

3282864/23—04; Заявл. 23.03.81; Оpubл. 15.01.83 // Открытия. Изобрет.— 1983.— № 2.— С. 104. [2]. Боярская Р. К., Ромашенко Ж. И. Повышение обменной емкости сульфокатионитов на основе лигносульфонатов // 7-я Всесоюз. конф. по химии и использованию лигнина, Рига, 1987: Тез. докл.— Рига: Ин-т химии древесины, 1987.— С. 207—208. [3]. Манахова С. В., Хабаров Ю. Г., Соколов О. М. Исследование конденсационных процессов при получении органоминеральных удобрений на основе технических лигносульфонатов / Материалы междунар. конф. «Инженерные проблемы экологии» (Вологда, 8—1 июня 1993 г.) — РИО ВПИ, 1993.— С. 6—9. [4]. Терней А. Современная органическая химия. Т. 2 / Пер. с англ.— М.: Мир, 1981.— 651 с. [5]. Pat. 286808 DDR, МКИ С 05 F 7/02. Verfahren zur Herstellung Von metallignin sulfonathaltigen Düngemitteln / R. Schmidt, S. Ropmann, W. Kölling, A. Stof, H. Böhm, K. Weisheit.— Заявл. 09.08.89; Оpubл. 07.02.91. // Patent schrift.— DD 286808 A5. [6]. Pat. 2.929.700 USA, НКИ 71-1. Composition and method of correcting nutrient deficiency in plants / J. P. Bennett // United States Patent Office.— Patented Mar. 22, 1960.— 10 p.

Поступила 10 ноября 1993 г.

УДК 676.16 : 630*811.15

И. С. ГЕЛЕС, Г. М. ЛЕВКИНА

Петрозаводский государственный университет

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ ТРАХЕИД СОСНЫ И ЕЛИ НА РЕЗУЛЬТАТЫ СУЛЬФИТНОЙ ВАРКИ И СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМОЙ НЕБЕЛЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Изучено состояние окаймленных пор в заболони и ядре сосны. Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено положение о лучшей делигнификации безъядровой древесины сосны по сравнению с елью. Установлено, что небеленая сульфитная целлюлоза из древесины сосны имеет повышенную белизну.

The condition of bordered pits in sapwood and heartwood of pine has been examined. There has been theoretically grounded and experimentally proved the principle on the best delignification of coreless wood of pine compared with spruce. It has been stated that unbleached sulphate pulp of the above pine wood has increased whiteness.

Общим признаком древесины хвойных пород является преобладание в ней трахеид, составляющих 90 % и более. Для трахеид хвойных умеренной зоны характерно наличие окаймленных пор, замыкающая пленка которых имеет в центре утолщение — торус [11, 12]. Общепринято, что торус в паре пор, перекрывая одну из них, оказывает существенное влияние на проникновение растворов. По мере удаления от камбия все большее число пор выводится из проведения потока жидкости. Изучение морфологии трахеид хвойных позволило выявить четыре положения торуса: центральное, сдвинутое, прилегающее и замыкающее [6]. Согласно данным этой работы, возникновение спелой древесины связано с резким уменьшением числа открытых пор. Подобное явление менее выражено у поздних трахеид даже после значительного снижения влажности древесины в центральной части. Причем установлено [13], что чем толще стенка трахеид поздней древесины, тем больше открытых пор.

Нужно отметить, что торус в замыкающем положении, перекрывая пору, достаточно прочно связан с окаймлением. На основании этого автор работы [10] делает вывод, что проницаемость ядровой древесины сосны и спелой ели не зависит от того, открыты или закрыты поры.

Одним из авторов данной работы на основании многочисленных опико- и электронно-микроскопических наблюдений высказано предпо-

ложение [1, 2, 5], что удержание торусов связано с дополнительной лигнификацией кольцевой зоны прилегания их к окаймлению поры, так как торусы с разрывом в центре оставались в трахеидах ели после сульфитной варки. Хотя система окаймленных пор характерна для всех хвойных, однако, такие породы, как ель и сосна, различаются системой пор. В месте контакта трахеид и паренхимных клеток сердцевинных лучей у ели существует несколько пидеоидных пор, у сосны — оконцевые поры [12].

Цель данной работы — выявить влияние структуры пор на процесс удаления лигнина при сульфитной варке древесины ели и сосны. Исходя из общности строения окаймленных пор, следовало ожидать в трахеидах сосны после варки присутствия торусов, которые легко можно обнаружить по их окраске красителями, используемыми для идентификации лигнина.

Исследования состояли из нескольких серий. В первой исходным материалом служила древесина 100-летней сосны, взятая в виде диска на высоте 1,3 м. Образцы для исследования отбирали из трех зон: первая (1_0) включает 5 годичных слоев заболони; вторая (2_0) — 20... 25 годичных слоев заболони, считая от границы с камбием; третья (3_0) — 5 годичных слоев ядра, примыкающих к заболони. Из каждой зоны выкалывали по окружности пластинки длиной 23... 25 мм (по оси трахеид), шириной 5... 6 мм (радиальное направление) и толщиной 3... 4 мм (тангентальное направление). Для стабилизации исходного положения мембран пор и их изменений после сульфитной варки из образцов нативной древесины и полученной массы отбирали препараты в виде «спичек» размерами $23 \times 2 \times 2$ мм. Препараты без подсушки подвергали фиксации глутаральдегидом с последующей дофиксацией четырехокисью осмия, отмывали от избытка реагентов и обезвоживали, проводя через серию водных растворов этилового спирта возрастающей концентрации, вплоть до абсолютного. Обезвоженные препараты помещали в специальную смесь эпоксидных смол (эпон). После полимеризации заливочной смеси срезы, окрашенные водными растворами сафранина или метиленового голубого, исследовали на ультрамикротоме ЛКБ (Швеция).

В других сериях исходным материалом служила щепка из древесины сосны и ели в возрасте прореживания (30—40 лет), когда проводится основной вид рубок ухода в молодняках на Северо-Западе России [7]. После валки у деревьев удаляли крону, стволы окаривали вручную и на промышленных рубительных машинах получали технологическую щепу, которую порциями сортировали на анализаторе щепы АЛГ-М, отбрасывая крупную фракцию (остаток на сите с диаметром отверстия 30 мм) и мелкие опилки (менее 5 мм). После объединения кондиционной щепы и тщательного ее перемешивания отбирали среднюю пробу, которую хранили в герметичных условиях.

Щепу сосны и ели подвергали сульфитной варке с получением целлюлозы разной степени делигнификации. Небеленую целлюлозу окрашивали водным раствором указанных выше красителей и подсчитывали число трахеид, в том числе с сохранившимися торусами, согласно предложенной в работе [4] градации: неокрашенные, слабоокрашенные с торусами, сильноокрашенные и т. д.

Результаты экспериментальных исследований представлены в табл. 1—5.

Как следует из данных табл. 1, плотности древесины сосны и размеры трахеид у двух зон заболони близки между собой. Кажущееся несоответствие между плотностью и долей поздней древесины для образцов 1_0 и 2_0 можно объяснить несколько меньшей толщиной оболочек трахеид у последнего. Начало ядровой части (3_0) отличается худшими

Таблица 1

Характеристика исходных образцов древесины сосны, отобранных на высоте 1,3 м (возраст деревьев 100 лет)

Образец	Плотность, кг/м ³	Доля		Число годичных слоев в 1 см	Размеры трахейд		
		ядра, % от площади диска	поздней древесины, %		Длина, мм	Диаметр, мкм	Толщина обочечки, мкм
Диск	486	32,2	—	6,0	—	—	—
Заболонь: 1 ₀	500	—	20,8	6,6	2,66	57,9	3,3
						38,5	8,9
2 ₀	498	—	27,8	9,5	2,82	59,0	3,2
						37,4	8,8
Ядро 3 ₀	459	100,0	22,9	4,0	2,60	55,7	3,4
						35,9	8,2

* В числителе — данные для ранних трахейд, в знаменателе — для поздних.

Таблица 2

Химический состав образцов сосны*

Образец	Выход, % от исходной абс. сухой древесины	Массовая концентрация, %			
		лигнина, % от абс. сухой проэкстрагированной пробы	веществ, экстрагируемых спирто-бензолом (1:2), % от исходного абс. сухого материала	в пересчете на обессмоленный материал, % от исходного количества в древесине	
				полисахаридов	лигнина
Заболонь: 1 ₀	60,8	27,53	3,21	100,0	100,0
		5,91	3,14	81,7	13,8
2 ₀	61,3	27,59	3,19	100,0	100,0
		6,40	3,46	80,5	14,6
Ядро 3 ₀	65,5	27,98	9,31	100,0	100,0
		27,71	6,52	71,5	60,0

* Здесь и далее в числителе представлены данные для материала до варки; в знаменателе — после варки.

значениями указанных параметров. Из результатов химического анализа (табл. 2) можно заключить, что у древесины указанных зон заболони отсутствует сколько-нибудь заметная разница в составе. Ядро характеризуется несколько большим содержанием лигнина и экстрактивных веществ.

Микроскопические наблюдения показали (табл. 3), что в заболони древесины сосны преобладают открытые поры, независимо от места отбора образца. Довольно значительный процент их обнаружен и в ядре, но в основном у поздних трахейд. У некоторых пор торус занимал промежуточное положение, т. е. был сдвинут в сторону одного из отверстий. После варки в заболони замыкающие обочечки имеются только у закрытых пор. При этом нужно отметить, что сохранялась целостность ткани и, следовательно, разрушение маргинальной зоны и исчезновение

Таблица 3

Характеристика состояния
окаймленных пор трахеид сосны

Образец	Об- щее чис- ло уч- тен- ных пар пор*	Доля пор, %, с расположением торуса				
		цент- раль- ным	сдви- ну- тым	при- мы- каю- щим	ва- мы- каю- щим	без вамы- каю- щих пле- нок
Заболонь:						
1 ₀	493	90,7	6,1	2,8	0,4	—
	139	—	—	—	15,1	84,9
2 ₀	245	86,5	10,1	1,2	2,2	—
	261	—	—	—	31,0	69,0
Ядро 3 ₀	144	25,7	—	2,1	72,2	—
	268	2,2	3,4	3,4	91,0	—

* Доля пор у образца 3₀ получена для поздних трахеид с центральным расположением торуса.

мембран пор обусловлено процессом варки. В целлюлозе из средней части заболони (2₀) по сравнению с наружной (1₀) число пор с сохранившимся торусом в 2 раза больше. Это согласуется с данными о повышенном содержании в ней лигнина. Учитывая идентичность таких характеристик, как плотность и химический состав образцов исходной древесины (1₀, 2₀), возникшие различия можно с достаточным основанием связать с морфологическим фактором — положением поровых мембран. В ядре у части поздних трахеид они были обнаружены и в центральном положении.

При оценке полученных результатов следует учесть, что выход целлюлозной массы после варки колеблется в пределах 60,8... 65,5 % от исходной древесины. Причем массы из заболони и ядра имеют существенные различия в химическом составе. У первой подавляющая часть лигнина перешла в раствор, у второй больше половины его количества осталось в материале после варки (см. табл. 2). Таким образом, процессы делигнификации заболони и ядра в одних и тех же условиях варки протекали по-разному, что нашло отражение в изменении морфологической структуры трахеид. На основании изучения многочисленных образцов небеленой сульфитной целлюлозы можно сделать заключение, что изменения в строении пор у сосны и ели аналогичны — чем

Таблица 4

Зависимость между степенью делигнификации небеленой сульфитной целлюлозы и долей трахеид разной степени изменения

Порода	Продолжительность стоянки при температуре 140 °С, мин	Степень делигнификации	Белизна, %	Доля трахеид, %				
				неокрашенных		окрашенных	сильно окрашенных	
				без торусов	с малым числом торусов			
Ель	40	38,2	48,0	12,2	18,4	15,3	8,2	45,9
	65	24,9	53,6	39,4	15,2	12,6	16,3	16,5
Сосна	40	32,2	59,8	57,5	1,0	0,6	36,3	4,6
	65	15,6	64,9	66,8	—	—	33,2	—

выше степень делигнификации, тем меньше остается замыкающих оболочек.

Так как заболонь сосны содержит больше открытых пор по сравнению с елью, нами было выдвинуто предположение, что в одних и тех же условиях варки их трахеиды должны различаться между собой по содержанию остатков замыкающих мембран. Исходя из этого были проведены в одних и тех же условиях варки щепы ели и сосны примерно одного и того же возраста (около 40 лет) из окрестностей г. Петрозаводска. У сосны ядрообразование начинается обычно после сорока лет [8]. Согласно данным [9] районы средней и южной Карелии не являются исключением. Так, у сосны в возрасте 70 лет ядро составляет 18,3% (Медвежьегорский лесхоз), а 130 лет — 32,1% (Олонецкий лесхоз).

Для исследования было выбрано 3 дерева сосны и 4 ели в возрасте рубок прореживания, имеющих соответственно следующие характеристики: высота 13,8 и 6,2 м; диаметр без коры 90,6 и 53,7 мм; доля кроны от массы ствола 11,5 и 98,6%; число годовых слоев на высоте пня 38 и 35, на высоте 1,3 м — 31 и 22; на высоте 1,3 м число годовых слоев в 1 см — 6,9 и 8,0; доля поздней древесины 31,0 и 26,6%, условная плотность 370 кг/м³.

Из приведенных характеристик деревьев следует, что сосна значительно превосходит ель как по высоте, так и по диаметру, но такие показатели, как плотность и макроструктура, у них идентичны или близки, что имеет решающее значение для данных исследований. У полученной небеленой сульфитной целлюлозы наряду с обычными показателями определяли содержание трахеид разной градации [4].

Из данных табл. 4 следует, что в идентичных условиях безъядровая древесина сосны проваривается лучше ели и дает целлюлозу с меньшим значением степени делигнификации и повышенной белизной. Это согласуется с результатами микроскопических исследований (табл. 5), в соответствии с которыми у небеленой целлюлозы из сосны преобладают трахеиды, не содержащие остатков поровых мембран, в том числе торусов, тогда как у еловой целлюлозы трахеиды с торусами составляют значительный процент. Более того, у трахеид ели замыкающие пленки пинеидных пор остаются лигнифицированными, в то время как у сосны оконцевые поры не содержат лигнин. Определенные различия

Таблица 5

Характеристика небеленой сульфитной целлюлозы (возраст деревьев 30—100 лет)

Порода	Продолжительность стоянки при температуре 140 °С, мин	Выход, % от исходной абс. сухой древесины			Степень делигнификации	Белизна, %	Массовая концентрация	
		сортированной массы	непропара	общий			лигнина, % от абс. сухой проэкстрагированной пробы	веществ, экстрагируемых спиртобензолом (1:2), % от исходного абс. сухого материала
Ель	45	49,3	—	49,3	46,0	54,7	7,83	1,07
	75	47,6	—	47,6	25,2	59,1	4,30	1,21
Сосна	45	52,5	0,5	53,0	33,1	58,5	5,65	—
	50*	—	—	—	13,8	67,9	2,35	1,55
	75	49,4	0,3	49,7	18,4	66,3	3,10	1,70

* Для варки использована щепка из отходов лесопиления.

наблюдаются и в делигнификации поздних трахеид. Если у небеленой еловой целлюлозы преобладают сильноокрашенные волокна и их число весьма велико, то у сосновых преобладают менее окрашенные трахеиды, у которых можно различить детали строения, в том числе присутствие замыкающих пленок. Снижение содержания различных лигнифицированных структурных элементов трахеид у сосны привело к улучшению белизны полученных целлюлоз по сравнению с елью.

Таким образом, экспериментально подтверждено положение о различии влияния и изменения морфологической структуры трахеид ели и сосны при сульфитной варке.

В табл. 5 приведены результаты анализа небеленой сульфитной целлюлозы из технологической щепы, полученной из отходов лесопилени Петрозаводского ДСК. Щепа представляла собой заболонную часть ствола. При сульфитной варке достигнуты высокие степени делигнификации и белизны. Судя по литературным данным и собственным экспериментам, столь высокого значения белизны невозможно достичь при сульфитной варке еловой древесины. В то же время целлюлоза из ели содержит меньше смол и жиров, что имеет немаловажное значение при переработке волокнистых полуфабрикатов.

На основании полученных результатов можно заключить, что у трахеид сосны меньше закрытых пор и торусы менее прочно связаны с окаймлением. Это обуславливает более полное удаление замыкающих пленок при проведении варочного процесса. Кроме того, наличие у трахеид сосны оконцевых пор, пленка которых не лигнифицирована, также улучшает процесс проникновения варочных растворов и ускоряет делигнификацию. Все это приводит к тому, что трахеиды небеленой целлюлозы из безъядровой древесины сосны содержат меньше остаточного лигнина и, соответственно, имеют повышенную белизну по сравнению с трахеидами аналогичной целлюлозы из ели. Не учитывая повышенное содержание смол и жиров, можно признать, что небеленая сосновая сульфитная целлюлоза более пригодна для отбелки, так как требует меньше отбеливающих реагентов и должна иметь лучшую фильтруемость за счет снижения содержания геле-частиц [3]. Следовательно, морфология трахеид является реальным фактором, обуславливающим результаты процесса делигнификации и свойства получаемой целлюлозы.

Таким образом, нами теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены некоторые преимущества безъядровой древесины сосны по сравнению с елью, что несколько расходится с известными представлениями о свойствах древесного сырья, проявляемых при сульфитной варке. Проблема обессмоливания сосновой небеленой целлюлозы, определяющая возможность ее использования в производстве бумаги, будет рассмотрена в дальнейшем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Аким Л. Е., Гелес И. С. О некоторых изменениях морфологической структуры волокон еловой древесины в процессе сульфитной варки. Сообщение 1. // Тр. / ЛТИ ЦБП.— 1970.— Вып. 23.— С. 46—58.
- [2]. Аким Л. Е., Гелес И. С. О некоторых изменениях морфологической структуры волокон еловой древесины в процессе сульфитной варки. Сообщение 2. // Тр. / ЛТИ ЦБП.— 1970.— Вып. 25.— С. 18—25.
- [3]. Гелес И. С. К вопросу о влиянии морфологической структуры волокна на образование геле-частиц // Лесн. журн.— 1968.— № 1.— С. 134—137.— (Изв. высш. учеб. заведений).
- [4]. Гелес И. С. О связи морфологической структуры трахеид еловой древесины с содержанием лигнина в небеленых сульфитных целлюлозах // Химия древесины.— 1975.— № 3.— С. 19—24.
- [5]. Гелес И. С. Электронно-микроскопическое изучение строения пор трахеид еловой древесины // Лесн. журн.— 1968.— № 2.— С. 157.— (Изв. высш. учеб. заведений).
- [6]. Джапаридзе Л. И., Брегадзе Н. Н. Особенности в смещении торусов при возникновении спелой древесины: Материалы к изучению спелой древесины. Сообщение 7. // Ботан. журн. СССР.— 1940.— Т. 25, № 4—5.— С. 310—316.
- [7]. Казимиров Н. И. Наставление по рубкам ух-