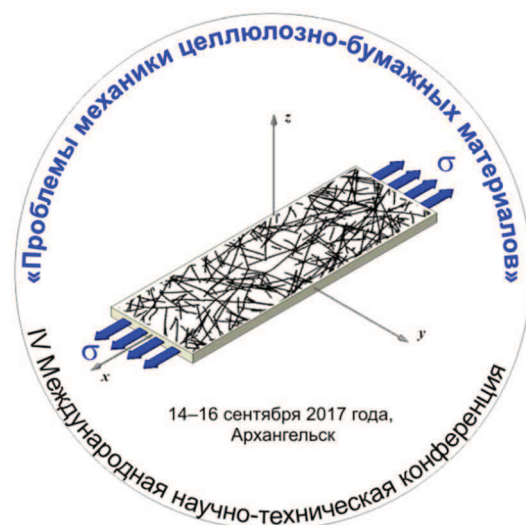




Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»

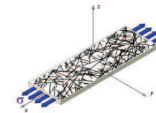
# ПРОБЛЕМЫ МЕХАНИКИ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ



## МАТЕРИАЛЫ IV МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПОСВЯЩЕННОЙ ПАМЯТИ ПРОФЕССОРА В.И. КОМАРОВА

14–16 сентября 2017 г.

Архангельск  
2017



## ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ДРЕВЕСИНЫ ЕЛИ ПРИ УСЫХАНИИ

**Ю.В. Севастьянова, К.О. Татарский, Н.Н. Фетюкова, М.А. Молодцова**  
*Северный Арктический (Федеральный) университет, г. Архангельск, Россия*

*Методом хромато-масс-спектропии определено изменение состава экстрактивных веществ еловой древесины при усыхании. Установлено, что в экстрактах образцов сухой древесины ели отсутствует изопимаровая кислота, также обнаружено низкое содержание левопимаровой и палюстровой кислот.*

## CHANGES IN THE CHEMICAL COMPOSITION OF SPRUCE WOOD DURING WITHERING

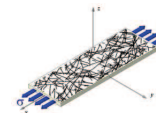
**Yu.V. Sevastyanova, K.O. Tatarsky, N.N. Fetyukova, M.A. Molodtsova**  
*Northern Arctic (Federal) University, Arkhangelsk, Russia*

*By the method of chromato-mass-spectroscopy conclusions regarding changes in the composition of extractives of spruce wood during the withering process was made. It was found that in extracts of samples of dry fir wood is missing isaenkova acid, also found a low content levopimaric acid.*

Роль смолы и ее компонентного состава в жизнедеятельности дерева в целом сложно оценить. Изучению химического состава экстрактивных веществ древесины различных пород посвящено значительное количество работ. Достаточно подробно изучен состав эфирных масел древесины и коры пихты, ели, сосны, лиственницы. При этом исследования проводятся с точки зрения возможности использования экстрактивных веществ. Результаты исследования, представленные в данной статье, направлены на получение знаний об изменении состава смоляных веществ древесины ели в процессе усыхания с целью определения причины данного явления.

Нами проведено исследование изменения элементного состава древесины ели и химического состава экстрактов усыхающей древесины с использованием современного высокотехнологичное научное оборудование. Для достижения данной цели решались следующие задачи:

- провести элементный анализ здоровой и сухостойной древесины ели;
- оценить изменение качественного и количественного состава экстрактов здоровой и сухостойной древесины ели;



Для исследования использовались образцы щепы сухостойной и здоровой древесины ели, перед рубкой балансы были распилены на верх, середину и низ ствола.

На первом этапе эксперимента в Центре коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» САФУ проведен элементный анализ образцов древесины ели. Данные элементного состава сухостойной и здоровой древесины ели приведены в табл. 1. Анализ основан на сжигании пробы в анализаторе с последующим разделением в насадочной газохроматографической колонке и детектированием продуктов сгорания при помощи высокочувствительного катарометрического детектора. При обработке данных выявлено, что элементный состав проб сухостойной древесины практически не отличается от состава здоровой древесины ели.

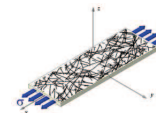
Стоит отметить, что полученные результаты практически идентичны данным о здоровой древесине ели, приведенными в литературных источниках.

Таблица 1. Элементный состав древесины ели, %

Проба	Единицы измерения	Показатели			
		Азот	Углерод	Водород	Сера
Сухостой верх	%	–	48,98	7,196	–
Сухостой середина	%	–	48,05	6,941	–
Сухостой низ	%	–	48,58	7,275	–
Здоровая верх	%	–	49,22	7,103	–
Здоровая середина	%	–	48,46	7,332	–
Здоровая низ	%	–	48,55	7,380	–
Ель	%	–	49,50	6,500	–

На следующем этапе эксперимента из образцов древесины ели были выделены спиртовые экстракты, химический состав которых определяли методом газовой хроматографии и хроматомасс-спектрологии.

Условия газовой хроматографии: Хроматограф Agilent Technologies 7820A GC System Maestro. Капиллярная колонка: HP-INNOWAX, 60 m × 0,25 mm × 0,50 μm. Газ носитель – азот. Детектор – ПИД. Начальная температура – 80 °С (5 минут). Конечная температура – 250 °С (47 минут). Скорость подъема 2,5 град/мин. Объем пробы – 2 мкл. Деление потока – 10:1. Температура испарителя – 280 °С. Температура детектора – 300 °С. Частота опроса детектора 20 Гц. Поток поддувочного газа для детектора (азот) – 48 мл/мин. Скорость газа-носителя в колонке – 2 мл/мин. Поток воздуха 300 мл/мин, водорода 30 мл/мин. Общее время анализа – 120 мин.



Условия хроматомасс-спектрологии. Хроматограф Agilent Technologies 7820A GC System Maestro. Капиллярная колонка: HP-5, 30m × 0,32mm × 0,5µm. Газ носитель – азот. Детектор – ПИД. Начальная температура – 100 °С (6 минут) до 150 °С со скоростью подъема 5 град/мин, конечная температура – 320 °С (15 минут) со скоростью подъема 10 град/мин. Время анализа – 48 минут. Объем пробы – 2 мкл. Деление потока – 10:1. Температура испарителя – 300 °С. Температура детектора – 325 °С. Поток поддувочного газа для детектора (азот) – 25 мл/мин. Скорость газа-носителя в колонке – 1 мл/мин. Для идентификации соединений использовался хроматомасс-спектрометр Shimadzu GC-MS QP2010 Plus (капиллярная колонка: HP-5MS и 17MS, 30 m × 0,32 mm × 0,25 µm, газ носитель – гелий) с подобной температурной программой анализа. Результаты представлены в табл. 2, 3 ... 7.

Таблица 2. Вещества и их количество в экстрактах здоровой и сухостойной древесины ели, %

Компонент		Процент площади пика на спектре, %					
		Часть ствола здоровой ели			Часть ствола сухостойной ели		
		Верх	Сере- дина	Низ	Верх	Сере- дина	Низ
Жирные кислоты	Пальмитиновая кислота	1,728	1,519	0,921	4,298	5,769	3,806
	Пальмитоолеиновая	0,624	0,422	0,374	0,924	1,908	1,176
	Стеариновая	0,311	0,462	0,188	1,456	1,411	0,960
	Олеиновая	5,365	6,217	6,108	9,865	9,574	8,896
	Линолевая	11,861	18,040	18,517	21,746	18,914	21,155
	Альфа-линоленовая	7,923	11,149	12,288	12,831	11,576	13,616
	Эйкозотриеновая	1,152	1,604	1,586	2,409	1,767	2,145
	Трикозановая	0,711	1,114	1,146	1,196	1,219	1,263
	Лигноцериновая	1,689	0,757	0,901	2,352	3,245	3,869
Смоляные кислоты	Изопимаровая	4,897	10,645	10,057	–	–	–
	Палюстровая и левопимаровая	10,398	8,280	7,876	2,730	2,292	2,349
	Пимаровая	2,054	2,390	2,248	3,984	3,893	3,795
	Сандаракопимаровая	2,497	1,917	1,678	2,111	1,956	1,833
	Дигидроабетиновая	0,855	0,208	0,248	0,255	0,250	0,279
	7-оксо-дегидроабетиновая	47,935	35,276	35,865	33,843	36,226	34,859

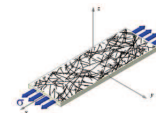


Таблица 3. Уникальные вещества присутствующие в пробах экстрактов древесины ели нижней части ствола

Сухостойная древесина	Здоровая древесина
1,2,3-Propanetriol (CAS)	6-Octadecenoic acid, methyl ester
Tridecanoic acid, 12-methyl-, methyl ester	Methyl octylphthalate
Methyl 18-methylcosanoate	cis-11-Eicosenoic acid, methyl ester
cis-Coniferyl Alcohol	Methyl 7,11,14-eicosatrienoate
6-Octadecenoic acid, methyl ester	2,6,6-Trimethylbicyclo[3.1.1]heptan-2-ol
1-Heneicosanol	Dioctyl phthalate
Tricyclo[20.8.0.0(7,16)]triacontane, 1(22),7(16)-diepoxy	Dehydroisoandrosterone acetate
1-Tetracosanol (CAS)	1,6-Cyclodecadiene, 1-methyl-5-methylene-8-(1-methylethyl)
Squalene	Diethyl Phthalate
1,1':3',1"-Terphenyl, 2,2",6,6"-tetramethyl	Pentadecanoic acid, 13-methyl-, methyl ester
Hexadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester	Methyl 18-methylnonadecanoate
Ethyl 9-Hexadecenoate	2-Ethylbutyric acid, dodec-9-ynyl ester
1-Docosanol (CAS)	Squalene
Nonadecanoic acid, ethyl ester	Docosanedioic acid, dimethyl ester
1-Heptacosanol (CAS)	15-Hydroxy-7-oxodehydroabietic acid, methyl ester

Таблица 4. Уникальные вещества присутствующие в пробах экстрактов древесины ели верхней части ствола

Сухостойная древесина	Здоровая древесина
1,2,3-Propanetriol (CAS)	1,2,3-Propanetriol (CAS)
Nonanoic acid, 9,9-diethoxy-, ethyl ester (CAS)	9-Hexadecenoic acid, methyl ester, (Z)
Heptadecanoic acid, ethyl ester	Thunbergol
2,4,7,14-Tetramethyl-4-vinyl-ricyclo[5.4.3.0(1,8)]tetradecan-6-ol	Methyl 7,11,14-eicosatrienoate
Phenanthrene, 9-dodecyltetradecahydro-	Tricosanoic acid, methyl ester
Methyl abietate gamma.-Sitosterol	15-Hydroxydehydroabietic acid, methyl ester
Behenic alcohol	Docosanedioic acid, dimethyl ester
3-(3,4-dimethoxy-benzylsulfanyl)-4-methyl-5-(4-nitro-phenyl)	Nonanoic acid, 9-oxo-, methyl ester (CAS)
Stigmast-5-en-3-ol	Nonanedioic acid, dimethyl ester (CAS)
9,19-Cyclolanostan-3-ol, 24-methylene-, (3 beta)	6-Octadecenoic acid, methyl ester
	2-Ethylbutyric acid, dodec-9-ynyl ester
	Tricyclo[20.8.0.0(7,16)]triacontane, 1(22),7(16)-diepoxy
	Ergost-5-en-3-ol, (3.beta.)

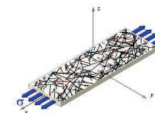


Таблица 5. Уникальные вещества, присутствующие в пробах экстрактов древесины ели средней части ствола

Сухостойная древесина	Здоровая древесина
Tridecanoic acid, 12-methyl-, methyl ester	Diethyl Phthalate
Nonanoic acid, 9,9-diethoxy-, ethyl ester (CAS)	2,7,11-Cyclotetradecatrien-1-ol, 1,7,11-trimethyl-4-(1-methylethyl)
Pentadecanoic acid, methyl ester	Phenanthrene, 9-dodecyltetradecahydro-
Hexadecanoic acid, ethyl ester	Methyl 18-methylnonadecanoate
Hexadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester	n-Heptadecanol-1
n-Nonadecanol-1	3,5-Cyclo-6,8(14),22-ergostatriene
Methyl abietate	Squalene
1-Heptacosanol (CAS)	Methyl 7-hydroxyabieta-9(11),8(14),12-trien-18-oate
Ethyl tetracosanoate	15-Hydroxydehydroabietic acid, methyl ester
Squalene	20-Ethynyl-4-pregnene-20-ol-3-one
Stigmast-5-en-3-ol	Stigmasterol
1,2,3-Propanetriol (CAS)	15-Hydroxydehydroabietic acid, methyl ester
Nonanoic acid, 9-oxo-, methyl ester (CAS)	15-Hydroxy-7-oxodehydroabietic acid, methyl ester
2,4,7,14-Tetramethyl-4-vinyl-tricyclo[5.4.3.0(1,8)]tetradecan-6-ol	1,6-Cyclodecadiene, 1-methyl-5-methylene-8-(1-methylethyl)
6,9-Octadecadienoic acid, methyl ester	Pentadecanoic acid, 13-methyl-, methyl ester
n-Heptadecanol	4-((1E)-3-Hydroxy-1-propenyl)-2-methoxyphenol
Tricyclo[20.8.0.0(7,16)]triacontane, 1(22),7(16)-diepoxy	6-Octadecenoic acid, methyl ester
1-Tetracosanol (CAS)	1-Heneicosanol
15-Hydroxydehydroabietic acid, methyl ester	Dehydroisoandrosterone acetate
7-Isopropyl-4-methyl-3-(2'-phenyl)ethenyl]azulene	
15-Hydroxy-7-oxodehydroabietic acid, methyl ester	
(3methyl)- stigmast-5-en-3-ol	
9,19-Cyclolanostan-3-ol, 24-methylene-, (3.beta.)	

Таблица 6. Список уникальных веществ, обнаруженных в составе экстрактивных веществ всех проб здоровой и сухостойной древесины ели

Номер пробы	Название
Сухостойная древесина	Methyl abietate Docosanoic acid, methyl ester
Здоровая древесина	Cyclohexanemethanol, 4-hydroxy-.alpha.,.alpha.,4-trimethyl Thunbergol

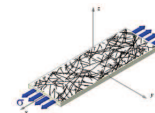


Таблица 7. Список веществ, обнаруженных в составе экстрактивных веществ проб древесины ели

Название	Название
Nonanedioic acid, dimethyl ester	1-Phenanthrenecarboxylic acid,
Vanillin	Methyl dehydroabietate
Hexadecanoic acid, methyl ester	Tetracosanoic acid, methyl ester
Hexadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester	Squalene
9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)	Methyl 7-hydroxyabieta-9(11),8(14),12-trien-18-oate
11-Octadecenoic acid, methyl ester	7-oxo-dehydroabietic acid, methyl ester
9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester	Ergost-5-en-3-ol, (3.beta.)
6-Octadecenoic acid, methyl ester	Stigmast-5-en-3-ol
9,12,15-Octadecatrienoic acid, methyl ester, (Z,Z,Z)	Cholesta-3,5-dien-7-one
	6-Octadecenoic acid, methyl ester

Результаты, полученные методом хроматомасс-спектрологии, дают более полное представление о химическом составе присутствующих в пробах жирных и смоляных кислот содержащихся в древесине. Метод газовой хроматографии представляет собой менее полный анализ, но более простой для того, чтобы охарактеризовать результаты о присутствующих в пробах жирных и смоляных кислотах.

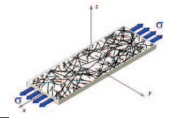
Необходимо учитывать, что площадь хроматографического пика пропорциональна относительно содержанию вещества в анализируемом образце, что позволяет, при соблюдении ряда условий, таких как время и температура, проводить количественный анализ образцов.

Компонентный состав проб экстрактов ели, исследованный методом газовой хроматографии не отличается разнообразием веществ и представляет собой смесь жирных и смоляных кислот приблизительно в соотношении 50 % на 50 % для здоровой древесины и 60 % на 40 % для сухостойной.

Сухостойная древесина, отличается пониженным содержанием экстрактивных веществ, в отличие от здоровой.

Во всех пробах сухостойных экстрактов отсутствует изопимаровая кислота, так же обнаружено низкое содержание левопимаровой и палюстровой кислоты.

Следует отметить, что в пробах сухостойных экстрактов отсутствует изопимаровая кислота, которая относится к ряду смоляных кислот, возможно из-за отсутствия изопимаровой кислоты, уменьшилось количество экстрактивных веществ в сухостойной древесине, так как в здоровой дре-



весине её относительное количество составляло до 10 % от общего количества веществ.

#### Список литературы

1. Цветков В.Ф. К состоянию коренных еловых лесов на водоразделе Ваеньги и юлы. Междуречье С. Двины и Пинеги // Старовозрастные леса Архангельской области: перспективы сохранения. Архангельск, 2003. С. 86–90.
2. Крестовский О.И. Влияние вырубок и лесовосстановления на водность рек. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 258 с.
3. Севастьянова Ю.В. Использование сухостойной древесины в ЦБП. Часть I. Влияние качества древесины на фракционный состав щепы // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2012. № 4, С. 46–48.
4. Севастьянова Ю.В. Использование сухостойной древесины в ЦБП. Часть II. Влияние качества древесины на фракционный состав щепы // Целлюлоза. Бумага. Картон., 2012. № 5. С. 58–59.