видовых точках» павильонов, беседок и скамеек для отдыха, проведению других лесохозяйственных и организационных мероприятий. Все мероприятия по организации территории лесов рекреационной зоны и их благоустройству должно разрабатывать лесоустройство.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Лес и охрана природы / Под ред. С. Г. Синицына.— М.: Лесн. пром-сть, 1980.— 288 с. [2]. Одум Ю. Основы экологии.— М.: Мир, 1975.— 740 с. [3]. Опыт и методы экологического мониторинга: Матер. Всесоюз. совещания.— Пушкино: Науч. центр биологических исследований АН СССР, 1978.— 265 с. [4]. Федосимов А. Н., Анисочкин В. Г. Выборочная таксация леса.— М.: Лесн. пром-сть, 1979.— 172 с. [5]. Флора і рослинність Карпатського заповідника / Під ред. С. М. Стойко.— Київ: Наукова думка, 1982.— 220 с. [6]. Цурик Е. И. Дигрессивно-демутационные изменения в почвах ельников и вторичных полонин у верхней границы леса в Карпатах // Почвоведение.— 1986.— № 9.— С. 112—121.

Поступила 14 сентября 1987 г.

УДК 630\*564

## МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА И ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ТРОПИЧЕСКИХ СОСНЯКОВ (*Pinus kesiya*)

НГУЕН НГОК ЛУНГ

Ленинградская лесотехническая академия

В настоящее время моделирование древостоев, необходимое для прогнозирования общей производительности и выхода сортиментов, проводится по двум направлениям:

них фракций. Средние фракции лигносульфонового комплекса практически не претерпевают изменений.

Следовательно, в условиях нитроокислительного модифицирования фракций лигносульфонатов происходят два противоположно направленных процесса — деструкция и конденсация, которые приводят к усреднению ММР лигносульфонового комплекса и снижают его полидисперсность, что способствует стабилизации составов концентратов.

Проведенные исследования показали, что технические лигносульфонаты — полидисперсные структуры с широким диапазоном молекулярных масс в пределах 10...90 тыс. а. е. м. Для промышленного использования технических лигносульфонатов целесообразно модифицировать эти лабильные полимеры с целью усреднения молекулярно-массовых характеристик.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Нитроокисление концентратов бисульфитных щелоков / Л. Г. Примачева, Т. Н. Бугаева, Е. В. Грачева, Н. Я. Гладкова // Гидролиз. и лесохим. пром-сть.— 1986.— № 2.— С. 42—45. [2]. Особенности щелоков бисульфитных варок смешанных пород древесины / Л. Г. Примачева, Т. Н. Бугаева, Н. Я. Гладкова, В. Т. Никитина // Лесн. журн.— 1985.— № 4.— С. 92—95. (Изв. высш. учеб. заведений). [3]. Попова Л. В., Горохова Е. П. Исследования молекулярно-массового распределения и товарных свойств аммонийных технических лигносульфонатов // Химия древесины.— 1978.— № 5.— С. 79—82. [4]. Сарканен К. В., Людвиг К. Х. Лигнины.— М.: Лесн. пром-сть, 1975.— 630 с. [5]. Соколов О. М. Определение молекулярных масс лигнинов на ультрацентрифуге и методом гель-фильтрации: Учеб. пособие.— Л.: ЛТА, 1978.— 18 с. [6]. Холькин Ю. И. Хроматография в химии древесины.— М.: Лесн. пром-сть, 1976.— 287 с.

Поступила 3 мая 1988 г.

УДК 630\*813

### ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТРАХИНОНА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Б. Д. БОГОМОЛОВ, В. А. ПИВОВАРОВА, О. Ф. ГОРБУНОВА

Архангельский лесотехнический институт

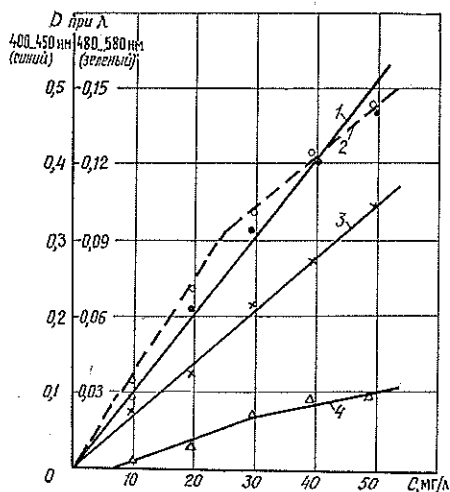
Известно [6], что под воздействием компонентов древесины в процессе делигнификации с добавками антрахинона (АХ) последний восстанавливается с образованием таких продуктов, как антрагидрохинон (АГХ), антранол, антрон (АНТ) и других продуктов более глубокого восстановления. Кроме того, АХ в процессе варки расходуется в результате конденсации его с продуктами деструкции лигнина [7]. Из указанных соединений наиболее устойчивыми и активными при варке являются АХ и АНТ.

Для определения АХ и АНТ в отработанных щелоках и целлюлозных массах нами были использованы полярографический [2, 3] и фотоколориметрический методы. При полярографическом методе, как показали исследования, на результаты анализа сульфатно-АХ варки влияет присутствие серосодержащих веществ; при фотоколориметрическом методе в видимой области спектра присутствие серы не имеет значения.

После обработки щелочных растворов гидросульфитом (дитионитом) натрия АХ превращается в АГХ, а антрон — в антранол; это растворимые в щелочи окрашенные соединения. Спектры таких растворов, полученные с помощью спектрофотометра СФ-26, в диапазоне 400...450 нм давали пики соответственно при 415 и 430 нм, а при 500 нм пик имел АХ.

С учетом спектроскопической характеристики таких растворов, в основу метода определения АХ и АНТ, при их совместном присутствии, положено измерение оптической плотности на фотоэлектроколориметре КФО в диапазоне длин волн 400...450 нм при использовании синего светофильтра и в диапазоне 480...580 нм — при использовании зеленого.

Принцип отдельного определения антрахинона и антрона заключался в том, что оптическая плотность исследуемого раствора, измеренная на синем светофильтре, складывается из суммы плотностей АГХ и антранола. Оптическая плотность, измеренная с зеленым светофильтром, в основном зависит от присутствия АГХ. Имея графики зависимости оптической плотности  $D$  АХ (АГХ) и антрона (антранола) от их концентрации отдельно с синим и зеленым светофильтрами, можно анализировать растворы, содержащие смесь этих соединений.



Калибровочные графики зависимости оптической плотности от концентрации после обработки гидросульфитом натрия щелочных растворов антрахинона (1, 2) и антрона (3, 4) соответственно с синим и зеленым светофильтрами

На рисунке представлены зависимости оптической плотности от концентрации АГХ и антранола, полученные после обработки гидросульфитом натрия щелочных стандартных растворов АХ и АНТ с синим и зеленым светофильтрами (измеренные в кювете шириной 5 мм).

Методика анализа отработана на модельных щелочных растворах, содержащих смесь АХ и АНТ в соотношениях 1:1, 2:1, 3:1, с концентрацией АХ 20...60 мг/л, а АНТ — 10...40 мг/л. В табл. 1 представлены полученные результаты и данные их статистической обработки [5]. Лучшие результаты получены для смесей 1, 2, 3 при концентрациях, не превышающих 60 мг/л.

С помощью фотоколориметрического метода были исследованы хлороформные экстракты, полученные из отработанных щелоков натронно-АХ и сульфатно-АХ варок, а также соответствующие им целлюлозные массы, отделенные от щелока и промытые водой.

Результаты анализа натронно-АХ и сульфатно-АХ щелоков представлены соответственно в табл. 2 и 3.

Отработанные щелока были проэкстрагированы хлороформом, хлороформ отогнан, и для анализа использованы высушенные экстракты. Экстракты натронно-АХ щелоков для отделения основной части АХ были обработаны диметилформамидом (ДМФ). В результате обработки хлороформные экстракты были разделены на растворимую и нерастворимую в ДМФ фракции (табл. 2).

Таблица 1

Результаты определения антрахинона и антрона при совместном присутствии в модельных растворах

Но- мер сме- си	Концен- трация в смеси, мг/л	Статистические характеристики							Объ- ем сме- си, мл
		Со- дер- жание ком- понен- та $\mu$ в сме- си, мг	Чис- ло опре- делен- ий $n$	Сред- ний ре- зуль- тат $\bar{x}$ , мг	Стан- дартное отклоне- ние от- дельного результата $S$ , мг	Интервал среднего результата ( $\bar{x} \pm \epsilon_{0,95}$ ), мг	Относи- тельная ошибка, %	Относи- тельная погреш- ность $\epsilon_{0,95} \cdot 100$ , $\mu$ %	
1	АХ—20	2	11	2,10	0,068	2,10 $\pm$ 0,05	+5,0	$\pm$ 2,5	100
	АНТ—10	1	15	0,98	0,014	0,98 $\pm$ 0,03	-2,0	$\pm$ 3,0	
2	АХ—20	1	13	1,09	0,039	1,09 $\pm$ 0,02	+9,0	$\pm$ 2,0	50
	АНТ—20	1	16	0,86	0,041	0,86 $\pm$ 0,02	-14,0	$\pm$ 2,0	
3	АХ—40	2	13	1,97	0,071	1,97 $\pm$ 0,04	-1,5	$\pm$ 2,0	50
	АНТ—20	1	6	0,89	0,027	0,89 $\pm$ 0,03	-11,0	$\pm$ 3,0	
4	АХ—60	3	16	3,00	0,128	3,00 $\pm$ 0,07	0,0	$\pm$ 2,3	50
	АНТ—20	1	14	0,62	0,092	0,62 $\pm$ 0,05	-38,0	$\pm$ 5,0	
5	АХ—40	1	7	1,12	0,096	1,12 $\pm$ 0,09	+12,0	$\pm$ 9,0	25
	АНТ—40	1	9	0,61	0,070	0,61 $\pm$ 0,05	-39,0	$\pm$ 5,0	

Таблица 2

Содержание антрахинона в экстрактах из отработанных щелоков натронно-антрахиноновых варок

Тем- пера- тура вар- ки, °С	Выделено с варки* экстракта, мг			Определено АХ во фрак- ции, %				Всего опре- делено, % от загру- женного на варку АХ
	Всего	Нераство- рилось в ДМФ	Раство- рилось в ДМФ	нерастворив- шейся в ДМФ		растворив- шейся в ДМФ		
				от фрак- ции	от ис- ход- ного АХ	от фрак- ции	от ис- ход- ного АХ	
140	134,50	18,70	115,70	62,0	11,75	66,0	76,25	88,0
160	158,20	9,55	148,65	58,5	5,70	19,5	29,0	34,7
180	164,46	3,65	160,80	40,5	1,40	15,5	25,0	26,4

\* Представлены средние результаты двух варок, на варку загружали 100 мг АХ (0,5 % от древесины).

Таблица 3

Содержание антрахинона (и антрона)  
в экстрактах из отработанных щелоков  
сульфатно-антрахиноновых варок

Тем- пера- тура варки, °С	Выделено экстракта* с варки, мг	Определено компо- нентов, % от экстракта		Всего опре- делено, % от загрузе- нного на вар- ку АХ
		АХ	АНТ	
140	97,0	31,20	—	31,20
160	110,5	28,70	—	28,70
180	125,5	16,31	7,53	23,84

\* Представлены средние результаты двух варок.

В нерастворимой части экстракта содержание АХ, хотя и составляло 40...60 %, из-за малой величины этой фракции, в расчете на взятый на варку АХ, представляло небольшую долю, не превышающую 11,75 %. Поэтому при дальнейших исследованиях обработку экстрак-

тов ДМФ не проводили (табл. 3). Из полученных результатов (табл. 2 и 3) видно, что, в основном, остаточное содержание АХ в щелоках натронно-АХ варок более высокое по сравнению с сульфатно-АХ щелоками, а АНТ определили только в сульфатно-АХ щелоке от варки при 180 °С.

Для определения АХ в целлюлозных массах последние также обрабатывали избытком гидросульфита натрия в 5 %-м гидроксиде натрия при комнатной температуре, и после отфильтровывания целлюлозных волокон растворы фотометрировали в тех же условиях, что и экстракты щелоков. Из результатов анализа натронно-АХ и сульфатно-АХ целлюлозных масс (табл. 4) следует, что, в отличие от сульфатно-АХ масс, натронно-АХ массы содержат антрон и удерживают большее количество остаточного АХ. По-видимому, после сульфатно-АХ варки, в присутствии остаточного сульфида натрия, при промывке массы АХ дольше сохраняется в виде растворимого в водной среде АГХ.

Таблица 4

## Содержание антрахинона (и антрона) в целлюлозных массах\*

Температура варки, °С	Выход целлюлозной массы, %	Определено, %			
		от целлюлозной массы			от АХ, загруженного на варку
		АХ	АНТ	Всего	
Натронно-антрахинонная варка					
140	56,6	0,062	0,020	0,082	9,27
160	43,4	0,060	0,013	0,073	6,36
180	33,4	0,280	—	0,280	18,70
Сульфатно-антрахинонная варка					
140	54,8	0,014	—	0,014	1,53
160	42,8	0,012	—	0,012	1,03
180	33,5	—	—	—	—

\* Средние результаты двух варок.

Таблица 5

## Содержание остаточного антрахинона при щелочной варке

Температура варки, °С	Определено антрахинона (и антрона), % от загруженного на варку,		
	в экстрактах из отработанных щелоков	в целлюлозной массе	Всего
Натронно-антрахинонная варка			
140	88,00	9,27	97,27
160	34,70	6,36	41,06
180	26,40	18,70	45,10
Сульфатно-антрахинонная варка			
140	31,20	1,53	32,73
160	28,70	1,03	29,73
180	23,84	—	23,84

Результаты анализа щелоков и целлюлозных масс сведены в табл. 5. Из приведенных данных следует, что при натронно-АХ варке при температуре 140 °С остается значительное количество АХ как в щелоке, так и в целлюлозной массе. С увеличением степени делигни-

фикации расход АХ заметно возрастает, вероятно, в результате побочных реакций с продуктами деструкции лигнина. При сульфатно-АХ варке остаточное содержание АХ заметно снижено уже при температуре 140 °С. Возможно, это происходит из-за более глубокого восстановления АХ в присутствии сульфида натрия и продуктов деструкции древесины [1, 4]. По-видимому, именно в результате этих реакций эффект от действия АХ при сульфатной варке заметно снижен по сравнению с натронной варкой.

### Методика эксперимента

**Калибровочные графики.** К 10 мг АХ или АНТ в мерной колбе на 100 мл добавляли 25 мл этилового спирта, 400 мг гидросульфита натрия, объем доводили до метки 5 %-м гидроксидом натрия, и раствор выдерживали 3 ч при комнатной температуре, периодически встряхивая. Из полученного раствора отбирали по 2,5; 5,0; 7,5; 10,5; 12,5 мл в мерные колбы на 25 мл, содержащие по 100 мг гидросульфита натрия, 5 мл этилового спирта, и объемы доводили до метки 5 %-м гидроксидом натрия. Оптические плотности измеряли с синим и зеленым светофильтрами и строили график зависимости оптической плотности от концентрации (10...50 мг/л) для каждого из компонентов (АХ и АНТ).

**Модельные растворы.** К смеси навесок АХ и АНТ от 1 до 3 мг в мерных колбах на 25...100 мл добавляли 100...400 мг гидросульфита натрия, 5...25 мл этилового спирта в зависимости от объема мерной колбы, и объемы доводили до метки 5 %-м раствором гидроксида натрия. Содержимое колб выдерживали 3 ч при комнатной температуре, периодически встряхивая. Концентрацию компонентов в смеси определяли с помощью однолучевого фотоэлектродиметра КФО в кювете шириной 5 мм следующим образом: измеряли оптическую плотность растворов с синим  $D_1$  и зеленым  $D_2$  светофильтрами, находя по калибровочным графикам соответствующие концентрации  $C_1$  и  $C_2$ , мг/л. По разности концентрации  $\Delta C = C_1 - C_2$  пахотили поправку  $\Delta D$  на калибровочной линии антрона с зеленым светофильтром. Концентрацию АХ  $C_{АХ}$  определяли по калибровочной линии с зеленым светофильтром, используя разность плотностей  $D_2 - \Delta D = D_{АХ}$ . По концентрации  $C_{АХ}$  находили оптическую плотность  $D_{АХ}^1$  с синим светофильтром и по разности  $D_1 - D_{АХ}^1$  высчитали концентрацию АНТ, мг/л, по калибровочной линии с синим светофильтром.

**Экстракты отработанных щелоков.** К 1...2 мг сухого экстракта в мерной колбе на 25 мл добавляли спирт, гидросульфит натрия, 5 %-й гидроксид натрия, выдерживали растворы 3 ч при комнатной температуре и далее измеряли оптическую плотность с синим и зеленым светофильтрами, как в случае модельных смесей.

**Щелочные варки и получение экстрактов.** Щелочные варки проводили в автоклавах емкостью 200 мл с использованием сосновых опилок. На варку загружали 20 г в расчете на абс. сухую древесину, активная щелочь варочного щелока — 50 г/л, загрузка АХ — 0,5 % от древесины, жидкостный модуль 6, сульфидность варочного щелока в случае сульфатно-АХ варок составляла 10 %. Варки проведены при 140, 160 и 180 °С по следующему режиму: подъем до заданной температуры — 1 ч, варка при температуре — 3 ч. Нагревание осуществляли в глицериновой бане. После окончания варки щелока отфильтровывали от целлюлозной массы, которую промывали водой до нейтральной реакции и высушивали. Щелок с промывной водой (объем первых порций промывной воды составлял 250 мл) экстрагировали три-четыре раза хлороформом. Объемы хлороформенных экстрактов составили 500...600 мл. После отгонки хлороформа от предварительно обработанных сульфатом магия растворов для удаления влаги, попавшей при экстракции, экстракты переносили во взвешенные бюксы и досушивали в вакууме. Для определения АХ и АНТ для экстракции достаточно 5...10 мл отработанного щелока и 40...50 мл хлороформа. Операции по выделению экстракта такие же, как при обработке всего щелока.

**Целлюлозные массы.** Отделенные от щелока промытые и высушенные массы в количестве 100...200 мг помещали в мерные колбы на 25 мл и обрабатывали этиловым спиртом (10 мл), гидросульфитом натрия (200 мг) и 5 %-м гидроксидом натрия, как в случае модельных смесей и экстрактов, за исключением того, что время выдержки при комнатной температуре составляло 4 ч (установлено экспериментально). Растворы фильтровали непосредственно в кюветы (стеклянный фильтр, пористость 1), в которых проводили фотометрирование, и далее определяли компоненты, как в случае модельных смесей.

Таким образом, нами показаны количественное изменение АХ при щелочных варках с АХ и влияние присутствия сульфида натрия на его расход. Использование простейшего однолучевого электрофотокolorи-

метра КФО позволило с достаточной степенью точности определить АХ в щелоках и целлюлозных массах в водной щелочной среде, применяя обработку гидросульфитом (дитионитом) натрия.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Богомолов Б. Д., Буцаленко В. С., Горбунова О. Ф. Исследование превращений антрахинона при натронных варках древесины сосны // Тез. докл.: 7-я Всесоюз. конф. по химии и использованию лигнина.— Рига, 1987.— С. 105—106. [2]. Богомолов Б. Д., Горбунова О. Ф., Пивоварова В. А. Об особенностях определения антрахинона в щелоках и целлюлозных массах // Лесн. журн.— 1987.— № 4.— С. 80—86. (Изв. высш. учеб. заведений). [3]. Горбунова О. Ф., Богомолов Б. Д. Полярографическое определение антрахинона и антрона // Химия древесины.— 1986.— № 5.— С. 45—50. [4]. Сравнительное исследование обработанных щелоков при делигнификации с добавками антрахинона / Б. Д. Богомолов, О. Ф. Горбунова, В. А. Пивоварова, В. С. Буцаленко // Химия древесины.— 1986.— № 5.— С. 48—53. [5]. Физико-химические методы анализа / Под ред. В. Б. Алесковского, К. Б. Яцмирского.— 2-е изд.— Л.: Химия, 1971.— 424 с. [6]. Cassidy G. R., Dence C. W. Reduction products of anthraquinone // TAPPI.— 1979.— N 7, V. 62.— P. 43—47. [7]. Fullerton T. J., Fleming B. I. Anthraquinone condensation products, formed during pulping // Svensk papperstidning.— 1980.— N 14.— P. 396—397.

Поступила 6 июня 1988 г.

УДК 630\*892.6 : 668.481

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЖИВИЧНОГО И ЭКСТРАКЦИОННОГО СКИПИДАРОВ В НЕПОДВИЖНОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

*А. И. ЛАМОТКИН, А. Н. ПРОНЕВИЧ, Т. С. ТУРУК*

Белорусский технологический институт

Процесс полимеризации терпеновых углеводов в присутствии кислотных катализаторов в литературе [1—3, 5, 7] освещен достаточно полно.

В указанных работах процесс полимеризации проводили в подвижном слое катализатора; из-за сложности отделения катализатора от продуктов реакции затруднено широкое внедрение этих работ в промышленность.

Наиболее эффективен способ получения политерпенов в неподвижном слое катализатора [4, 6]. В нашей стране способ получения политерпенов из обеспиленного живичного и экстракционного скипидаров в неподвижном слое катализатора впервые был внедрен в 1979 г. на Борисовском бумажно-лесохимическом заводе. В качестве катализатора на заводе используют шариковый алюмосиликатный катализатор марки АС-36. Выход политерпенов составляет 46...50 % от массы используемого скипидара.

В настоящей работе мы, с целью повышения выхода политерпенов, попытались изучить полимеризацию обеспиленного живичного и экстракционного скипидаров в присутствии алюмосиликатного катализатора АС-36 и силикагеля марки КСК, пропитанных ортофосфорной кислотой.

Процесс полимеризации скипидаров исследовали в проточном реакторе, представленном на рисунке. Установка работала следующим образом.

В среднюю часть реактора загружали катализатор. Реактор нагревали до необходимой температуры, и через установку пропускали предварительно очищенный от влаги скипидар с определенной скоростью (мл/ч на 1 г катализатора). По мере заполнения реактора ски-