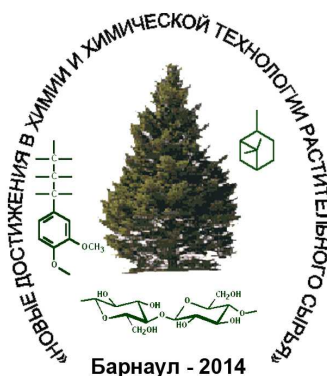


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
РОССИЙСКАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПЛАТФОРМА
«Биоиндустрия и Биоресурсы – БиoТех2030»
РОССИЙСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА
УПРАВЛЕНИЕ АЛТАЙСКОГО КРАЯ ПО ПИЩЕВОЙ, ПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ,
ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И БИОТЕХНОЛОГИЯМ
АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ХИМИКО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ СО РАН
СИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

МАТЕРИАЛЫ VI ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ



Барнаул - 2014



Барнаул

Издательство
Алтайского государственного
университета
2014

УДК 54(045)
ББК 24я431+35я431

Н 766

Н 766 Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : материалы VI Всероссийской конференции. 22–24 апреля 2014 г. / под ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. – Барнаул : Изд-во Алт. ун-та, 2014. – 442 с.

ISBN 978-5-7904-1613-2

В сборнике опубликованы доклады, представленные на VI Всероссийской конференции с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» по следующим направлениям: «Строение и свойства основных компонентов и тканей в процессах химической переработки растительного сырья; Состав, строение, физико-химические и медико-биологические свойства экстрактивных веществ, выделенных из растительного сырья; Усовершенствование действующих и создание новых технологий химической переработки растительных материалов. Химия и технология целлюлозы и бумаги; Высокоэффективная переработка древесного и другого целлюлозосодержащего сырья методами биотехнологии.

Сборник предназначен для работников научно-исследовательских институтов, лабораторий, промышленных предприятий, специализирующихся в области химии и химической технологии растительного сырья, преподавателей вузов, аспирантов, магистрантов, студентов и всех, интересующихся химией растительного сырья.

УДК 54(045)
ББК 24я431+35я431

Материалы конференции размещены в сети Интернет по адресу: <http://conf.chem.asu.ru/>



Грант №14-03-06002



фармацевтическая компания
АЛТАЙВИТАМИНЫ

ISBN 978-5-7904-1613-2

© Оформление. Издательство
Алтайского государственного
университета, 2014

СОДЕРЖАНИЕ

I. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ И ТКАНЕЙ В ПРОЦЕССАХ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

<i>Осовская И.И., Байкова В.С., Полторацкий Г.М.</i> ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗМОЛОТОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ	15
<i>Орлов Д.И., Бычков А.Л., Ломовский И.О.</i> ВЛИЯНИЕ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ МАТРИЦЫ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ФЛАВОНОИДА КВЕРЦЕТИНА ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ.....	15
<i>Подгорбунских Е.М., Бычков А.Л., Ломовский О.И.</i> ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ ГИДРОЛИЗ БИОМАССЫ ТРОСТНИКА	17
<i>Степина И.В., Кляченкова О.А.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ МОНОЭТАНОЛАМИН(N→В)ФЕНИЛБОРАТОМ, МЕТОДОМ РФЭС.....	19
<i>Гисматулина Ю.А., Будаева В.В.</i> НОВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПО ХИМИЧЕСКОМУ СОСТАВУ МИСКАНТУСА И КАЧЕСТВУ ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ НЕГО ЦЕЛЛЮЛОЗ	22
<i>Будаева В.В., Скиба Е.А., Макарова Е.И., Щербакова Т.П., Удорткина Е.В., Кучин А.В.</i> ММР ОБРАЗЦОВ ЦЕЛЛЮЛОЗ ИЗ НЕТРАДИЦИОННОГО СЫРЬЯ	24
<i>Серов И.В., Новоселов И.В., Бочек И.В., Забывалова И.В.</i> ЦЕЛЛЮЛОЗА И ХИТИН В ВОДНО-ЩЕЛОЧНЫХ СИСТЕМАХ С ДОБАВКАМИ МОЧЕВИНЫ И ТИОМОЧЕВИНЫ: РАСТВОРЕНИЕ И РЕГЕНЕРАЦИЯ	26
<i>Казаков Я.В., Чухчин Д.Г., Лебедев Д.Г.</i> ВИЗУАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РАЗВИТИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН ПРИ РАЗМОЛЕ ПОЛУФАБРИКАТОВ.....	27
<i>Яценкова О.В., Чудина А.И., Скрипников А.И., Гарынцева А.И., Кузнецов А.И.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОМБИНИРОВАННЫХ МЕТОДОВ АКТИВАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ЕЕ РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ В КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКОМ ГИДРОЛИЗЕ.....	29
<i>Романченко А.С., Левданский А.В., Левданский В.А.</i> ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ СУЛЬФАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	32
<i>Котельникова Н.Е., Михаилюди Н.Е., Мартакова Н.Е., Власова Е.Н., Мокеев М.М., Сапрыкина Н.Н.</i> САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ БИОМАТЕРИАЛЫ ИЗ РАСТВОРОВ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗ В ДМАА/LiCl.....	34
<i>Денисова М.Н., Якушева А.А.</i> НИТРОЭФИРЫ ГИДРОТРОПНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МИСКАНТУСА	35
<i>Якушева А.А.</i> НИТРАТЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ МИСКАНТУСА И ХЛОПКА	37
<i>Будаева В.В.</i> РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ НЕТРАДИЦИОННОГО СЫРЬЯ	39
<i>Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н.</i> СУЛЬФАТИРОВАНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ СУЛЬФАМИНОВОЙ КИСЛОТОЙ В N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ И ДИГЛИМЕ	41
<i>Тарабанько В.Е., Смирнова М.А., Челбина Ю.В.</i> ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛЫХ ВОЛОКОН ДИОКСИДА ТИТАНА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА С ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ.....	44
<i>Соловьева Л.В., Капуцкий Ф.Н., Торгашов В.И., Зубец О.В., Ивашикевич О.А.</i> ПЕНТОЗАНСОДЕРЖАЩИЙ ПОЛИМЕР КАК СЫРЬЕ ДЛЯ СИНТЕЗА СУЛЬФАТИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ	47
<i>Торцева Т.В., Попова Н.Р., Боголицын К.Г., Зимина И.А.</i> ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ДИОКСАНЛИГНИНА ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ	49
<i>Савицкий Д.П., Макарова Е.В.</i> ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ И ВЯЗКОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ.....	51
<i>Гришечко Л.И., Кузнецов Б.Н., Селзард А.</i> СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОРГАНИЧЕСКИХ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЛИГНИНА И ФЕНОЛА	54

<i>Лагуткина Е.В., Халявин И.А.</i> ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ СОСТАВ ЛИГНИНОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ.....	56
<i>Заболотная А.М., Венгрина А.П., Реутов В.А.</i> ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОВОЛНОВОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА ИЗ ШЕЛУХИ ГРЕЧИХИ	58
<i>Гарынцева Н.В., Петров А.В., Казаченко А.С., Кузнецов Б.Н.</i> КИНЕТИКА ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ TiO_2 И H_2SO_4	59
<i>Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н.</i> ПОЛУЧЕНИЕ АЛЬФА-ЦЕЛЛЮЛОЗЫ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИЕЙ ЛЬНА	62
<i>Чечикова Е.В., Евстафьев С.Н.</i> ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СУБКРИТИЧЕСКОГО АВТОГИДРОЛИЗА В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ НА ВЫХОД И СОСТАВ ВОДОРАСТВОРИМЫХ УГЛЕВОДОВ ИЗ СОЛОМЫ ПШЕНИЦЫ	64
<i>Гурулёва О.Н., Аминина Н.М.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОСАХАРИДНОГО СОСТАВА В ПРОЦЕССЕ ЭКСТРАКЦИИ ФУКОИДАНА ИЗ <i>LAMINARIA JAPONICA</i>	66
<i>Барышников С.В., Шарыпов В.И., Иванченко Н.М.</i> ТЕРМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ АКТИВИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ЭТАНОЛА	68
<i>Чесноков Н.В., Микова Н.М., Иванов И.П.</i> ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ НА СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ.....	70
<i>Еремينا А.О., Головина В.В., Чесноков Н.В., Соболев А.А.</i> ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ В АКТИВНЫЕ УГЛИ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ	72
<i>Веприкова Е.В., Дубов А.В., Чесноков Н.В.</i> СОСТАВ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОРЫ СОСНЫ, АКТИВИРОВАННОЙ МЕТОДОМ ВЗРЫВНОГО АВТОГИДРОЛИЗА	74
<i>Веприкова Е.В., Дубов А.В., Чесноков Н.В.</i> СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ КОРЫ СОСНЫ	76
<i>Габрук Н.Г., Олейникова И.И., Коркина О.А., Шутеева Т.А.</i> ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО СОРБЕНТА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СПОСОБА АКТИВАЦИИ	79
<i>Холомейдик А.Н., Николенко Ю.М., Земнухова Л.А., Устинов А.Ю., Полякова Н.В.</i> СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕДИ И МАРГАНЦА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОБРАЗЦАМИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫМИ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ.....	81
<i>Микушина И.В., Базарнова Н.Г., Сонов К.Ю., Маркин В.И., Чепрасова М.Ю.</i> К ВОПРОСУ О ПОЛУЧЕНИИ КМЦ НЕПОСРЕДСТВЕННО ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ.....	83
<i>Кушнир Е.Ю., Аутлов С.А., Базарнова Н.Г.</i> ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НЕПОСРЕДСТВЕННО ИЗ ДРЕВЕСИНЫ	86
<i>Лагуткина Е.В., Волков Е.А.</i> ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ.....	87
<i>Лагуткина Е.В., Сарычева С.Н.</i> ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ СОЛОМЫ ПШЕНИЦЫ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТОЙ.....	89
<i>Яценкова О.В., Скрипников А.М., Козлова С.А., Кузнецов Б.Н.</i> ГИДРОЛИЗ САХАРОЗЫ В ГЛЮКОЗО-ФРУКТОЗНЫЕ СИРОПЫ НА КИСЛОТНОМОДИФИЦИРОВАННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ SWA-15	90
<i>Ростовская М.Ф., Алябьев Б.А.</i> ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА БЕЛКОВЫХ ВЕЩЕСТВ ПШЕНИЦЫ В ПРОЦЕССЕ СОЛОДОВАЩЕНИЯ ЗЕРНА.....	93
<i>Уразова Т.С., Бычков А.Л., Ломовский О.И.</i> СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К МОЛЕКУЛАМ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ.....	95
<i>Бровкина Ю., Озолыньш Ю., Шульга Г., Нейберте Б., Лакевич В., Ирбе З., Степанова В.</i> Al -СОДЕРЖАЩИЙ КОАГУЛЯТ МОДЕЛЬНОЙ СТОЧНОЙ ВОДЫ ФАНЕРНОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ГЛИНЫ	96
<i>Кузнецова С.А., Чесноков Н.В., Максимов Н.Г., Скворцова Г.П., Иванченко Н.М.</i> БИОКОМПОЗИТНЫЕ УДОБРЕНИЯ НА ОСНОВЕ КОРЫ БЕРЕЗЫ И МОЧЕВИНЫ.....	99

<i>Калюта Е.В., Мальцев М.И., Александрова Т.Н., Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Катраков И.Б.</i> ВЛИЯНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПРОДУКТОВ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ НА АКТИВНОСТЬ ПРОРАСТАНИЯ СЕМЯН ЗЕРНОВЫХ И ЗЕРНОБОБОВЫХ КУЛЬТУР	101
<i>Ступина Л.А., Калюта Е.В., Маркин В.И.</i> ВЛИЯНИЕ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННОЙ ПОЛОВЫ ОВСА И РИЗОТОРФИНА НА ПРОДУКТИВНОСТЬ СОИ В УСЛОВИЯХ КОЛОЧНОЙ СТЕПИ АЛТАЙСКОГО КРАЯ	103
<i>Парфенова Л.Н., Селянина С.Б., Боголицын К.Г., Труфанова М.В., Орлов А.С., Сурсо М.В., Чухчин Д.Г.</i> СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ ТОРФА ИЛАССКОГО БОЛОТНОГО МАССИВА	105
<i>Мамылов С.Г., Тихова В.Д., Бычков А.Л., Ломовский О.И.</i> ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ	107
<i>Стась И.Е., Тхоренко Р.С., Чиркова В.Ю.</i> НАБУХАНИЕ БИОПОЛИМЕРОВ В ОБЛУЧЕННОЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ПОЛЕМ ВОДЕ	109
<i>Тарабанько В.Е., Симакова И.Л., Черняк М.Ю., Морозов А.А., Безбородов Ю.Н.</i> НОВЫЕ КОМПОНЕНТЫ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ	111
<i>Тарабанько В.Е., Кайгородов К.Л., Челбина Ю.В., Ильин А.А.</i> ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СПОСОБА ОЧИСТКИ ВАНИЛИНА ПУТЕМ ВЫДЕЛЕНИЯ ЧЕРЕЗ ЕГО БИСУЛЬФИТНОЕ СОЕДИНЕНИЕ	113
<i>Тарабанько В.Е., Кайгородов К.Л.</i> МОДИФИКАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ АЛЬФА-АНГЕЛИКАЛАКТОНОМ	115

II. СОСТАВ, СТРОЕНИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

<i>Салахутдинов Н.Ф.</i> РАСТИТЕЛЬНЫЕ МЕТАБОЛИТЫ В ДИЗАЙНЕ СОВРЕМЕННЫХ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ ПРЕПАРАТОВ.....	118
<i>Бабкин В.А.</i> ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРАКТИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ ПРЕПАРАТОВ ИЗ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ БИОМАССЫ ЛИСТВЕННИЦЫ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ, ПИЩЕВОЙ И СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ.....	119
<i>Боначева В.М., Ботиров Э.Х.</i> ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ФЛАВОНОИДОВ <i>EQUISETUM ARVENSE</i> L.....	120
<i>Ботиров Э.Х., Юлдашев М.П., Маткаримов А.Д., Маликов В.М.</i> КУМАРИНЫ ТРЕХ ВИДОВ РАСТЕНИЙ РОДА <i>PARLORHYLLUM</i> A. JUSS.	121
<i>Коротких М.О., Панкрушина Н.А., Сонникова А.Е.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ АЛКАЛОИДНОГО СОСТАВА МАКА КУВАЕВА (<i>PARAVER KUVAJEVII SCHAULO ET SONNIKOVA</i>)	124
<i>Дренин А.А., Ботиров Э.Х.</i> ГЛИКОЗИДЫ ФЛАВОНОИДОВ ИЗ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ <i>LATHYRUS PRATENSIS</i> L.	125
<i>Цыпышева И.П., Петрова П.Р., Ковальская А.В., Макара Н.С., Вахитова Ю.В., Зарудий Ф.С., Юнусов М.С.</i> НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ХИНОЛИЗИДИНОВОГО АЛКАЛОИДА (–)-ЦИТИЗИНА. СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ	126
<i>Дикусар Е.А., Петкевич С.К., Адекенов С.М., Атажанова Г.А., Жуковская Н.А., Кишкентаева А.С., Клецков А.В., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Рязанцев О.Г.</i> СИНТЕЗ 5-АРИЛИЗОКСАЗОЛ- И 4,5-ДИХЛОРИЗОТИАЗОЛ-3-КАРБОКСИЛАТОВ ПРИРОДНЫХ СПИРТОВ, ФЕНОЛОВ И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ.....	129
<i>Омарова А.Т., Абеуова С.Б., Искандеров А.Н., Ибраева А.К., Мерхатулы Н.</i> СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГВАЯНОЛИДА ЭСТАФИАТИНА.....	130
<i>Абеуова С.Б., Искандеров А.Н., Омарова А.Т., Ибраева А.К., Мерхатулы Н.</i> СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЭВДЕСМАНОЛИДА α -САНТОНИНА.....	131

Миронов М.Е., Шульц Э.Э., Харитонов Ю.В., Морозова Е.А., Покровский М.А., Толстикова Т.Г. НОВЫЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ЛАБДАНОВОГО ДИТЕРПЕНОИДА – ФЛОМИЗОИКОВОЙ КИСЛОТЫ.....	131
Храмова Е.П., Андышева Е.В. СОСТАВ И СОДЕРЖАНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫХ ВИДОВ РОДА <i>PENTAPHYLLOIDES</i> HILL.	134
Боярских И.Г., Васильев В.Г., Кукушкина Т.А. ПОЛИФЕНОЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС <i>LONICERA CAERULEA</i> (CAPRIFOLIACEAE) В СВЯЗИ С УСЛОВИЯМИ ПРОИЗРАСТАНИЯ.....	137
Высочина Г.И., Петрук А.А., Кукушкина Т.А., Лобанова И.Е., Филиппова Е.И., Макаревич Е.В., Мазуркова Н.А. ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ ИЗ СЕМЕЙСТВ <i>ROSACEAE</i> И <i>LAMIACEAE</i> , ОБЛАДАЮЩИХ ПРОТИВОВИРУСНОЙ АКТИВНОСТЬЮ.....	139
Воронкова М.С. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИФЕНОЛОВ <i>BISTORTA ALOPECUROIDES</i> (POLYGONACEAE) ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ (ВЭЖХ).....	141
Косман В.М., Фаустова Н.М., Пожарицкая О.Н., Шиков А.Н., Макаров В.Г., Галамбози Б. ИЗМЕНЧИВОСТЬ СОДЕРЖАНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ЛИСТЬЯХ ЛЮЦЕРНЫ ПОСЕВНОЙ (<i>MEDICAGO SATIVA</i> L.), КУЛЬТИВИРУЕМОЙ В ФИНЛЯНДИИ.....	144
Булатова С.В., Бахтенко Е.Ю., Петрова П.И. ЗАВИСИМОСТЬ НАКОПЛЕНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В САБЕЛЬНИКЕ БОЛОТНОМ ОТ УСЛОВИЙ ПРОИЗРАСТАНИЯ.....	146
Григорьева Е.Д., Панкратова Г.А., Некрасова Н.И., Семенова Е.В., Тихонова Е.В. ИЗУЧЕНИЕ ФЛАВОНОИДНОГО СОСТАВА КЛЕВЕРА ЛУГОВОГО СОРТА СИБНИК 10.....	148
Кошелева Е.А., Алексеева Л.И. ИЗМЕНЧИВОСТЬ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА ФЛАВОНОИДОВ В ЭКСТРАКТАХ ЛИСТЬЕВ <i>SILYBUM MARIANUM</i> (L.) GAERTN.....	150
Мелкадзе Р.Г., Шаманаури Л.Г., Абуладзе Т.А. МОРФОЛОГО-АНАТОМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ФЛАВОНОИДЫ ЛЕСТЬЕВ РОДОДЕНДРОНА КАВКАЗСКОГО (<i>RHODODENDRON CAUCASICUM</i> PALL.).....	152
Мелкадзе Р.Г. ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОФЕИНА В РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ И ПРОДУКТАХ.....	154
Жанымханова П.Ж., Тойгамбекова Н.Н., Турысбаева А.Ш., Мукушева Г.К., Адекенов С.М. ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СОРТОВ ЯБЛОНИ ПУРПУРНОЙ.....	156
Курапов П.Б., Бахтенко Е.Ю., Левинский А.Б., Козловская А.В., Долотова Е.С. ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ФЕНОЛОВ В РАЗЛИЧНЫХ ОРГАНАХ КРОВОХЛЕБКИ ЛЕКАРСТВЕННОЙ (<i>SANGUISORBA OFFICINALIS</i> L.).....	157
Ломовский И.О. МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ЭКСТРАКЦИИ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ.....	159
Хазиев Р.Ш., Петрова Д.Н., Иванова С.А., Габтрахманова М.Н., Зиганишина Л.А. РАЗРАБОТКА ЭКСПРЕСС-МЕТОДОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЛАВОНОИДОВ В ЛЕКАРСТВЕННОМ РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ.....	161
Шаполова Е.Г., Ломовский О.И. МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФЛАВОНОИДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ.....	162
Сунцова Л.П., Евсеенко В.И., Душкин А.В. ТВЕРДЫЕ ДИСПЕРСИИ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ БИОФЛАВОНОИДОВ, ОБЛАДАЮЩИЕ ПОВЫШЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ.....	164
Сунцова Л.П., Душкин А.В., Поляков Н.Э. МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛЮТЕИНА С ПРИРОДНЫМ ПОЛИСАХАРИДОМ АРАБИНОГАЛАКТАНОМ.....	165
Кузнецова С.А., Маляр Ю.Н., Шахтшнейдер Т.П., Михайленко М.А., Дребущак В.А., Болдырев В.В. МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ ЭФИРОВ БЕТУЛИНА С АРАБИНОГАЛАКТАНОМ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ.....	166
Халиков С.С., Чистяченко Ю.С., Душкин А.В., Архипов И.А., Варламова А.И., Гламаздин И.И. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И АНТИГЕЛЬМИНТНОЕ ДЕЙСТВИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ АЛБЕНДАЗОЛА И ПОЛИСАХАРИДА АРАБИНОГАЛАКТАНА ИЗ ДРЕВЕСИНЫ <i>LARIX SIBIRICA</i> И <i>LARIX GMELINII</i>	168

Чистяченко Ю.С., Хвостов М.В., Белоусов А.И., Жукова Н.А., Пахарукова М.Ю., Катохин А.В., Халиков С.С., Толстикова Т.Г., Душкин А.В., Мордвинов В.А., Ляхов Н.З. ПРОТИВООПИСТОРХОДНЫЙ ПРЕПАРАТ НА ОСНОВЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ АЛБЕНДАЗОЛА И ПОЛИСАХАРИДА АРАБИНОГАЛАКТАНА ИЗ ЛИСТВЕННИЦ <i>LARIX SIBIRICA</i> И <i>LARIX GMELINII</i>	171
Ющишена О.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ ЛИСТЬЕВ, СТЕБЛЕЙ И СОЦВЕТИЙ <i>VITEX AGNUS-CASTUS</i> L.	172
Матвеев Е.В., Аёшина Е.Н., Величко Н.А. СОДЕРЖАНИЕ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ В ЭКСТРАКТАХ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ <i>JUNIPERUS SIBIRICA</i> <i>BURGS</i> D	173
Васильева Н.Ю., Петерсон И.В., Левданский А.В., Скорцова Г.П., Казаченко А.С. ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ ПРОДУКТОВ СУЛЬФАТИРОВАНИЯ АРАБИНОГАЛАКТАНА КОМПЛЕКСОМ СЕРНЫЙ АНГИДРИД – ПИРИДИН В СРЕДЕ ПИРИДИНА МЕТОДОМ ¹³ C ЯМР.....	175
Васильева Н.Ю., Левданский А.В., Скорцова Г.П., Петерсон И.В. ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ОСНОВАНИЯ НА СТЕПЕНЬ СУЛЬФАТИРОВАНИЯ АРАБИНОГАЛАКТАНА СУЛЬФАМИНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ДИОКСАНЕ	177
Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. СУЛЬФАТИРОВАНИЕ БЕТУЛИНА СУЛЬФАМИНОВОЙ КИСЛОТОЙ.....	179
Левданский В.А., Левданский А.В., Иванченко Н.М. СУЛЬФАТИРОВАНИЕ АЛЛОБЕТУЛИНА ХЛОРСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ДИОКСАНЕ И ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ	182
Болотник Е.В., Алексеева Л.И., Ларионов Л.П. РАНОЗАЖИВЛЯЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ ФИТОКОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЭКСТРАКТА <i>PRUNELLAL</i> . ПРИ ЛЕЧЕНИИ ТЕРМИЧЕСКИХ ОЖОГОВ	184
Петрова С.Н., Лебедева В.С. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ГЕКСАНОВОГО ЭКСТРАКТА УКРОПА	186
Золотарев Е.Е., Сафронов А.Ю., Кашевский А.В. АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОСУКЦИНАТА ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА В КИСЛЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ.....	187
Варданян Л.Р., Айрапетян С.А., Варданян Р.Л. СОДЕРЖАНИЕ И АКТИВНОСТЬ АНТИОКСИДАНТОВ ЭКСТРАКТА КОРНЯ ИМБИРЯ	189
Черников Д.А., Сафронов А.Ю., Кашевский А.В. ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПРИРОДНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ ПОЛИФЕНОЛЬНОЙ ПРИРОДЫ	192
Полина С.А., Ефремов А.А. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТОЦИАНОВ В ПЛОДАХ ЧЕРНИКИ ОБЫКНОВЕННОЙ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ МЕТОДОМ ВЭЖХ.....	194
Саенко И.И., Дейнека Л.А., Дейнека В.И. ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ПРИРОДНЫХ БЕТАЦИАНИНОВ.....	197
Сидоров А.Н., Дейнека В.И. ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ АНТОЦИАНОВ, АЦИЛИРОВАННЫХ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТОЙ	198
Дейнека В.И., Ву Тхи Нгок Ань. ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ АНТОЦИАНОВ С ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ	199
Романенко Е.П., Нефедов А.А., Карпова Е.В., Ткачев А.В. РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ ГРУПП НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ТЕРПЕНОВЫХ МЕТАБОЛИТОВ В РАСТЕНИЯХ ЮЖНОЙ СИБИРИ	200
Макарова Д.Л., Домрачев Д.В., Ткачев А.В. ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОБНАРУЖЕНИЯ ПРОАЗУЛЕНОВ В РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ	201
Зыкова И.Д., Ефремов А.А. КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА <i>EUPHORBIA VIRGATA</i> WALDST., ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО В СИБИРИ.....	201
Зыкова И.Д., Ефремов А.А. ЭФИРНОЕ МАСЛО СЕМЯН <i>PASTINACA SILVESTRIS</i> : КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ И АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ	203
Ефремов Е.А., Ефремов А.А. СЕЗОННЫЕ КОЛЕБАНИЯ В СОСТАВЕ ЭФИРНОГО МАСЛА ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ПИХТЫ СИБИРСКОЙ.....	205

Щипицына О.С., Ефремов А.А. ДИНАМИКА ВЫДЕЛЕНИЯ И ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА СЕМЯН СИБИРСКОГО ВИДА ДУДНИКА ЛЕКАРСТВЕННОГО – ДУДНИКА НИЗБЕГАЮЩЕГО	207
Зыкова И.Д., Ефремов А.А. КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА <i>BUPLEURUM SCORZONERAEFOLIUM L.</i>	209
Михайленко О.А. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА СВЕЖИХ И ВЫСУШЕННЫХ КОРНЕВИЩ ИРИСА БОЛОТНОГО	210
Тырков А.Г., Юртаева Е.А., Сухенко Л.Т. ПРОТИВОМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ НЕКОТОРЫХ РАСТЕНИЙ АСТРАХАНСКОГО РЕГИОНА	212
Губаненко Г.А. КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА <i>THYMUS SERPYLLUM L.</i>	214
Игамбердиева П.К., Ибрагимов А.А., Абдуганиев Б.Ё., Осинская Н.С. СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА И МИНЕРАЛЬНОГО КОМПЛЕКСА <i>ARTEMISIA SCOPARIA L.</i> , ПРОИЗРАСТАЮЩЕЙ В ВЫСОКОГОРЬЕ ЮЖНОЙ ФЕРГАНЫ.....	216
Ширеторова В.Г. СОСТАВ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ШЕЛУХИ ШИШЕК И СКОРЛУПЫ СЕМЯН <i>PINUS SIBIRICA DU TOUR</i> И <i>PINUS KORAIENSIS L.</i>	217
Курапов П.Б., Шаин С.С. СИСТЕМА ГОРМОНАЛЬНОЙ РЕГУЛЯЦИЯ ВТОРИЧНОГО МЕТАБОЛИЗМА ЭФИРОМАСЛИЧНЫХ И ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ.	218
Шушеначева А.М., Ефремов А.А. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕРУЛОВОЙ КИСЛОТЫ В РАЗЛИЧНЫХ ВЕГЕТАТИВНЫХ ЧАСТЯХ БОРЩЕВИКА РАССЕЧЕННОГО КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ	220
Костикова В.А., Кукушкина Т.А., Костиков Д.К. БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА <i>ATRAPHAXIS FRUTESCENS (L.) C. KOCH</i> , ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО В СИБИРИ.....	222
Мчедлури Т.Т., Маргалитаишвили Д.А., Гаголишвили М.Ш., Хохобаишвили Т.В. БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА, СОДЕРЖАЩИЕСЯ В МАСЛЕ ВИНОГРАДНЫХ КОСТОЧЕК СОРТА «САПЕРАВИ» (<i>VITIS VINIFERA L.</i>), И ИХ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ЖИВЫЕ ОРГАНИЗМЫ.....	224
Бойко Ю.А., Кравченко И.А., Мохаммед Али. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ НОВЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ НА ОСНОВЕ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ <i>CAPSICUM ANUUM L.</i>	226
Чистяченко Ю.С., Душкин А.В., Поляков Н.Э., Толстикова Т.Г., Хвостов М.В. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВОЙ И САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТ С ПОЛИСАХАРИДОМ АРАБИНОГАЛАКТАНОМ ИЗ ЛИСТВЕННИЦ <i>LARIX SIBIRICA</i> И <i>LARIX GMELINII</i>	228
Кукина Т.П., Фролова Т.С., Сальникова О.И. ЛИПОФИЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ <i>MALUS VACCATA L.</i>	230
Кукина Т.П. ЛИПОФИЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ ОБЛЕПИХИ	231
Щербаков Д.Н., Яременко А.Н., Генъш К.В., Базарнова Н.Г. ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ЭКСТРАКТОВ ЛАПКИ ОБЛЕПИХИ КРУШИНОВОЙ (<i>HIPPÓRNAË RHAMNOÍDES</i>).....	233
Трошина А.В., Роцин В.И. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ И ОКСИДЫ НЕЙТРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ КОРЫ ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ.....	235
Чернышева О.А., Роцин В.И. СОСТАВ КИСЛОТ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ РАЗНЫХ ЧАСТЕЙ КРОНЫ ЕЛИ АЯНСКОЙ	236
Седельникова Л.Л., Кукушкина Т.А. О СОДЕРЖАНИИ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ И САПОНИНОВ У ДЕКОРАТИВНЫХ РАСТЕНИЙ.....	237
Кузнецова А.А., Петрова С.Н., Одинцова Л.С. ИЗУЧЕНИЕ КАЧЕСТВЕННОГО И КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОСТАВОВ ЭКСТРАКТОВ ЛИСТЬЕВ ЧЕРНОЙ СМОРОДИНЫ	240
Макаров В.В., Каримов Д.Р., Кручин С.О., Кустов А.В., Березин М.Б., Березин Д.Б. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ЭКСТРАКЦИЮ ХЛОРОФИЛЛОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ.....	241
Дворникова Л.Г., Проценко Е.В. ОБНАРУЖЕНИЕ КАРОТИНОИДОВ И ХЛОРОФИЛЛОВ В СТОЛБИКАХ С РЫЛЦАМИ КУКУРУЗЫ МЕТОДОМ ВЭЖХ.....	244

Найденко Е.А., Шепелева О.В., Исаева Е.В. ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОВ ЛИСТЬЕВ ТОПОЛЯ БАЛЬЗАМИЧЕСКОГО.....	247
Воробьева В.М., Макарова О.Г. ГЕЛЕОБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ КАРМЕЛЛОЗЫ КАК ВАЖНЫЙ ФАКТОР СОЗДАНИЯ СОВРЕМЕННЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ.....	249
Коцуний О.В. СОСТАВ И СОДЕРЖАНИЕ НЕКОТОРЫХ ГЛИКОЗИДОВ КВЕРЦЕТИНА В РАСТЕНИЯХ <i>ASTRAGALUS MELILOTOIDES</i> PALLAS И <i>A. TENUIS</i> TURCZ.	251
Раимбаева Д.А., Попова Д.А., Ихсанов Е.С., Литвиненко Ю.А., Бурашева Г.Ш., Абилов Ж.А. ФИТОХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕКОТОРЫХ КАЗАХСТАНСКИХ ВИДОВ РАСТЕНИЙ СЕМЕЙСТВА МАРЕВЫХ (<i>CHENOPODIACEAE</i>) РОДА СВЕДА (<i>SUAEDA</i>).	253
Визуэтэ Кастро П., Ихсанов Е.С., Литвиненко Ю.А., Бурашева Г.Ш. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФИТОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СОЛЯНОКОЛОСНИКА ПРИКАСПИЙСКОГО (<i>HALOSTACHYS CASPICA</i>) СЕМЕЙСТВА МАРЕВЫХ (<i>CHENOPODIACEAE</i>).....	254
Корнева А.Ю., Музычкина Р.А., Корулькин Д.Ю. КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗЫ ТРАВЫ И КОРНЕЙ <i>POLYGONUM AMHIBIUM</i>	255
Мапалхан Н., Касымова А.Е., Умбетова А.К., Женис Ж., Бурашева Г.Ш., Абилов Ж.А., Султанова Н.А. АМИНО- И ЖИРНОКИСЛОТНЫЙ СОСТАВ КОРНЕЙ САКСАУЛА БЕЛОГО	256
Краснов Е.А., Савельева Е.Е., Ефремов А.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ <i>POTENTILLA ANSERINA</i> L.....	258
Артемкина Н.А. ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ РАСТЕНИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ ВОЗРАСТА	259
Алаудинова Е.В., Миронов П.В. НЕПРОТЕИНОГЕННЫЕ АМИНОКИСЛОТЫ ВЕГЕТАТИВНЫХ ОРГАНОВ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ	261
Высочина Г.И., Кукушкина Т.А., Васфилова Е.С., Шалдаева Т.М. К ВОПРОСУ О РАЦИОНАЛЬНОМ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СЫРЬЯ ВИДОВ РОДА <i>FILIPENDULA</i> MILL. – ЛАБАЗНИК	263
Сиромля Т.И., Рогачева О.Л., Качкин К.В. КАЧЕСТВО ЛЕКАРСТВЕННОГО СЫРЬЯ <i>ARTEMISIA SIEVERSIANA</i> WILLD, ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО НА ТЕРРИТОРИИ НОВОСИБИРСКА	265
Рязанцев О.Г., Темиргазиев Б.С., Атажанова Г.А., Адекенов С.М. ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОЛЫНИ СИВЕРСА	267
Кушекова Н.Д., Рязанцев О.Г., Атажанова Г.А., Адекенов С.М. МИКРОВОЛНОВАЯ ЭКСТРАКЦИЯ <i>AJANIA FRUTICULOSA</i> (LEDEB.) POLJAK.....	268
Кишкентаева А.С., Канафин Е.Н., Алибеков Д.Т., Ивасенко С.А., Атажанова Г.А., Адекенов С.М. СЕСКВИТЕРПЕНОВЫЕ ЛАКТОНЫ ИЗ <i>ARTEMISIA SEMIARIDA</i> (KRASCH. ET LAVR.) FILAT	269
Темиргазиев Б.С., Боханов Б.С., Лежнева М.Ю., Ромашикина М.И., Кажмуканова А.Р., Поляков В.В., Адекенов С.М. О СОСТАВЕ CO ₂ -ЭКСТРАКТА БЕРЕЗЫ ПОВИСЛОЙ.....	270
Ибраева А.Д., Темиргазиев Б.С., Атажанова Г.А., Адекенов С.М. ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РОМАШКИ АПТЕЧНОЙ.....	271
Ворошилов А.И., Бабаева Е.Ю., Бурова А.Е. СОДЕРЖАНИЕ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В СЫРЬЕ ЛОПУХА БОЛЬШОГО В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РЕЖИМОВ СУШКИ.....	273
Бычкова Ю.О., Бабаева Е.Ю., Вандышев В.В. ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПЛОДОВ НЕКОТОРЫХ РАСТЕНИЙ СЕМЕЙСТВА <i>ASTERACEAE</i>	274
Федосеева Л.М., Харлампович Т.А. ДИНАМИКА НАКОПЛЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДОННИКА ЛЕКАРСТВЕННОГО ТРАВЫ (<i>MELILOTUS OFFICINALIS</i> L.), ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО НА ТЕРРИТОРИИ АЛТАЙСКОГО КРАЯ.....	275
Ковехова А.В., Рыбин В.Г., Земнухова Л.А. НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА ИЗ ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК ПОДСОЛНЕЧНИКА	277
Антипова Е.А., Леонов В.В., Лейтес Е.А. АНАЛИЗ ЭКСТРАКТОВ И РАСТВОРОВ АЛОКАЗИИ КРУПНОКОРНЕВОЙ.....	278
Жумаганбетова Ж.М., Абилов Ж.А., Гемеджиева Н.Г., Султанова Н.А., Умбетова А.К. СТАНДАРТИЗАЦИЯ СУБСТАНЦИИ ГРЕБЕНЩИКА ЩЕТИНИСТОВОЛОСОГО	280

Шубаков А.А., Попейко О.В., Михайлова Е.А., Патова Е.Н., Шаранова И.Э., Володин В.В. МИКРОВОДОРОСЛИ ЕВРОПЕЙСКОГО СЕВЕРО-ВОСТОКА РОССИИ КАК ПРОДУЦЕНТЫ ЛИПИДОВ И БИОГЛИКАНОВ.....	281
Бровко О.С., Ивахнов А.Д., Бойцова Т.А., Паламарчук И.А., Боголицын К.Г. ПОЛУЧЕНИЕ ЛИШАЙНИКОВЫХ КИСЛОТ ИЗ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ АРКТИЧЕСКИХ ТЕРРИТОРИЙ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ	282
Гончарова Н.В., Сячинова Н.В., Тумурова Т.Б., Андрухович А.А. ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-КОЛЛОИДНЫХ СВОЙСТВ ИЗОПРОПИЛОВОГО ЭКСТРАКТА КОРЫ СОСНЫ	283
Слобода А.А., Гусакова М.А., Боголицын К.Г., Покрышкин С.А. ЭКСТРАКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА ЗДОРОВОЙ И ФАУТНОЙ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ (<i>POPULUS TREMULA</i>).....	284
Лобанова И.Ю., Турецкова В.Ф. ДИНАМИКА НАКОПЛЕНИЯ ФЕНОЛОГЛИКОЗИДОВ В ЛИСТЬЯХ ОСИНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ.....	286
Рудаков О.Б., Мирошниченко Л.А., Любарь А.В. АМАРАНТ – ЭФФЕКТИВНОЕ СРЕДСТВО ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЗДОРОВЫХ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ.....	288
Серебренникова О.В., Стрельникова Е.Б., Преис Ю.И., Дучко М.А. МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА РАСТЕНИЙ ПРЕСНОВОДНОГО ОЗЕРА КИРЕК.....	290
Ларина Г.В., Инишева Л.И. ХАРАКТЕРИСТИКА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ТОРФА ТУРОЧАКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ.....	292
Шарытов В.И., Береговцова Н.Г., Чудина А.И. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА САПРОПЕЛЕЙ НОВОСИБИРСКОЙ ОБЛАСТИ ОРГАНИЧЕСКОГО (ОЗЕРО КАЧКУЛЬНЯ) И ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОГО (ОЗЕРО БАРЧИН) ТИПОВ	294
Тарнопольская В.В., Квиткевич К.А., Александрова И.А., Роптопуло С.И., Саволайнен А.С., Киселева О.В., Алаудинова Е.В., Миронов П.В. ХАРАКТЕРИСТИКА УГЛЕВОДНОГО СОСТАВА НЕКОТОРЫХ ВИДОВ БАЗИДИАЛЬНЫХ ГРИБОВ.....	296
Мельникова Е.А., Миронов П.В. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА МЕТАБОЛИТОВ БАЗИДИОМИЦЕТА <i>PLEUROTUS PULMONARIUS</i> (ВЕШЕНКА ЛЕГОЧНАЯ), ВЫДЕЛЯЕМЫХ ПРИ СОВМЕСТНОМ КУЛЬТИВИРОВАНИИ С <i>LENTINUS EDODES</i> (ШИИТИКЕ) И С ГРИБАМИ РОДА <i>TRICHODERMA</i>	298
Лебедева Е.Л., Неудачина Л.К. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ЧАЕ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЗОННОГО ЭЛЕКТРОФЕРЕЗА.....	299
Зыкова И.Д., Ефремов А.А. ОЦЕНКА МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА НЕКОТОРЫХ ДИКОРАСТУЩИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ СИБИРСКОГО РЕГИОНА.....	301
Мяделец М.А. ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ <i>SCHIZONEPETA MULTIFIDA</i> L. (<i>LAMIACEAE</i> L.)	303
Мечикова Г.Я. <i>FRAGARIA ORIENTALIS</i> LOSINSK.: ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ, РЕЗУЛЬТАТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В МЕДИЦИНСКОЙ ПРАКТИКЕ	305
Халиков С.С., Теплякова О.И., Власенко Н.Г. КОМПОНЕНТЫ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В ПРЕПАРАТАХ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ	307
Калюта Е.В., Мальцев М.И., Александрова Т.Н., Шепелева О.В., Исаева Е.В. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭКСТРАКТОВ ТОПОЛЯ БАЛЬЗАМИЧЕСКОГО НА АКТИВНОСТЬ ПРОРАСТАНИЯ СЕМЯН ЗЕРНОВЫХ И ЗЕРНОБОБОВЫХ КУЛЬТУР	309
Ефремов Е.А., Назиров Р.А., Ефремов А.А. ВЛИЯНИЕ ЛЕТУЧИХ ФИТОНЦИДОВ ПИХТЫ СИБИРСКОЙ И СОСНЫ СИБИРСКОЙ НА СОЦИАЛЬНО-ПСИХОЛОГИЧЕСКИЙ КЛИМАТ В КОЛЛЕКТИВЕ	312
Жабеева А.Н., Итжанова Х.И., Адекенов С.М. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОТИВОПАРАЗИТАРНОГО СРЕДСТВА «САУСАЛИН».....	314
Щербатов Д.Н., Серебров В.В. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФИТОПРЕПАРАТА ФЛОРАБИС ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ МАСТИТА КОРОВ	317
Князева Л.Г., Вигдорovich В.И., Петрашев А.И., Кузнецова Е.Г. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ТЕХНИКИ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ.....	318
Покровский О.И., Паренаго О.О., Устинович К.Б., Лунин В.В. ПОТЕНЦИАЛ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В ПЕРЕРАБОТКЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ.....	320

III. УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ДЕЙСТВУЮЩИХ И СОЗДАНИЕ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И БУМАГИ

<i>Ломовский О.И., Асеева Т.А., Ломовский И.О.</i> МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ В ТРАДИЦИОННОЙ МЕДИЦИНЕ	324
<i>Бычков А.Л., Ломовский О.И.</i> МЕХАНОХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ КОНЦЕПЦИИ ЗЕЛЁНОЙ ХИМИИ	326
<i>Подгорбунских Е.М., Бычков А.Л., Ломовский О.И.</i> МАСШТАБИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ РИСОВОЙ ЛУЗГИ В ЦЕНТРОБЕЖНОЙ РОЛИКОВОЙ МЕЛЬНИЦЕ	328
<i>Михеев А.Н., Панкрушина Н.А.</i> ФИЗИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ЭКСТРАКЦИИ БАВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ	330
<i>Денисова М.Н.</i> ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОТРОПНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПРИГОДНОЙ ДЛЯ ФЕРМЕНТОЛИЗА И НИТРОВАНИЯ	332
<i>Фролова Е.И., Вураско А.В.</i> ИЗУЧЕНИЕ СПОСОБОВ МОДИФИКАЦИИ ТЕХНИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ НЕДРЕВЕСНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ МАТРИЦ.....	334
<i>Барбаи В.А., Нагорная Ю.Н.</i> МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА ИЗ ВОЛОКОН ЛЬНА	336
<i>Удиратина Е.В., Шахматов Е.Г., Васенева И.Н., Демин В.А.</i> РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С КОМПОНЕНТАМИ ЭПОКСИПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ	338
<i>Гришина Е.С., Кудрик Е.В.</i> ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРАХМАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЖЕЛЕЗА В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ.....	340
<i>Власова Е.А., Макаров С.В.</i> ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ОЧИСТКИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ.....	341
<i>Разговоров П.Б., Прокофьев В.Ю., Разговорова М.П.</i> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ И АКТИВИРОВАННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ЛЬНЯНОГО МАСЛА ОТ КАТИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ	343
<i>Разговоров П.Б., Ситанов С.В., Разговорова М.П.</i> ВЫДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ ИНГРЕДИЕНТОВ МАСЛА РАСТОРОПШИ ПЯТНИСТОЙ НА ГРАНУЛИРОВАННОЙ ВЕСЕЛОВСКОЙ ГЛИНЕ	345
<i>Трошин Д.П., Шишлов О.Ф., Глухих В.В.</i> ВЛИЯНИЕ КАРДАНОЛСОДЕРЖАЩИХ СВЯЗУЮЩИХ НА СВОЙСТВА ДРЕВЕСНОГО СЛОИСТОГО ПЛАСТИКА И БАКЕЛИЗИРОВАННОЙ ФАНЕРЫ.....	347
<i>Удиратина Е.В., Белый В.А.</i> ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КОУТСА–РЕДФЕРНА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ.....	348
<i>Гоготов А.Ф., До Тьем Тай, Каницкая Л.В., Станкевич В.К.</i> СКИПИДАР В КАЧЕСТВЕ ПРОМОТОРА АКТИВАЦИИ ФЕНОЛОВ КАК ИНГИБИТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ	350
<i>Еременко О.Н., Рязанова Т.В., Тюлькова Ю.А., Мишура П.В., Гончарова Н.В.</i> ПОЛУЧЕНИЕ ДУБИЛЬНОГО ЭКСТРАКТА ИЗ КОРЫ СОСНЫ	352
<i>Мамонтова Е.В., Зяблицева М.П.</i> ОКИСЛЕНИЕ ОСИНОВЫХ ОПИЛОК ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСТВОРА ХЛОРИДА НАТРИЯ В НЕПРЕРЫВНОМ РЕЖИМЕ	354
<i>Пожидяева А.Е., Глазков С.С., Рудаков О.Б.</i> МОДИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ОЛИГОМЕРАМИ	356
<i>Пожидяева А.Е., Глазков С.С., Рудаков О.Б.</i> ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬСТВА НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО И ПОЛИМЕРНОГО СЫРЬЯ	357
<i>Дудкин Д.В., Федяева И.М.</i> КОМПЛЕКСНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ТОРФА И ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ	359
<i>Ковшун А.А., Арёфьева О.Д., Земнухова Л.А.</i> К ВОПРОСУ О ПЕРЕРАБОТКЕ ЩЕЛОЧНЫХ ГИДРОЛИЗАТОВ ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК РИСА.....	361
<i>Чухарева Н.В.</i> СОРБЦИЯ ТОРФОМ ТОВАРНОЙ НЕФТИ НА ВОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ.....	363

Колосов П.В., Ильичева Т.Н., Базарнова Н.Г., Маркин В.И. УТИЛИЗАЦИЯ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ МИКРООРГАНИЗМАМИ-НЕФТЕДЕСТРУКТОРАМИ, ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ НА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЕ.....	364
Катраков И.Б., Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Голятин П.С. РАЗЛИЧНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ	366
Катраков И.Б., Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Голятин П.С. РАЗЛИЧНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ, ПОДВЕРГНУТОЙ КАВИТАЦИОННОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ	368
Агеев М.А., Блинова И.А. СПОСОБ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЧАСТИЦ ТИПОГРАФСКОЙ КРАСКИ ИЗ МАКУЛАТУРНОЙ МАССЫ	369
Кожевников С.Ю., Ковернинский И.Н. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ «СКИФ СПЕШИАЛ КЕМИКАЛЗ» И ИННОВАЦИОННЫЕ РАЗРАБОТКИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ТЕХНОЛОГИИ БУМАГИ	371
Острик С.И., Кожевников С.Ю. ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ НОВОГО ФЛОКУЛЯНТА НА КАЧЕСТВО МАКУЛАТУРНОГО КАРТОНА	372
Остапенко А.А., Кожевников С.Ю. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ «УЛЬТРАРЕЗ 200» И «УЛЬТРАСАЙЗ 200» НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ БУМАГИ ИЗ МАКУЛАТУРЫ МАРОК МС-5В И МС-8В	374
Вдовина О.С., Кожевников С.Ю. РАЗРАБОТКА СИНТЕТИЧЕСКОГО КЛЕЯ ДЛЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПРОКЛЕЙКИ БУМАГИ И КАРТОНА, ИСПЫТАНИЕ ЕГО ЭФФЕКТИВНОСТИ	375
Малиновская Г.К., Литвинова Л.В. СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ МАКУЛАТУРЫ ПРИ ОГРАНИЧЕННОМ РАСХОДЕ ВОДЫ.....	376
Желновач А.В., Прожерина А.М., Маслаков П.А., Первова И.Г., Маслакова Т.И., Вураско А.В., Фролова Е.И. СОРБЦИОННО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БУМАГИ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА	378
Никитина С.Ю., Рудаков О.Б. НОВАЯ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РЕКТИФИКАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ЭТАНОЛА	379
Ларионова А.И., Алашкевич Ю.Д., Ерофеева А.А. ВЗАИМОСВЯЗЬ КОЭФФИЦИЕНТА ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ С ОТДЕЛЬНЫМИ БУМАГООБРАЗУЮЩИМИ СВОЙСТВАМИ ВОЛОКНИСТОЙ МАССЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБАХ ЕЕ ОБРАБОТКИ	381
Воронин И.А., Алашкевич Ю.Д. ВЛИЯНИЕ СИЛ ТРЕНИЯ НА ВОЛОКНИСТЫЙ МАТЕРИАЛ РАБОЧИХ ОРГАНОВ УСТАНОВКИ С ИНЕРЦИОННЫМИ ТЕЛАМИ НА ПРОЦЕСС РАЗМОЛА	383
Кожухов В.А., Ларионова А.И., Кожухова Н.Ю., Алашкевич Ю.Д. ЗАВИСИМОСТЬ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ БУМАГИ ОТ ХАРАКТЕРА СИЛОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРИ ОБРАБОТКЕ ВОЛОКНИСТОЙ МАССЫ	385
Ковалев В.И., Алашкевич Ю.Д. АНАЛИЗ СИЛОВЫХ ФАКТОРОВ ПРИ КОНТАКТЕ СТРУИ С ПРЕГРАДОЙ.....	387
Марченко Р.А., Алашкевич Ю.Д. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КАЧЕСТВЕННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ВТОРИЧНОГО ВОЛОКНИСТОГО СЫРЬЯ ОТ СПОСОБА РАЗМОЛА.....	390
Войнов Н.А., Алашкевич Ю.Д., Жукова О.П., Земцов Д.А. ВИХРЕВОЙ ИСПАРИТЕЛЬ В ТЕХНОЛОГИЯХ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ.....	392
Шуркина В.И., Алашкевич Ю.Д., Воронин И.А. ОТДЕЛЬНЫЕ БУМАГООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТОЙ МАССЫ ПРИ ЕЕ РАЗМОЛЕ В ДИСКОВОЙ МЕЛЬНИЦЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАРНИТУРЫ С КРИВОЛИНЕЙНОЙ ФОРМОЙ НОЖЕЙ.....	394
Руденко А.П., Иванов Д.А., Иванов К.А. ПРИКЛАДНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПОЛОЖЕНИЙ ПО ДИСПЕРГИРОВАННОМУ РЕЖИМУ ТЕЧЕНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ СУСПЕНЗИЙ	395
Карбышев М.А., Алашкевич Ю.Д. РАЗМОЛ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ГАРНИТУРЫ С ПРОСТРАНСТВЕННЫМ РАСПОЛОЖЕНИЕМ НОЖЕЙ	398
Хмелев В.Н., Цыганок С.Н., Хмелев С.С. УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ С ЖИДКОЙ ФАЗОЙ	400

IV. ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСНОГО И ДРУГОГО ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ МЕТОДАМИ БИОТЕХНОЛОГИИ

Фридман О.А., Сорокина А.В. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ	403
Гладышева Е.К., Люханова И.В. РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ВЫРАЩЕННОЙ НА ФЕРМЕНТАТИВНОМ ГИДРОЛИЗАТЕ МИСКАНТУСА	404
Макарова Е.И. ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ ГИДРОЛИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ СУБСТРАТА.....	406
Студеникина С.А., Макарова Е.И., Скиба Е.А. РЕЗУЛЬТАТЫ ФЕРМЕНТОЛИЗА ТЕХНИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ЩЕЛОЧНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИЕЙ МИСКАНТУСА, В ДИАПАЗОНЕ pH 3,5–5,5.....	408
Щербакова Т.П., Удиратина Е.В., Макарова Е.И., Будаева В.В. МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ К ФЕРМЕНТАТИВНОМУ ГИДРОЛИЗУ	410
Голязимова О.В., Политов А.А. ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ НА ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ ГИДРОЛИЗ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СЫРЬЯ	412
Баймашева Ф.Б., Политов А.А., Голязимова О.В. ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ЦЕЛЛЮЛАЗНЫХ ФЕРМЕНТОВ.....	413
Кадникова И.А., Аминина Н.М., Рогов А.М. ФЕРМЕНТАТИВНАЯ ОБРАБОТКА МОРСКИХ ВОДОРΟΣЛЕЙ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОРМОВЫХ ДОБАВОК ДЛЯ МАРИКУЛЬТУРЫ.....	415
Скиба Е.А., Шахматов Е.Г., Удиратина Е.В. ФЕРМЕНТАТИВНЫЕ ГИДРОЛИЗАТЫ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ КАК ПИТАТЕЛЬНАЯ СРЕДА ДЛЯ СИНТЕЗА БИОЭТАНОЛА.....	416
Байбакова О.В. ЗАВИСИМОСТЬ ВЫХОДА БИОЭТАНОЛА ОТ ВИДА СЫРЬЯ И СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ ЦЕЛЛЮЛОЗ	418
Киселева О.В., Терентий С.В., Тарнопольская В.В., Квиткевич К.А., Миронов П.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТЕЙ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГЛУБИННОГО МИЦЕЛИЯ СЕРНО-ЖЕЛТОГО ТРУТОВИКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БЕЛКОВЫХ ПИЩЕВЫХ И КОРМОВЫХ ПРОДУКТОВ.....	420
Павлов И.Н. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТЕЙ РЕЗУЛЬТАТОВ ГИДРОТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СЫРЬЯ ОТ УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА В РЕАКТОРЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ.....	422
Цыганова С.И., Королькова И.В., Фетисова О.Ю., Каргин В.Ф. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ДРЕВЕСНОЙ БИОМАССЫ ПОСЛЕ ВОДНОЙ ОБРАБОТКИ НА СИНТЕЗ ПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО ПРОДУКТА	425
Пикозина М.А., Литовка Ю.А., Чупрова Н.А., Рязанова Т.В. ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ КОРЫ СОСНЫ ГРИБАМИ РОДА FUSARIUM	427
Рязанова Т.В., Федорова О.С. РЕКУЛЬТИВАЦИЯ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ЗЕМЕЛЬ БИОСОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ.....	429
Якимов Д.И., Пашев М.П., Недков П.Т., Илиева Т., Николова Е. СОСТАВ И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ УДОБРЕНИЙ «АМИНОБЕСТ» И «ГРИЙНФОЛ».....	431
Сизова Н.В. СОДЕРЖАНИЕ АНТИОКСИДАНТОВ В РЕДКОИСПОЛЬЗУЕМЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЛАХ	433
Аутлов С.А., Мамлеева Н.А., Базарнова Н.Г., Лунин В.В. ДЕСТРУКЦИЯ ЛИГНИНА И УГЛЕВОДОВ ДРЕВЕСИНЫ ПРИ ОЗОНИРОВАНИИ	436

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	437

I. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ И ТКАНЕЙ В ПРОЦЕССАХ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗМОЛОТОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

И.И. Осовская, В.С. Байкова, Г.М. Полторацкий

*Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, ул. Ивана Черных, 4, Санкт-Петербург, 198095 (Россия),
e-mail: iraosov@mail.ru*

Цель работы: установить зависимость между термодинамическими свойствами целлюлозы и связеобразующей способностью размолотых целлюлозных волокон.

Объектом исследования служили образцы сульфатной беленой и небеленой целлюлоз из хвойных и лиственных пород древесины ОАО «Светогорск».

В работе получены интегральные теплоты взаимодействия размолотых целлюлоз при времени размола 0–40 мин при 298 К; сняты изотермы сорбции паров воды в широком интервале относительных давлений p/p_0 . В работе для калориметрических измерений обезвоживание влажных образцов целлюлозы с различной степенью помола проводили двумя способами. По первому из них образцы сушили в стеклянных ампулах при температуре 378 К в вакууме, над пятиокисью фосфора до постоянной массы. По второму способу с целью сохранения капиллярно-пористой структуры целлюлозы воду вытесняли методом замены растворителей (сушка инклюдированием).

В работе показано, что повышение теплот смачивания инклюдированных образцов в начальный период размола связано не только с ослаблением водородных связей, но и с образованием новых сорбционных центров – карбонильных групп, образовавшихся в результате деструкции целлюлозы при размоле. Увеличение сорбирующей поверхности, обусловленное повышением подвижности образовавшихся при размоле коротких цепей, и связанное с этим увеличение концентрации карбонильных групп способствуют повышению прочности опытных отливок. С увеличением времени размола происходит снижение всех измеряемых параметров, обусловленное процессом прогрессирующей деструкции и, как следствие, с вторичной кристаллизацией, типичной для полимеров в высокоэластическом состоянии.

Практическая значимость: получение зависимостей термодинамических параметров целлюлозы от времени размола позволяет сделать вывод о возможном регулировании свойств целлюлозы при ее подготовке для получения бумаги.

ВЛИЯНИЕ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ МАТРИЦЫ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ФЛАВОНОИДА КВЕРЦЕТИНА ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Д.В. Орлов^{1,2}, А.Л. Бычков², И.О. Ломовский²

¹*Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 (Россия)*

²*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия), e-mail: denorlov_25@mail.ru*

На сегодняшний день проблемой механохимического получения препаратов, содержащих флавоноиды, является быстрая деградация при механической обработке целевых веществ по реакциям окислительной полимеризации и окислительной деструкции [1, 2]. Лишь в некоторых случаях флавоноиды в составе растительного сырья проявляют устойчивость к механическому воздействию, что позволяет применять при переработке сырья механохимические подходы [2]. По-видимому, процессы стабилизации во многом определяются лигноцеллюлозной матрицей и типом ее взаимодействия с неустойчивыми соединениями.

Цель работы – изучить влияния лигноцеллюлозной матрицы и ее отдельных компонентов на механохимическую устойчивость представителя класса флавоноидов – кверцетина.

Базируясь на гипотезе, что биологически активные флавоноиды могут быть сорбированы на клеточной стенке или существовать в клетке в виде отдельной твердой фазы, исследовались два типа модельных систем, а именно: механическая смесь «кверцетин + матрица» и кверцетин, сорбированный на матрице. Соотношения флавоноида и матрицы во всех случаях 1 : 100. В качестве матрицы использовалась солома пшеницы, продукты ее химической (в т.ч. механохимической) модификации, а также товарные реактивы микрокристаллической целлюлозы и лигнина (Sigma Aldrich).

Твердый кверцетин в индивидуальном виде или в смесях с матрицами в указанных условиях механической обработки деградирует за 30 мин на 10–50%. В этих же условиях уменьшение концентрации кверцетина, сорбированного на солому пшеницы, не наблюдается.

Поскольку стабилизирующий эффект наиболее сильно проявляется в случае нахождения кверцетина в сорбированном состоянии, можно предполагать, что в исходном флавоноид-содержащем растительном сырье целевые вещества также находятся в сорбированном состоянии, а не в виде отдельной фазы.

Для определения вклада полимеров, входящих в состав лигноцеллюлозы, в стабилизацию кверцетина были проведены эксперименты в которых в качестве матриц использовались целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин, выделенные в индивидуальном виде. Результаты представлены на рисунке 2. Видно, что каждый из компонентов по отдельности дестабилизирует кверцетин. По-видимому, за стабилизацию отвечает не только химический состав матрицы, но и ее супрамолекулярное строение.

Для определения вклада структуры из матрицы соломы химическими методами [3] были удалены отдельные компоненты, на оставшуюся часть матрицы сорбирован кверцетин и определена его устойчивость к механическому воздействию. На рисунке 3 видно, что стабилизирующий эффект оказывают матрицы с удаленной гемицеллюлозой и с частично удаленными гемицеллюлозой и лигнином. В результате можно сделать предположение, что сохранение целлюлозой структуры лигноцеллюлозного материала играет решающую роль в стабилизации кверцетина в растительном сырье.

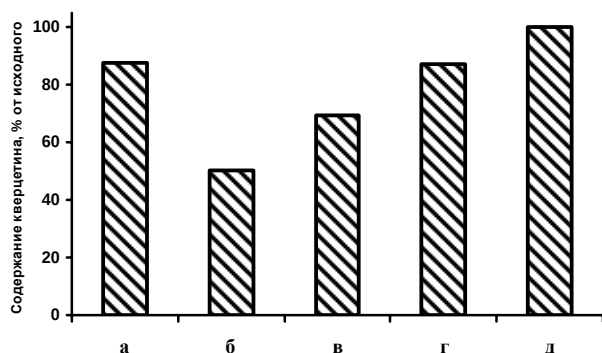


Рис. 1. Относительное изменение содержания кверцетина после механической обработки образцов кверцетина: а – без матрицы, б – смесь с кристаллической целлюлозой, в – сорбция на кристаллической целлюлозе, г – смесь с соломой пшеницы, д – сорбция на соломе пшеницы

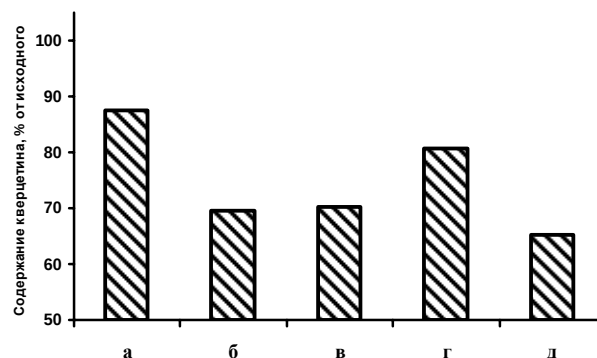


Рис. 2. Относительное изменение содержания кверцетина после механической обработки образцов кверцетина: а – без матрицы, б – сорбция на кристаллической целлюлозе, в – сорбция на аморфной целлюлозе, г – сорбция на гемицеллюлозе, д – сорбция на лигнине

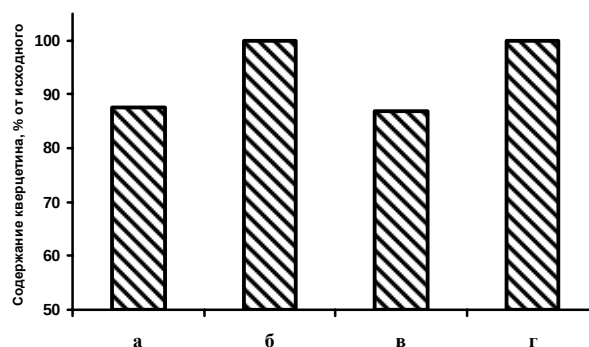


Рис. 3. Относительное изменение содержания кверцетина после механической обработки образцов кверцетина: а – без матрицы, б – сорбция на соломе пшеницы, в – сорбция на соломе без гемицеллюлозы, г – сорбция на соломе без гемицеллюлозы и части лигнина

Таким образом, установлено, что в первую очередь на устойчивость кверцетина влияет тип его взаимодействия с матрицей. Сорбция на матрице стабилизирует кверцетин, в то же время механические смеси «флавоноид – матрица» стабильностью не обладают.

Извлечённые из лигноцеллюлозной матрицы полимеры (целлюлоза кристаллическая, аморфная, лигнин, гемицеллюлоза) в индивидуальном и разупорядоченном виде снижают механохимическую устойчивость кверцетина. При этом супрамолекулярные композиты – матрицы с сохранением структуры лигноцеллюлозы – увеличивают устойчивость кверцетина.

Список литературы

1. Гришина, Е.И. Фармакогнозия. Электронное учебное пособие / Е.И. Гришина, И.С. Погодин, Е.А. Лукша. Омск, 2008. 1024 с. (http://yunyj.com/farmakognosiya_lekcii.html).
2. Lomovsky O., Lomovsky I. Mechanochemically Assisted Extraction // Enhancing Extraction Processes in the Food Industry / ed. by N. Lebovka, E. Vorobiev, F. Chemat. NY; London, 2011. Pp. 362–397.
3. Bychkov A.L., Ryabchikova E.I., Korolev K.G., Lomovsky O.I. Ultrastructural changes of cell walls under intense mechanical treatment of selective plant raw material // Biomass and Bioenergy. 2012. Vol. 47. Pp. 260–267.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ ГИДРОЛИЗ БИОМАССЫ ТРОСТНИКА

Е.М. Подгорбунских^{1,2}, А.Л. Бычков², О.И. Ломовский²

¹Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 (Россия)

²Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия), e-mail: podgorbunskih@bk.ru; bychkov_a@solid.nsc.ru

Производство биотоплива второго поколения из невостребованного в пищевой промышленности или кормлении животных лигноцеллюлозного сырья является актуальной и востребованной задачей [1]. Сложное супрамолекулярное строение лигноцеллюлозных материалов и наличие ингибирующих веществ (лигнин, ацилированные гемицеллюлозы) препятствуют эффективному протеканию ферментативного гидролиза углеводов, что обуславливает необходимость в предварительной обработке (активации) сырья. Известно несколько способов активации, а именно механическая обработка, экструзия, взрывной автогидролиз, взрыв сверхкритическим CO₂ и SO₂, обработка микроволновым излучением и ультразвуком, озонлиз, щелочной или кислотный гидролиз, обработка ионными жидкостями или органическими растворителями, биологические методы [2, 3]. Недостатки большинства предлагаемых решений связаны с проведением процесса в жидкой фазе, применением агрессивных или опасных реагентов, высоких давлений и температур. В таких условиях возможно протекание побочных реакций разложения, продукты которых также способны ингибировать ферменты.

Известно, что использование механической обработки приводит к снижению степени кристалличности целлюлозы, увеличению площади поверхности, доступной для адсорбции ферментов, и разупорядочению супрамолекулярной структуры клеточных стенок, что способствует увеличению эффективности ферментативного гидролиза [4–6, 8]. Однако большинство из известных в литературе достижений было получено на низколигнифицированном сырье. Высоколигнифицированное сырьё, вследствие ингибирования лигнином ферментов, изучено менее глубоко.

Целью данной работы было экспериментальное изучение процессов, приводящих при механической активации высоколигнифицированной биомассы тростника к получению реакционно-способных продуктов, пригодных для эффективного проведения ферментативного гидролиза.

Для минимизации влияния на изучаемые процессы разницы в составе и строении тканей заготовленных растений были отделены и использованы для проведения экспериментов стебли длиной 0,5–1 м. Материал, высушенный до влажности около 7%, был измельчён на ножевой мельнице до частиц со средним размером 0,5–1 мм. С точки зрения химического состава выбранное лигноцеллюлозное сырьё является высоколигнифицированным, содержание лигнина – 38%. Доли остальных структурных полимеров составили 26 и 17% для целлюлозы и гемицеллюлозы соответственно. При помощи сканирующей электронной микроскопии (рис. 1) было установлено, что подготовленный таким образом материал имеет волокнистую морфологию, представительную не отличающуюся от исходных стеблей тростника.

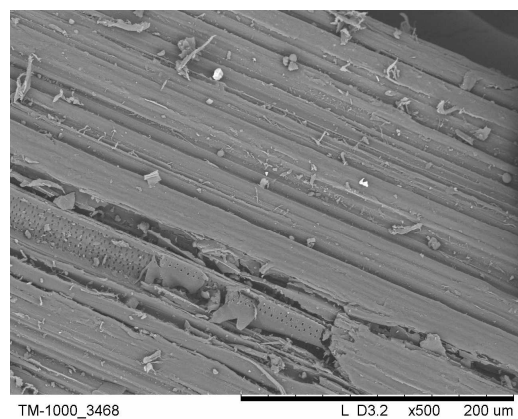


Рис. 1. Морфология частиц измельченных стеблей тростника

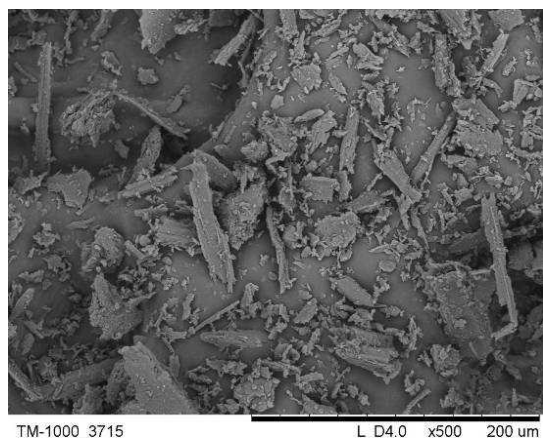
Из литературных данных известно, что для лигнина характерны три температуры плавления, равные -46 , 19 и 90 °С, соответствующие фазовым переходам разупорядоченной и упорядоченной частей. Целлюлоза имеет температуры плавления -27 и 135 °С. Значения температур плавления гемицеллюлоз сильно различаются для различных видов растительного сырья, но не превышают 180 – 181 °С [7]. С использованием механического активатора типа «атритор» были проведены модельные эксперименты при различной температуре обработки: при температуре кипения жидкого азота (-196 °С), когда компоненты находятся в застеклованном состоянии, и при температуре 180 °С, когда часть полимеров переходит в высокоэластичное состояние.

При хрупком измельчении лигноцеллюлозного материала морфология частиц (рис. 2а) не изменяется, наблюдается лишь уменьшение среднего размера частиц с 244 до 44 мкм. При повышении температуры механической обработки и расстекловывании полимеров происходит пластическая деформация материала, наблюдается образование слоистых агрегатов (рис. 2б). Средневесовой размер частиц в этом случае составляет 62 мкм.

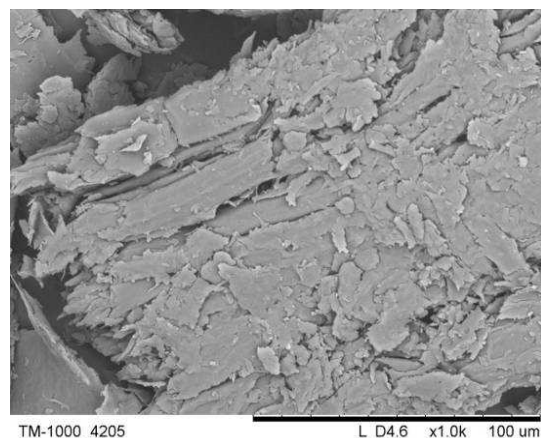
Известно, что на скорость и степень ферментативного гидролиза влияют такие физико-химические параметры, как удельная площадь поверхности субстрата, степень кристалличности и полимеризации целлюлозы, упорядоченность супрамолекулярной структуры клеточных стенок [1, 8].

Методом десорбции азота установлено, что механическая обработка приводит к увеличению площади поверхности. Однако стоит заметить, что площадь поверхности не пропорциональна размеру частиц. Так, продукт активации при 180 °С не характеризуется малым размером частиц, но имеет максимальную удельную площадь. Предположительно, это объясняется частичным разложением лигнина и образованием пор. Предварительные данные просвечивающей электронной микроскопии подтверждают данное предположение и свидетельствуют о разупорядочении супрамолекулярной структуры клеточных стенок.

Дифракцией рентгеновских лучей показано, что при механической активации снижается степень кристалличности целлюлозы. При этом степень кристалличности ниже при пониженной температуре.



(a)



(b)

Рис. 2. Микрофотографии частиц биомассы тростника после 20 мин механической активации при -196 °С (a) и 180 °С (b)

Характеристики продуктов механической активации (МА) и выход низкомолекулярных углеводов.

Образец	Средний размер частиц, мкм	$S_{уд}$, м ² /г	Степень кристалличности, %	Выход углеводов, %
Сырьё 0,5–1 мм до активации	244	0,1	69	12,8
МА при -196 °С	44	2,5	48	19,1
МА при 180 °С	62	3,2	59	14,8

Для определения эффективности ферментативного гидролиза была изучена кинетика реакции. Установлено, что максимальная, для изученных модельных условий степень гидролиза и начальная скорость реакции соответствуют хрупкому измельчению.

Таким образом, можно заключить, что высоколигнифицированное растительное сырьё, подвергающееся механической активации в условиях хрупкого разрушения, приобретает повышенную реакционную способность по сравнению с исходным материалом и продуктом активации при повышенной температуре. Повышение начальной скорости гидролиза и общего выхода низкомолекулярных углеводов при протекании ферментативного гидролиза объясняется увеличением удельной площади поверхности, аморфизацией целлюлозы и разупорядочением супрамолекулярной структуры клеточных стенок.

Список литературы

1. Alvira P., Tomas-Pejo E., Ballesteros M., Negro M.J. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review // *Bioresource Technology*. 2010. V. 101. Pp. 4851–4861.
2. Galbe M., Zacchi G. Pretreatment of lignocellulosic materials for efficient bioethanol production // *Adv Biochem Engin/Biotechnol*. 2007. V. 108. Pp. 41–65.
3. Mood S.H., Golfeshan A.H., Tabatabaei M., Jouzani G.S., Najafi G.H., Gholami M., Ardjmand M. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. V. 27. Pp. 77–93.
4. Patent WO 2011/002329 (Russia). Method for preparation of oil palm waste to enzymatic hydrolysis for production of water-soluble carbohydrates / K.G. Korolev, O.I. Lomovsky, A.A. Politov, O.V. Golyazimova, A.L. Bychkov // A1. 06.01.2011.
5. Masarin F., Gurplihars D.B., Baffa D.C.F., Barbosa M. HP., Carvalho W., Ferraz A., Milagres A.MF. Chemical composition and enzymatic digestibility of sugarcane clones selected for varied lignin content // *Biotechnology for Biofuels*. 2011. V. 4. Pp. 55–64.
6. Shields S., Boopathy R. Ethanol production from lignocellulosic biomass of energy cane // *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2011. V. 65. Pp. 142–146.
7. Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Картаков И.Б., Маркин В.И., Микушина И.В., Ольхов Ю.А., Худенко С.В. Методы исследования древесины и ее производных : учебное пособие. Барнаул, 2002. 160 с.
8. Клесов А.А., Синицин А.П. Ферментативный гидролиз целлюлозы. IV. Влияние физико-химических и структурных факторов субстрата на эффективность ферментативного гидролиза // *Биоорганическая химия*. 1981. Т. 7, № 12. С. 1801–1812.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ МОНОЭТАНОЛАМИН(N→В)ФЕНИЛБОРАТОМ, МЕТОДОМ РФЭС

И.В. Степина, О.А. Кляченкова

Московский государственный строительный университет (Национальный исследовательский университет), Ярославское ш., 26, Москва, 129337 (Россия), e-mail: olchik805@mail.ru

Поверхность древесно-целлюлозных материалов, имеющих капиллярно-пористую структуру, содержит молекулы, характеризующиеся наличием спиртовых гидроксильных групп и обладает гидрофильным характером. В процессе эксплуатации во влажных условиях, при погружении в воду, такие материалы активно впитывают капельно-жидкую влагу и очень быстро достигают значений влажности, при которых начинаются процессы биокоррозии. В связи с этим изменение химического состава поверхности древесно-целлюлозных материалов (ДЦМ) за счет модификации соответствующими продуктами является основным методом защиты ДЦМ от биокоррозии.

В соответствии с требованиями экологии модификатор должен быть водорастворимым и при низкой концентрации обеспечивать высокую степень защиты [1]. Для обеспечения долговечного защитного действия мо-

дификатор должен иметь функциональные группы, способные вступать в химическое взаимодействие со спиртовыми гидроксилами целлюлозы и образовывать гидролитически устойчивые связи с поверхностью подложки. В опубликованных ранее работах [2, 3] приводится подробное обоснование использования боразотных соединений для обеспечения биостойкости древесины сосны строительных конструкций.

В отличие от цитированных выше работ, мы впервые использовали для модификации поверхности целлюлозы моноэтаноламин-(N→B)фенилборат, заменив в процессе синтеза борную кислоту фенилборной. Введение фенильного радикала в состав модификатора должно, по нашему мнению, усилить фунгицидные свойства последнего.

В качестве подложки использовали измельченную сульфатную целлюлозу. Модифицирование проводили при комнатной температуре путем погружения подложки в избыток модификатора при постоянном помешивании в течение 3 часов. После чего целлюлозу сутки выдерживали на воздухе, затем избыток модификатора удаляли с поверхности длительной экстракцией водой, и далее образцы высушивали на воздухе до постоянной массы.

Исследование поверхности модифицированной целлюлозы проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе Kratos Axis Ultra DLD с использованием монохроматического AlK_{α} излучения при мощности рентгеновской пушки 150 Вт. В обзорном спектре исследованного образца (рис. 1) наблюдаются линии углерода, кислорода, азота и бора. Спектры отдельных линий элементов были разложены на компоненты, отвечающие различным типам связи элементов. Параметры разложения и концентрации элементов приведены в таблице. В опубликованной ранее работе [3] проводилось исследование поверхности целлюлозы, модифицированной 50%-ными водными растворами моно- и диэтаноламин(N→B)боратами, методом РФЭС. Несмотря на то, что в нашем случае концентрация применяемого модификатора была значительно ниже, чем в цитированной работе, и составляла всего 10%, нам удалось достигнуть значительно более высокого содержания атомов бора и азота в составе модифицированной подложки (табл.). Это говорит о наибольшей эффективности нового модификатора поверхности целлюлозы.

В спектре 1s-электронов азота (рис. 2) можно выделить три компоненты. Компонента с энергией связи 399,5 эВ характерна для азота, входящего в состав различных CNH групп (нитрильных, пиридиновых и др.) [4]. Компонента с энергией связи 402,2 эВ может быть отнесена к ионам типа NH_4^+ , NR_4^+ . Однозначно интерпретировать происхождение компоненты азота с энергией связи 400,8 эВ довольно сложно. Возможно, что она обусловлена азотом в NCO группах или связана с координацией атомов бора с неподеленной электронной парой атомов азота.

Спектр бора (рис. 3) наблюдается в основном в виде симметричной линии с энергией связи 191,6 эВ с небольшим плечом с энергией связи 192,8 эВ. Энергия связи слабоинтенсивной компоненты близка к энергии связи окисленного трехкоординированного бора в оксидах, гидрооксидах боратов. Появление компоненты с энергией связи 191,6 эВ может быть связано с появлением четырехкоординированного бора, что приводит к переносу дополнительного отрицательного заряда на атом бора и уменьшению энергии связи линии бора. Сравнение концентраций азота и бора в образце (табл.) показывает, что дополнительная координация атомов бора не может происходить только на атомах азота, т.к. концентрация азота в образце заметно меньше, чем концентрация бора. Поэтому образование четырехкоординированных атомов бора, вероятно, протекает и с участием атомов кислорода целлюлозы.

Концентрации элементов на поверхности образца, энергии связи компонент спектров, соответствующие им типы связей и концентрации элементов с данным типом связи

РФЭС спектр	Концентрация элемента*, ат. %	Энергия связи компоненты, эВ	Тип связи	Концентрация элемента для данного типа связи*, ат. %
O 1s	33,00	531,1	OH ⁻	0,60
		533,0	C–O–C, OH–C,	33,00
N 1s	0,70	399,5	N–C,H	0,20
		400,8	N→B	0,40
		402,2	NH_4^+ , NR_4^+	0,10
C 1s	63,00	284,8	C–C,H	18,00
		286,7	C–O	37,20
		288,1	O–C–O	8,40
B 1s	1,70	191,6	$[BO_4]^{-5}$	1,60
		192,8	$[BO_3]^{-3}$	0,17

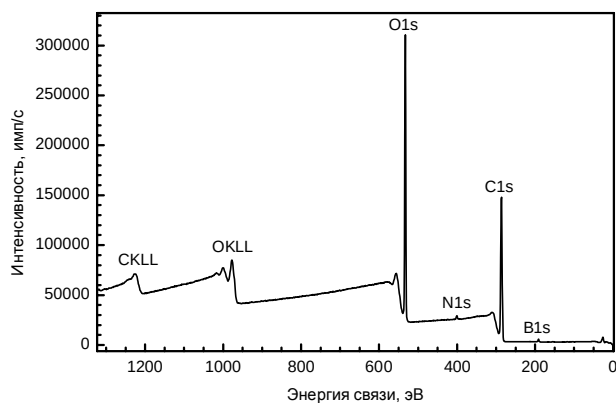


Рис. 1. Обзорный РФЭС спектр исследованного образца

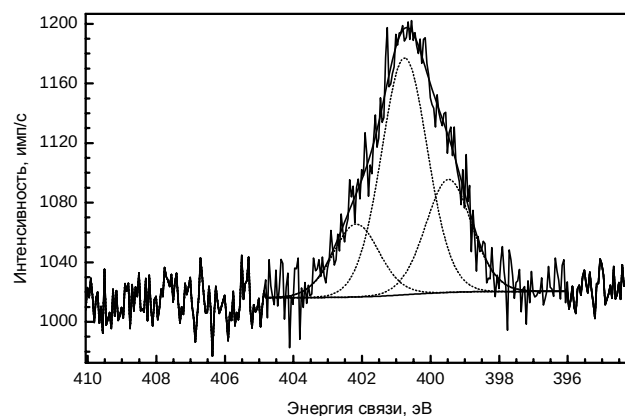


Рис. 2. РФЭС спектр N1s-электронов исследованного образца

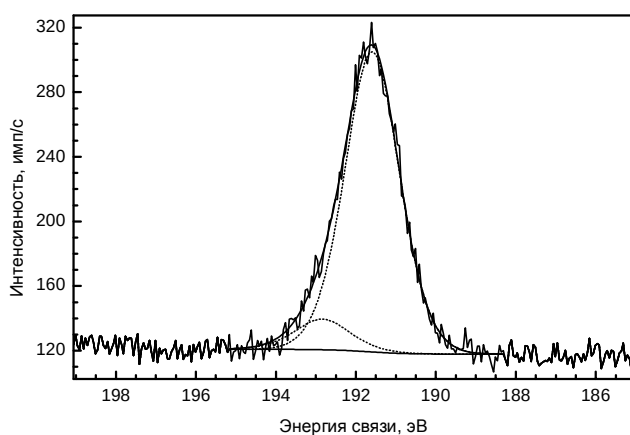
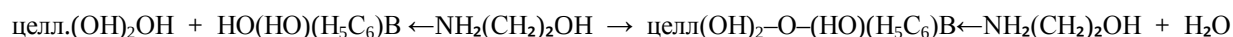


Рис. 3. РФЭС спектр B1s-электронов исследованного образца

На основании полученных экспериментальных данных можно утверждать, что при модификации поверхности целлюлозы моноэтаноламин($N \rightarrow B$)-фенилборатом происходит образование гидролитически устойчивых связей между молекулами модификатора и подложки. Вероятный характер взаимодействия можно представить в виде схемы:



Стабильность полученного соединения обусловлена координационным числом атома бора, равным четырем. В этом случае нуклеофильная атака молекулами воды невозможна, в связи с чем гидролиз не протекает. При модификации по приведенной выше схеме, поверхность целлюлозы, хотя и не приобретает гидрофобный характер, однако насыщается молекулами, содержащими борзотные соединения, которые обладают свойствами антисептиков и антипиренов.

Список литературы

1. Покровская Е.Н. Сохранение памятников деревянного зодчества с помощью элементарорганических соединений. Химико-физические основы увеличения долговечности древесины: Монография. М., 2009. 136 с.
2. Котенева И.В., Котлярова И.А., Сидоров В.И. Комплексная защита древесины составами на основе борзотных соединений // Строительные материалы. 2010. №6. С. 56–58.
3. Котенева И.В. Борзотные модификаторы поверхности для защиты древесины строительных конструкций: монография. М., 2011. 191с.
4. Beamson G., Briggs D. High resolution XPS of organic polymers: The Scienta ESCA 300 database. Chichester: John Wiley & Sons, 1992.

НОВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПО ХИМИЧЕСКОМУ СОСТАВУ МИСКАНТУСА И КАЧЕСТВУ ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ НЕГО ЦЕЛЛЮЛОЗ

Ю.А. Гисматулина, В.В. Будаева

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск,
659322 (Россия), e-mail: julja.gismatulina@rambler.ru

В настоящее время древесина остается основным источником для производства целлюлозы. Однако с целью сохранения лесных ресурсов ведутся активные работы по частичной замене древесного сырья на альтернативное – однолетние растения. К однолетнему растительному сырью относят такие культуры, как хлопок, мискантус, лен, коноплю, рами, джут, пшеницу, рожь, рис, эспарто, тростник, солому гречихи, плодовых оболочек овса, риса и гречихи [1]. Следует отметить, что это далеко неполный список нетрадиционных источников целлюлозы и поиск новых источников растительной биомассы постоянно продолжается. Так, в статье [2] рассматривается возможность получения целлюлозы из древесины тропических пород растений – из древесины пальмы *Howea fosteriana*, кактуса *Cereus Peruvians* и стволовой части драцены *Dracaena Sanderiana*.

Целями данной работы являлись определение химического состава мискантуса сорта Сорановский, выращенного на плантации возрастом три года в Алтайском крае, и сравнительный анализ качества целлюлоз, полученных из листа и стебля отдельно мискантуса урожая 2013 г.

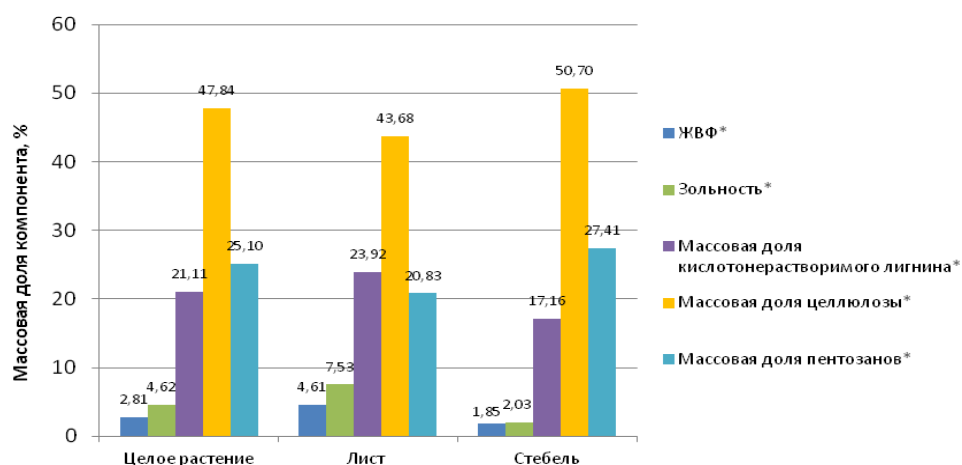
Объектом исследования являлся мискантус *Miscanthus sinensis* – Andersson, веерник китайский сорта Сорановский, возрастом 3 года, урожая 2013 г., выращенный на экспериментальной делянке ИПХЭТ СО РАН.

Для исследования химического состава мискантуса брали зрелые растения с наибольшей высотой и соцветиями-метелками, исследовали состав растения целиком, а также образцы листьев и стеблей отдельно. Измельчение всех образцов мискантуса проводили ножницами. Определение зольности (в пересчете на абсолютно сухое сырье – а.с.с.), массовой доли (м.д.) экстрактивных веществ – жировосковой фракции (ЖВФ) (экстрагент – дихлорметан, а.с.с.), м.д. кислотонерастворимого лигнина (а.с.с.), массовой доли целлюлозы методом Кюршнера (а.с.с.) проводилось по стандартным методикам анализа растительного сырья [3]. Жирнокислотный состав ЖВФ анализировали по методу определения массовых долей жирных кислот [4] к их общему содержанию в триглицеридах масел газохроматографически на газовом лабораторном хроматографе с пламенно-ионизационным детектором и программированием температуры «Кристаллюкс 4000М» (Россия, г. Йошкар-Ола). Влажность определяли на анализаторе влажности МВ 23/МВ 25 («ОНАУС», США).

Целлюлозу получали из мискантуса азотнокислым способом [5]. Данный способ заключается в варке сырья в разбавленном растворе азотной кислоты при атмосферном давлении, с последующей обработкой разбавленным раствором гидроксида натрия.

Анализ зольности, м.д. остаточного (кислотонерастворимого) лигнина, м.д. α -целлюлозы проводили по стандартным методикам для полупродуктов и целлюлозы [3], м.д. пентозанов – с использованием Фероинового реактива по [3, 6] и степени полимеризации (СП) вискозиметрическим методом в кадоксене [3, 7].

Химический состав мискантуса сорта Сорановский возрастом 3 года, выращенного в Алтайском крае в 2013 г., целого растения, листа и стебля отдельно представлен на рисунке.



Химический состав мискантуса сорта Сорановский возрастом 3 года, выращенного в Алтайском крае в 2013 г., целого растения, листа и стебля отдельно

Как следует из представленных данных, целое растение мискантуса характеризуется следующими показателями: м.д. ЖВФ – 2,81%, зольность – 4,62%, м.д. кислотонерастворимого лигнина – 22,11%, м.д. пентозанов – 25,10%, м.д. целлюлозы по Кюршнеру – 47,84%.

Сравнение химического состава листа и стебля отдельно свидетельствует о более высоком содержании нецеллюлозных примесей в листьях: ЖВФ (4,61 против 1,85%), золы (7,53 против 2,03%), кислотонерастворимого лигнина (23,92 против 17,16%). Содержание м.д. целлюлозы и м.д. пентозанов выше в стебле, чем в листе, и составляет 50,70 против 43,68% и 27,41 против 20,83% соответственно. Следует отметить, что отсутствует информация о количественных различиях компонентного состава листа и стебля мискантуса различных генотипов зарубежного мискантуса и в переработку рекомендовано использовать растение в целом [10] без удаления листа. Но подобного рода закономерность химического состава была описана для соломы злаковых культур [8, 9], что позволяет признать полученные результаты достоверными, поскольку данный вид мискантуса относится к злакам.

Далее образцы целлюлозы были получены из целого растения, листа и стебля отдельно. В таблице приведены характеристики образцов целлюлоз, полученных азотнокислым способом из мискантуса урожая 2013 г.

Характеристики целлюлоз, полученных азотнокислым способом из мискантуса урожая 2013 г.: из целого растения, листа и стебля отдельно

Сырье	Зольность*, %	Лигнин*, %	α -целлюлоза*, %	Пентозаны*, %	СП
Лист + стебель	0,11	0,65	96,13	0,76	970
Лист	0,16	1,00	91,38	0,90	820
Стебель	0,04	0,60	97,00	0,74	1010

Примечание: * – в пересчете на а.с.с.

Высокое качество целлюлозы растения в целом подтверждается высокими значениями м.д. α -целлюлозы 96,1% и СП 970, а также низкими значениями нецеллюлозных компонентов: зольность – 0,11%, м.д. кислотонерастворимого лигнина – 0,65%, м.д. пентозанов – 0,76%. Сравнивая целлюлозы, полученные из листа и стебля, очевидно, что более качественная целлюлоза получается из стебля, чем из листа, а именно: м.д. α -целлюлозы – 97,0 против 91,4%, СП – 1010 против 820, зольность – 0,04 против 0,16%, кислотонерастворимый лигнин – 0,60% против 1,00%.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что наиболее подходящим сырьем для получения целлюлозы является урожай мискантуса с наименьшей массовой долей листа, т.е. выращенный на плантации с максимальной плотностью посадки или возрастом более трех лет.

Следует отметить, что результаты, полученные в ходе данной работы, согласуются с ранее опубликованными исследованиями [11] и свидетельствуют о целесообразности переработки такого вида сырья с целью получения целлюлозы, пригодной для дальнейших химических модификаций, в том числе для нитрования.

Список литературы

1. Торгашов В.И., Зубец О.В., Герт Е.В., Капуцкий Ф.Н. Сравнительное исследование надмолекулярной структуры целлюлозы из лиственной древесины, стеблей ржи, рапса и сои // Химия растительного сырья. 2012. №1. С. 31–37.
2. Михаилиди А.М., Котельникова Н.Е., Генш К.В., Кушнир Е.Ю., Базарнова Н.Г. Состав и свойства древесины и целлюлозы тропических пород растений // Химия растительного сырья. 2013. №1. С. 15–28.
3. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.
4. ГОСТ 30418-96 Масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава. Издание официальное. Минск, 1998. 6 с.
5. Патент 2448118 (РФ). Способ получения целлюлозы из недревесного растительного сырья с содержанием нативной целлюлозы не более 50 % и способ получения из нее карбоксиметилцеллюлозы / В.В. Будаева, М.В. Обрезкова, В.Н. Золотухин, Г.В. Сакович, С.В. Сысолятин. 2012. БИ. №11. 10 с.
6. ГОСТ 10820-75 Целлюлоза. Метод определения массовой доли пентозанов. Издание официальное. М., 1991. 8 с.
7. ГОСТ 25438-82 Целлюлоза для химической переработки. Методы определения характеристической вязкости. Издание официальное. М., 1982. 20 с.
8. Лендьял П., Морави Ш. Химия и технология целлюлозного производства : пер. с нем. М., 1978. 447 с.
9. Sun R.C. Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels – Chemistry, Extractives, Lignins, Hemicelluloses and Cellulose. Elsevier, 2010. 300 p.
10. Brosse N., Dufour A., Meng X., Sun Q., Ragauskas A. Miscanthus: a fast-growing crop for biofuels and chemicals production // Biofuels, Bioprod. Bioref. 2012. Vol. 6. Is. 5. Pp. 580–598.
11. Гисматулина Ю.А., Будаева В.В. Химический состав российского мискантуса и качество целлюлозы, полученной из него // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. Т. 21. №5. С. 539–544.

ММР ОБРАЗЦОВ ЦЕЛЛЮЛОЗ ИЗ НЕТРАДИЦИОННОГО СЫРЬЯ

В.В. Будаева¹, Е.А. Скиба¹, Е.И. Макарова¹, Т.П. Щербакова², Е.В. Удоратина², А.В. Кучин²

¹*Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 (Россия), e-mail: budaeva@ipcet.ru*

²*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, 167982 (Россия), e-mail: udoratina-ev@chemi.komisc.ru*

Актуальность исследования физико-химических свойств и структурных характеристик целлюлоз, полученных из нетрадиционного растительного сырья на примере российского мискантуса и плодовых оболочек овса, обусловлена необходимостью объяснения различного поведения данных целлюлоз при ферментативном гидролизе (поведение субстрата) и в процессе химической модификации.

Целью данной работы являлось изучение молекулярно-массового распределения (ММР) ряда образцов целлюлоз: до и после ферментализации (для мискантуса), сравнение ММР целлюлоз от вида сырья (мискантус, плодовые оболочки, хлопок) и способа выделения (плодовые оболочки овса).

Все образцы технических целлюлоз, включая целлюлозу мискантуса до и после ферментализации, были получены в ИПХЭТ СО РАН и предоставлены на определение ММР в ИХ Коми НЦ УрО РАН. Определение ММР данных целлюлоз и хлопковой целлюлозы (ГОСТ 595) было выполнено методом суммирующего растворения в растворах фосфорной кислоты различных концентраций [1].

Дифференциальные кривые ММР целлюлоз мискантуса до и после ферментализации представлены на рисунке 1 с указанием средневязкостной степени полимеризации (СП_в).

Следует отметить, что показанные на рисунке две целлюлозы связаны между собой в технологической цепочке: образец ТЦ М (АК) (№188) получен из ТЦ М (АК) (№176) обработкой разбавленным раствором щелочи в роторно-пульсационном аппарате, используемым для интенсификации процессов дополнительной очистки биополимеров [2–4]. Очевидно, что такого рода обработка привела к уменьшению неоднородности целлюлозы: три максимума различной величины (рис. 1, кривая 3) с соответствующими значениями СП 150, 350, 900, причем фракции с последними двумя значениями СП являются преобладающими (более 20% масс.) трансформируются в один пик в области значений СП 50–250 с максимумом при СП 150 (рис. 1, кривая 1), т.е. в образец, содержащий большую (до 40% масс.) долю низкомолекулярной фракции.

Изменение ММР данных образцов целлюлозы в процессе ферментализации характеризуется различным характером. Более неоднородный образец (рис. 1, кривая 3) превращается в целлюлозу с мономодальным распределением по ММР (рис. 1, кривая 4) с одним узким пиком, максимум которого соответствует значению СП~350, массовая доля (м.д.) этой фракции составляет ~50 %. В этом случае полученный результат может свидетельствовать о повышении однородности ММР после ферментализации.

В случае ферментализации более однородного образца (рис. 1, кривая 1) наблюдается незначительное изменение контура в области СП 50–250 и смещение максимума в область более низких значений СП, менее 100 (рис. 1, кривая 4). Кроме этого, на кривой появляется небольшой пик с максимумом, соответствующим фракции с СП 350.

Дифференциальные кривые ММР целлюлоз, полученных из мискантуса азотнокислым способом – ТЦ М (№299), из плодовых оболочек овса азотнокислым способом – ТЦ ПОО (№317) и комбинированным способом – ТЦ ПОО (№419).

Образец целлюлозы мискантуса (№ 299) характеризуется наличием достаточно большого количества низкомолекулярной фракции со СП ~150 и небольшим содержанием фракции со СП ~350 (м.д. – около 60 и 8 %), что соответствует максимумам на кривой ММР (рис. 2, кривая 1). Контур кривых, описывающих ММР образцов ТЦ ПОО, приблизительно одинаков, характеризуется широким пиком в области значений СП 300–600 (рис. 2, кривые 2 и 3). Отличие кривых, наличие небольших размытых пиков, наблюдается для образца № 419, полученного азотнокислым способом, в области низких значений СП 100–200 и для образца № 317, полученного комбинированным способом, в области высоких значений СП 700–800. Полученные результаты позволяют сделать вывод об относительной однородности ММР образцов, в большей степени это характерно для № 299, о чем свидетельствует узкий симметричный основной пик на кривой ММР (рис. 2, кривая 1).

Дифференциальная кривая ММР хлопковой целлюлозы получена для сравнения и приведена на рисунке 3.

Поскольку данный метод не позволяет разделить фракции с СП выше 1200, его применять нежелательно для высокомолекулярного образца хлопка, содержащего большую долю фракций. Но тем не менее на дифференциальной кривой ММР хлопковой целлюлозы наблюдаются: узкий пик с максимумом, соответствующий фракции со СП 950 (м.д. фракции ~30%), маленький пик в диапазоне значений СП 500–600 (м.д. фракции менее 5%), остальные фракции образца относятся к высокомолекулярным, со СП >1200.

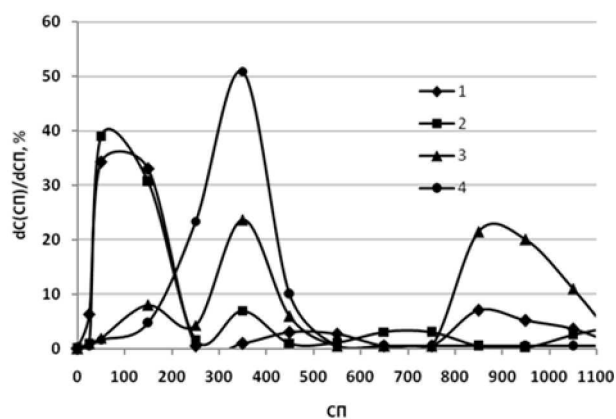


Рис. 1. Дифференциальные кривые ММР целлюлозы мискантуса: 1 – ТЦ М (АК) (№188) ($C_{Pv} = 700$), 2 – осадок после ферментализации ТЦ М (№490) ($C_{Pv} = 620$), 3 – ТЦ М (АК) (№176) ($C_{Pv} = 670$), 4 – осадок после ферментализации ТЦМ (№ 454) ($C_{Pv} = 610$)

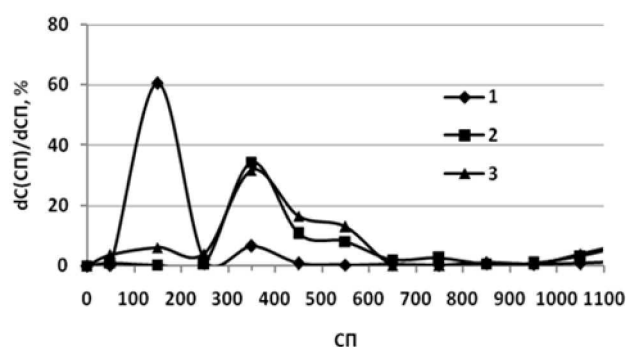


Рис. 2. Дифференциальные кривые ММР целлюлоз: 1 – ТЦ М (№299) ($C_{Pv} = 580$), 2 – ТЦ ПОО (№317) ($C_{Pv} = 490$), 3 – ТЦ ПОО (№419) ($C_{Pv} = 650$)

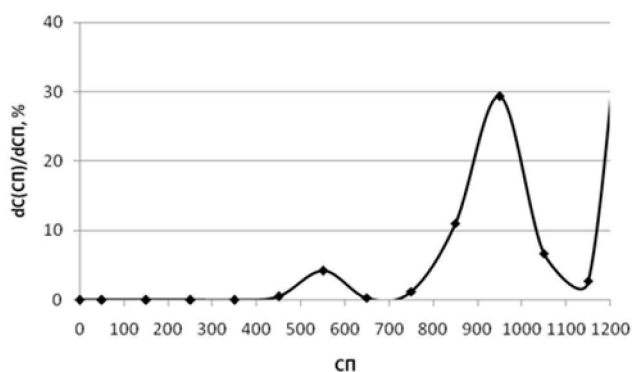


Рис. 3. Дифференциальная кривая ММР целлюлозы хлопка ($C_{Pv} = 1650$)

Следует отметить, что исследование ферментализации поисковых целлюлоз (рис. 2) и хлопковой целлюлозы (рис. 3) в одинаковых условиях (ферментные комплексы, концентрация субстрата, ацетатный буфер) показало высокий выход редуцирующих веществ (50–90%) для ТЦ М и ТЦ ПОО, но крайне низкий выход (7%) для хлопка.

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы: впервые определены ММР целлюлоз из нетрадиционного сырья, результаты ММР позволяют получить новые знания о сходстве и различиях экспериментальных целлюлоз в сравнении с хлопковой; показано, что в процессе ферментализации происходит повышение однородности ММР целлюлозных остатков с уменьшением количества пиков и смещением максимума в область более низких значений C_{Pv} ; на примере плодовых оболочек овса обнаружено, что способ получения целлюлоз из сырья не определяет характер ММР; сравнение ММР целлюлоз, полученных одним и тем же способом из различных видов сырья (мискантуса и плодовых оболочек овса), показывает однородность целлюлоз при наличии нескольких максимумов (не более трех) и более низкомолекулярный характер целлюлозы мискантуса.

Планируется использовать полученные знания при изучении ферментализации более сложных субстратов аналогично [5, 6].

Работа выполнена при поддержке совместного интеграционного проекта № 11 фундаментальных исследований ИПХЭТ СО РАН и ИХ Коми НЦ УрО РАН «Химическая, механохимическая и ферментативная деструкция целлюлозосодержащего сырья для получения ценных продуктов».

Список литературы

1. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.
2. Орлов С.Е., Будаева В.В., Кухленко А.А., Карпов А.Г., Василишин М.С., Золотухин В.Н. Исследование эффективности роторно-пульсационного аппарата в процессе экстракции лигнина из недревесного растительного сырья // Ползуновский вестник. 2010. №4-1. С. 183–188.

3. Василишин М.С., Будаева В.В., Кухленко А.А., Карпов А.Г., Иванов О.С., Орлов С.Е., Бабкин В.А., Медведева Е.Н. Экстракция арабиногалактана из опилок лиственницы сибирской в аппарате роторно-пульсационного типа // Ползуновский вестник. 2010. №4-1. С. 168–173.
4. Кухленко А.А., Василишин М.С., Орлов С.Е., Иванова Д.Б., Золотухин В.Н., Макарова Е.И., Будаева В.В. Влияние способа предварительной обработки плодовых оболочек овса на эффективность ферментативного гидролиза // Ползуновский вестник. 2013. №3. С. 238–243.
5. Будаева В.В., Скиба Е.А., Макарова Е.И., Золотухин В.Н., Сакович Г.В., Удоратина Е.В., Кувшинова Л.А., Щербакова Т.П., Кучин А.В. Получение лигноцеллюлозных материалов из недревесного сырья и исследование их в качестве субстратов ферментативного гидролиза // Ползуновский вестник. 2013. №1. С. 215–219.
6. Щербакова Т.П., Удоратина Е.В., Макарова Е.И., Будаева В.В. Влияние механохимических воздействий на эффективность ферментативного гидролиза лигноцеллюлозного сырья // Ползуновский вестник. 2013. №3. С. 225–230.

ЦЕЛЛЮЛОЗА И ХИТИН В ВОДНО-ЩЕЛОЧНЫХ СИСТЕМАХ С ДОБАВКАМИ МОЧЕВИНЫ И ТИОМОЧЕВИНЫ: РАСТВОРЕНИЕ И РЕГЕНЕРАЦИЯ

И.В. Серов¹, Н.П. Новоселов¹, А.М. Бочек², Н.М. Забивалова²

¹Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, ул. Большая Морская, 18, Санкт-Петербург, 191186 (Россия)

²Институт высокомолекулярных соединений РАН (ИВС РАН), Большой пр. В.О., 31, Санкт-Петербург, 199004 (Россия), e-mail: serovilya89@mail.ru

Среди полимеров, нашедших широкое применение в различных областях жизнедеятельности человека, важное место занимает целлюлоза как самый распространенный и постоянно возобновляемый природный полимер, а также ее производные. Одной из актуальных проблем в области химии природных полимеров является разработка экологически чистых и безвредных для человека технологий переработки целлюлозы в готовые изделия. Хитин является вторым по распространенности природным полимером после целлюлозы, который в последние годы находит все более широкое применение в разных отраслях.

В данной работе изучены условия растворения целлюлозы и хитина в водно-щелочных системах с добавками мочевины и тиомочевины. Были получены водно-щелочные растворы полимеров, методом мокрого формования из них сформованы пленки, и методами рентгеноструктурного анализа и Фурье-ИК спектроскопии изучена их структурная организация.

Показано, что наибольшей растворяющей способностью по отношению к хитину обладает система NaOH/мочевина/тиомочевина (10/5/5 масс. %), в то время как оптимальной растворяющей системой для целлюлозы является водный раствор NaOH/мочевина (7/12 масс. %). Получены концентрированные растворы целлюлозы и хитина. Установлено, что в раствор переходит целлюлоза со степенью полимеризации до 500, степень полимеризации хитина в растворе составляет 300. С помощью ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа было показано, что целлюлоза в сформованных пленках имеет структуру, соответствующую полиморфной форме целлюлозы-II (рис. 1), в пленках хитина наблюдается аморфная или частично кристаллическая структура полимера с низкой степенью упорядоченности (рис. 2).

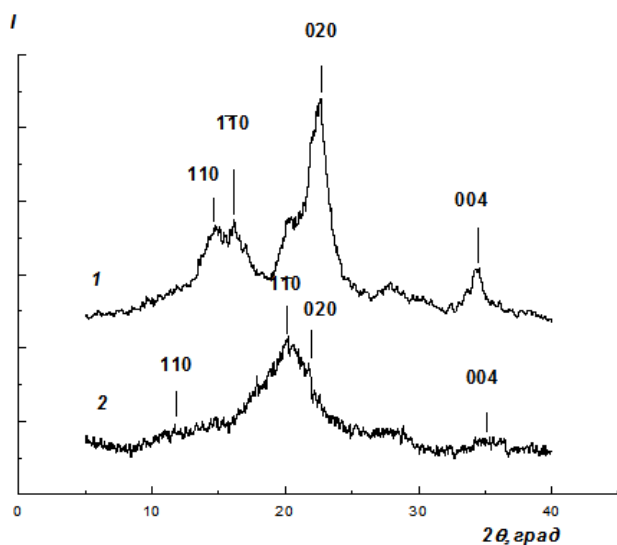


Рис. 1. Рентгенодифрактограммы исходной целлюлозы (1) и регенерированной и водно-щелочного раствора (2)

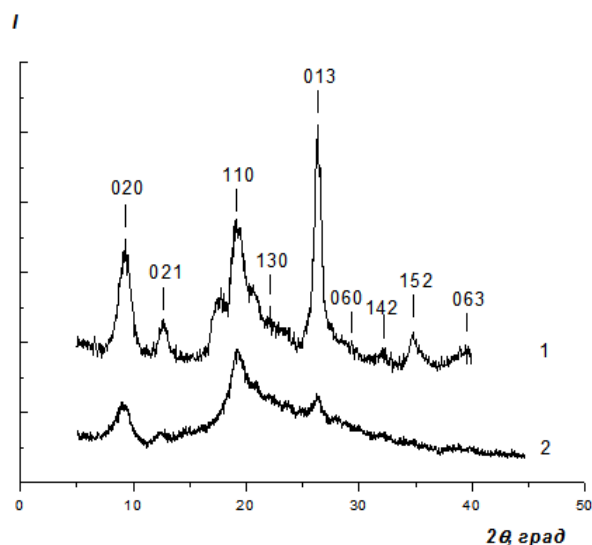


Рис. 2. Рентгенодифрактограммы исходного хитина (1) и регенерированного и водно-щелочного раствора (2)

ВИЗУАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РАЗВИТИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН ПРИ РАЗМОЛЕ ПОЛУФАБРИКАТОВ

Я.В. Казаков, Д.Г. Чухчин, И.В. Лебедев

*Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,
Набережная Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия), e-mail: j.kazakov@narfu.ru*

Изучение процессов формирования физических свойств волокон в ходе изготовления волокнистого целлюлозного материала является ключевым моментом совершенствования технологии переработки растительного сырья при получении бумаги и картона.

Визуальный анализ происходящих в материале изменений может дать полезную информацию об изменениях, происходящих с самими волокнами при размоле и волокнистой структурой при формовании, прессовании и сушке. Образцы волокнистой массы на всех этапах изготовления, предшествующих окончательному удалению влаги, имеют рыхлую и объемную структуру, и оптическая микроскопия не дает возможности получить их изображение с большой глубиной резкости. Этим недостатком лишена электронная микроскопия [1, 2], позволяющая получать изображения объемных объектов, в которых размер образца, попадающего в фокус, составляет несколько миллиметров.

В современных исследованиях, проводимых с использованием электронной микроскопии, образцы бумаги, отобранные на различных стадиях изготовления бумаги, как правило, сушат до воздушно сухого состояния. Окончательное удаление влаги происходит в рабочей камере электронного микроскопа под воздействием глубокого вакуума (10^{-6} мБар). При этом в структуре материала под влиянием сил поверхностного натяжения воды и капиллярной контракции происходит сближение волокон и микрофибрилл, находящихся на поверхности волокон, до расстояний, допускающих образование межволоконных сил связи, и в волокнах происходят необратимые изменения структуры. Как следствие, состояние образцов, исследуемых в микроскопе, отличается от исходного в момент взятия пробы. Альтернативным методом подготовки препаратов является использование криофиксации и лиофильной сушки [1–3].

Метод заключается в ультрабыстром охлаждении небольших образцов до температуры жидкого азота (-196°C). При этом сохраняется их внутренняя структура, кристаллы льда не успевают сформировываться или не имеют возможности разрастись до достаточно больших размеров, чтобы вызвать повреждение структуры образца.

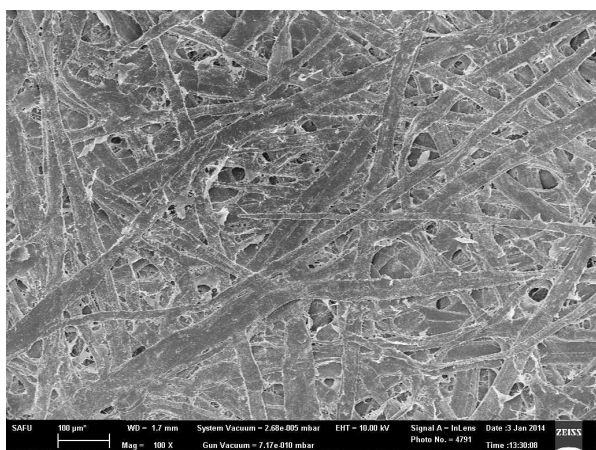
При лиофилизации в вакууме происходит возгонка воды, минуя жидкую фазу, что исключает возникновение капиллярных сил, сближение волокон и образование межволоконных водородных связей. При этом пространственное положение волокон и микрофибрилл идентично их состоянию в мокром полотне бумаги.

В эксперименте использовали лабораторные отливки хвойной сульфатной небеленой целлюлозы со степенью делигнификации 25,4 ед. Каппа, изготовленные на классическом листоотливном аппарате BBS-2 (Estanit) типа Rapid-Ketten¹. Из размолотой до 30°ШР на мельнице Йокро¹ сульфатной небеленой хвойной целлюлозы были изготовлены отливки с массой 75 г/м^2 . Пробы для исследований отрезали от готовой сухой отливки и от влажной отливки, с двух сторон покрытой фильтровальным картоном. Пробы сразу помещали в термос с жидким азотом и высушивали методом лиофильной сушки на установке Labconco (FreeZone 2,5 L).

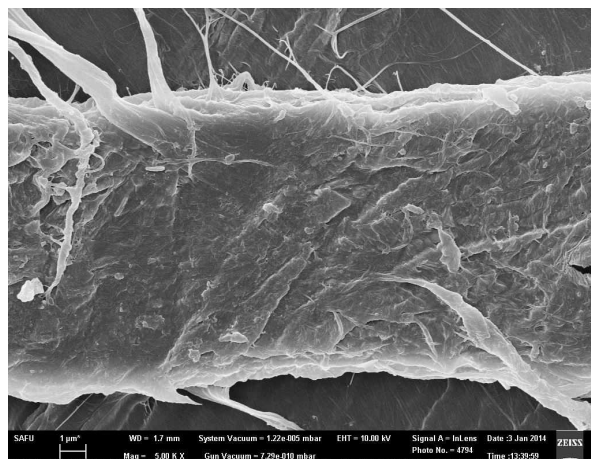
Исследования подготовленных проб проводили с применением сканирующего электронного микроскопа ZEISS «SIGMA VP»² (детектор InLens, ускоряющее напряжение 10 кВ). Для улучшения качества снимков образцы покрывали золотопалладиевым слоем толщиной 5 нм с помощью напылительной установки Q150T ES (Quorum)².

На рисунке представлены примеры микрофотографий образцов хвойной сульфатной небеленой целлюлозы со степенью помола 30°ШР из стандартной отливки (а, б) и лиофильно высушенных образцов (в, г). В отличие от образцов, высушенных стандартным способом в сушильной камере листоотливного аппарата, при лиофильном высушивании волокна сохраняют объемную структуру и зафиксированы в состоянии, характерном для этапа изготовления бумаги – формования бумажного полотна из размолотой целлюлозы.

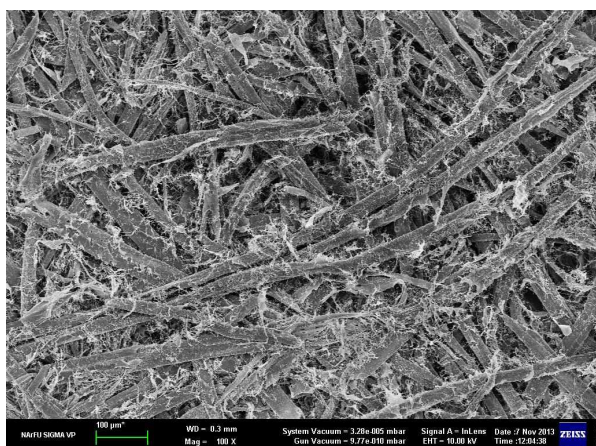
В процессе размола, проходя между ножами размалывающих машин, волокна подвергаются воздействию механических и гидродинамических сил, приводящему к протеканию сложных физико-химических и коллоидных процессов в структуре волокон. В литературе по технологии бумаги отмечаются изменения, происходящие с волокном при размоле [4]: в результате происходят некоторое укорочение волокон (рубка), поверхностное расщепление и расчесывание в продольном направлении фибриллярной структуры клеточной стенки на фибриллы (поверхностное фибриллирование), набухание и гидратация волокон. Волокна становятся более мягкими, повышается их эластичность и пластичность. В процессе фибриллирования ослабляются и разрушаются связи между отдельными фибриллами клеточной стенки волокон. На поверхности фибрилл образуется «начес» тонкого пухообразного материала, состоящего из целлюлозных молекул.



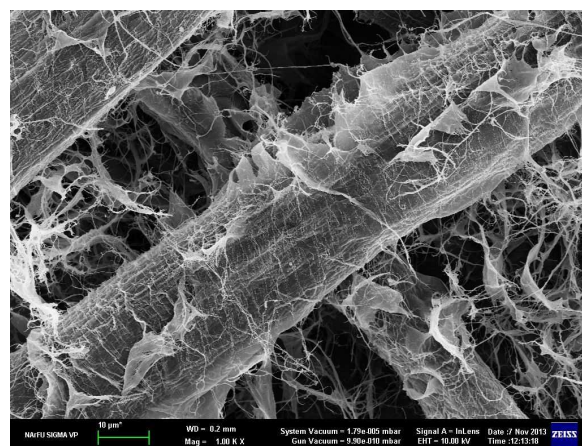
a



б



в



г

Микрофотографии образцов сульфатной небеленой целлюлозы (получены на электронном микроскопе Zeiss SIGMA VP2): *a, б* – высушенных в камере листоотливного аппарата; *в, г* – высушенных лиофильно

Большинство описанных изменений состояния клеточной стенки визуально идентифицируется на микрофотографиях лиофильно высушенных образцов, *в, г*. такой лист имеет рыхлую структуру, на волокнах наблюдается большое количество микрофибрилл, образовавшихся за счет расщепления слоя S_1 клеточной стенки, и, благодаря криофиксации, не задействованных в межволоконных связях.

На фотографиях образцов, высушенных в стандартных условиях, большинство отщепленных при размоле микрофибрилл и фрагментов слоя S_1 плотно связаны с поверхностью волокна, а с соседними волокнами связаны фрагменты, имевшие с ними физический контакт до обезвоживания. За счет этого поверхность волокон выглядит практически ровной, малоповрежденной, и как бы регенерированной, а поверхность листа – плоской и с сомкнутой структурой.

Таким образом, метод криофиксации и лиофильного высушивания позволяет получить реальную информацию о состоянии волокон в бумажной массе и в структуре материала и представляется перспективным инструментом для изучения разработки поверхности волокон при массоподготовке и формирования структуры целлюлозного волокнистого материала в процессах его изготовления.

¹Работа выполнена на оборудовании ИТЦ «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова) при финансовой поддержке Минобрнауки России.

²Работа выполнена на оборудовании ЦКП НО «Арктика» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова) при финансовой поддержке Минобрнауки России.

Список литературы

1. Duchesne I., Daniel G. The ultrastructure of wood fibre surfaces as shown by a variety of microscopical methods – a review // Nordic Pulp and Paper Research Journal Vol. 14, N2. 1999. Pp. 129–139.
2. Чухчин Д.Г., Варакин Е.А., Новожилов Е.В., Терентьев К.Ю., Смирнов Е.В., Белых Е.А. Исследование суспензий целлюлозных волокон методом электронной микроскопии // Физикохимия растительных полимеров : матер. V Междун. конфер. Архангельск, 2013. С. 46–50.

3. Казаков Я.В., Чухчин Д.Г. Изучение формирования структуры целлюлозных волокнистых материалов с применением криофиксации и лиофилизации // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов : матер. II Междун. науч.-техн. конф. Архангельск, 2013. С. 56–63.
4. Технология целлюлозно-бумажного производства. Справочные материалы: в 3 т. Т II. Производство бумаги и картона Ч. 1 Технология производства и обработки бумаги и картона / под. ред. П.С. Осипова. СПб., 2005. 423 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОМБИНИРОВАННЫХ МЕТОДОВ АКТИВАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ЕЕ РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ В КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКОМ ГИДРОЛИЗЕ

О.В. Яценкова¹, А.И. Чудина¹, А.М. Скрипников¹, Н.В. Гарынцева¹, Б.Н. Кузнецов^{1,2}

¹*Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, Красноярск, 660036 (Россия),
e-mail: Yatsenkova@icct.ru*

²*Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия),
e-mail: bnk@icct.ru*

Целлюлоза – одно из самых распространенных органических соединений на земле и основной компонент лигноцеллюлозной биомассы. Типичными продуктами гидролиза целлюлозы в присутствии кислотных катализаторов являются глюкоза, растворимые олигосахариды, фурфурол, 5-гидроксиметилфурфурол и левулиновая кислота [1, 2].

Цель исследования состояла в разработке комбинированных методов активации целлюлозы, существенно повышающих ее реакционную способность в реакции гидролиза с участием экологически безопасного твердого кислотного катализатора.

В работе использовали микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ) марки Vivapur®101 со средней степенью полимеризации 350, степенью кристалличности 0,75.

Изучены способы активирования целлюлозы: 1) механическим размолотом в шаровой мельнице, 2) химической активацией растворами щелочи и мочевины без размолотом и 3) комбинированным методом, включающим механическую обработку в энергонапряженной мельнице-активаторе АГО-2 и активацию щелочью и мочевиной. Механический размол целлюлозы происходил в шаровой мельнице КМ-1 в течение 24 ч. Химическую активацию целлюлозы растворами щелочи и мочевины проводили в течение 16 ч. Комбинированный метод включал предварительную химическую обработку МКЦ растворами щелочи и мочевины, и последующую мехактивацию целлюлозы в АГО-2 в течение 30 мин с водой (ГМ 12) и без воды.

Гидролиз активированной целлюлозы осуществлялся при температуре 150 °С во вращающемся стальном автоклаве с внутренней фторопластовой пробиркой объемом 35 мл. Смесь целлюлозы и твердого катализатора помещали в пробирку и заливали дистиллированной водой. Конверсия целлюлозы определялась весовым методом с точностью ± 2 –3%. Катализатором гидролиза целлюлозы являлся мезопористый материал SBA-15, модифицированный внедрением в его структуру групп $-SO_3H$ методом соконденсации [3].

Индивидуальный состав и содержание моносахаров в гидролизатах исследовалось хроматографическим методом с использованием газового хроматографа «VARIAN-450 GC». В качестве силирующего реагента использовалась смесь триметилхлорсилана и гексаметилдисилазана в среде пиридина, а в качестве внутреннего стандарта – сорбит.

Для сопоставления различных методов активации целлюлозы, влияющих на ее реакционную способность, варьируя параметры каталитического гидролиза исходной неактивированной целлюлозы, выбраны следующие условия: гидромодуль 24, отношение массы катализатора к массе целлюлозы 1 : 1, температура 150 °С, продолжительность 6 ч.

Из литературы известно [4, 5], что в реакциях гидролиза целлюлозы с твердыми кислотными катализаторами масса катализатора обычно равна начальной массе целлюлозы или даже превышает ее [6, 7]. Следует отметить, что без катализатора реакция гидролиза целлюлозы в воде при температуре 150 °С и продолжительности 3–24 ч практически не происходит. Это хорошо согласуется с литературными данными [6] по некаталитической конверсии целлюлозы.

Целлюлоза без какой-либо предварительной активации в присутствии модифицированного SBA-15 гидролизует в течение 24 ч не более 66% мас., и содержание глюкозы остается невысоким 8,1% мас. (рис. 1). Каталитический гидролиз размолотой в шаровой мельнице целлюлозы дает конверсию 100% мас. при продолжительности реакции 24 ч. При этом содержание глюкозы в гидролизатах возрастает до 42% мас. (рис. 2). Таким образом, очевидна необходимость применения предварительной активации целлюлозы для разрушения ее кристаллической структуры и селективного гидролиза до глюкозы.

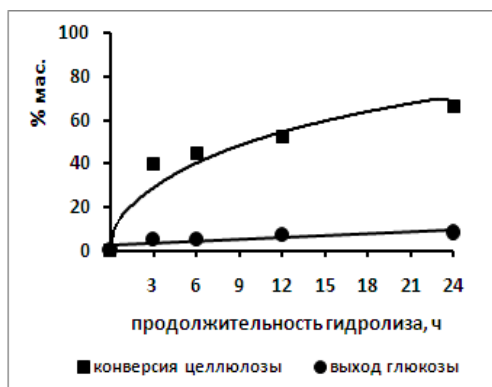


Рис. 1. Влияние продолжительности реакции гидролиза неактивированной МКЦ в присутствии кислотно-модифицированного SBA-15 (масса целлюлозы, катализатора 0,45 г, температура реакции 150 °С, гидромодуль 24) на конверсию целлюлозы и выход глюкозы

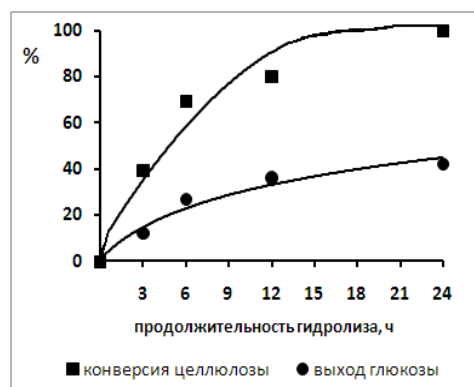


Рис. 2. Влияние продолжительности реакции гидролиза размоленной в шаровой мельнице МКЦ в присутствии кислотно-модифицированного SBA-15 (масса целлюлозы, катализатора 0,45 г, температура реакции 150 °С, гидромодуль 24) на конверсию целлюлозы и выход глюкозы

В работе [8] отмечено, что среди всех способов механических предобработок лигноцеллюлозного сырья, применение шаровой мельницы наиболее эффективно для повышения скорости гидролиза и выхода сахаров. Как следует из рентгенографических данных, механический размол целлюлозы в шаровой мельнице «КМ-1» в течение 24 ч приводит к частичной аморфизации кристаллической структуры целлюлозы (рис. 3).

Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) установлено, что структура МКЦ после размола становится более мелкодисперсной и однородной, а средний размер частиц уменьшился с 60–70 до 10–15 мкм (рис. 4).

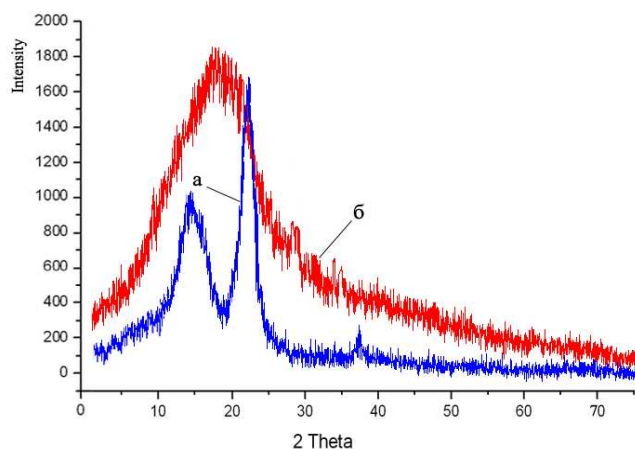
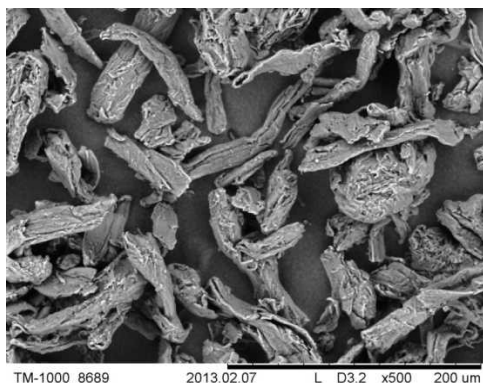
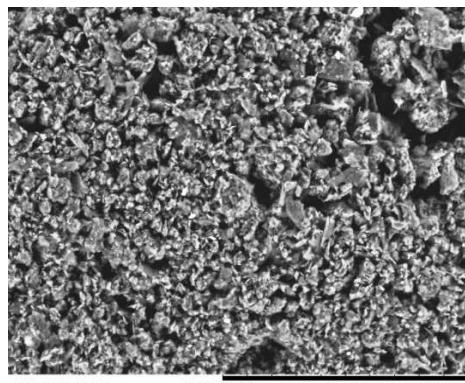


Рис. 3. Рентгенограмма целлюлозы Vivapur®101: а – до размола в шаровой мельнице; б – после размола в течение 24 ч



а



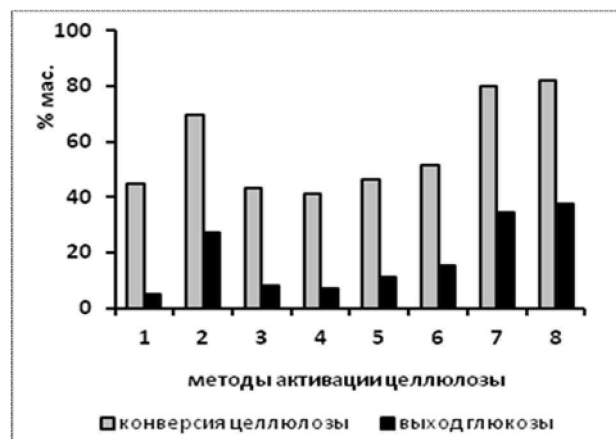
б

Рис. 4. РЭМ изображения целлюлозы Vivapur®101: а – до размола в шаровой мельнице; б – после размола в течение 24 ч

Из данных, представленных на рисунке 5, следует, что наиболее высокую реакционную способность имеет МКЦ, обработанная в шаровой мельнице «КМ-1» в течение 24 ч, а также МКЦ, активированная смесью LiOH+мочевина или NaOH+мочевина с размолом в АГО-2 без воды (2, 7 и 8 методы). В результате такой активации конверсия целлюлозы после гидролиза составляет 70–82% мас., а содержание глюкозы в гидролизатах варьируется от 27 до 37,5% мас.

Гидролиз неактивированной целлюлозы, а также целлюлозы, обработанной методами 3 и 4, менее эффективен из-за невысокой конверсии (41–51,7% мас.) и небольшого содержания глюкозы в гидролизатах (5,2–15,3% мас.).

Рис. 5. Влияние методов активации целлюлозы Vivapur®101 на конверсию целлюлозы и выход глюкозы при температуре 150 °С в присутствии кислотномодифицированного SBA-15 (масса целлюлозы, катализатора 0,45 г, продолжительность 6 ч, гидромодуль 24): 1 – исходная МКЦ, 2 – сухая мехобработка (24 ч), 3 – обработка LiOH + мочевины, 4 – NaOH + мочевины, 5 – LiOH + мочевины + мехобработка с водой, 6 – NaOH + мочевины + мехобработка с водой, 7 – LiOH + мочевины + сухая мехобработка, 8 – NaOH + мочевины + сухая мехобработка



Вероятно, такой результат объясняется недоступностью для гидролиза плотно упакованной кристаллической структуры целлюлозы без механического размола. Обработка целлюлозы растворами щелочи и мочевины с активацией водной суспензии в мельнице-активаторе (методы 5 и 6) способствует удалению водоростворимых продуктов из аморфной части целлюлозы на этапе промывки, что снижает содержание глюкозы в гидролизатах. Активация целлюлозы методами 2, 7 и 8 существенно увеличивает реакционную доступность целлюлозной матрицы, способствуя полноте протекания реакции каталитического гидролиза, повышая конверсию целлюлозы и выход глюкозы.

Список литературы

1. Zhou C-H., Xia X., Lin C-X. et al. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels. *Critical Review* // Chem. Soc. Rev. 2011. Vol. 40. Pp. 5588–5617.
2. Geboers J. A., Vande Vyver S., Ooms R. et al. Chemocatalytic conversion of cellulose: opportunities, advances and pitfalls // *Catal. Sci. Technol.* 2011. Vol. 1. Pp. 714–726.
3. Aguado J., Arsuaga J.M., Arencibia A. Influence of synthesis conditions on mercury adsorption capacity of propylthiol functionalized SBA-15 obtained by co-condensation // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2008. Vol. 109. Pp. 513.
4. Takagaki A., Nishimura M., Nishimura S et al. Hydrolysis of sugars using magnetic silica nanoparticles with sulfonic acid groups // *Chem. Lett.* 2011. Vol. 40. Pp. 1195–1197.
5. Van de Vyver S., Peng L., Geboers J. et al. Sulfonated silica/carbon nanocomposites as novel catalysts for hydrolysis of cellulose to glucose // *Green Chem.* 2010. Vol. 12. Pp. 1560–1563.
6. Wang H., Zhang C., He H. et al. Glucose production from hydrolysis of cellulose over a novel silica catalyst under hydrothermal conditions // *J. Environmental Sci.* 2012. Vol. 24, N3. Pp. 473–478.
7. Suganuma S., Nakajima K., Kitano M. et al. Hydrolysis of Cellulose by Amorphous Carbon Bearing SO₃H, COOH and OH Groups // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130. Pp. 12787–12793.
8. Fan L.T., Gharapuray M.M., Lee Y.H. *Cellulose Hydrolysis, Biotechnologie Monographs*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. 1987. Vol. 3. Pp. 1–68.

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ СУЛЬФАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

А.С. Романченко, А.В. Левданский, В.А. Левданский

Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, 50-24, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: inm@icct.ru

В настоящей работе впервые методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) изучены состав и строение сульфатированных производных, полученных новым способом – обработкой хлорсульфоновой кислотой в диоксane образцов микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) из соломы пшеницы и древесины осины [1].

Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры образцов МКЦ из соломы пшеницы и древесины осины приведены на рисунках 1–2.

Основные линии, присутствующие в спектрах, соответствуют углероду и кислороду. Для спектра МКЦ, полученной из соломы пшеницы, характерно наличие линии кремния, присутствующего в небольшом количестве в составе исходного сырья [2]. Данные по атомному составу образцов МКЦ, полученные из анализа рентгеновских фотоэлектронных спектров, приведены в таблице 1.

По данным РФЭС, различные образцы МКЦ несколько отличаются по содержанию углерода и кислорода. МКЦ из соломы пшеницы содержит меньше углерода по сравнению с МКЦ из древесины осины (соответственно 53,3 и 64,4 % ат.) и больше кислорода (соответственно 43,8 и 35,6 % ат.).

Сульфатирование МКЦ хлорсульфоновой кислотой в диоксane и последующее выделение сульфата целлюлозы в виде натриевой соли приводит к введению сульфатных групп в структуру МКЦ, в связи с чем в спектрах появляются соответствующие линии, отвечающие сере и натрию (соответственно при 168 и 1070 эВ) (рис. 1–2). На поверхности образцов сульфатированной МКЦ из соломы пшеницы также присутствуют небольшие количества кремния, и появляются следы кальция. Отсутствие кальция в поверхностном слое исходной МКЦ соломы пшеницы, вероятно, объясняется его неравномерным распределением в образце.

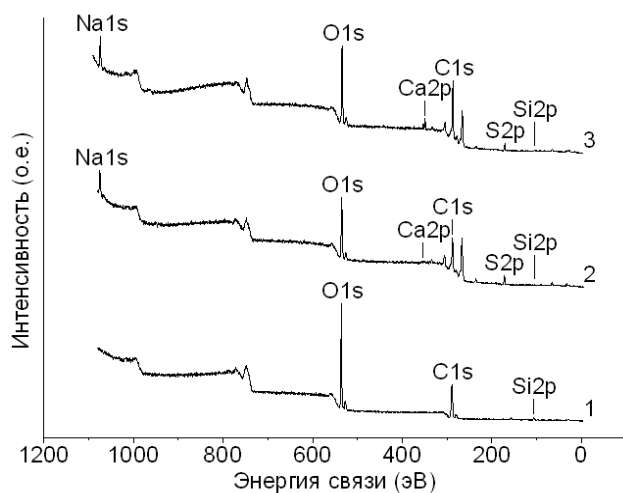


Рис. 1. РФЭС спектры исходной МКЦ из соломы пшеницы (1) и сульфатированных образцов МКЦ из соломы пшеницы (2 – порошок, 3 – плёнка)

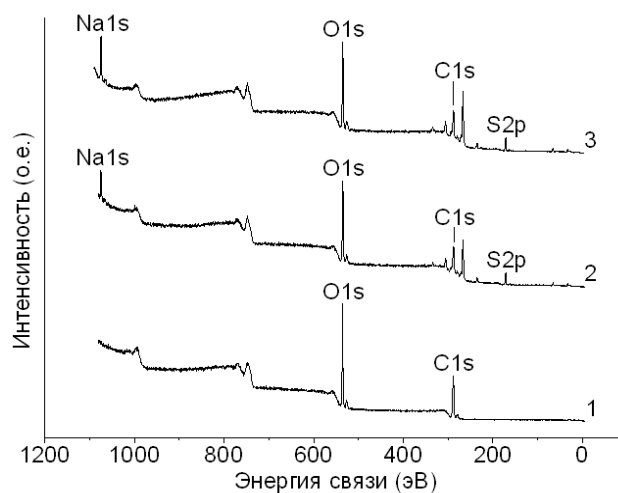


Рис. 2. РФЭС спектры исходной МКЦ из древесины осины (1) и сульфатированных образцов МКЦ из древесины осины (2 – порошок, 3 – плёнка)

Таблица 1. Атомный состав образцов исходной и сульфатированной МКЦ, по данным РФЭС

№	Образец	Состав, % ат.					
		C	O	S	Na	Si	Ca
1	МКЦ из соломы пшеницы	53,3	43,8	0	0	2,9	0
2	МКЦ из древесины осины	64,4	35,6	0	0	0	0
3	Сульфат МКЦ из соломы пшеницы	53,8	33,3	5,6	5,3	1,4	0,6
4	Пленка сульфата МКЦ из соломы пшеницы	52,4	34,4	4,0	5,1	1,8	2,3
5	Сульфат МКЦ из древесины осины	46,1	39,5	7,5	6,8	0	0
6	Пленка сульфата МКЦ из древесины осины	43,0	38,6	9,7	8,6	0	0

По данным анализа атомного состава образцов, содержание серы в поверхностном слое сульфатированной МКЦ из соломы пшеницы составляет 4,0–5,6% ат., а сульфатированной МКЦ из древесины осины – 7,5–9,7% ат. Соотношение атомных концентраций натрия/сера на поверхности образцов близко к 1.

Для всех сульфатированных образцов МКЦ рентгеновские фотоэлектронные спектры 2р линий серы имеют одинаковый вид (рис. 3–4).

Спектр разлагается на две компоненты дублета $S2p_{3/2}$ (энергия связи 168,6 эВ) и $S2p_{1/2}$ (энергия связи 169,8 эВ), что соответствует шестивалентной сере, связанной с кислородом, в данном случае это $-\text{OSO}_3\text{Na}$ группы. Поскольку иных компонент в спектрах не наблюдается, правомерно предположить, что в пределах анализируемого слоя (порядка 2 нм) сера присутствует только в сульфатной форме.

Наблюдаемые различия в форме 1s линий углерода в спектрах образцов исходной и сульфатированной МКЦ указывают на изменение химического состояния атомов углерода в процессе сульфатирования. Спектры РФЭС 1s линии углерода исследованных образцов представлены на рисунках 5–6.

Полученные спектры состоят из нескольких компонент с различной энергией связи, соответствующих различным атомам углерода в целлюлозе. Результаты разложения РФЭС спектров 1s линий углерода, энергии связи разных форм углерода и их относительный вклад приведены в таблице 2.

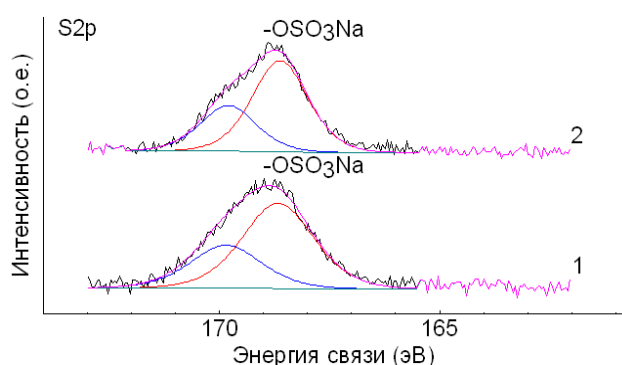


Рис. 3. РФЭС спектры 2р линий серы сульфатированных образцов МКЦ из соломы пшеницы (1 – порошок, 2 – пленка)

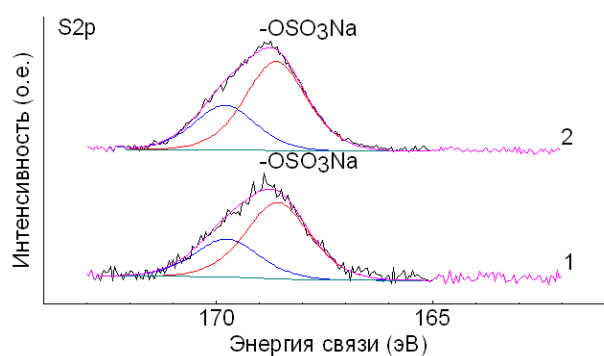


Рис. 4. РФЭС спектры 2р линий серы сульфатированных образцов МКЦ из древесины осины (1 – порошок, 2 – пленка)

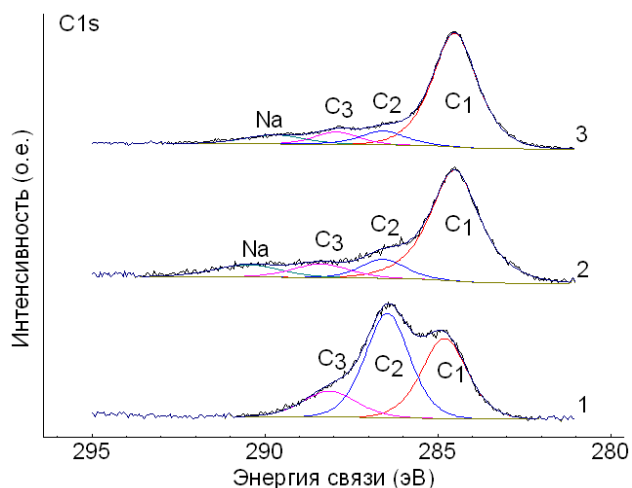


Рис. 5. РФЭС спектры 1s линий углерода исходной МКЦ из соломы пшеницы (1) и сульфатированных образцов МКЦ из соломы пшеницы (2 – порошок, 3 – пленка)

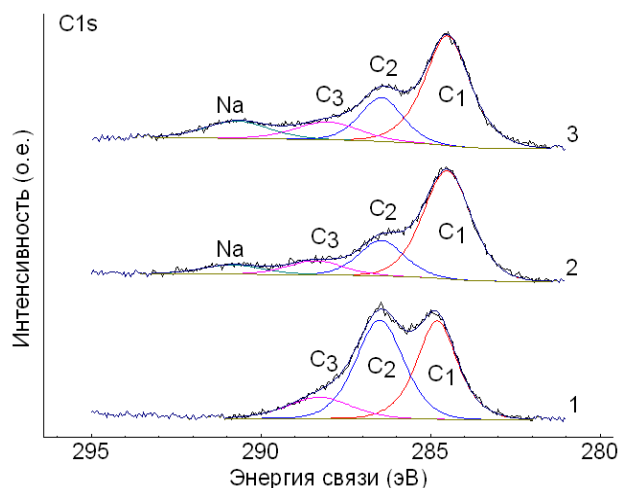


Рис. 6. РФЭС спектры 1s линий углерода исходной МКЦ из древесины осины (1) и сульфатированных образцов МКЦ из древесины осины (2 – порошок, 3 – пленка)

Таблица 2. Результаты разложения РФЭС спектров 1s линий углерода

№	Образец	C ₁		C ₂		C ₃	
		эВ	%	эВ	%	эВ	%
1	МКЦ из соломы пшеницы	284,8	38	286,5	48	288,1	14
2	МКЦ из древесины осины	284,8	41	286,5	46	288,3	13
3	Сульфат МКЦ из соломы пшеницы	284,5	79	286,6	11	288,3	10
4	Пленка сульфата МКЦ из соломы пшеницы	284,5	82	286,6	10	288,0	8
5	Сульфат МКЦ из древесины осины	284,5	69	286,4	21	288,3	10
6	Пленка сульфата МКЦ из древесины осины	284,5	64	286,4	22	288,0	14

В соответствии с литературными данными [3], интенсивный пик C₁ при 284,8 эВ относится к углероду, связанному с атомами углерода и водорода, т.е. углероду в sp³-гибридизации, вероятно, он обусловлен наличием углеводородных загрязнений на поверхности СЦ. Компоненты с большей энергией связи соответствуют углероду, химически связанному с кислородом. Пик с энергией связи 286,4–286,6 эВ, отмеченный как C₂, может принадлежать сигналам атомов углерода гидроксильных либо эфирных групп целлюлозы (–C–O–), а пик C₃ при 287,9–288,4 эВ – полуацетальным связям цепи целлюлозы (–O–C–O–) и углероду карбонильной (–C=O) и карбоксильной (–O–C=O) групп. Четвертый пик, имеющий энергию связи около 290,4 эВ, отвечает линии натрия, которая имеет сложную структуру и накладывается на линию C1s.

Сульфатирование МКЦ в системе хлорсульфоновая кислота – диоксан в течение 3–4 ч приводит к понижению вклада компоненты C₂, а также смещению до 284,5 эВ и увеличению в 1,5–2 раза компоненты C₁. Эта компонента может принадлежать углероду как в sp³-гибридизации, так и в sp²-гибридизации и отвечает продуктам кислотной деструкции целлюлозы, а также углеводородным загрязнениям её поверхности. Причем наибольшее увеличение вклада компоненты C₁ наблюдается у сульфатированной МКЦ из соломы пшеницы, что, по-видимому, связано с пониженным содержанием кристаллической части в исходной целлюлозе из соломы пшеницы (СК 0,66) по сравнению с целлюлозой из древесины осины (СК 0,71). Благодаря плотной упаковке, кристаллические участки целлюлозного волокна менее доступны для деструктирующего агента [4], а аморфные области целлюлозы наиболее подвержены деградации в кислой среде [5].

Список литературы

1. Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. Сульфатирование микрокристаллической целлюлозы хлорсульфоновой кислотой в диоксане // Химия растительного сырья. 2012. №1. С. 39–44.
2. Колесников М.П. Формы кремния в растениях // Успехи биологической химии. 2001. Т. 41. С. 301–332.
3. Hon D. ESCA study of oxidized wood surfaces // Journal of Applied Polymer Science. 1984. V. 29, N9. Pp. 2777–2784.
4. Баттиста О.А. Микрокристаллическая целлюлоза. // Целлюлоза и ее производные / под ред. Н. Байклза, Л. Сегала. М., 1974. Т. 2. С. 412–423.
5. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров : учебник для вузов. СПб., 1999. 628 с.

САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ БИОМАТЕРИАЛЫ ИЗ РАСТВОРОВ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗ В ДМАА/LiCl

Н.Е. Котельникова¹, А.М. Михаиллиди², Ю.В. Мартакова³, Е.Н. Власова¹, М.М. Мокеев¹,
Н.Н. Сапрыкина¹

¹Институт высокомолекулярных соединений РАН, Большой пр., 31, Санкт-Петербург, 199004
(Россия)

²Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна,
Большая Морская ул., 18, Санкт-Петербург, 191186 (Россия), e-mail: amikhailidi@yahoo.com

³Институт химии Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, 167000 (Россия)

«Smart» полимерные материалы, полученные из термо-, свето- и pH- чувствительных полимерных систем, открыли новые возможности в медицинской диагностике, фармацевтике и других сферах человеческой жизни. «Smart» полимеры, полученные из растительного сырья, как правило, нетоксичны и биологически совместимы с организмом человека и могут быть использованы в качестве основы для получения новых фармацевтических препаратов, а также помочь в разработке новых подходов к решению ряда медицинских проблем.

Природный полимер целлюлоза растворяется в ограниченном числе растворителей. Растворение целлюлозы в «прямом» растворителе ДМАА/LiCl проводят с конца 60-х гг. XX столетия. Однако изучению свойств ма-

териалов, регенерированных из растворов, было уделено мало внимания. Кроме того, ограничено количество исследований о влиянии формы регенерированных образцов на их свойства.

В качестве исходных материалов использованы коротковолокнистое сырьё из отходов льна и древесные волокна из хвойных и лиственных пород древесины, которые были гидролизваны до порошкообразного состояния. Растворимость образцов в ДМАА/LiCl зависит от состава растворителя, концентрации компонентов и температуры растворения. Регенерацию из растворов осуществляли методами высаживания и самоорганизации. Вид и форма регенерированных образцов зависят от способа высаживания, а именно от концентрации раствора, способа формования и режима сушки. В зависимости от способа регенерации получены образцы в виде сферических частиц (капсул), пленок, хлопьевидных волокон или гидрогелей. Образцы сферической формы обладают высокой пористостью, которую можно варьировать в зависимости от предварительной обработки и режима высаживания. Регенерированные образцы имели высокие величины равновесного набухания. Наибольшее набухание в воде наблюдали для гидрогелей, которая достигала ~2500 вес. %, что является перспективным для дальнейшего применения в химических, фармацевтических и медицинских целях. Физико-химические свойства регенерированных из растворов образцов были изучены с помощью широкоугольного рентгеновского рассеяния, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), ИК-Фурье спектроскопии и спектроскопии ^{13}C ЯМР высокого разрешения в твердой фазе. Все образцы проявляют высокую стабильность формы и свойств при хранении. Полученные результаты по набуханию и водоудерживающей способности показывают, что при образовании гидрогелей водородные связи в целлюлозных цепях, разрушающиеся в процессе растворения, заново реконструируются при регенерации из растворов и образуют новую систему водородных связей по механизму самоорганизации.

НИТРОЭФИРЫ ГИДРОТРОПНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МИСКАНТУСА

М.Н. Денисова, А.А. Якушева

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск,
659322 (Россия), e-mail: aniram-1988@mail.ru

До настоящего времени применение гидротропной целлюлозы [1, 2] сводилось к получению бумаги и картона. Хотя гидротропная целлюлоза уступает по качеству стандартной хлопковой целлюлозе для этерификации [3], в научно-исследовательских целях нами была предпринята попытка проведения нитрования беленой гидротропной целлюлозы мискантуса. Беленая целлюлоза мискантуса характеризовалась массовой долей α -целлюлозы 86,2%, лигнина 4,5%, золы 1,6%, пентозанов 7,7%. Первые эксперименты по нитрованию [4, 5] проведены в безводной нитрующей (серно-азотной) смеси, что предполагало получение высокоазотных нитратов целлюлозы (пироксилинов с массовой долей азота 12,05–13,50%). Однако содержание азота в полученных образцах не превысило 11,88% при растворимости до 10%. Тем не менее нитраты целлюлозы с невысокой массовой долей азота могут найти практическое применение в производстве лаков (коллоксилинов) при растворимости не менее 98%. С целью получения коллоксилинов проведен эксперимент по нитрованию того же образца гидротропной целлюлозы мискантуса в нитрующей смеси, содержащей 14% H_2O . В результате получены нитраты с растворимостью до 86%, но в этом случае массовая доля азота снизилась до 10,79%. По нашему мнению, при содержании в целлюлозе меньшего количества нецеллюлозных компонентов (лигнина, золы, пентозанов) могут быть получены нитраты целлюлозы, соответствующие по характеристикам коллоксилинам высоковязким.

Таким образом, целью настоящей работы было проведение гидротропной варки мискантуса с получением целлюлозы, пригодной для получения коллоксилинов.

Для получения целлюлозы в экспериментах использован мискантус китайский (Веерник китайский *Miscanthus sinensis* – Andersson) урожая 2008 г., выращенный на плантациях Института цитологии и генетики СО РАН в Новосибирской области [6]. Гидротропные целлюлозы мискантуса получены варкой исходного образца мискантуса на универсальной термобарической установке в 35%-ном растворе $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$, при температуре 180 °С, в течение 5 ч, модуль 1 : 10 [7]. Получены образцы технической целлюлозы мискантуса с выходом 42,3%, характеризующиеся массовыми долями (%): α -целлюлозы 84,0, лигнина 6,0, золы 3,0, пентозанов 6,9. Облагораживание целлюлозы проведено старшим научным сотрудником ИПХЭТ СО РАН В.Н. Золотухиным последовательной обработкой 0,5%-ным раствором HNO_3 и 4%-ным раствором NaOH . В результате получена облагороженная целлюлоза мискантуса с выходом 29,0% от массы исходного сырья, с массовыми долями лигнина 1,7%, золы 0,7%, пентозанов 4,5%. Степень полимеризации – 1275. Целлюлоза мискантуса использована в качестве сырья для синтеза нитроэфиров. Для получения коллоксилинов нитрование проводили в нитрующей смеси, содержащей 14% H_2O , по схеме, применимой для первых экспериментов по нитрованию [4].

Сравнение характеристик полученного нитрата целлюлозы мискантуса и коллоксилина высоковязкого (табл.) свидетельствует о близости величин параметров, образец уступает по массовой доле азота и по значению растворимости. При проведении корректировки условий стабилизации можно добиться необходимого значения вязкости.

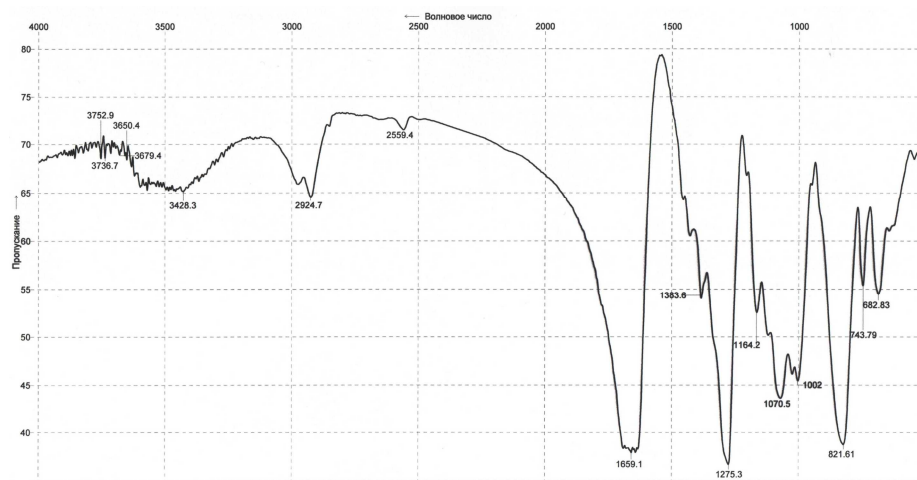
На рисунке 1 приведен ИК-спектр нитрата целлюлозы мискантуса. В спектре нитрата в области 3700–3200 см^{-1} присутствует относительно слабая по интенсивности полоса непроэтерифицированных ОН-групп с основным максимумом около 3428 см^{-1} , что говорит о неполном замещении нитрата целлюлозы. Полоса поглощения у 2925 см^{-1} относится к валентным колебаниям СН-групп. Валентные колебания нитратных групп соответствуют полосе поглощения 2559 см^{-1} .

ИК-спектр нитрата целлюлозы характеризуется присутствием интенсивной полосы в области 1659 см^{-1} , относящейся к асимметричным валентным колебаниям нитрогруппы у C_2 и C_3 элементарного глюкопиранозного звена макромолекулы целлюлозы. Полоса при 1384 см^{-1} может быть отнесена к деформационному колебанию СН-групп. Интенсивная полоса поглощения при 1275 см^{-1} соответствует симметричным валентным колебаниям групп NO_2 . Полоса поглощения при 1164 см^{-1} характеризуется валентными колебаниями гликозидной связи.

В области 1000–1100 см^{-1} присутствуют три перекрывающиеся полосы разной интенсивности с максимумами 1002, 1024 и 1071 см^{-1} . Полоса 1071 см^{-1} в большей степени обязана валентными колебаниями связей С–О, соединяющих пиранозные циклы, а полосы 1002 и 1024 см^{-1} обусловлены валентными колебаниями С–О-связей в группах C-ONO_2 [8]. Спектр нитрата целлюлозы характеризуется наличием сильной полосы при 822 см^{-1} и двух полос средней интенсивности при 744 и 683 см^{-1} . Полосы поглощения в этих спектральных участках характерны для соединений, содержащих нитратные группы. Полосы 822, 744 и 683 см^{-1} обусловлены, соответственно, колебаниями связей О–N, внеплоскостными и плоскостными маятниковыми колебаниями групп NO_2 [9, 10].

Выход и характеристики нитрата целлюлозы мискантуса и коллоксилина высоковязкого

Наименование образца	Выход, %	Характеристики		
		Массовая доля азота, %	Вязкость, сП	Растворимость, %
Нитрат целлюлозы мискантуса	120	11,75	69	93
Коллоксилин высоковязкий	~170	11,85–12,29	8,5–15,8	98–100



ИК-спектр нитрата целлюлозы мискантуса

Метод ИК-спектроскопии подтверждает получение нитрата целлюлозы из гидротропной целлюлозы.

Таким образом, получены гидротропные целлюлозы мискантуса, которые могут найти применение в качестве сырья для получения нитратов целлюлозы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-98001 р_сибирь_a «Фундаментальные исследования гидротропной целлюлозы: способы получения, характеристики, химическая модификация и ферментативный гидролиз»).

Список литературы

1. Hong Lau M. S. Bamboo pulp by use of a hydrotropic solvent // The Paper Industry and Paper World. 1941. N23. P. 247.
2. Громов В.С., Одинцов П.Н. Варка целлюлозы из лиственной древесины и соломы с гидротропными растворителями // Бумажная промышленность. 1957. Т. 32, №6. С. 11–14.
3. ГОСТ 595-79. Целлюлоза хлопковая. Технические условия. Издание официальное. М., 1979. 16 с.

- Денисова М.Н., Огиенко А.Г., Будаева В.В. Исследование структур мискантуса, гидротропной целлюлозы и нитратов, полученных из нее // Химия растительного сырья. 2012. №4. С. 19–27.
- Денисова М.Н. Гидротропная целлюлоза и ее эфиры // Химическая технология : сборник тезисов докладов IV Всероссий. конф. по химической технологии. Технология полимеров и композиционных материалов. Катализ в химической технологии. М., 2012. С. 182–184.
- Shumny V.K., Veprev S.G., Nechiporenko N.N., Goryachkovskaya T.N., Slynko N.M., Kolchanov N.A., Peltek S.E. A new form of Miscanthus (Chinese silver grass, *Miscanthus sinensis* – Andersson) as a promising source of cellulosic biomass // Advances in Bioscience and Biotechnology. 2010. Vol. 1. Pp. 167–170.
- Денисова М.Н., Будаева В.В. Характеристики целлюлозы, полученной гидротропным способом на универсальном термобарическом устройстве // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. Т. 21, №5. С. 545–549.
- Коваленко В.И., Сопин Г.М., Храповский Г.М. Структурно-кинетические особенности получения и термодеструкции нитратов целлюлозы. Минск, 2005. 213 с.
- Геньш К.В., Колосов П.В., Базарнова Н.Г. Количественный анализ нитратов целлюлозы методом ИК-Фурье-спектроскопии // Химия растительного сырья. 2010. №3. С. 63–66.
- Котенева И.В., Сидоров В.И., Котлярова И.А. Анализ модифицированной целлюлозы методом ИК-спектроскопии // Химия растительного сырья. 2011. №1. С. 21–24.

НИТРАТЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ МИСКАНТУСА И ХЛОПКА

А.А. Якушева

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 (Россия), e-mail: Yakusheva89_21.ru@mail.ru

Целлюлоза является природной полимерной основой широкого спектра производимых и используемых в настоящее время материалов народно-хозяйственного значения. В настоящее время ученые активно исследуют альтернативные источники сырья для получения целлюлозы и ее производных, в частности нитратов. Весьма перспективным источником является быстровозобновляемое недревесное сырье, использование которого позволит сохранить лесные массивы и экологию в целом.

Целью данной работы являлось сравнение свойств синтезированных образцов нитратов целлюлозы (НЦ) из технической целлюлозы (ТЦ) мискантуса (М) и хлопковой целлюлозы (ХЦ).

Экспериментальная часть. В качестве объектов исследования использовались ТЦ, полученная из М азотнокислым способом [1] на опытно-промышленной установке в 2012 г. (ИПХЭТ СО РАН, Бийск), и ХЦ (ГОСТ 595-79, БХК, Бийск), свойства которых представлены в таблице 1.

Нитрование образцов, с влажностью не более 5% из ТЦ М (массой не менее 30 г) и ХЦ проводили в одинаковых условиях серно-азотной смесью с массовой долей (м.д.) воды 14% при непрерывном перемешивании. Модуль нитрования ТЦ М составлял 1 : 25, ХЦ – 1 : 50. Промытые образцы НЦ до нейтральной реакции стабилизировали при повышенных температурах последовательной обработкой в воде, в 0,03%-ном растворе соды, затем снова в воде при постоянном перемешивании. Образцы НЦ из ТЦ М были дополнительно проавтоклавированы в растворе 0,3%-ной азотной кислоты при температуре 130 °С в течение 30 мин. После сушки определяли выход и основные характеристики образцов НЦ: м.д. азота (ферросульфатным методом [2]), вязкость 2%-ного раствора НЦ в ацетоне, растворимость в спиртоэфирной смеси (табл. 2).

Таблица 1. Свойства ТЦ М, полученной азотнокислым способом, ТЦ и ХЦ (ГОСТ 595)

Наименование образца	М.д. α-целлюлозы*, %	СП	М.д. остаточного лигнина, %	Зольность*, %	М.д. пентозанов, %
ТЦ М	95,00	780	2,57	2,87	1,79
ХЦ	97,00	1080	0,20	0,15	0,50

Примечание: * – определены по ГОСТ 595-79 [4]; СП – степень полимеризации

Таблица 2. Характеристики и выходы НЦ М и НЦ ХЦ

Наименование образца	Характеристики				Выход, %
	м.д. азота, %	Вязкость 2%-ного раствора в ацетоне, сП	Растворимость в спиртоэфирной смеси, %	t _{пика} , °С; ДСК	
НЦ М 1	12,15	20	93	209	120
НЦ М 2	12,11	14	92	209	135
НЦ М 3	11,90	8	91	210	125
НЦ М 4	11,73	14	95	210	128
НЦ ХЦ	11,82	30	95	211	117

Образцы НЦ дополнительно были исследованы методами ИК-спектроскопии, термогравиметрии (ТГА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). ИК-спектры образцов НЦ регистрировали на ИК-Фурье спектрометре «Инфралюм-801» в диапазоне частот $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$ в таблетках КВг. Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) образцов НЦ проводили на термогравиметрическом анализаторе ДТЖ 60 в следующих условиях: масса навески 0,5 мг, скорость нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, максимальная температура $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, среда инертная – азот. Морфологию поверхности волокон изучали на сканирующем электронном микроскопе JEOLGSM 840.

Обсуждение результатов. Известно, что реакционная способность целлюлозы определяется не только химической чистотой, но и природной морфологией целлюлозного волокна, молекулярной и надмолекулярной структурой [3]. Из таблицы 1 видно, что ТЦ, выделенная из мискантуса, по содержанию α -целлюлозы практически не уступает ХЦ: м.д. α -целлюлозы в ТЦ М составляет 95%, в ХЦ – 97%. По количеству нецеллюлозных компонентов и величине СП образец ТЦ М незначительно уступает ХЦ.

Характеристики образцов НЦ из ТЦ М (НЦ М) и ХЦ (НЦ ХЦ) представлены в таблице 2. Сравнение полученных результатов демонстрирует близость синтезированных в одинаковых условиях НЦ по своим основным характеристикам: м.д. азота четырех образцов НЦ М находится в диапазоне 11,73–12,11%, в НЦ ХЦ – 11,82%, вязкость образцов НЦ М порядка: 8–20 сП, вязкость образца НЦ ХЦ выше и составляет 30 сП, что обусловлено отсутствием операции автоклавирования. Растворимость синтезированных образцов НЦ из обоих источников близка и составляет 91–95% с преимуществом более растворимых НЦ ХЦ. Выход образцов НЦ из ТЦ М составил 120–135%, по сравнению с НЦ ХЦ – 117%. Высокая температура максимума экзотермического пика разложения образцов на уровне $209\text{--}211\text{ }^{\circ}\text{C}$ и наличие одного узкого пика свидетельствует о высокой чистоте полученных продуктов.

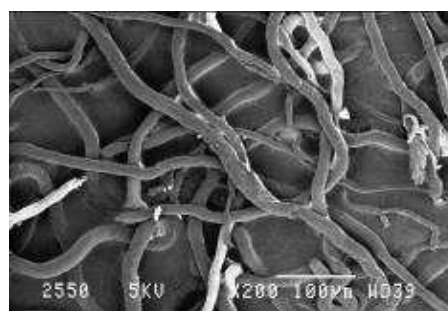
В ИК-спектрах НЦ из обоих источников (табл. 3) присутствуют полосы поглощения с максимумами $1653\text{--}1624$ и $1275\text{--}1274\text{ см}^{-1}$, которые следует отнести соответственно к асимметричным и симметричным колебаниям нитрогрупп. Полоса поглощения при $824\text{--}812\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям нитроэфирных групп [5]. Сходство ИК-спектров НЦ М и НЦ ХЦ также наблюдается и в остальных областях спектра, но с незначительным смещением характеристических частот в длинноволновую область, что, возможно, обусловлено различной природой исходного сырья, а также условиями выделения целлюлозы.

На рисунке (а, в) показаны фото РЭМ НЦ М, которая представляет собой совокупность как отдельных волокон, похожих на «трубку», некоторые из которых имеют элементы продольного закручивания, так и друз волокон.

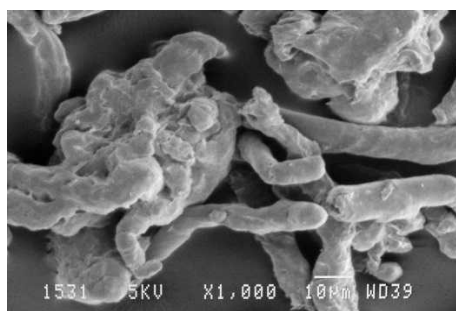
Длина волокон в продольном направлении НЦ М составляет около $300\text{--}700\text{ мкм}$, в поперечном – $5\text{--}20\text{ мкм}$. В отличие от НЦ М, НЦ ХЦ (рис. б, г) представляет собой смесь отдельных скрученных волокон, похожих на «макароны». Длина волокон в продольном направлении НЦ ХЦ составляет около $1150\text{--}1550\text{ мкм}$, в поперечном – $5\text{--}30\text{ мкм}$. При увеличении в 1000 раз (рис. в, г) очевидно, что поверхность волокон НЦ из обоих источников гладкая.



а



б



в



г

Волокна НЦ из ТЦ М (а, в) и НЦ ХЦ (б, г): а, б) $\times 200$; в, г) $\times 1000$ (фото РЭМ)

Таблица 3. Отнесение основных характеристических частот в ИК-спектрах синтезированных образцов НЦ М и НЦ ХЦ

Наименование образца	Характеристическая частота, см ⁻¹			
	$\nu(\text{OH})$	$\nu_a(\text{NO}_2)$	$\nu_s(\text{NO}_3)$	$\nu(\text{ON})$
НЦ М 1	3583	1642	1274	822
НЦ М 2	3587	1653	1275	822
НЦ М 3	3571	1643	1275	824
НЦ М 4	3578	1648	1274	823
НЦ ХЦ	3500	1624	1270	812

Таким образом, определено, что свойства образцов НЦ, полученных нитрованием кислотной смесью с м.д. воды 14%, по основным свойствам характеризуются близкими значениями. Методами ИК-спектроскопии и ДСК установлено структурное сходство и высокая чистота синтезированных полимеров из обоих источников. Методом РЭМ обнаружено принципиальное отличие структуры волокон синтезированных НЦ. Установлено, что НЦ из ТЦ М, в отличие от НЦ из ХЦ, является неоднородным продуктом по длине и форме волокон.

Исследование выполнено при финансовой поддержке ведущей научной школы РФ НШ-6322.2014.10.

Список литературы

1. Будаева В.В., Сакович Г.В. Нетрадиционные целлюлозы для технической химии // Фундаментальные и прикладные проблемы технической химии : сборник научных трудов. Новосибирск, 2011. С. 281–295.
2. Якушева А.А., Деметьева Д.И., Будаева В.В., Золотухин В.Н. Определение массовой доли азота в нитратах целлюлозы из мискантуса и плодовых оболочек овса // Технология и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности : материалы 4-й Всеросс. научно-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием: в 2 ч. Бийск, 2011. Ч. 1. С. 106–109.
3. Жегров Е.Ф., Милехин Ю.М., Берковская Е.В. Химия и технология баллистических порохов, твердых ракетных и специальных топлив : в 2 т.: монография. М., 2011. Т. 2. С. 35–101.
4. ГОСТ 595–79. Целлюлоза хлопковая. Технические условия. Издание официальное. М., 2002. 14 с.
5. Михайлов Ю.М., Романько Н.А., Гатина Р.Ф., Климович О.В., Альмашев Р.О. Спектральное исследование целлюлозы и нитратов целлюлозы // Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы. 2010. №1. С. 52–62.

РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ НЕТРАДИЦИОННОГО СЫРЬЯ

В.В. Будаева

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 (Россия), e-mail: budaeva@ipcet.ru, ipcet@mail.ru

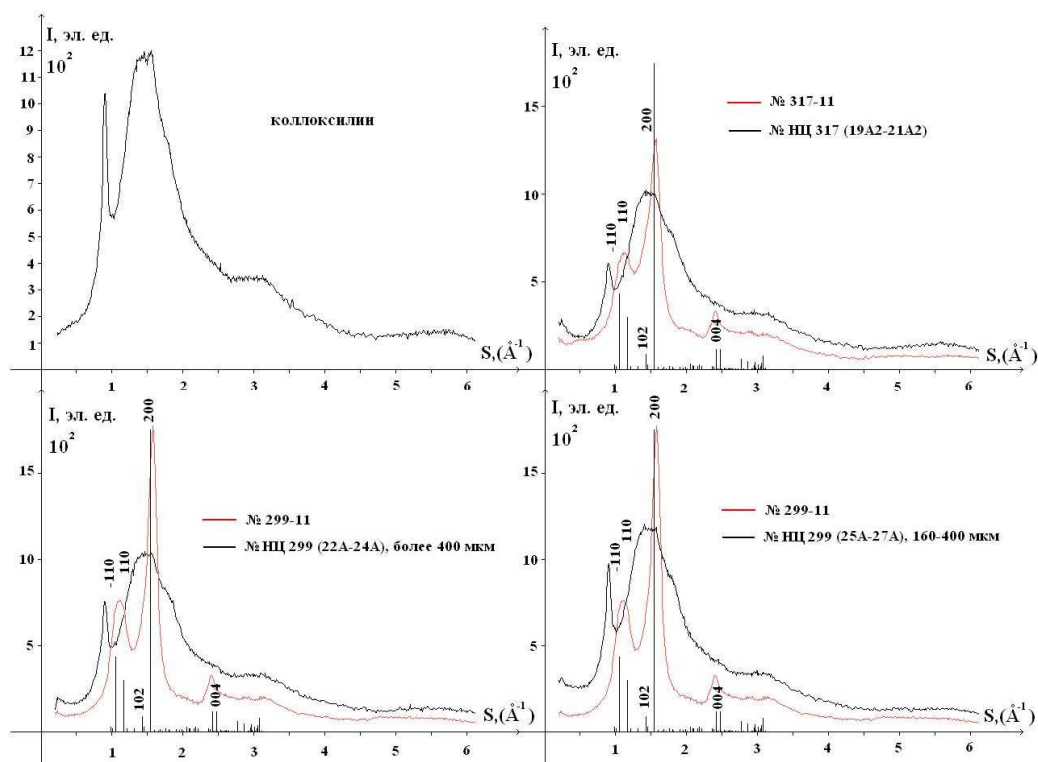
Рентгеноструктурный анализ (РСА) различных образцов целлюлоз с целью определения сходства и различий структуры недревесных целлюлоз в зависимости от способов получения и вида сырья является по-прежнему актуальным [1–5]. Это связано с необходимостью поиска причин различного поведения целлюлозы в процессах как ферментативного гидролиза [6, 7], так и синтеза эфиров [8–14]. Особое внимание привлекает изменение степени кристалличности (СК) целлюлозы при синтезе нитратов целлюлозы.

Целью данной работы являлся сравнительный анализ результатов РСА целлюлоз из двух видов нетрадиционного растительного сырья (плодовых оболочек злаков – Ц 317 и российского мискантуса – Ц 299) и нитратов целлюлозы, полученных из них. Для контроля был использован образец промышленного коллоксилина.

Целлюлозы из плодовых оболочек овса и мискантуса были получены азотнокислым способом на опытно-промышленной установке ИПХЭТ СО РАН, синтез нитратов целлюлозы (НЦ) из опытных целлюлоз проведен в лабораторных условиях с использованием промышленной кислотной смеси [14, 15].

Рентгенографический эксперимент проводился сотрудниками Петрозаводского государственного университета И.В. Люхановой и Л.А. Алешиной [1, 3] на автоматизированном дифрактометре ДРОН-ЗМ в FeK α излучении с использованием монохроматора – пиролитического графита, рентгенограммы сняты в геометрии на отражение.

Нормированные кривые распределения интенсивности рассеяния образцами коллоксилина, нитратов целлюлозы в сравнении с исходной целлюлозой: НЦ 317 и Ц 317, НЦ 299 (фракция более 400 мкм) и Ц 299, НЦ 299 А (фракция 160–400 мкм) и Ц 299, приведены на рисунке, здесь же приведена штрихдиаграмма для целлюлоз, рассчитанная по координатам атомов целлюлозы 1 β с антипараллельным расположением молекул, указаны индексы отражения. СК и размеры областей когерентного рассеивания (ОКР) в различных кристаллографических направлениях для исходных образцов целлюлоз приведены в таблице 1, СК и ОКР для НЦ, включая коллоксилин – в таблице 2.



Нормированные кривые распределения интенсивности рассеяния образцами коллоксилина (слева сверху), нитратов целлюлозы в сравнении с исходной целлюлозой: НЦ 317 и Ц 317 (справа сверху), НЦ 299 (фракция более 400 мкм) и Ц 299 (слева внизу), НЦ 299 А (фракция 160–400 мкм) и Ц 299 (справа внизу)

Полученные результаты свидетельствуют об изменении СК исходных целлюлоз при синтезе НЦ, а именно СК целлюлозы из плодовых оболочек овса понижается с 60 до 17%, СК целлюлозы мискантуса с 70 до 19–20% (определено для двух разных фракций НЦ). Следует отметить, что значения СК экспериментальных образцов НЦ близки к СК промышленного коллоксилина – 17%. Следовательно, все три образца НЦ являются полимерами с низкой степенью упорядоченности (СК 17–20%), что противоречит мнению о преимущественно кристаллической структуре НЦ [9] и согласуется со следующими данными: СК хлопковых НЦ составляет 15–20% [10], СК НЦ, полученной из целлюлозы, выделенной из травы эспарто, также в пределах 15–20% [11], СК НЦ, синтезируемой из бактериальной целлюлозы, «резко снижается в сравнении с СК исходной целлюлозы» [12, 13].

Сравнение ОКР для исходных целлюлоз и НЦ, полученных из них, указывает на увеличение размеров кристаллитов во всех направлениях (табл. 1 и 2) при нитровании целлюлозы. Отсутствует принципиальное различие между размерами кристаллитов промышленного коллоксилина, НЦ плодовых оболочек овса и НЦ мискантуса, что обусловлено сходством молекулярной структуры исходных целлюлоз (табл. 2).

Близкие значения размеров кристаллитов НЦ мискантуса, определенные для двух различных фракций (более 400 мкм и в диапазоне 160–400 мкм), подчеркивают единую структуру макромолекул НЦ, образующих агрегаты в процессе синтеза низкоазотных НЦ.

Таблица 1. Степень кристалличности и размеры ОКР в различных кристаллографических направлениях для исходных образцов целлюлоз

Целлюлоза	СК, %	Размер кристаллитов D(Å) в направлениях				
		$[\bar{1}10]$	$[110]$	$[102]$	$[100]$	$[001]$
№ 317	60	54	48	43	39	59
№ 299	70	54	48	48	43	59

Погрешность: $\Delta SK = \pm 5\%$; $\Delta D = \pm 5 \text{ Å}$

Таблица 2. Степень кристалличности и размеры ОКР нитратов целлюлозы: коллоксилина, НЦ 317 и НЦ 299 двух фракций

Нитраты целлюлозы	СК, %	Размер кристаллитов D(Å)					
		1	2	3	4	5	6
Коллоксинин	17	97	71	91	45	64	41
НЦ 317	17	94	61	91	57	51	32
НЦ 299 (более 400 мкм)	19	92	72	56	65	65	35
НЦ 299 (160–400 мкм)	20	99	86	62	58	90	35

Погрешность: $\Delta SK = \pm 5\%$; $\Delta D = \pm 5 \text{ Å}$

СК НЦ считается одной из наиболее важных характеристик НЦ, используемого в качестве компонента порохов, поэтому в случае высоких значений она может быть причиной низкой способности к пластификации. Есть представление, что при высоких значениях СК НЦ в процессе формирования баллистического пороха перемещаются не только макромолекулы, но и их конгломераты из жесткосвязанных, слабо деформирующихся макромолекул, которые перемещаются как единое целое [9]. Но полученные в данной работе результаты показывают, что СК трех различных НЦ (промышленного коллоксилина, НЦ плодовых оболочек овса и НЦ мискантуса) имеют близкие значения и, следовательно, должны характеризоваться высокой пластифицируемостью даже малоактивными пластификаторами. На самом деле при исследовании процесса формирования пороха из поисковых НЦ обнаружены различия, которые, очевидно, могут быть обусловлены иными свойствами нитроцеллюлоз при близких значениях СК.

Работа выполнена при финансовой поддержке ведущей научной школы РФ НШ-6322.2014.10.

Список литературы

1. Алешина Л.А., Мелех Н.В., Фофанов А.Д. Исследование структуры целлюлоз и лигнинов различного происхождения // Химия растительного сырья. 2005. №3. С. 31–59.
2. Thygesen A., Oddershede J., Lilholt H., Thomsen A. B., Stahl K. On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres // Cellulose. 2005. N12. Pp. 563–576.
3. Алешина Л.А., Люханова И.В., Будаева В.В., Золотухин В.Н., Митрофанов Р.Ю., Сакович Г.В. Результаты рентгеноструктурного анализа недревесных целлюлоз // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. 2011. №8. С. 114–117.
4. Торгашов В.И., Зубец О.В., Герт Е.В., Капуцкий Ф.Н. Сравнительное исследование надмолекулярной структуры целлюлозы из лиственной древесины, стеблей ржи, рапса и сои // Химия растительного сырья. 2012. №1. С. 31–37.
5. French A.D., Santiago Cintron M. Cellulose polymorphism, crystallite size and crystallinity index // Cellulose. 2013. Vol. 20, N1. Pp. 583–588.
6. Makoto Yoshida, Yuan Liu and et al. Effects of cellulose crystallinity, hemicellulose, and lignin on the enzymatic hydrolysis of Miscanthus sinensis to monosaccharides // Biosci. Biotechnol. Biochem. 2008. Vol. 72. Pp. 805–810.
7. Макарова Е.И., Будаева В.В., Золотухин В.Н., Люханова И.В., Алешина Л.А. К вопросу о роли степени кристалличности целлюлозы при ферментативном гидролизе // Ползуновский вестник. 2013. №3. С. 188–193.
8. Daiyong Ye. Preparation of methylcellulose from annual plants. A Dissertation presented to the Graduate School of Rovira i Virgili University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy. 2005. 168 p.
9. Жергов Е.Ф., Милехин Ю.М., Берковская Е.В. Химия и технология баллистических порохов, твердых ракетных и специальных топлив : в 2 т.: монография. М., 2011. Т. 2. С. 169.
10. Herrmann M., Förter-Barth U., Böhnlein-Mauß J., Bohn M.A. Investigations of nitrocellulose using X-ray diffraction // Proceedings of the 5th International Nitrocellulose Symposium. Spiez, Switzerland. 2012.
11. Trache D., Khimeche K., Mouloud A. Synthesis and characterization of nitrocellulose microcrystalline from esparto grass // 43rd Int. Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany. 2012. P. 90.
12. Yamamoto H., Horii F., Hirai A. Structural studies of bacterial cellulose through the solid-phase nitration and acetylation by CP/MAS 13C NMR spectroscopy // Cellulose. 2006. N13. Pp. 327–342.
13. Dong-Ping Sun, Bo Ma, Chun-Lin Zhu, Chang-Sheng Liu, Jia-Zhi Yang. Novel nitrocellulose made from bacterial cellulose // Journal of Energetic Materials. 2010. N28. Pp. 85–97.
14. Будаева В.В., Сакович Г.В. Морфологические особенности нетрадиционных целлюлоз и получение эфиров // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : материалы V Всерос. конф. Барнаул, 2012. С. 37–39.
15. Якушева А.А. Стабилизация нитратов целлюлозы из мискантуса и плодовых оболочек овса // Молодежь и наука на Севере : матер. докладов II Всерос. молодежной науч. конф. Сыктывкар, 2013. Т. 2. С. 69–70.

СУЛЬФАТИРОВАНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ СУЛЬФАМИНОВОЙ КИСЛОТОЙ В N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ И ДИГЛИМЕ

В.А. Левданский, А.В. Левданский, Б.Н. Кузнецов

Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: inm@icct.ru

Область применения сульфатов целлюлозы (СЦ) достаточно обширна. В основном это те же отрасли промышленности, где используются и другие водорастворимые эфиры целлюлозы. Натриевая соль сульфата целлюлозы используется в процессе крашения тканей, в качестве стабилизатора глинистых суспензий при бурении нефтяных скважин, загустителей, сорбентов, ионообменных материалов, в качестве основы для парфюмерных и косметических препаратов и др. [1]. Сульфаты целлюлозы обладают антикоагулянтными свойствами и могут применяться для профилактики и лечения тромбозов. Антикоагулянтная активность СЦ зависит от степени замещения и её молекулярной массы [2, 3]. Для сульфатирования целлюлозы предложены различные этерифици-

рующие смеси на основе серной кислоты с алифатическими спиртами [1]. Другая известная группа способов основана на сульфатировании целлюлозы серным ангидридом в N,N-диметилформамиде (ДМФА), пиридине, или в присутствии третичных аминов. В работах [3,4] изучено сульфатирование целлюлозы хлорсульфоновой кислотой в жидком сернистом ангидриде, дихлорэтане, уксусном ангидриде, диметилформамиде и пиридине. Изучено сульфатирование микрокристаллической целлюлозы хлорсульфоновой кислотой в диоксане [5].

В настоящей работе изучено сульфатирование микрокристаллической целлюлозы сульфаминовой кислотой в ДМФА и диметиловом эфире диэтиленгликоля (диглиме) в присутствии мочевины. В отличие от широко применяемых для сульфатирования целлюлозы реагентов сульфаминовая кислота представляет собой стабильное негигроскопичное кристаллическое вещество. По своей силе как кислота она сравнима с серной кислотой и хорошо растворима в ДМФА. Известно, что удовлетворительные результаты наблюдаются при твердофазном сульфатировании (метод спекания) целлюлозы сульфаминовой кислотой только в присутствии мочевины, играющей роль катализатора [6].

Сульфатирование МКЦ в количестве 1,62 г осуществляли сульфаминовой кислотой в ДМФА и диглиме в присутствии мочевины из расчета 3,5 моль сульфаминовой кислоты на одну глюкозидную единицу. Реакцию проводили в кипящем растворителе при интенсивном перемешивании. Выделение сульфатов МКЦ проводили в виде аммонийной, натриевой или калиевой солей (рис. 1).

Установлено, что реакция сульфатирования МКЦ сульфаминовой кислотой в присутствии мочевины в ДМФА или диглиме протекает в гетерогенной среде. Данные о выходе сульфатов МКЦ, содержании в них серы и степень замещения ($C3_s$) в зависимости от продолжительности реакции приведены в таблицах 1 и 2.

Как следует из полученных данных, при сульфатировании МКЦ в ДМФА в течение 2–3 ч максимальный выход сульфатов МКЦ достигает 0,5–0,6 г, а содержание серы в полученных образцах составляет 13,6–14,8%, что соответствует степени замещения 1,2–1,4. (табл. 1). Сульфатирование МКЦ в диглиме в течение 2,0–2,5 ч позволяет получить сульфаты МКЦ с выходом до 1,6 г. и содержанием серы от 15,4%, что соответствует степени замещения 1,4–1,5.

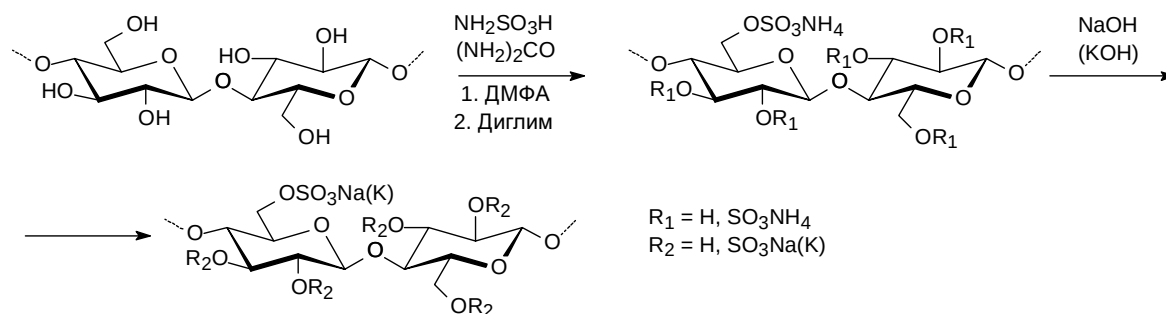


Рис. 1. Схема реакции сульфатирования МКЦ сульфаминовой кислотой

Таблица 1. Сульфатирование МКЦ в ДМФА

№ примера	Продолжительность реакции, ч	Выход, г	Содержание S, %	$C3_s$
1	1,0	0,26	13,58	1,22
2	2,0	0,51	14,76	1,42
3	3,0	0,64	13,35	1,19
4	4,0	0,63	12,47	1,05

Таблица 2. Сульфатирование МКЦ в диглиме

№ примера	Продолжительность реакции, ч	Выход, г	Содержание S, %	$C3_s$
1	1,0	0,98	14,00	1,29
2	1,5	1,13	14,42	1,36
3	2,0	1,27	15,17	1,50
4	2,5	1,64	15,41	1,55
5	3,0	1,43	14,64	1,40

В ИК-спектрах (рис. 2, 3) сульфатированных образцов МКЦ присутствуют сильные полосы поглощения в области $800\text{--}805\text{ см}^{-1}$ (SO) и $1236\text{--}1245\text{ см}^{-1}$ (SO₂), которые подтверждают введение сульфатных групп в структуру целлюлозы.

Известно, что в элементарном звене целлюлозы в первую очередь сульфатируется гидроксильная группа при C₆ атоме углерода, хуже – гидроксильная группа при C₂, а гидроксильная группа при C₃ сульфатируется в достаточно жестких условиях, что приводит к резкой деполимеризации целлюлозы [3]. В работах [3,7] методом ЯМР ¹³C установлено, что химические сдвиги атомов углерода в элементарном звене микрокристаллической целлюлозы для атомов углерода C₁ – C₆ наблюдаются соответственно при 102, 74, 73, 79, 77, 60 м.д. У сульфа-

тированных производных МКЦ сигналы атомов углерода сдвигаются в область слабых полей. Сигнал атома C_6 сдвигается от 60 к 66 м.д. Частичное смещение сигнала атома C_2 от 74 к 81 м.д. указывает на то, что гидроксильные группы при C_2 сульфатированы частично. При этом смещения сигнала атома C_3 не наблюдалось, следовательно гидроксильные группы при C_3 атоме не подвергаются сульфатированию.

Изучение ЯМР ^{13}C -спектров (рис. 4) полученных сульфатов МКЦ показало, что сигнал атома углерода C_6 полностью сдвинулся к 66 м.д. Это означает, что все гидроксильные группы МКЦ при атоме углерода C_6 замещены на сульфатные группы. Появление сигнала атома углерода C_2 в области 80–82 м.д. указывает на то, что гидроксильные группы при C_2 сульфатированы частично. Похожие результаты приведены авторами работы [3], в которой МКЦ сульфатировали хлорсульфоновой кислотой в ДМФА.

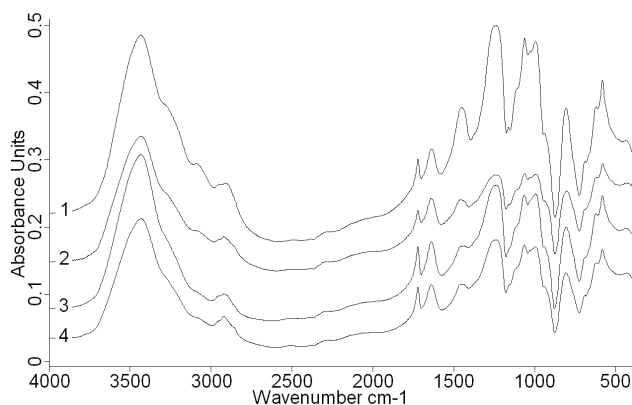


Рис. 2. ИК-спектры образцов МКЦ, сульфатированных в ДМФА: 1 – 1 ч., 2 – 2 ч., 3 – 3 ч., 4 – 4 ч

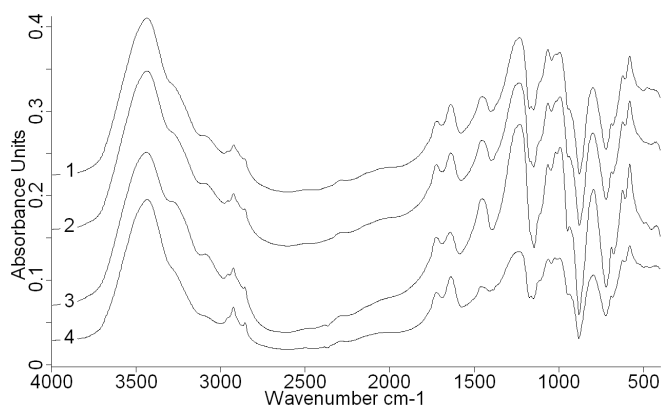


Рис. 3. ИК-спектры образцов МКЦ, сульфатированных в диглиме: 1 – 1,0 ч., 2 – 1,5 ч., 3 – 2,0 ч., 4 – 2,5 ч.

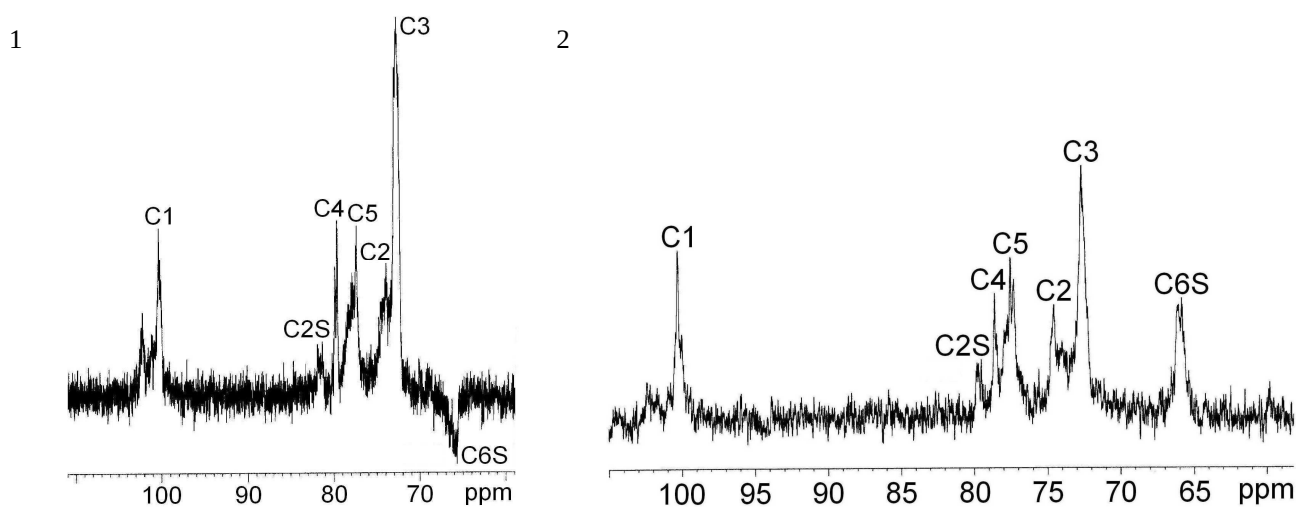


Рис. 4. ЯМР ^{13}C -спектры образцов МКЦ, сульфатированных в ДМФА (1) и диглиме (2)

Показано, что замена ДМФА на диглим в процессе сульфатирования МКЦ сульфаминовой кислотой в присутствии мочевины позволяет в 2,5 раза увеличить выход сульфатов МКЦ и достичь высокой степени замещения.

Список литературы

1. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л., 1988. 298 с.
2. Yang J., Du Y., Huang R., Wan Y., Wen Y. The structure-anticoagulant activity relationships of sulfated lincquer polysaccharide: effect of carboxyl group and position of sulfation // *Int J Biol Macromol.* 2005. Vol. 36, N1–2. Pp. 9–15.
3. Wang Z.M., Li L., Zheng B.S., Normakhamatov N., Guo S.Y. Preparation and anticoagulation activity of sodium cellulose sulfate // *Int J. Biol. Macromol.* 2007. Vol. 41, N4. Pp. 376–382.
4. Торлопов М.А., Демин В.А. Сульфатированные и карбоксиметилированные производные микрокристаллической целлюлозы // *Химия растительного сырья.* 2007. №3. С. 55–61.
5. Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. Сульфатирование микрокристаллической целлюлозы хлорсульфоновой кислотой в диоксане // *Химия растительного сырья.* 2012. №1. С. 39–44.
6. Джильберт Э.Е. Сульфирование органических соединений. М., 1969. 416 с.
7. Wang, Z.M., Li L., Xiao K.-J., Wu J.-Y. Homogeneous sulfation of bagasse cellulose in an ionic liquid and anticoagulation activity // *Bioresource Technology.* 2009. Vol. 100. N4. Pp. 1687–1690.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛЫХ ВОЛОКОН ДИОКСИДА ТИТАНА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА С ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

В.Е. Тарабанько, М.А. Смирнова, Ю.В. Челбина

*Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036
(Россия), e-mail: veta@icct.ru*

Темплатный синтез неорганических волокнистых материалов на поверхности целлюлозы – давно и активно исследуемая область [1]. Как часть и фундаментальную основу таких исследований можно выделить изучение реакций взаимодействия целлюлозы с кислотами Льюиса, хлоридами титана, алюминия и др. [2, 4]. Многочисленные работы последних десятилетий направлены на получение неорганических волокон типа холлофайбера путем нанесения алкоголятов и других соединений титана, включая коллоидные растворы, на поверхность целлюлозного волокна с последующим его отжигом [3]. Простейшая система «тетрахлорид титана – целлюлоза», систематически не изучена.

Цель настоящей работы заключается в поиске условий, позволяющих получить длинные и прочные полые волокна диоксида титана с использованием простейшей системы, тетрахлорида титана без растворителей и дополнительных реагентов.

Экспериментальная часть. Хлопковую нить вносили в избыток хлорида титана (IV), выдерживали в закрытом сосуде при комнатной температуре или нагревали на водяной бане при 100 °С. Затем образцы высушивали в эксикаторе над щелочью. Отжиг целлюлозы проводили путем нагревания образцов в муфельной печи от комнатной температуры до 600 °С в течение 4 ч. Структура образцов исследована на растровом электронном микроскопе Hitachi TM-1000.

Для изучения природы расщепления гликозидных связей высушенные и размолотые углеводы (фруктоза, глюкоза, сахароза) смешивали с избытком хлорида титана, выдерживали в закрытом сосуде необходимое время при комнатной температуре или нагревали на масляной бане. Регистрация ИК-спектров осуществляли на ИК-Фурье спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия).

Результаты и обсуждение. Влияние температуры на взаимодействие тетрахлорида титана с целлюлозой. При обработке целлюлозы TiCl_4 при 20 °С на поверхности волокон образуются гранулы размерами около 600–700 нм, а на большей части поверхности целлюлозы титан почти не осаждается. Количество осажденного титана в расчете на целлюлозу – около 6 масс. % в пересчете на диоксид титана, атомное отношение Cl/Ti в гранулах оксихлоридов около 0,3.

При 100 °С титан осаждается на поверхности целлюлозы в виде растрескивающейся пленки и гранул (рис. 1). Количество осажденного титана в расчете на целлюлозу – около 6 масс. % в пересчете на диоксид титана, атомное отношение Cl/Ti около 0,8, что в 2–3 раза больше по сравнению с показателем, полученным в процессе при 20 °С.

Сопоставление полученных данных показывает, что при высокой температуре (100 °С) титан осаждается на поверхности волокон целлюлозы в форме растрескивающейся пленки, а при низкой (20 °С) – в основном в виде гранул.

Влияние процесса предварительного гидролиза хлопковой нити на последующее взаимодействие целлюлозы с тетрахлоридом титана. Найдены условия, при которых на поверхности волокон, предварительно гидролизованного раствором соляной кислоты, формируется сплошная, однородная, без трещин, оксидно-титановая пленка. При озолении этих образцов получены полые трубки из диоксида титана (рис. 2). Тонкие трубки из диоксида титана, полученные кратковременной обработкой, менее подвержены растрескиванию по сравнению с трубками, полученными более длительной обработкой тетрахлоридом титана (50 мин). Очевидно, растрескивание толстостенных трубок, полученных длительной обработкой тетрахлоридом титана, обусловлено высоким давлением газов, образующихся при пиролизе целлюлозы. Газы пиролиза, а также кислород через тонкостенные трубки, образующиеся при кратковременной обработке TiCl_4 , диффундируют через такие нанопористые [3] стенки, по-видимому, без существенных затруднений.

Найдены условия предварительного гидролиза целлюлозы, ее последующей обработки тетрахлоридом титана и отжига при 500 °С, позволяющие получать длинные сплошные трубки из диоксида титана (рис. 3).

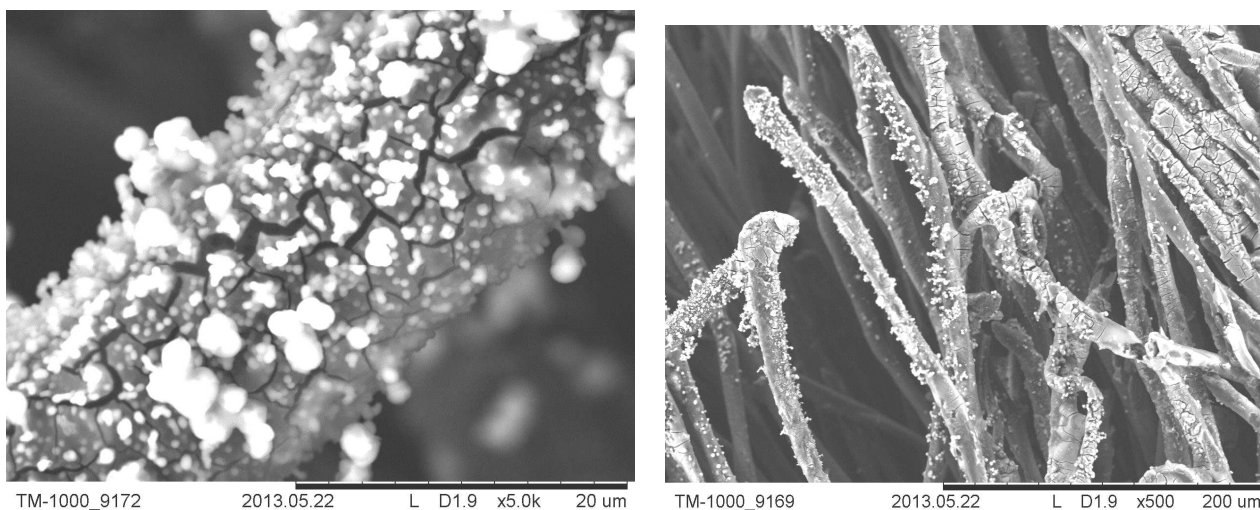


Рис. 1. РЭМ изображения образцов хлопковой целлюлозы, обработанной TiCl_4 при 100 °С.

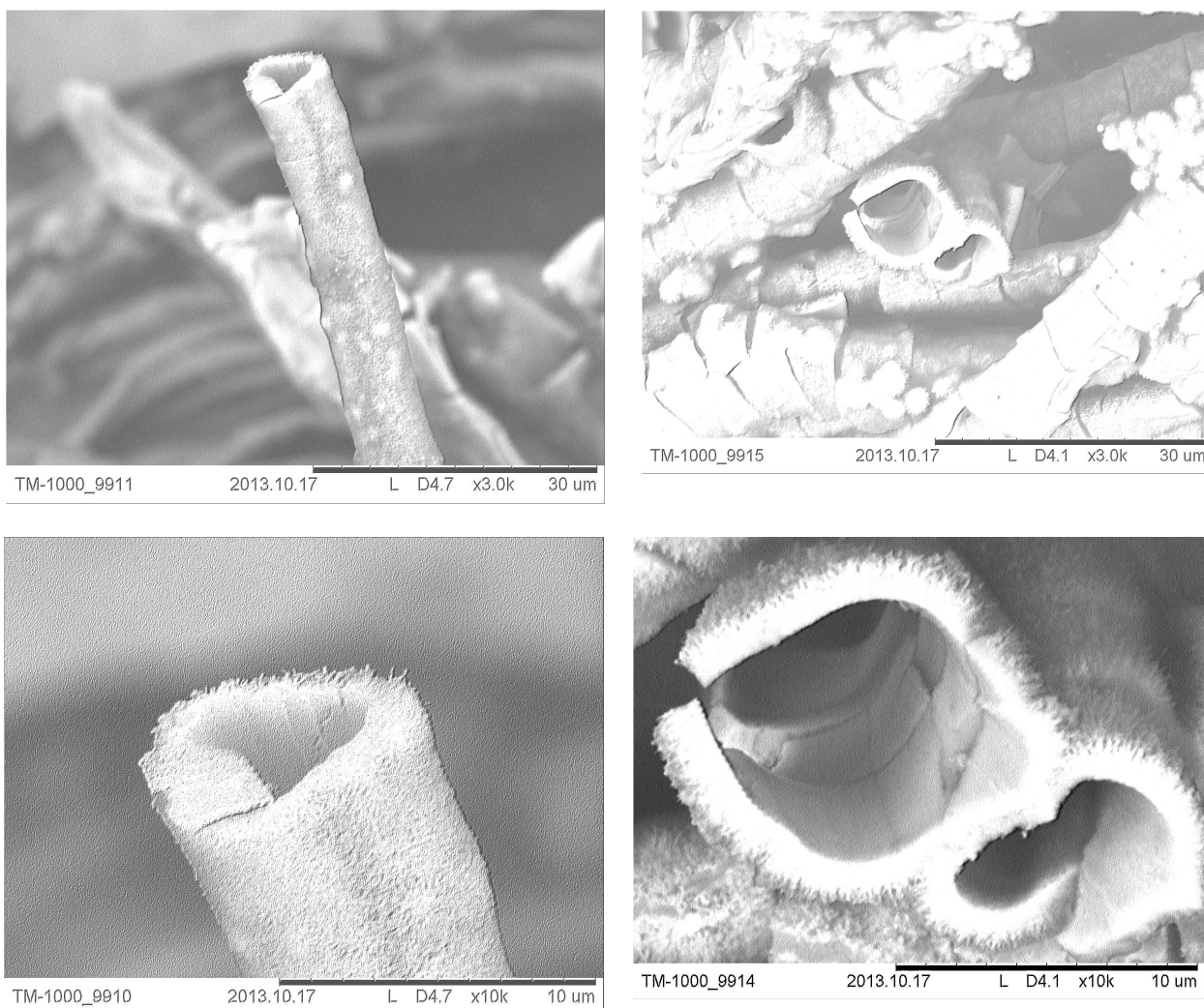


Рис. 2. РЭМ изображения трубок диоксида титана, полученных отжигом целлюлозы, обработанной TiCl_4 при 100 °С (слева – 10 мин, справа – 50 мин)

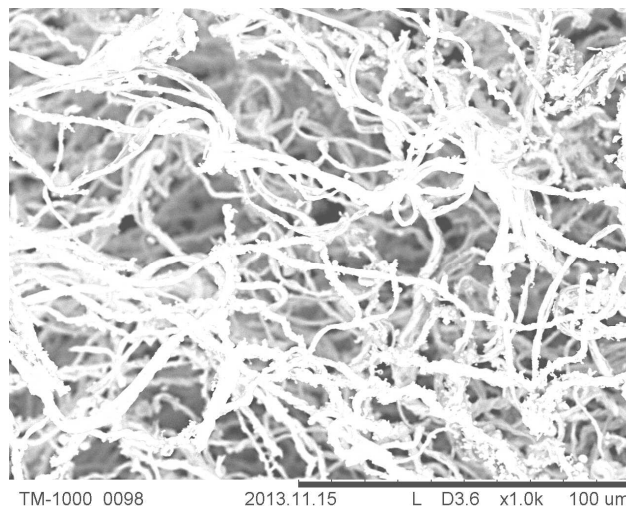
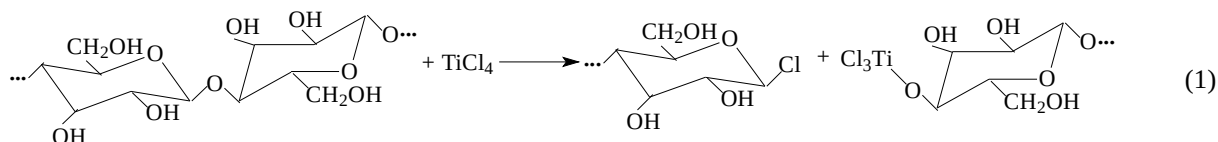


Рис. 3. РЭМ изображения трубок из диоксида титана, полученных отжигом предварительно гидролизованной целлюлозы

Полученные результаты показывают, что разработанные методики позволяют получать длинные (порядка 1 мм и более) полые волокна из диоксида титана диаметром около 10 мкм и толщиной стенок 1–2 мкм.

Природа процессов деструкции целлюлозы кислотами Льюиса. Механизм деструкции целлюлозы под действием кислот Льюиса в литературе практически не обсуждается. Предполагалось, что гликозидная связь расщепляется с образованием ионной пары $[\text{TiOCl}_n^+ \dots \text{Cl}^-]$ [2]. Нами сформулировано предположение о разрыве гликозидной связи с образованием неустойчивой полуацетальной группы $\text{O}-\text{C}-\text{Cl}$:



Эта гипотеза подтверждена методом ИК-спектроскопии: при обработке сахарозы TiCl_4 зарегистрирована полоса поглощения, характерная для связи $\text{C}-\text{Cl}$ (750 см^{-1}), образующейся при разрыве гликозидной связи. В ИК-спектрах фруктозы и глюкозы в присутствии тетрахлорида титана такой связи не обнаружено. После удаления TiCl_4 из продуктов деструкции сахарозы связь $\text{C}-\text{Cl}$ не регистрируется.

Таким образом, впервые показано, что гликозидная связь в молекуле целлюлозы под действием тетрахлорида титана может расщепляться с образованием $\text{C}-\text{Cl}$ -связи неустойчивой полуацетальной группы согласно уравнению (1).

Разработанные методы получения полых волокон из диоксида титана имеют большое значение для теории и практики процессов получения неорганических волокнистых сорбентов и конструкционных материалов.

Список литературы

1. Захарова Г.С., Волков В.Л., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов d-металлов: синтез и моделирование // Успехи химии. 2005. Т. 74, вып. 7. С. 651–685.
2. Сарыбаева Р.И., Афанасьев В.А., Заиков Г.Е. Применение кислот Льюиса в химии углеводов // Успехи химии. 1977. Т. 26, №8. С. 1395–1410.
3. Imai H., Matsuta M., Shimizu K., Hirashima H., Negishi N. Morphology transcription with TiO_2 using chemical solution growth and its application for photocatalysts // Solid State Ionics, 2002. Vol. 151. Iss. 1–4. Pp. 183–187.
4. Фролова С.В., Демин В.А. Деструкция древесной целлюлозы кислотами Льюиса с целью получения порошковой целлюлозы // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81, №1. С. 152–156.

ПЕНТОЗАНСОДЕРЖАЩИЙ ПОЛИМЕР КАК СЫРЬЕ ДЛЯ СИНТЕЗА СУЛЬФАТИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Л.В. Соловьева, Ф.Н. Капуцкий, В.И. Торгашов, О.В. Зубец, О.А. Ивашкевич

Научно-исследовательский институт физико-химических проблем, ул. Ленинградская, 14, Минск, 220030 (Республика Беларусь), e-mail: zubets@bsu.by

Ксилан – пентозансодержащий полимер, представляет интерес как исходное сырье для получения биологически активных сульфатированных производных. В качестве сырьевого источника для получения ксилана потенциально пригодны многие растительные объекты, в том числе разные породы древесины [1]. Разработан способ получения ксилана из биомассы древесины березы, охарактеризован его физико-химический состав, выбран образец ксилана для модификации и получения на его основе антитромбозного средства. В работе использованы следующие методы: химический анализ, ИК-спектроскопия (ИК-Фурье спектрофотометры FT-IR Excalibur 3100 и FT-IR Spectrum 1000), рентгенофазовый анализ (прибор Дрон 3.0), эксклюзионная хроматография на жидкостных хроматографах «Agilent 1200» и «Waters W600», анализ ксиланов на содержание лигнина и пентозанов, элементный анализ, рентгенофазовый анализ, анализ следового содержания тяжелых металлов.

Оптимальным сырьем для получения ксилана фармацевтического качества является древесина березы 15–25-летнего возраста, содержание ксилана в стволовой части которой достигает 20%. Изучена зависимость выхода ксилана от жидкостного модуля и продолжительности экстракции. Увеличение времени и модуля экстракции приводит к значительному загрязнению ксилана лигнином. Способ извлечения ксилана включает обработку древесного сырья водно-спиртовым раствором для удаления жиро-восковых веществ, затем непосредственную экстракцию ксилана 4%-ным раствором гидроксида натрия, доведение кислотности полученного экстракта уксусной кислотой до значения pH 5, промывку этанолом, центрифугирование выпавшего в осадок ксилана, удаление из него несколькими отмывками этанолом адсорбированного им ацетата натрия и примесей лигнина и заключительную стадию – лиофильную сушку конечного продукта. Благоприятные условия создаются при лиофильной сушке ксилана (в отличие от сушки на воздухе), что способствует более высокой скорости растворения ксилана в нетоксичном растворителе, используемом в реакции сульфатирования – диметилсульфоксиде. Сравнительный анализ ксилана, полученного из древесины березы, с зарубежным аналогом, предлагаемым компанией «Sigma», показал их практическую идентичность по составу и молекулярным массам. Например, содержание фракции со среднемассовой молекулярной массой 1 154 207 Да в березовом ксилане и фракции с молекулярной массой 1 213 144 Да в ксилане фирмы «Sigma» колеблется в пределах 70% от состава. Выделенный и очищенный березовый ксилан с использованием опробованных нами методик выгодно отличается от ксилана фирмы «Sigma» значительно меньшим содержанием лигнина. В ИК-спектре стандартного ксилана «Sigma» обнаружены отличия, свидетельствующие о присутствии в нем большего количества лигнина по отношению к березовому ксилану (полоса при 1645 см⁻¹ – валентные колебания C=C и полосы 1662, 1341 и 1324 см⁻¹, обусловленные скелетными колебаниями фенольной структуры).

Подобие структур ксиланов подтверждается совпадением контуров полос, положением их максимумов, полуширинами максимумов в областях частот ИК-спектров 3700–3000 и 1200–1000 см⁻¹. В спектрах обоих ксиланов присутствуют полосы валентных ассиметричных и симметричных колебаний карбоксилатных ионов с максимумами поглощения при 1612 см⁻¹ и 1414 см⁻¹. Карбоксилатные ионы не образуют сложноэфирных связей из-за участия в солеобразовании с ионами натрия при щелочной экстракции ксилана.

При извлечении ксилана из древесины березы водным раствором натриевой щелочи имеет место ряд побочных реакций: отщепление ацетильных групп; деполимеризация макромолекулы полисахарида; окисление кислородом воздуха в щелочной среде. Эти реакции приводят к снижению степени полимеризации и химическому изменению ксилана, что подтверждается элементным анализом: молекулярная формула извлеченного березового ксилана – C₅H_{12,8}O_{4,4}. Ее отличие от молекулярной формулы ксилопиранозного остатка – C₅H₈O₄ указывает на присутствие ацетильных групп, что подтверждается также ИК-спектроскопическим анализом, показавшим наличие среди углеводородных групп -CH и -CH₂ групп -CH₃ в составе CH₃ CO.

Сравнение ксиланазной активности полученного ксилана из древесины березы и стандартного образца ксилана фирмы «Sigma» позволило сделать вывод о соответствии стандарту на 95%. Результаты сравнительного теста следует признать хорошими, так как ошибка метода составляет 10%.

Введение в молекулы полисахаридов сульфозэфирных групп приближает их по химической структуре и фармакологическим свойствам (антикоагуляционной активности) к гепарину и открывает новые перспективы их использования. Основная масса методик сульфатирования предполагает использование в качестве растворителей диметилформамида, пиридина и др. [2, 3]. Однако используемые методы очистки высокотоксичных аминов не позволяют полностью избавиться от примесей этих веществ, поскольку они прочно удерживаются в виде

соответствующих солей сильнокислотной сульфатированной полисахаридной матрицей. В работе использована методика сульфатирования ксилана без применения токсичных реагентов: пиросульфатом натрия в среде нетоксичного растворителя – диметилсульфоксида [4].

Натриевая соль сульфата ксилана после очистки от примесей гидросульфата натрия – побочного продукта реакции сульфатирования и растворителя – диметилсульфоксида представляет белый порошок, который хорошо растворяется в воде с образованием прозрачных растворов. Угол вращения плоскости поляризации света 1%-ным водным раствором натриевой соли сульфата ксилана $[\alpha]_D$ равен -61° . В ИК-спектре сульфата ксилана по сравнению с ксиланом наблюдается смещение максимума полосы с 3405 см^{-1} к 3483 см^{-1} , обусловленной валентными колебаниями гидроксильных групп, что свидетельствует об изменении системы водородных связей при введении в молекулу ксилана сульфатных групп. В ИК-спектре натриевой соли сульфата ксилана появляется пять характеристических полос SO_2 групп. Ярко выраженные два максимума при 1262 см^{-1} и 1242 см^{-1} принадлежат антисимметричным валентным колебаниям $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$, а широкая полоса с максимумом при 1013 см^{-1} обусловлена симметричными валентными колебаниями $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$. Полоса с максимумом при 805 см^{-1} принадлежит валентным колебаниям группировки C-O-S. Две низкочастотные полосы с максимумами при 624 см^{-1} и 584 см^{-1} обусловлены деформационными колебаниями $\delta(\text{SO}_2)$ и валентными колебаниями $\nu(\text{S-O})$.

Характеристики натриевой соли сульфата ксилана (содержание серы от 12 до 14% и среднемассовая молекулярная масса от 14 000 до 22 000 Да) показывают возможность получения на ее основе готовых лекарственных средств в виде растворов для инъекций с низким уровнем токсичности.

В качестве количественной характеристики, описывающей антикоагуляционную активность исследуемой субстанции, использовали количество международных единиц активности на мг субстанции (ЕД/мг). Для сравнения было взято готовое лекарственное средство «Fibrezym» (натрий пентозанполисульфат), производства Bene Arzneimittel GmbH (Германия) с молекулярной массой 12 100 Да и содержанием серы 17% (по данным фирмы производителя), которое показало значение антикоагуляционной активности 20,9 ЕД/мг по сравнению с образцом сульфата ксилана (содержание серы 11,2% и молекулярная масса 14 255 Да) – 19,6 ЕД/мг. Таким образом, натриевая соль сульфата ксилана практически не отличается по антикоагуляционной активности от препарата «Fibrezym», широко применяемого в терапии за рубежом.

Доклиническое изучение фармакокинетики препарата на основе натриевой соли сульфата ксилана и определение его минимальных токсических доз [5] показало, что при однократном подкожном введении крысам значение минимальной токсической дозы находится в пределах от 105,85 до 218,61 мг/кг. При многократном подкожном введении доза, соответствующая выраженному токсическому эффекту и не вызывающая при этом смертности животных, составляет 80 мг/кг.

Исследовано изменение показателя активированного частичного тромбопластинового времени (АЧТВ) [6] крови белых крыс в зависимости от дозы введенного препарата и времени. Максимальное влияние натриевой соли сульфата ксилана на показатели свертывания крови (АЧТВ) в тесте отмечено через 2,8 ч после введения независимо от дозы. Период полувыведения препарата составил 9,6–14,2 ч. Разрабатываемый препарат на основе натриевой соли сульфата ксилана обладает антикоагуляционной активностью *in vitro* и *in vivo*.

Список литературы

1. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции) : пер. с англ. М., 1988. 512 с.
2. Philipp B., Wagenknecht W. Cellulose sulphate half-ester. Synthesis, structure and properties // Cellulose chem. and Technol. 1983. Vol. 17, N5. Pp. 446–459.
3. Джильберт Э.Е. Сульфатирование органических соединений : пер. с англ. М., 1969. 416 с.
4. Капуцкий Ф.Н., Торгашов В.И., Юркштович Т.П., Голуб Н.В., Островская И.Л., Алиновская В.А. Исследование процесса сульфатирования полисахаридов пиросульфатом натрия в среде диметилсульфоксида // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80, вып. 10. С. 1716–1720.
5. Зубовская Е.Т., Светлицкая С.Г. Методы исследования системы гемостаза. Минск, 2004. 103 с.
6. Баркаган З.С., Мамот А.П. Диагностика и контролируемая терапия нарушений гемостаза. 3-е изд., стереотип. М., 2008. 285 с.

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ДИОКСАНЛИГНИНА ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ

Т.В. Торцева, Н.Р. Попова, К.Г. Боголицын, И.А. Зимина

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, Набережная Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия), e-mail: t.povarnitsyna@agtu.ru

Целью наших исследований является установление основных закономерностей процесса каталитического окисления диоксанлигнина (ДЛ) перуксусной кислотой (ПК) в присутствии полиоксометаллатов. В качестве катализатора использовали синтезированный нами по методике [1], марганецсодержащий ванадомolibдофосфат натрия (ПОМ), относящийся к классу полиоксометаллатов насыщенного ряда структуры Кеггина.

Каталитическое окисление лигнина проводили в ячейке реактора OptiMax 1001 Mettler Toledo при следующих условиях: концентрация окисляемого вещества – 1 г/л, концентрация катализатора $0\text{--}4\cdot 10^{-4}$ моль/л, pH – от 2 до 5, температура – от 30 до 90 °С, концентрация перуксусной кислоты – $0\text{--}1,6\cdot 10^{-3}$ моль/л, перемешивание со скоростью 200 об/мин, продолжительность эксперимента – 1 ч. Перуксусную кислоту и катализатор с целью образования пероксокомплекса смешивали в мольном соотношении 40 : 1 в отдельной пробирке, выдерживали в течение 5 мин до начала эксперимента, после чего количественно переносили в реакционную ячейку.

Для выделения продуктов окисления лигнина по завершению проведения процесса в исследуемый раствор добавляли концентрированную HCl до сильноокислой среды (pH $\approx$ 0,7) и охлаждали содержимое реакционной ячейки до 20 °С непосредственно в реакторе. Выпавший осадок окисленного лигнина отделяли от раствора на центрифуге Rotofix 32 A Hettich (4000 об/мин), промывали водой до нейтральной реакции и высушивали под вакуумом при температуре 25 °С. После высушивания до постоянной массы лигнин взвешивали, растирали в агатовой ступке и определяли его функциональный состав.

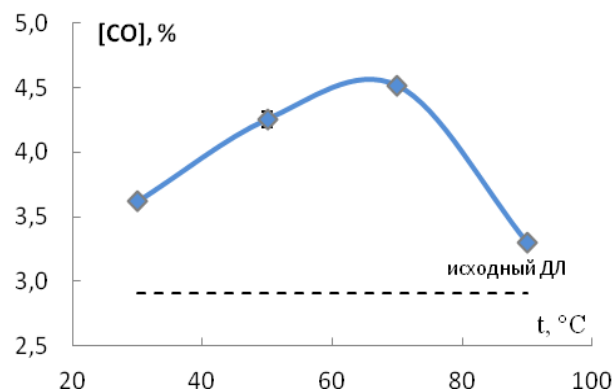
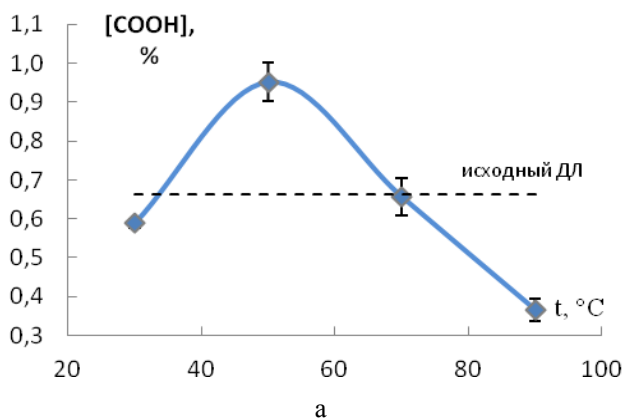
В рамках данной работы исследовано влияние температуры, pH и концентрации катализатора на интенсивность изменения функционального состава продуктов каталитического окисления диоксанлигнина, которое определяли согласно [2].

Необходимо отметить, что в экспериментах, проведенных в отсутствие полиоксометаллата, изменения функционального состава диоксанлигнина в присутствии перуксусной кислоты практически не наблюдалось.

При исследовании влияния температуры на изменение функционального состава диоксанлигнина в процессе каталитического окисления установлено максимальное увеличение содержания карбоксильных групп при 50 °С (рис. 1а), максимальное увеличение содержания карбонильных групп – при 70 °С (рис. 1б). Полученные данные свидетельствуют об интенсификации, наряду с процессами окисления, процессов декарбоксилирования при возрастании температуры.

Тот факт, что значительных изменений содержания фенольных групп (рис. 1в) при этом не наблюдается, дает основание полагать, что фенольные группы практически не принимают участие в исследуемых процессах окисления, а все изменения в функциональном составе диоксанлигнина в значительной мере обусловлены превращениями в боковой цепи. Полученные данные согласуются с результатами по окислению лигносульфоновой кислоты пероксидом водорода, представленными в [3].

pH среды оказывает существенное влияние на механизм, скорость и глубину процессов окисления фенольных соединений, а также на стабильность перуксусной кислоты и марганецсодержащего ванадомolibдофосфата натрия. Ранее нами уже было показано [4], что полиоксометаллаты устойчивы и проявляют свою каталитическую активность в кислой области pH в интервале от 2 до 5, что дало основание для выбора диапазона pH при изучении влияния данного фактора на процесс каталитического окисления диоксанлигнина. Результаты проведенных исследований показали, что наиболее интенсивное приращение содержания карбоксильных и карбонильных функциональных групп наблюдается при pH 3.



б

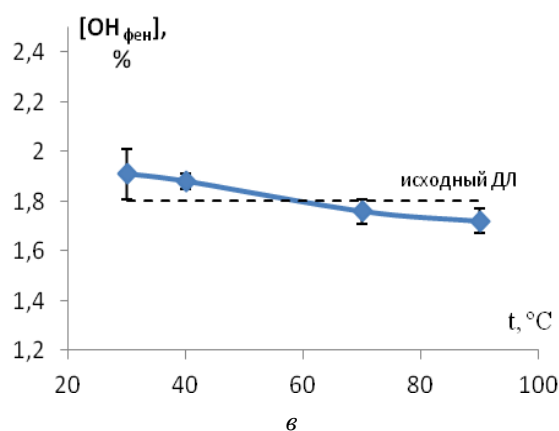
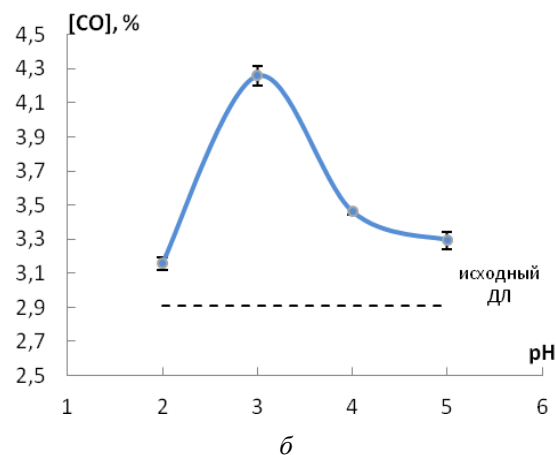
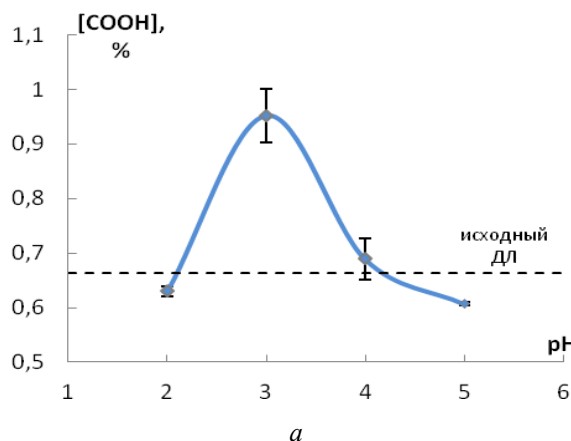


Рис. 1. Изменение содержания карбоксильных (а), карбонильных (б) и фенольных (в) групп в окисленном диоксанлигнине при варьировании температуры. Условия окисления: $C_{\text{ДЛ}} = 1$ г/л; $C_{\text{ПК}} = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{ПОМ}} = 10^{-4}$ моль/л; pH 3; продолжительность окисления 1 ч



б

Рис. 2. Изменение содержания карбоксильных (а) и карбонильных (б) групп в окисленном диоксанлигнине при варьировании pH (Условия окисления: $C_{\text{ДЛ}} = 1$ г/л; $C_{\text{ПК}} = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{ПОМ}} = 10^{-4}$ моль/л; $t = 50$ °C; продолжительность окисления 1 ч)

Изучение влияния концентрации полиоксометаллата проводили при ее варьировании в диапазоне $2,5 \cdot 10^{-5}$ – $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л при сохранении соотношения «концентрация катализатора : концентрация окислителя» равном 1 : 40.

Показано, что максимальное увеличение содержания карбоксильных и карбонильных групп в диоксанлигнине наблюдается при концентрации полиоксометаллата 0,1 ммоль/л, что составляет около 20 масс. % от содержания в реакционной смеси окисляемого вещества. Дальнейшее увеличение концентрации полиоксометаллата, вероятно, способствует увеличению интенсивности процесса декарбоксилирования.

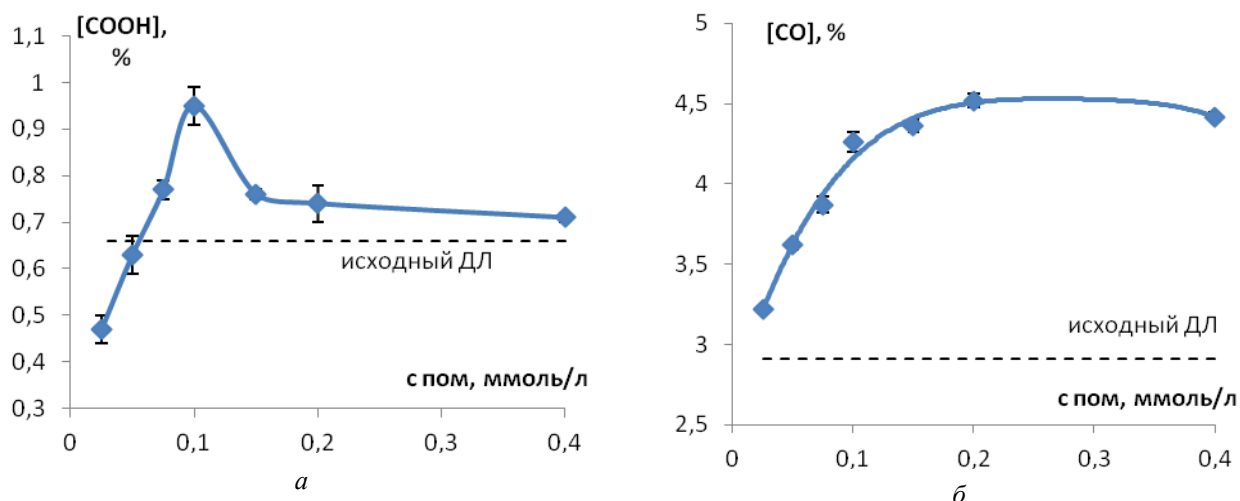


Рис. 3. Изменение содержания карбоксильных (а) и карбонильных(б) групп в окисленном диоксанлигнине при варьировании концентрации катализатора (Условия окисления: $C_{\text{ДЛ}} = 1$ г/л; $C_{\text{ПОМ}}:C_{\text{ПК}} = 1:40$; pH 3; $t = 50$ °C; продолжительность окисления 1 ч)

Список литературы

- Поварницына Т.В. Каталитическое окисление лигнинных веществ молекулярным кислородом в кислой среде в присутствии полиоксометаллатов : дис. ... канд. хим. наук. Архангельск, 2011. 108 с.
- Закис Г.Ф., Можейко Л.Н., Тельшева Г.М. Методы определения функциональных групп лигнина. Рига, 1975. 176 с.
- Кисленко В.Н., Берлин А.А. Кинетика и механизм окисления органических соединений пероксидом водорода // Успехи химии. 1991. Т. 60, №5. С. 949–981.
- Поварницына Т.В. и др. Каталитическое окисление феруловой кислоты с использованием в качестве катализаторов полиоксометаллатов // Журнал физической химии. 2010. №12. С. 2245–2249.

ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ И ВЯЗКОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ

Д.П. Савицкий, Е.В. Макарова

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского, НАН Украины, бульв. Академика Вернадского, 42, Киев-142, 03680 (Украина), e-mail: den.83@mail.ru

При получении целлюлозы методом сульфитной варки древесины образуются соли лигносульфоновых кислот – лигносульфонаты, которые составляют основной процент содержания сульфитных щелоков. Они относятся к классу аниоактивных полиэлектролитов, структуру которых можно представить в виде фенилпропан-замещенного полимера, содержащего фенильные кольца ($-C_6H_5$), гидроксильные ($-OH$), метоксильные ($-OCH_3$) и сульфогруппы ($-SO_3H$). Макромолекулы лигносульфонатов образуют нелинейную структуру, подобно глобулярным полимерам. В макромолекуле частицы лигносульфонатов разной степени дисперсности связаны друг с другом поперечными связями, главной из которых является $C_\beta-O-C_4$ -связь.

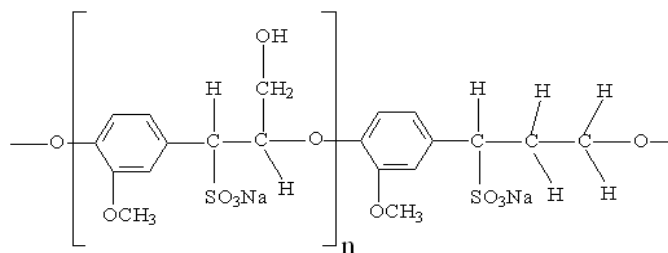


Рис. 1. Фрагмент структуры лигносульфоната натрия

Внутри макромолекулы находятся ионизированные сульфогруппы, придающие ей отрицательный заряд, уравновешиваемый при нейтральном значении водородного показателя катионами металлов [1]. Лигносульфонаты являются поликомпонентной системой, состав и молекулярная масса которых зависят от породы древесины (хвойная или лиственная), а также типа варки: сульфитная, бисульфитная, нейтрально-сульфитная. Не менее важными остаются физико-химические факторы: температура, pH, заряд катиона соли варочной кислоты. Промышленные лигносульфонаты содержат сульфолигнин, продукты разложения целлюлозы и лигнина, различные углеводы (манноза, глюкоза, ксилоза, галактоза, арабиноза, фруктоза, рамноза), свободную серную кислоту и сульфаты.

Лигносульфонаты находят применение в различных областях промышленности: цементная, литейное и лакокрасочное производство, бурение нефтяных и газовых скважин, производство керамических изделий, получение водоугольного топлива, получение водонефтяных эмульсий, брикетирование углей, дорожное строительство, в химической промышленности для получения синтетических смол и полимеров [2–4]. Благодаря весьма вариативному молекулярно-массовому распределению и наличию поверхностной активности основным направлением использования лигносульфонатов остается получение дисперсных систем, а именно регулирование процессов смачивания и растекания, диспергирования, стабилизации. Перспективным направлением также считается синтез новых соединений и сополимеризация лигносульфонатов с другими полимерами. Однако неоднородность состава лигносульфонатов различных производств сказывается на их коллоидно-химических свойствах, что не дает возможности однозначной оценки влияния этих реагентов на различные физико-химические процессы. Очистка же лигносульфонатов существенно повышает их себестоимость и может быть экономически оправданной только в случае получения весьма ценных химических соединений. До сих пор не существует единой точки зрения по влиянию молекулярной массы, природы катиона, содержанию углеводов на диспергирующие, стабилизирующие и эмульгирующие свойства лигносульфонатов. Таким образом, изучение коллоидно-химических свойств лигносульфонатов в зависимости от их состава, представляет важную задачу, которая определяет область применения этих веществ.

С целью определения поверхностного натяжения и вязкости водных растворов лигносульфонатов нами был выбран технический порошкообразный натриевый лигносульфонат (ЛСТNa) марки «А», полученный в результате сульфитной делигнификации древесины ели производства ОАО «Котласский ЦБК», ТУ 2455-002-00281039-00 (табл.).

Среднюю молекулярную массу (M_r) ЛСТNa определяли вискозиметрическим методом с помощью стеклянного вискозиметра ВПЖ-2, диаметром капилляра 0,56 мм и постоянной вискозиметра $K=0,0092$, при температуре 21 °С. Эффективную вязкость (η , Па·с) измеряли на ротационном вискозиметре «Rheotest-2» при скорости сдвига $D_f=3c^{-1}$ с использованием коаксиальных гладких цилиндров (S/S_1). Поверхностное натяжение растворов ЛСТNa определяли методом сталагмометра.

Было установлено, что с повышением концентрации лигносульфоната натрия в растворе поверхностное натяжение снижается, при этом критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) составляет 15 г/л (рис. 2а). В точке ККМ поверхностное натяжение (σ) равно 57 мДж/м² (pH=10,2). В кислой области pH поверхностное натяжение ЛСТNa изменяется слабо. В диапазоне pH=9–11 наблюдается пик с максимумом при pH=9,89 ($\sigma=61$ мДж/м²) (рис. 2б).

Нами определено, что при содержании ЛСТNa в водном растворе выше 5 г/л наблюдается резкий рост эффективной вязкости (рис. 3а). Некоторые исследователи указывают, что для лигносульфонатов натрия при концентрации в растворе менее 1 г/л характерен эффект полиэлектролитного набухания – аномальное повышение вязкости разбавленных растворов [5]. В кислой среде эффективная вязкость ЛСТNa близка к постоянной величине. В противоположность этому, в щелочной среде в области pH=9–11 имеет место аномальное возрастание вязкости (рис. 3б). При этом не наблюдается процесс коагуляции. Такое поведение может быть связано с расширением двойного электрического слоя вокруг укрупненных частиц лигносульфоната.

Физико-химические характеристики лигносульфоната натрия

Показатель	Величина
Массовая доля сухих веществ, %	58,2
Массовая доля золы к массе сухих веществ, %	15
Массовая доля нерастворимых в воде веществ к массе сухих веществ, %	0,5
pH 20%-ного раствора	4,5
Вязкость эффективная при $D_f=3c^{-1}$ (S/S_1), Па·с	0,15
Вязкость условная на вискозиметре ВЗ-1, с	300
Количество SO_3^- групп, моль/г	$4,56 \cdot 10^{-3}$
Средняя молекулярная масса, а.е.м	98·103

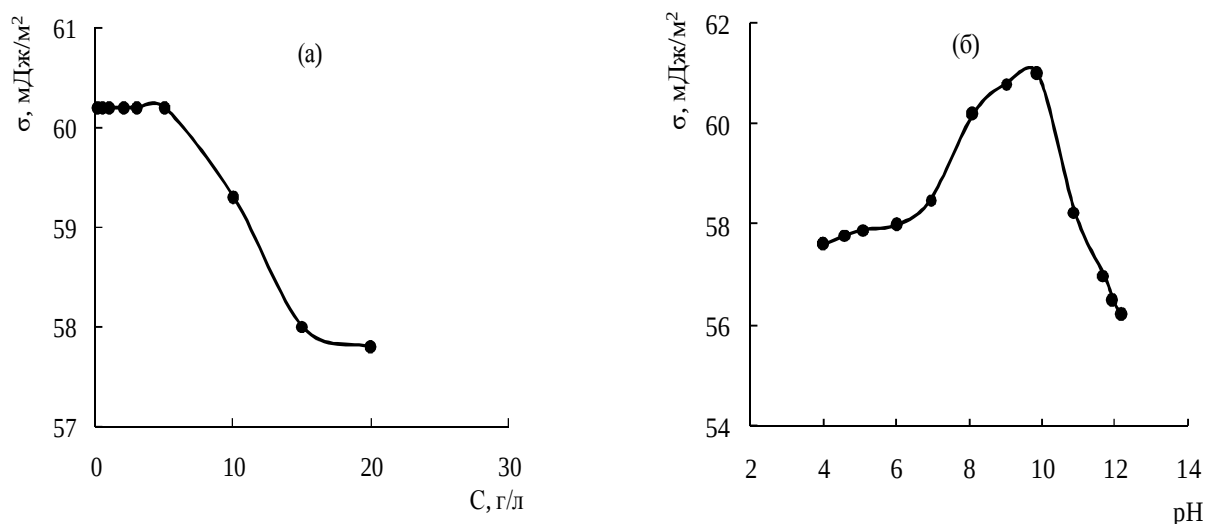


Рис. 2. Поверхностное натяжение водных растворов ЛСТNa в зависимости от концентрации реагента (а) и водородного показателя (б)

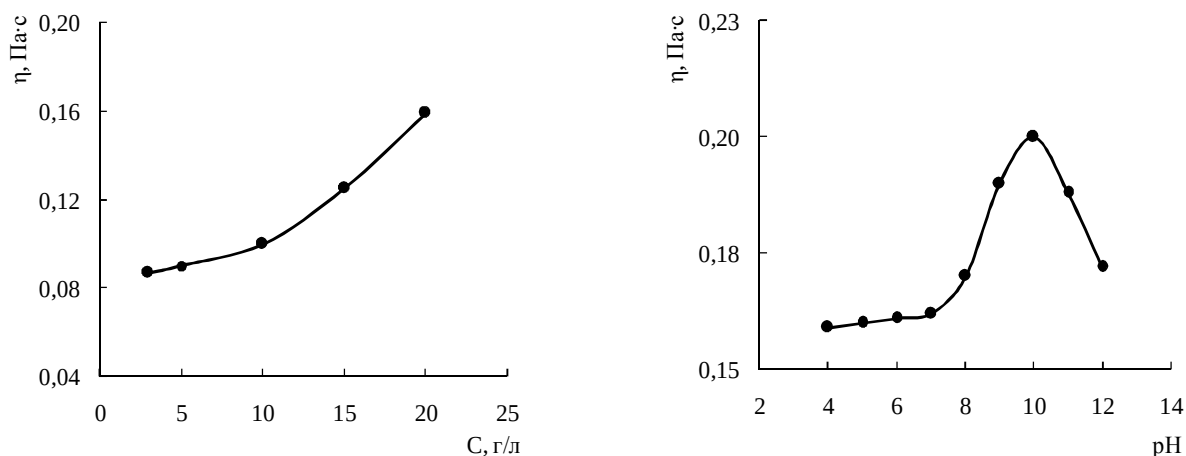


Рис. 3. Изменение эффективной вязкости водных растворов ЛСТNa в зависимости от концентрации реагента (а) и водородного показателя для 20% раствора ЛСТNa (б)

В работе [6] наблюдалось снижение электрокинетического потенциала частиц ЛСТNa в щелочной области pH. При этом происходила ионизация сульфо-, карбокси- и фенольных гидроксильных групп, которая вызывает электростатическое отталкивание молекул лигносульфоната, а также способствует выпрямлению гидрофобных хвостов, что сказывается на повышении вязкости полиэлектролита.

Список литературы

1. Богомолов Б.Д., Сапотницкий С.А., Соколов О.М. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков. М., 1989. 360 с.
2. Сапотницкий С.А. Использование сульфитных щелоков. М., 1981. 224 с.
3. Афанасьева Н.И., Тельтевская С.Е., Макаревич Н.А., Парфенова Л.Н. Структура и физико-химические свойства лигносульфонатов. Екатеринбург, 2005. 162 с.
4. Осовская И.И., Кухаренко Ю.А., Ковжина А.Л., Полторацкий Г.М. Лигносульфонаты – добавки в композиции лакокрасочных материалов. СПб., 2010. 36 с.
5. Бровко О.С., Паламарчук И.А., Макаревич Н.А., Бойцова Т.А. Полимoleкулярные характеристики лигносульфонатов натрия, хитозана, полиэтиленполиамин // Химия растительного сырья. 2009. №1. С. 29–36.
6. Mingfang Yan, Dongjie Yang, Yonghong Deng et. al. Influence of pH on the behavior of lignosulfonate macromolecules in aqueous solution // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2010. Pp. 50–58.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОРГАНИЧЕСКИХ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЛИГНИНА И ФЕНОЛА

Л.И. Гришечко¹, Б.Н. Кузнецов^{1,2}, А. Селзард³

¹Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, Красноярск, 660036 (Россия),
e-mail: inm@icct.ru

²Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)

³Institut Jean Lamour – UMR CNRS (France)

Первый органический аэрогель был получен в конце 1980-х гг. из резорцин-формальдегидной смолы [1]. Интерес к материалам аэрогелевого типа обусловлен их уникальными свойствами, такими как низкая плотность, высокая удельная поверхность и термическая стабильность. Аэрогели, как правило, имеют хорошо контролируемую пористую структуру. Такие характеристики делают их перспективными материалами для использования в химической технологии и электротехнике [2]. Тем не менее высокая стоимость резорцина препятствует массовому производству в России гелей, что мотивирует поиск нового, более дешевого сырья, из которого можно получить подобные материалы. В настоящее время известно несколько недорогих фенольных соединений, которые могут быть использованы в этих целях, таких как фенол, крезол. Фенол гораздо дешевле, чем резорцин, и несмотря на его сравнительно низкую реакционную способность, он может быть успешно использован в качестве прекурсора для производства гелей [3]. Лигнин является крупнотоннажным отходом в переработке биомассы, эффективные методы утилизации которого пока не разработаны. Лигнин имеет фенольную природу и низкую стоимость, поэтому использование в качестве основного прекурсора для получения аэрогелей представляет значительный интерес. Известно, что лигнин хорошо образует перекрестные связи с фенолом и формальдегидом при изготовлении очень ценных лигнин-фенол-формальдегидных смол [4].

В настоящей работе были синтезированы и охарактеризованы новые органические аэрогели на основе лигнин-фенол-формальдегидных композиций.

Синтез лигнин-фенол-формальдегидных аэрогелей был выполнен в три этапа: золь-гелевая полимеризация исходных органических компонентов (водный раствор лигнин, фенол, формальдегид и NaOH (в качестве катализатора)) при температуре 85 °С в течение 5 дней; замена растворителя на этанол (замещения водной фазы гидрогелей на спиртовую) в течение 3 дней; сушка их в токе углекислого газа, находящегося в сверхкритических условиях.

Кажущуюся плотность высушенных гелей ρ_b (г см⁻³) измеряли с помощью Geopac 1360 Envelope Density Analyser (Micromeritics, США). Истинная плотность аэрогелей ρ_s (г см⁻³), определенная как плотность твердого вещества, из которого состоит материал, измеряли с помощью гелиевого пикнометра Ассирус II 1340 (Micromeritics, США). Из кажущейся и истинной плотностей была рассчитана общая пористость аэрогелей, как $\Phi = 1 - \rho_b/\rho_s$. Удельный объем пор V_p (см³ г⁻¹), т.е. общий объем пор на единицу массы материала, рассчитывался как $V_p = 1/\rho_b - 1/\rho_s$. Для характеристики пористой структуры в работе использовался метод Брунауэра – Эммет – Теллера (БЭТ), с использованием прибора ASAP 2020 (Micromeritics, США). Электронно-микроскопические снимки были получены на Hitachi FEG-600 сканирующем электронном микроскопе.

Полученные лигнин-фенол-формальдегидные образцы аэрогелей были названы АЛФеФ х/у, где А – аэро, К – крио, Л – лигнин, Фе – фенол, Ф – формальдегид, х и у обозначают соотношение масс Фе/Л и (Фе+Л)/Ф соответственно.

По результатам гелиевой пикнометрии значения истинной плотности аэрогелей равны $1,39 \pm 0,05$ г·см⁻³, независимо от их состава. По этим данным были рассчитаны значения общей пористости ЛФеФ аэрогелей.

Полученные результаты показали, что изменение соотношения исходных компонентов оказывает значительное влияние на общую пористость и плотность материалов аэрогелевого типа (рис. 1). Увеличение количества фенола в образцах приводит к снижению пористости и увеличению плотности аэрогелей. При увеличении количества формальдегида общая пористость образцов увеличивается. В целом эти величины типичны для такого рода материалов, за исключением образцов с высоким Фе/Л отношением, которые получились более плотными.

Удельная площадь поверхности, объем микро- и мезопор органических ЛФеФ аэрогелей показаны на рисунке 2. Как видно из рисунка 2, удельная площадь поверхности изменяется как функция от исходного соотношения компонентов. При увеличении фенол/лигнин отношения, площадь поверхности увеличивается за исключением точки АЛФеФ 1,5/у. Это резкое снижение $S_{\text{БЕТ}}$ можно объяснить следующим: теоретически для полного связывания 1 моля фенола требуется 1,5 моль формальдегида [3]. В данном случае при таком количестве фенола количе-

ство используемого формальдегида недостаточно для формирования трехмерной сети с высокой плотностью сшивания. Таким образом, структура гидрогеля разрушается в ходе сверхкритической сушки.

Объем микропор, как правило, был в десять раз ниже, чем мезопор, независимо от весового соотношения исходных компонентов. Как видно из рисунка 2, наибольший вклад в удельную площадь поверхности вносят микропоры, но ее значительная часть связана также с мезопорами. Положение максимумов можно качественно объяснить следующим образом. Фенол является небольшой молекулой, которая связывается с формальдегидом таким образом, что преимущественно образуются микропоры. Молекула лигнина значительно больше, поэтому ее взаимодействие с формальдегидом приводит к образованию мезо- и макропор. Данная тенденция четко видна на рисунке 3, где приведены снимки образцов с разным количеством исходного фенола.

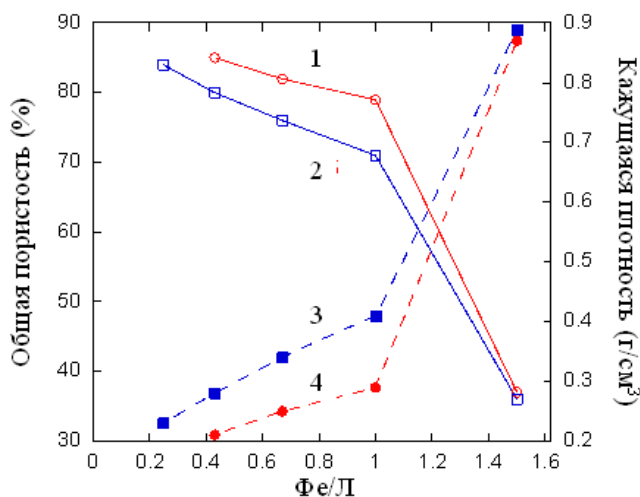


Рис. 1. Зависимость общей пористости и кажущейся плотности полученных аэрогелей от соотношения массовых долей фенола и лигнина, где: 1 – общая пористость АЛФеФ х/1,25; 2 – общая пористость АЛФеФ х/1,7; 3 – кажущаяся плотность АЛФеФ х/1,7; 4 – кажущаяся плотность АЛФеФ х/1,25

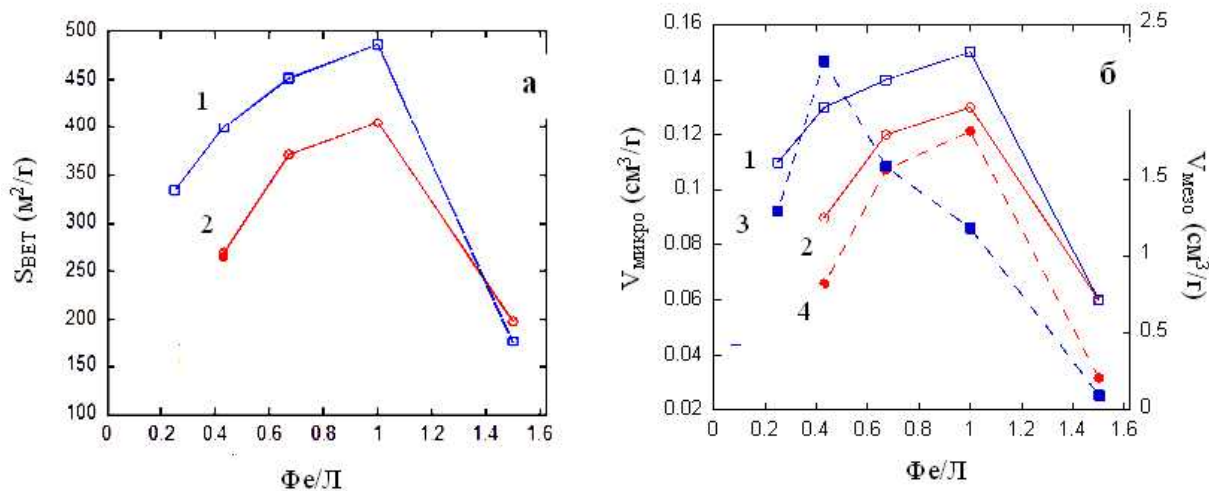


Рис. 2. Параметры пористой структуры органических ЛФеФ аэрогелей: а) удельная площадь поверхности, где 1 – АЛФеФ х/1,7 и 2 – АЛФеФ х/1,25; б) объем микропор, где: 1 – АЛФеФ х/1,7; 2 – АЛФеФ х/1,25; объем мезопор, где: 3 – АЛФеФ х/1,7; 4 – АЛФеФ х/1,25

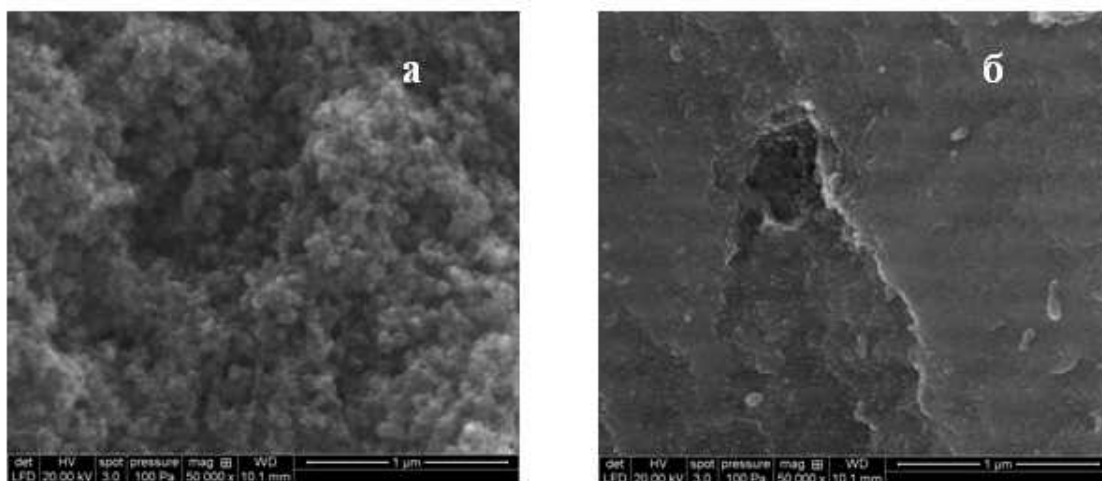


Рис. 3. Структура аэрогелей: а) АЛФеФ 0,25/1,7 и б) АЛФеФ 1,5/1,7 электронной сканирующей микроскопии высокого разрешения

В настоящей работе были впервые получены и изучены органические аэрогели на основе фенола и лигнина. Было показано, что более высокое содержание лигнина приводит к аэрогелям с низкой плотностью, но при этом и снижается площадь поверхности. Иными словами, при равных условиях увеличение количества лигнина приводит к увеличению объема макропор (> 50 нм) и к снижению микропор. Таким образом, должен быть компромисс между плотностью и площадью поверхности в зависимости от способа дальнейшего их использования. Например, легкие аэрогели являются хрупкими, в то время как более компактные являются более устойчивыми. Такие аэрогели также могут быть использованы в качестве адсорбентов в жидкой фазе, тем более, если они обладают низкой плотностью.

Список литературы

1. Pekala R.W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde // J Mater Sci. 1989. Vol. 24. Pp. 3221–3227.
2. Pierre A.C., Pajonk G.M. Chemistry of Aerogels and Their Applications // Chem. Rev. 2002. Vol. 102. Pp. 4243–4265.
3. Wu D., Fu R., Sun Z., Yu Z. Low-density organic and carbon aerogels from the sol–gel polymerization of phenol with formaldehyde // J. Non-Cryst. Solids. 2005. Vol. 351. Pp. 915–921.
4. Tejado A., Pena C., Labidi J., Echeverria J.M., Mondragon I. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol–formaldehyde resin synthesis // Bioresource Technology. 2007. Vol. 98. Pp. 1655–1663.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ СОСТАВ ЛИГНИНОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Е.В. Лагуткина, И.А. Халявин

*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия),
e-mail: lagutkina@chem.asu.ru*

Одним из перспективных направлений решения проблемы комплексного использования растительного сырья и многотоннажных отходов производств химической переработки древесины является целенаправленное изменение их функциональности, т.е. модифицирования по основным функциональным группам. В этом аспекте функциональный анализ и использование лигнинов, малоизмененных по сравнению с нативным, представляет собой незаменимый метод исследования [1–6].

Физические и химические свойства различных препаратов лигнина колеблются в довольно широких пределах и зависят как от вида растительного сырья, так и от способа выделения. Достаточно часто для изучения процесса целенаправленного изменения функциональности используется диоксанлигнин, который, как считают, близок по составу и строению нативному лигнину. Однако выделение диоксанлигнина связано с определенными проблемами: маленький выход, длительный процесс выделения, использование токсичного растворителя (диоксана).

Цель настоящей работы – исследование лигнинов, выделенных из растительного сырья различного ботанического происхождения.

Выделены лигнины диоксановым и медноаммиачным методами. Выход лигнина для диоксанового метода составил около 0,86–1,23%, а для медноаммиачного – около 15,1–19,8% от массы исходного растительного сырья.

Точное и дифференциальное определение содержания всех функциональных групп лигнина является одной из наиболее сложных задач химии лигнина. Решение этой задачи имеет очень большое значение, поскольку точная информация о типах и количестве функциональных групп дает возможность не только охарактеризовать свойства лигнина и превращения, претерпеваемые им в процессе взаимодействия с различными реагентами, но и определить способность лигнина к дальнейшим реакциям модификации и, следовательно, пригодность препаратов лигнина для практического использования.

Можем наблюдать сходство функционального состава купроксам- и диоксанлигнинов практически по всем функциональным группам лигнина, это означает, что они сходны по построению, но получены разными методами выделения (табл.). Анализ экспериментальных результатов свидетельствует о том, что при проведении исследования можно использовать купроксамлигнин, выход которого значительно больше чем диоксанлигнина.

Анализ ИК-спектров позволяет получить информацию о химической структуре исследуемых лигнинов и принадлежности к тому или иному ботаническому виду [7].

В области $1700\text{--}1660\text{ см}^{-1}$ находятся сигналы, принадлежащие валентным колебаниям карбоксильных групп. Смещение этой полосы в область меньших волновых чисел может быть вызвано сопряжением с двойной связью или ароматическим кольцом.

К скелетным колебаниям ароматического кольца относят полосы: $1605\text{--}1595$, $1515\text{--}1505$, 1490 и $1450\text{--}1420\text{ см}^{-1}$. Для купроксамлигнина соломы овса данным колебаниям соответствуют пики 1426 см^{-1} , купроксамлигнина соломы пшеницы – 1508 и 1424 см^{-1} , купроксамлигнина древесины березы – 1500 и 1439 см^{-1} , купроксамлигнина древесины сосны – 1441 см^{-1} . Полосы 1384 и 1373 см^{-1} в спектрах купроксамлигнина соломы овса и пшеницы обусловлены симметричными деформационными колебаниями C-H связи.

Функциональный состав диоксан- и купроксамлигнинов

Образец лигнина	-ОН _{алиф} , %	-ОН _{фен} , %	-ОН _{общ} , %	>C=O, %	-OCH ₃
Купроксамлигнин овса	8,5	3,0	11,5	3,2	–
Диоксанлигнин овса	8,8	3,5	12,3	3,6	14,3
Купроксамлигнин пшеницы	7,2	2,9	10,1	2,8	13,4
Диоксанлигнин пшеницы	9,6	2,8	12,4	3,5	14,5
Купроксамлигнин гречихи	8,0	3,1	11,1	2,9	15,7
Диоксанлигнин гречихи	8,8	3,1	11,9	3,5	17,5
Купроксамлигнин льна	8,2	3,2	11,4	3,3	18,1
Диоксанлигнин льна	8,7	3,4	12,1	3,7	18,6
Купроксамлигнин сосны	7,5	3,6	11,1	2,9	18,6
Диоксанлигнин сосны	8,8	3,0	11,8	3,2	18,9
Купроксамлигнин осины	7,4	3,4	10,8	3,0	19,8
Диоксанлигнин осины	8,6	2,9	11,5	3,1	16,8
Купроксамлигнин березы	7,6	3,3	10,9	2,8	18,7
Диоксанлигнин березы	8,8	3,1	11,9	3,5	17,9

Полосы поглощения 1317 см^{-1} у купроксамлигнина соломы пшеницы и 1254 см^{-1} купроксамлигнина древесины березы, вызванные колебаниями C–H связи, свидетельствуют о наличии данных лигнинов сиригильных звеньев. В области $1150\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ проявляются полосы поглощения валентных колебаний C–O связей, характерных для первичных, вторичных и третичных гидроксильных групп. Пики 1161 см^{-1} у купроксамлигнина соломы пшеницы, 1177 см^{-1} у купроксамлигнина древесины березы и 1189 см^{-1} купроксамлигнина древесины сосны говорят о наличии в структуре молекул первичных гидроксильных групп, полоса 1143 см^{-1} у купроксамлигнина древесины березы третичных. Полученные данные подтверждают результаты функционального анализа.

Список литературы

1. Шорыгина Н.Н., Резников В.М., Елкин В.В. Реакционная способность лигнина. М., 1976. 368 с.
2. Кочева Л.С., Борисенков М.Ф. и др. Исследование структуры и антиоксидантных свойств лигнинов пшеницы и овса // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78, №8. С. 1367–1374.
3. Кононов Г.Н. Химия древесины и ее основных компонентов. М., 1999. 247 с.
4. Браунс Ф.Э. Химия лигнина. М., 1964. 864 с.
5. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия ультраструктуры, реакции). М., 1988. 512 с.
6. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига, 1987. 232 с.
7. Карклинь В.Б. Инфракрасная спектроскопия древесины и её основных компонентов. Количественное сравнение инфракрасных спектров в исследовании древесины и лигнина // Химия древесины. 1971. №7. С. 83–93.

ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОВОЛНОВОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА ИЗ ШЕЛУХИ ГРЕЧИХИ

А.М. Заболотная, А.П. Венгина, В.А. Реутов

*Дальневосточный федеральный университет, ул. Октябрьская, 27, Владивосток, 690091 (Россия),
e-mail: zabolotnaya.am@dvfu.ru*

В настоящее время гидролизный лигнин можно рассматривать не только как многотоннажный отход гидролизных производств, но и как ценное сырье для получения широкого спектра сорбентов. Существует ряд энтеросорбентов (медицинских препаратов) на основе гидролизного лигнина. Кроме того, лигнин применяется для удаления нефтепродуктов и других органических загрязнений с водной и земной поверхностей. Гидролизный лигнин из отходов зерновых сельскохозяйственных культур характеризуется большим объемом пор и высокой сорбционной емкостью.

Под гидролизом растительного сырья понимают процесс превращения полисахаридов в простые сахара. Основными способами проведения процесса являются гидролиз разбавленными минеральными кислотами при высоких температуре и давлении и гидролиз концентрированными кислотами при обычных температуре и давлении. При этом второй метод получил широкое распространение только в лабораторной практике.

Традиционная технология проведения гидролизного процесса и получения гидролизного лигнина заключается в перколяционной обработке древесины и подобных растительных материалов раствором серной кислоты при температуре от 160 до 190 °С и давлении в интервале от 1 до 1,5 МПа [1]. Встречаются упоминания о периодической автоклавной варке древесины [2].

Для получения гидролизного лигнина из шелухи гречихи в настоящем исследовании была применена микроволновая обработка сырья водным раствором серной кислоты (1%) в закрытом сосуде XP-1500Plus в микроволновой печи CEM MarsXpress при температуре 190 °С и давлении 1,4–1,5 МПа. Средний выход гидролизного лигнина составил 42%.

Для сравнения были получены лигнины Класона несколькими способами, основное различие которых заключается в способе проведения предварительной подготовки сырья:

- без предварительной обработки (модификация Комарова) – ЛК1;
- экстракция материала этанолом – ЛК2;
- последовательная экстракция материала смесью этанол-толуол и водой – ЛК3;
- последовательная экстракция материала этанолом, смесью этанол-толуол и водой (по методике TAPPI T-13) – ЛК4.

После предварительной подготовки сырье сначала в течение 15 мин обрабатывали концентрированной серной кислотой, затем полученную смесь разбавляли водой до концентрации кислоты 3% и кипятили с обратным холодильником в течение 4 ч.

Для полученных лигнинов Класона наблюдается закономерное уменьшение выхода лигнина при увеличении количества стадий обработки – 67, 63, 35 и 33% соответственно. При этом результат, полученный при предварительном экстрагировании спиртом, близок к результату без какой-либо предварительной обработки. Аналогичная зависимость наблюдается для второй пары методов. Таким образом, можно сделать вывод о том, что обработка сырья спиртом, в отличие от обработки спирто-толуольной смесью, не оказывает значительного влияния на получаемый продукт.

Исследование образцов лигнина Класона и гидролизного лигнина методами ИК-спектроскопии (рис. 1) показывает, что их ИК-спектры содержат типичные для лигнина полосы поглощения, согласующиеся с литературными данными [3].

Сопоставление полученных спектров лигнинов Класона показывает, что предварительная обработка материала спиртом не вносит значительных изменений в групповой состав получаемого продукта. Стоит отметить, что все спектры полученных лигнинов Класона сходные и имеют незначительные различия.

Электронные спектры поглощения в УФ и видимой области (рис. 2) гидролизатов гидролизного лигнина, так же как и спектры гидролизатов лигнина Класона, отличаются от спектров древесных и других растительных растворимых лигнинов [4]. По сравнению с типичным спектром лигнина, имеющим снижение от максимума около 205 нм к минимуму около 260 нм с выраженным плечом около 230 нм и максимум примерно 280 нм, постепенно снижающийся в сторону видимой области с плечом 300–360 нм, на полученных спектрах явно выделяется пик в области 233 нм и отсутствует плавное понижение интенсивности от 280 нм в сторону видимой области. Однако существующее сходство позволяет говорить о наличии растворимого лигнина в гидролизатах. Стоит отметить, что на спектрах гидролизного лигнина наблюдается небольшое плечо в области 310–400 нм. Результаты УФ-спектроскопии также показывают значительное снижение выхода растворимых лигнинов при предварительной обработке сырья спирто-толуольной смесью.

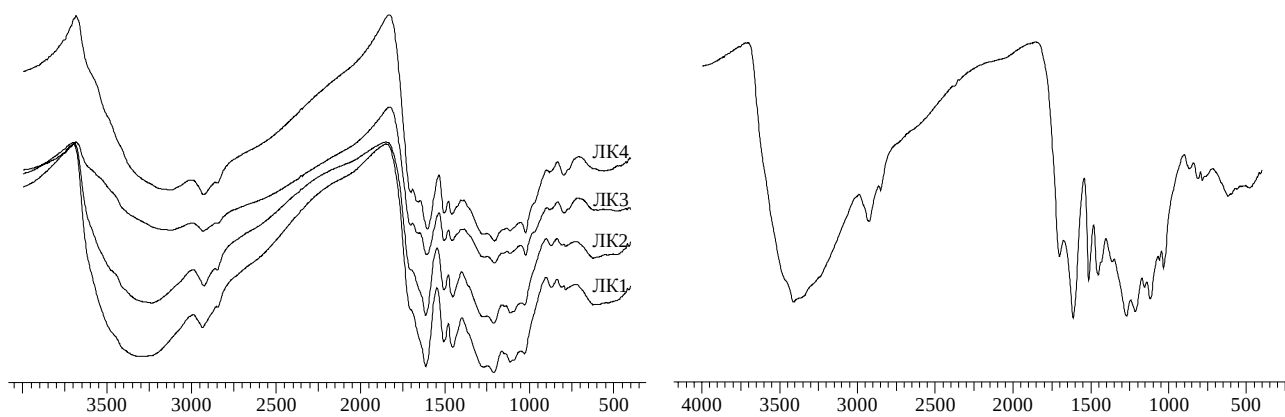


Рис. 1. ИК-спектры лигнинов Класона (слева) и гидролизованного лигнина (справа)

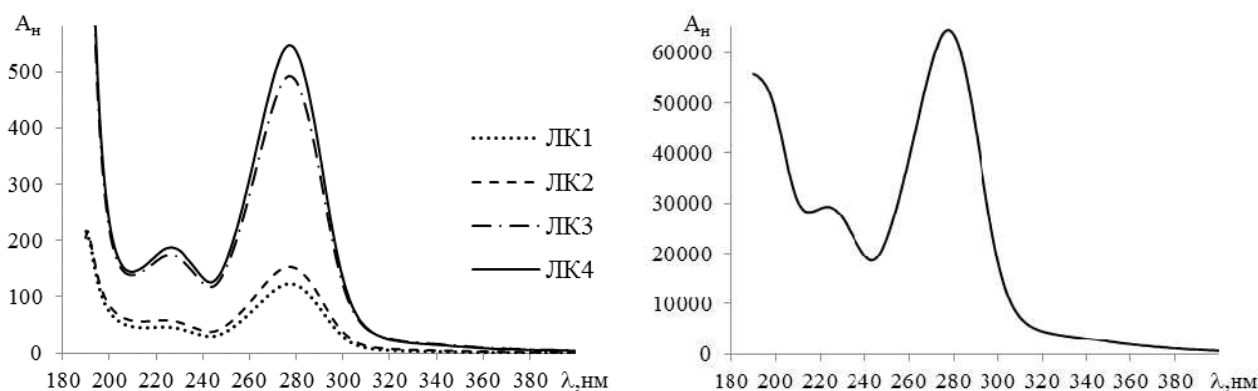


Рис. 2. Нормализованные электронные спектры поглощения в УФ и видимой области гидролизатов лигнинов Класона (слева) и гидролизованного лигнина (справа)

В результате проведенного исследования показана возможность применения периодической автоклавной варки в микроволновом поле для получения гидролизованного лигнина из шелухи гречихи. Полученные лигнины сходны с лигнинами Класона из того же сырья.

Список литературы

1. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции) : пер. с англ. М., 1988. 512 с.
2. Шилина Ю.А., Нечипуренко С.В., Ефремов С.А., Наурызбаев М.К. Получение гидролизованного лигнина на основе щелы саксаула черного и определение его физико-химических параметров // Материалы 5-й Международной конференции «Сотрудничество для решения проблемы отходов». Харьков, 2008. Т. 5. С. 171–172.
3. Сарканен К.В., Людвиг К.Х., Хергер Г.В. и др. Лигнины : пер. с англ. М., 1975. 632 с.
4. Боголицын К.Г., Лунин В.В., Косяков Д.С. Физическая химия лигнина. СПб., 2010. 492 с.

КИНЕТИКА ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ TiO_2 И H_2SO_4 .

Н.В. Гарынцева, А.В. Петров, А.С. Казаченко, Б.Н. Кузнецов

*Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, Красноярск, 660036 (Россия),
e-mail: inm@icct.ru*

По существующим оценкам, в процессе фотосинтеза на планете образуется около 200 млрд тонн древесной биомассы в год, что намного превышает суммарную мировую добычу нефти, угля и природного газа [1].

Наиболее крупномасштабное направление химической переработки древесины – это получение волокнистых продуктов и целлюлозы. Традиционные процессы производства волокнистых продуктов и целлюлозы, использующие вредные серо- и хлорсодержащие делигнифицирующие агенты, являются энерго- и ресурсозатратными и опасными для окружающей среды [2].

Для повышения эффективности и экологической безопасности процессов делигнификации древесины все шире применяются разнообразные катализаторы, органические и водно-органические растворители и экологически безопасные делигнифицирующие реагенты, такие как молекулярный кислород и пероксид водорода [3].

Удаление лигнина из древесины в среде «пероксид водорода – уксусная кислота – вода» значительно ускоряется в присутствии катализаторов. В качестве катализатора возможно применение серной кислоты в малых количествах. Серная кислота выступает в роли переносчика активного кислорода от пероксида водорода к органическим кислотам, катализируя образование пероксикислот [4].

Вместе с тем имеются сведения о том, что в сочетании с такими окислителями как пероксид водорода и кислород использование в качестве катализатора диоксида титана (TiO_2) способствует эффективному удалению остаточного лигнина из технических целлюлоз [5].

Целью настоящей работы являлось сопоставление кинетики делигнификации древесины осины пероксидом водорода в присутствии твердого (TiO_2) и растворенного (H_2SO_4) катализаторов, а также анализ полученных целлюлозных продуктов.

В качестве исходного сырья использовали воздушно-сухие опилки древесины осины обыкновенной (*Populus tremula*), фракции 2–5 мм, химического состава, вес. %: целлюлоза – 47,3; лигнин – 22,9; гемицеллюлозы – 3,7; экстрактивные вещества – 3,7; зола – 0,45.

Делигнификацию осуществляли в среде «уксусная кислота – пероксид водорода – вода» в стеклянном реакторе, объемом 0,25 л с обратным холодильником, при постоянном перемешивании. После делигнификации целлюлозный продукт отделяли от реакционного раствора фильтрованием, промывали до нейтральной реакции промывных вод, высушивали.

Проведено сопоставление кинетических параметров процессов делигнификации, осуществляемых с использованием катализаторов 1,0% вес. TiO_2 и 2% вес. H_2SO_4 в интервале температур 70–100 °С (рис. 1), осуществлена оптимизация данного процесса.

Процесс окислительного фракционирования древесины осины в присутствии катализаторов TiO_2 и H_2SO_4 и описывается уравнением реакции первого порядка. Рассчитанные значения констант скорости процесса делигнификации и энергия активации представлены в таблице 1.

Установлено, что кинетические закономерности процессов делигнификации древесины аналогичны для твердого (TiO_2) и растворенного (H_2SO_4) катализаторов.

Близкие значения констант скоростей и энергии активации свидетельствуют об аналогичном механизме окисления лигнина в присутствии этих катализаторов.

Для оценки влияния режимных параметров процесса окислительного фракционирования древесины осины на выход и состав целлюлозного продукта проведена математическая обработка и анализ полученных результатов методами Statgraphics (рис. 2).

Анализ экспериментальных данных и статистических расчетов по оптимизации процесса окислительного фракционирования в среде «уксусная кислота – пероксид водорода – вода» в присутствии катализатора TiO_2 позволяет заключить, что оптимальными параметрами процесса являются: начальные концентрации CH_3COOH 25% масс., H_2O_2 – 5% масс., гидромодуль – 15, температура – 100 °С, продолжительность 4 ч.

В случае использования сернокислотного катализатора оптимальными параметрами процесса являются: начальные концентрации CH_3COOH – 25% масс., H_2O_2 – 4% масс., гидромодуль – 10, температура – 100 °С, продолжительность 4 ч.

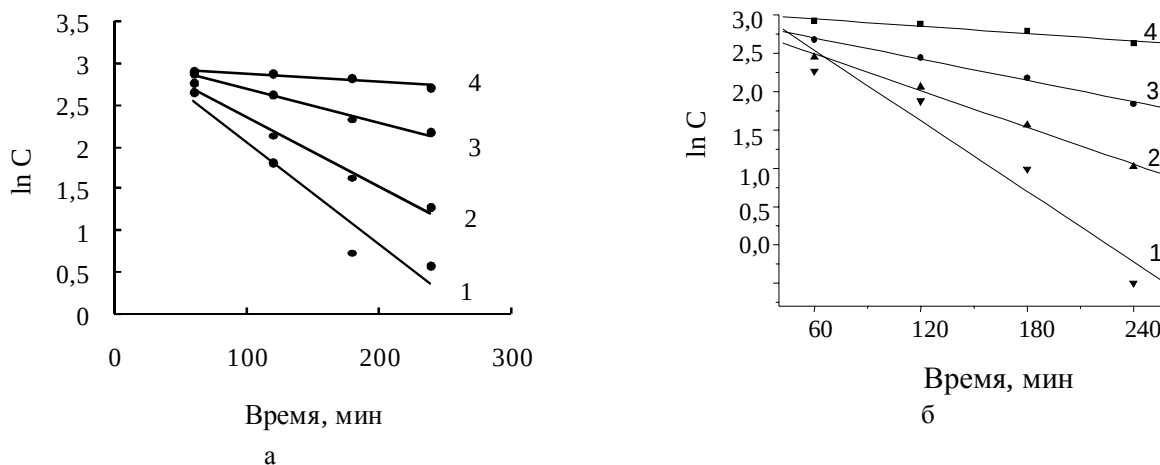


Рис.1. Динамика изменения концентрации лигнина в целлюлозном продукте в координатах кинетического уравнения реакции первого порядка для процесса делигнификации древесины осины в присутствии катализатора TiO_2 (а) и H_2SO_4 (б): 1 – 100 °С; 2 – 90 °С; 3 – 80 °С; 4 – 70 °С

Установлена близость химического состава и строения целлюлозных продуктов, полученных окислительной делигнификацией древесины осины в оптимальных условиях в присутствии катализаторов TiO_2 и H_2SO_4 (табл. 2).

Дифрактограммы образцов практически идентичны (рис. 3.).

Индекс кристалличности (X), рассчитанный по отношению интенсивности рассеивания от кристаллической области к общей интенсивности рассеивания рентгеновских лучей, для обоих образцов целлюлозного продукта совпадает и равен 0,62.

Таблица 1. Константы скорости и энергия активации процесса каталитического фракционирования древесины осины

Катализатор	$k \cdot 10^{-4}, \text{с}^{-1}$				$E_a, \text{кДж/моль}$
	70 °C	80 °C	90 °C	100 °C	
TiO_2	0,18	0,56	1,19	1,56	76
H_2SO_4	0,25	0,77	1,97	2,5	91

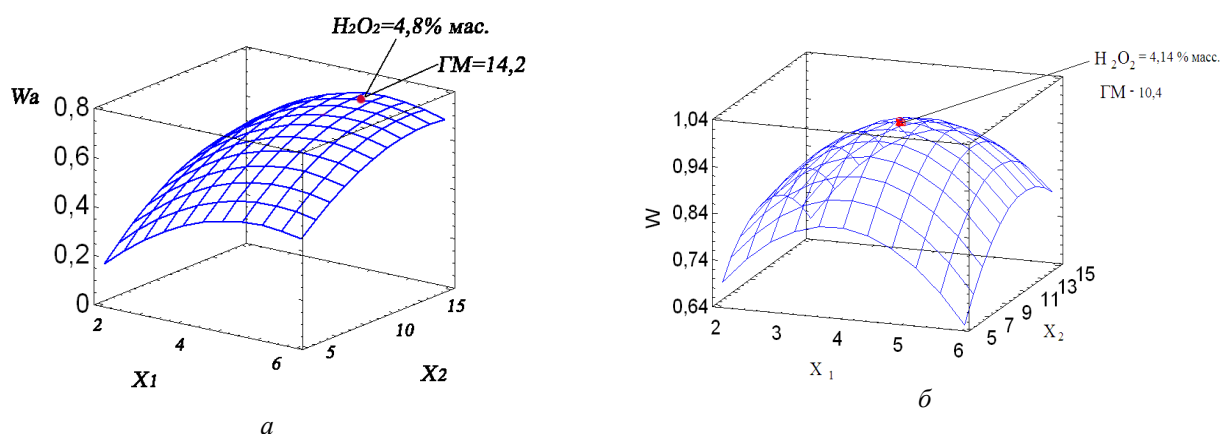


Рис. 2. Поверхность отклика обобщенного параметра оптимизации W_a окислительного фракционирования древесины осины в присутствии катализатора TiO_2 (а) и H_2SO_4 (б): X_1 – концентрация пероксида водорода, % масс., X_2 – гидромодуль процесса.

Таблица 2. Химический состав целлюлозного продукта, полученного из древесины осины

Образец	Выход целлюлозного продукта, % масс. от а.с.д.*	Состав целлюлозного продукта, % масс. от а.с.д.п**		
		Целлюлоза	Лигнин	ЛГПС***
Целлюлозный продукт (kt – TiO_2)	50,8	93,5	0,7	5,5
Целлюлозный продукт (kt – H_2SO_4)	50,2	91,1	0,6	8,0

Примечания: * абсолютно сухая древесина; ** абсолютно сухой целлюлозный продукт; *** легкогидролизуемые полисахариды.

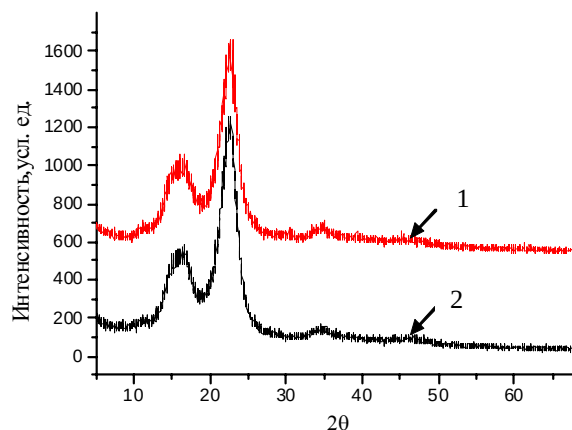


Рис. 3. Дифрактограммы образцов целлюлозы, полученных в присутствии TiO_2 (1) и H_2SO_4 (2)

Таким образом, установлены кинетические закономерности и проведена оптимизация процесса каталитического фракционирования древесины осины на целлюлозу и лигнин в среде «уксусная кислота – пероксид водорода – вода» в присутствии катализаторов TiO_2 и H_2SO_4 .

Установлена близость химического состава и строения полученных целлюлозных продуктов.

Список литературы

1. Кузнецов Б.Н. Каталитическая химия растительной биомассы // Соросовский образовательный журнал. 1996. №12. С. 47–55.
2. Кузнецов Б.Н., Тарабанько В.Е., Кузнецова С.А. Новые каталитические методы в получении целлюлозы и других химических продуктов из растительной биомассы // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49, №4. С. 541–551.
3. Боголищын К.Г. Современные тенденции в химии и химической технологии растительного сырья // Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. 2004. Т. XLVIII, №6. С. 105–123.
4. Long Kham, Yves le Bigot, Michel Delmas, Gerard Avignon. Delignification of wheat straw using a mixture of carboxylic acids and peroxyacids // Industrial Crops and Products. 2000. Vol. 21, Iss. 1. Pp. 9–15.
5. Montazer M., Morshedi S. Photo bleaching of wool using nano TiO_2 under daylight irradiation // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2014. Vol. 20. Pp. 83–90.

ПОЛУЧЕНИЕ АЛЬФА-ЦЕЛЛЮЛОЗЫ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИЕЙ ЛЬНА

В.А. Левданский, А.В. Левданский, Б.Н. Кузнецов

*Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, 50-24, Красноярск, 660036
(Россия), e-mail: inm@icct.ru*

В настоящее время сырьем для получения целлюлозы является древесина хвойных и лиственных пород дерева [1]. Однако крупномасштабным лигноцеллюлозным сырьем для производства целлюлозы могут являться многие травянистые растения – солома злаковых культур, отходы льняного производства и др. Возросшие объемы производства целлюлозы и ужесточение требований к охране окружающей среды диктуют необходимость отказа уже в недалеком будущем от технологий, использующих соединения серы и хлора. Одним из перспективных способов получения целлюлозных полуфабрикатов является окислительная делигнификация древесины с использованием пероксида водорода [2–3]. Целлюлоза, используемая для химической переработки, например нитрования, должна соответствовать определенным характеристикам и содержать не менее 97% альфа-целлюлозы.

В данной работе предложен экологически безопасный метод получения из льна целлюлозного продукта с высоким содержанием альфа-целлюлозы. Он состоит из стадий делигнификации льна в среде «уксусная кислота – пероксид водорода – вода – сернокислотный катализатор» и щелочного облагораживания целлюлозного продукта.

В качестве исходного сырья использовали лен сантехнический ГОСТ 10330-76. Содержание основных компонентов в льне составляло (% вес): целлюлоза – 78,1, гемицеллюлозы – 19,5, лигнин – 2,4, пектин – 2,9, воскообразные вещества – 1,6, зола – 0,2. Для опытов использовали лен, разрезанный на нити длиной от 50–100 мм.

Изучено влияние концентрации серной кислоты на процесс делигнификации льна раствором, содержащим 27% уксусной кислоты и 3,5% пероксида водорода (табл. 1).

Как следует из данных, приведенных в таблице 1, с увеличением концентрации серной кислоты от 0,25 до 0,50% масс. выход целлюлозного продукта падает с 79,1 до 72,5% масс., а массовая доля альфа-целлюлозы в нем увеличивается с 79,5 до 83,0% масс. облагораживание целлюлозного продукта проводили обработкой его водным раствором гидроксида натрия, при интенсивном перемешивании в течение 1 ч. Установлено, что с увеличением концентрации гидроксида натрия до 20% масс. снижаются выход целлюлозного продукта с 63,4 до 56,0% масс. и индекс кристалличности – с 0,63 до 0,57, а содержание в нем альфа-целлюлозы увеличивается до 97,5% масс. (табл. 2).

Изучение ИК-спектров исходного льна и полученного из него целлюлозного продукта показало, что в ИК-спектре альфа-целлюлозы, по сравнению с исходным льном и продуктом его делигнификации, практически полностью исчезает полоса поглощения в области 1737 см^{-1} , характерная колебаниям C=O групп в макромолекуле лигнина. Одновременно резко снижается интенсивность полос поглощения в области 1639 см^{-1} соответствующим валентным колебаниям ароматического кольца, что указывает на резкое снижение количества лигнина в полученном продукте.

Известно, что при механической и химической модификации целлюлозы происходит усиление интенсивности полосы в области 900 см^{-1} , поэтому ее называют полосой аморфности, а отношение оптических плотно-

стей D1430/D900 – индексом кристалличности по О'Коннор [4]. Из сравнения интенсивности этих полос в ИК-спектрах целлюлозного продукта и альфа-целлюлозы следует, что индекс кристалличности целлюлозного продукта (равен 0,63) снижается до 0,57 после его обработки щелочью.

Рентгенограммы целлюлозы имеют характерный пик в области $2\Theta = 15\text{--}16^\circ$, связанный с дифракцией рентгеновских лучей от плоскостей 101 и 101 кристаллической решетки целлюлозы [5]. На рентгенограмме целлюлозы, обработанной 15–20%-ным раствором гидроксида натрия, этот пик отсутствует, но появляется пик в области $2\Theta = 12^\circ$, связанный с дифракцией рентгеновских лучей от плоскостей 101 кристаллической решетки альфа-целлюлозы [6]. Как следует из приведенных на рисунке 1 рентгенограмм при обработке целлюлозного продукта, полученного из льна 10%-ным водным раствором щелочи, сохраняется пик в области $2\Theta = 15\text{--}16^\circ$. Однако при его обработке 15 и 20%-ным раствором щелочи этот пик полностью исчезает, но появляется пик в области $2\Theta = 12^\circ$, характерный для альфа-целлюлозы. Рентгенографический метод подтверждает высокое содержание альфа-целлюлозы в целлюлозном продукте из льна, полученном после обработки 20%-ным водным раствором гидроксида натрия.

Все образцы целлюлозных продуктов, полученных как после пероксидной каталитической делигнификации льна, так и последующего щелочного облагораживания, представляют собой рыхлую волокнистую массу белого цвета и не содержат посторонних включений нецеллюлозного характера. На рисунках 2 а,б представлены изображения растровой электронной микроскопии (РЭМ) целлюлозного продукта, полученного из льна с содержанием 97,6% альфа-целлюлозы.

Как видно из рисунка 2 а,б, полученный целлюлозный продукт представляет собой волокна, состоящие из полых нитей с наружным диаметром от 9,5 до 15,3 мкм и внутренним диаметром 3,7–5,0 мкм. По основным показателям: содержанию альфа-целлюлозы – 97,6%, зольности – 0,08%, степени полимеризации – 1200, массовой доли не растворимого в серной кислоте осадка – 0,28%, смачиваемости – 130 г, массовой доли волокнистой пыли – 1,3 % и отсутствию посторонних включений, – полученная целлюлоза соответствует ГОСТ 559-79, предъявляемому к целлюлозе для химической переработки [7].

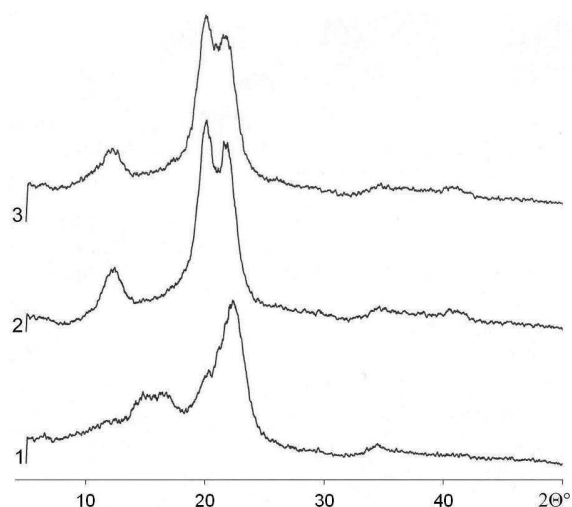


Рис. 1. Рентгенограммы образцов целлюлозных продуктов, полученных из льна и обработанных растворами гидроксида натрия различной концентрации: 1 – 10%, 2 – 15%, 3 – 20%

Таблица 1. Зависимость выхода и состава продукта при температуре делигнификации льна 96°C и гидромодуле 10 от концентрации серной кислоты в растворе

Концентрация H_2SO_4 , %	0,25	0,35	0,50
Выход целлюлозного продукта*	79,1	75,0	72,5
Содержание альфа-целлюлозы	79,5	81,7	83,0
Содержание остаточного лигнина	1,3	0,6	0,2

Примечание: * – от массы абсолютно сухого льна.

Таблица 2. Влияние концентрации гидроксида натрия на выход облагороженного целлюлозного продукта, содержание в нем альфа-целлюлозы и индексы кристалличности

Концентрация NaOH , % масс.	Выход целлюлозного продукта, % масс.*	Содержание альфа-целлюлозы, % масс.	Индекс кристалличности
10	63,4	87,8	0,63
15	58,3	92,7	0,60
20	56,0	97,5	0,57

Примечание: * – от массы абсолютно сухого льна.

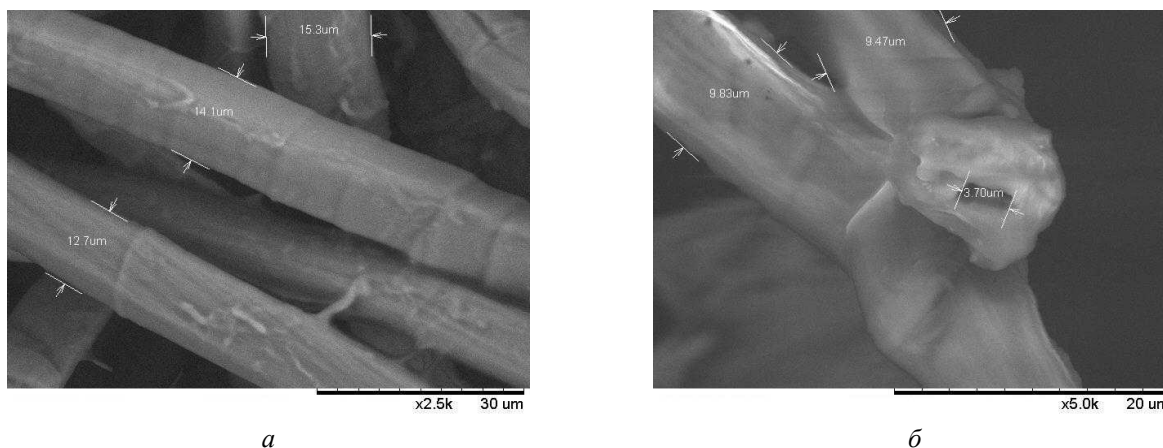


Рис. 2. РЭМ изображения целлюлозного продукта, содержащего 97,6% альфа-целлюлозы, полученного из льна

В результате проведенных исследований предложен экологически безопасный способ получения из льна целлюлозного продукта с высоким содержанием альфа-целлюлозы, включающий в себя стадии пероксидной делигнификации и последующего щелочного облагораживания. Установлено, что делигнификация льна пероксидом водорода в среде «уксусная кислота – вода» в присутствии серной кислоты позволяет получать целлюлозный продукт с выходом 72,0–79,0%, содержащий до 83% альфа-целлюлозы. Последующее щелочное облагораживание целлюлозного продукта из льна позволяет получать целлюлозу с выходом до 56% и содержанием альфа-целлюлозы 97,5%.

Список литературы

1. Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. Производство сульфатной целлюлозы. М., 1990. Т. II. 600 с.
2. Кузнецов Б.Н., Тарабанько Е.В., Кузнецова С.А. Новые каталитические методы в получении целлюлозы и других химических продуктов из растительной биомассы // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49, №4. С. 541–551.
3. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Danilov V.A., Yatsenkova O.V., Petrov A.V. A green one-step process of obtaining microcrystalline cellulose by catalytic oxidation of wood // Reac. Kinet. Mech Cat. 2011. Vol. 104, N2. Pp. 337–343.
4. O'Connor R.T., Du Pre E., Mitcham D. Application of infrared absorption spectroscopy to investigations of cotton and modified cottons. Part I. Physical and crystalline modification and oxidation // Text. Res. J. 1958. Vol. 28, N5. Pp. 382–392.
5. Элlefсен Ё., Теннесен Б. Полиморфные модификации // Целлюлоза и её производные: пер. с англ. Т. 1 / под ред. Н. Байклза и Л. Сегала. М., 1974. С. 154–182.
6. Иоелович М.Я., Веверис Г.П. Определение содержания целлюлозы II рентгенографическим методом внутреннего стандарта // Химия древесины. 1983. №2. С. 10–14.
7. Бытенский В.Я., Кузнецова Е.П. Производство эфиров целлюлозы / под. ред. Н.И. Кленковой. Л., 1974. С. 11, ГОСТ 595-79.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СУБКРИТИЧЕСКОГО АВТОГИДРОЛИЗА В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ НА ВЫХОД И СОСТАВ ВОДОРАСТВОРИМЫХ УГЛЕВОДОВ ИЗ СОЛОМЫ ПШЕНИЦЫ

Е.В. Чечикова, С.Н. Евстафьев

*Иркутский государственный технический университет, ул. Лермонтова, 83, Иркутск, 664074
(Россия), e-mail: v35@istu.edu*

Для биоэнергетики растительные сельскохозяйственные отходы и травяные культуры являются дополнительным источником углеводного сырья [1]. Для извлечения углеводов могут быть использованы различные методы обработки растительной биомассы, в том числе и субкритический автогидролиз. С учетом относительно жестких условий процесса и низкой термостойкости углеводов для получения высокого выхода углеводов целесообразно снижение продолжительности нахождения продуктов автогидролиза в реакторе, что может быть реализовано при проведении автогидролиза в динамических условиях.

Цель работы – выявление влияния температуры автогидролиза на выход и состав продуктов гидролиза полисахаридов соломы.

Работа выполнена с образцами соломы пшеницы крупностью 1–5 мм. Автогидролиз проводили в динамическом режиме на установке [2] под давлением 30 МПа, при температурах 150, 200, 240, 270 и 290 °С. Продолжительность процесса – 60 мин, скорость подачи дистиллированной воды в реактор – 1,6 см³/мин. Жидкие продукты автогидролиза центрифугировали для отделения нерастворимых в воде при комнатной температуре фрагментов биомассы и после отгона воды под вакуумом, экстрагировали гексаном для удаления экстрактивных веществ соломы и низкомолекулярных продуктов фрагментации лигнина. Полученные водорастворимые продукты экстракцией этанолом фракционировали на спирторастворимую (НВР) и водорастворимую (ВВР) фракции. Состав выделенных фракций исследовали методом ГХ-МС [3].

На кривой зависимости выхода жидких продуктов от температуры имеются два максимума при 200 и 270 °С, соответствующие 48,4 и 47,2% на а.с.м. соломы соответственно (рис. 1). Имея близкие значения выхода, жидкие продукты различаются содержанием водорастворимых соединений, на долю которых при 200 °С приходится более 85%, а при 270 °С – около 70%. Наблюдаемое снижение выхода жидких продуктов в интервале температур 200–240 °С и с большей скоростью при температурах выше 270 °С вызвано, вероятно, деструкцией водорастворимых продуктов, причем в большей степени соединений фракции ВВР.

По данным метода ГХ-МС, фракции НВР и ВВР, полученные при 200 °С, соответственно на 82,7 и 71,7% представлены углеводами. Содержание их в продуктах автогидролиза, выделенных при 270 °С, значительно ниже и составляет для фракции НВР 20,9%, а для фракции ВВР – 9,8%. В соответствии с этим наибольшее содержание углеводов в составе жидких продуктов автогидролиза соломы пшеницы получено при 200 °С и составляет 320 мг/г соломы. В динамических условиях процесса зависимости выхода водорастворимых углеводов в составе фракций НВР и ВВР в течение 40–50 мин имеет линейный характер, затем скорость их выделения заметно снижается.

Свободные моносахариды, представленные ксилозой, арабинозой, глюкозой, галактозой и фруктозой, обнаружены только в составе спирторастворимой фракции. Во фракции НВР, полученной при 220 °С, их содержание составляет около 37% на фракцию, или 2,1% на а.с.м. соломы. Доминирующим моносахаридом является ксилоза (43%), на долю арабинозы и глюкозы приходится 18,5 и 22,5% соответственно. Содержание олигосахаридов во фракции составляет более 40%, в составе продуктов их гидролиза, наряду с вышеперечисленными моносахаридами, присутствуют манноза и рамноза.

Наблюдаемые изменения состава моносахаридов в гидролизатах фракций НВР и ВВР являются следствием процессов, протекающих в определенных температурных интервалах автогидролиза соломы (рис. 2). Так, повышение выхода жидких продуктов в интервале температур 150–200 °С обусловлено гидролизом гемицеллюлоз соломы. В гидролизатах фракций водорастворимых соединений (200 °С) доминирует ксилоза, а суммарное содержание ксилозы и арабинозы составляет более 65% на сумму моносахаридов. Снижение их выхода и содержания во фракциях при повышении температуры до 240 °С вызвано протеканием реакций дегидратации.

Последующее повышение выхода жидких продуктов и в их составе водорастворимых соединений связано с гидролизом целлюлозы соломы. Побуждающим фактором, наряду с повышенной температурой, является субкритическая вода, проявляющая при температурах выше 250 °С свойства кислотного катализатора [4]. Как следствие, в составе моносахаридов гидролизатов фракций НВР и ВВР доминирует глюкоза, а на долю пентоз приходится не более 25% от суммы моносахаридов.

В зависимости от температуры процесса содержание углеводов во фракции НВР изменяется от 21 до 83%, а во фракции ВВР – от 9 до 72% на фракцию. Наряду с ними, в гидролизатах фракций присутствуют одно-, двух- и трехосновные жирные кислоты, гидроксикислоты, аминокислоты, спирты и ароматические соединения.

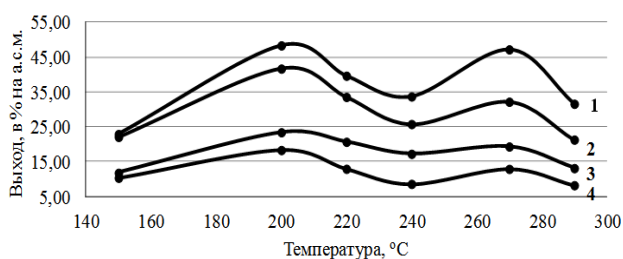


Рис. 1. Зависимость выхода продуктов автогидролиза соломы пшеницы от температуры:

1 – жидкие продукты; 2 – водорастворимые продукты; 3 – НВР; 4 – ВВР

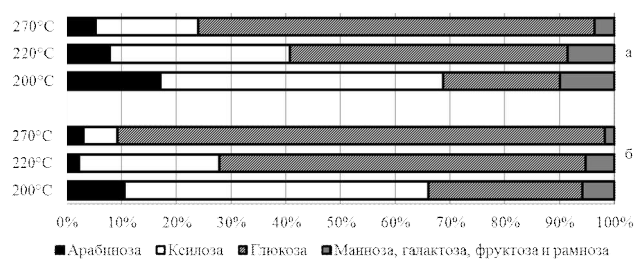


Рис. 2. Состав моносахаридов в гидролизатах фракций НВР (а) и ВВР (б)

Список литературы

1. Никитин В.М., Оболенская А.В., Щеголев В.П. Химия древесины и целлюлозы. М., 1978. 368 с.
2. Евстафьев С.Н., Фомина Е.С., Привалова Е.А. Этаноллиз пшеничной соломы в условиях до- и сверхкритической экстракции // Химия растительного сырья. 2011. №4. С. 15–18.
3. Чечикова Е.В., Евстафьев С.Н., Зорина Н.В. Изучение поведения компонентов соломы пшеницы в условиях субкритического автогидролиза // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2013. №1(4). С. 42–46.
4. Гумеров Ф.М. и др. Перспективы использования суб- и сверхкритических флюидных сред при получении биодизельного топлива // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. 2006. Т. 1, №1. С. 66–76.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОСАХАРИДНОГО СОСТАВА В ПРОЦЕССЕ ЭКСТРАКЦИИ ФУКОИДАНА ИЗ *LAMINARIA JAPONICA*

О.Н. Гүрүлѳва, Н.М. Аминина

*Тихоокеанский научно-исследовательский рыбохозяйственный центр, пер. Шевченко, 4,
Владивосток, 690091 (Россия), e-mail: guruleva@tinro.ru*

В связи с созданием новых видов пищевых продуктов и биологически активных добавок к пище из полисахаридов водорослей возникает проблема определения их состава и содержания на разных стадиях технологического процесса, а также в готовой продукции. Одной из важных характеристик полисахаридов, от которой зависят их свойства и биологическая активность, является состав и соотношение моносахаридов. Используя данные по моносахаридному составу, можно определить содержание исследуемого полисахарида в сырье и в готовой продукции.

Наиболее перспективным методом определения моносахаридного состава водорослей и их полисахаридов признан метод газовой хроматографии. Перед хроматографическим разделением проводят гидролиз полисахарида с последующим получением различных летучих производных. Наиболее распространенными производными являются производные по альдегидной группе – альдонитрилы и ацетаты полиолов.

В данной работе был использован метод газовой хроматографии для контроля за изменением моносахаридного состава в процессе разработки технологии получения одного из полисахаридов бурых водорослей – фукоидана. Данный сульфатированный гетерополисахарид обладает широким спектром биологической активности и представляет большой интерес как источник немедикаментозных средств профилактики многих заболеваний.

Материалы и методы. Объектами исследований служили фукоиданы, выделенные из промысловой бурой водоросли *Laminaria japonica* Aresch. (*ламинария японская*), она же *Saccharina japonica* (*сахарина японская*).

Количественное определение моносахаридов после гидролиза полисахаридов в 2 М трифторуксусной кислоте проводили методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) в виде альдонитрилов с ацетатом миоинозита в качестве внутреннего стандарта [1]. ГЖХ анализ проводили на хроматографе Shimadzu GC-9A (Япония), снабженном пламенно-ионизационным детектором и интегратором, с использованием капиллярной колонки CBP5 (50 m, 0,32 mm I.D.) в токе гелия при градиенте температуры от 180 до 280 °С, со скоростью 5 °С/мин.

Содержание сульфатных групп в полисахаридах определяли турбидиметрически по методу Доджсона [2].

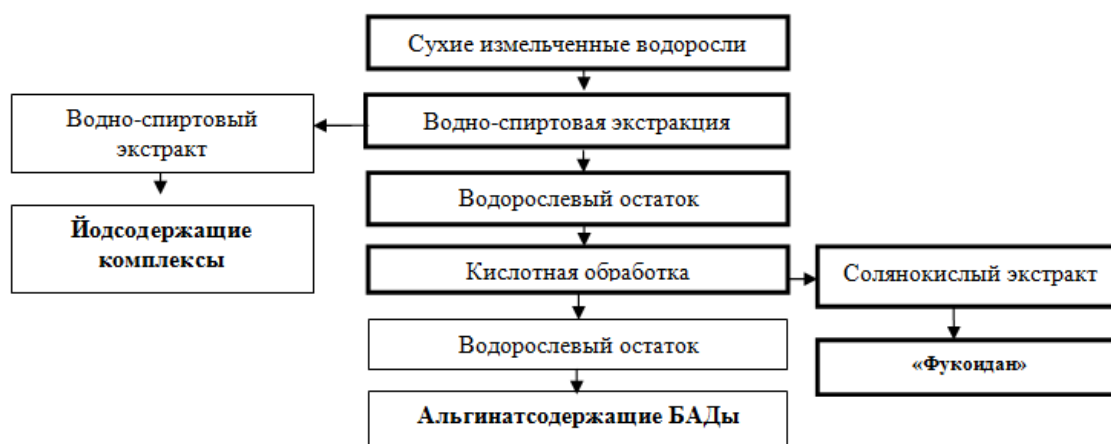
Результаты и обсуждения. При существующих в России технологиях переработки водорослей основная часть фукоидана, хорошо растворимого в воде и разбавленных кислотах, экстрагируется и теряется в процессе первичной обработки. В связи с этим для разработки технологии его получения была взята за основу схема комплексной переработки ламинариевых водорослей [3], в которой при получении альгинатсодержащих продуктов присутствует стадия деминерализации водорослей раствором соляной кислоты. Это позволяет совместить получение фукоидана и альгината в одном технологическом процессе (рис.).

В качестве экстрагентов были использованы вода и 0,5–1% растворы соляной кислоты, соотношение водоросль : экстрагент (ЖК) – 1 : 5 или 1 : 10, продолжительность экстрагирования – 2 и 16 ч, температура экстракции – 25 и 50 °С. Все эксперименты проводились на водорослях после спиртовой обработки, в условиях аналогичных режиму экстракции низкомолекулярных соединений в технологии получения йодсодержащих продуктов [3]. В результате такой обработки из водоросли максимально извлекались минеральные вещества, йод, маннит, аминокислоты и липиды. Для определения качественных характеристик полисахарида и изменения его структуры при варьировании технологических параметров был определен моносахаридный состав (табл.).

Методом ГЖХ в составе фукоиданов было обнаружено четыре основных моносахарида (ксилоза, фукоза, манноза, галактоза) и шестиатомный спирт маннит. При изменении основных параметров экстрагирования содержание

фукозы варьирует от 3,3 до 15,6%, ксилозы – от 0,5 до 5,1%, галактозы – от 0,3 до 2,6%, маннозы – от 0,8 до 5,2%, маннита – от 2,0 до 11,0% (табл.). Основным моносахаридом является фукоза, ее наибольшее количество 10,4–15,6% определено при продолжительности экстрагирования 16 ч при комнатной температуре и 2 ч при 50 °С.

По молярным отношениям можно оценить «идеальную» структуру фукоидана – это наибольшее количество фукозы по отношению к сумме других моносахаридов (Xyl+Man+Gal). Анализ показал, что при использовании в качестве экстрагентов 0,5% (ЖК 1 : 10) и 1% растворов соляной кислоты и времени экстракции 2 ч в полисахаридах увеличивается относительное содержание ксилозы. При этом молярное отношение Fuc / Xyl составляет 1 : 0,4–1 : 0,6. При использовании воды и 0,5% кислоты (ЖК 1 : 5) изменяется отношение Fuc / Man и составляет 1 : 1–1 : 0,5 соответственно. При увеличении времени экстрагирования до 16 ч отношение нейтральных моносахаров к фукозе не превышает 0,1–0,2 (образцы №8–10). Только при использовании экстракции в течение 16 ч (1% HCl, ЖК 1 : 5) был получен полисахарид с наименьшим отношением Fuc / Xyl / Gal / Man – 1 / 0,1 / 0,1 / 0,1 и с минимальным количеством маннита (образец №10).



Упрощенная схема комплексной переработки водорослей

Изменения моносахаридного состава в процессе получения фукоидана (% от сухого вещества)

№	Xyl	Fuc	Man	Gal	Ман-нит	SO ₄ / Fuc	Молярные отношения	Условия экстракции
							Fuc / Xyl / Gal / Man	
1	0,6	5,1	5,2	0,9	9,7	2,3	1 / 0,1 / 0,1 / 1,0	Вода
2	1,2	6,3	3,4	2,0	11,0	1,6	1 / 0,2 / 0,3 / 0,5	0,5% HCl, ЖК 1 : 5, 2 ч
3	1,2	3,3	0,8	0,3	6,7	3,5	1 / 0,4 / 0,1 / 0,2	0,5% HCl, ЖК 1 : 10, 2 ч
4	5,1	8,3	3,6	2,6	4,0	2,0	1 / 0,6 / 0,3 / 0,4	1% HCl, ЖК 1 : 5, 2 ч
5	2,5	4,2	1,1	1,1	5,1	2,9	1 / 0,6 / 0,3 / 0,3	1% HCl, ЖК 1 : 10, 2 ч
6	4,6	13,9	1,1	1,3	9,4	0,8	1 / 0,3 / 0,1 / 0,1	1% HCl, ЖК 1 : 5, 2 ч, 50 °С
7	1,2	12,3	3,5	2,0	2,5	1,4	1 / 0,1 / 0,2 / 0,3	0,5% HCl, ЖК 1 : 5, 16 ч
8	0,5	10,4	1,8	1,2	2,4	2,0	1 / 0,1 / 0,1 / 0,2	0,5% HCl, ЖК 1 : 10, 16 ч
9	3,9	15,4	2,4	3,1	4,4	1,4	1 / 0,2 / 0,2 / 0,2	1% HCl, ЖК 1 : 5, 16 ч
10	1,9	15,6	1,1	1,3	2,0	2,1	1 / 0,1 / 0,1 / 0,1	1% HCl, ЖК 1 : 10, 16 ч

Для оценки качественной характеристики фукоидана также важно количество в нем сульфатных групп. Так, при отношении сульфатных групп к фукозе выше единицы фукоиданы способны проявлять значительную биологическую активность [4, 5]. Анализ показал, что в полученных нами образцах полисахаридов отношение SO₄ / Fuc больше единицы и варьирует от 1,4 до 2,9, за исключением образца №6, где применяется экстракция при 50 °С. Поэтому можно предположить, что исследованные фукоиданы способны обладать высокой биологической активностью, а нагревание в кислой среде негативно сказывается на количестве сульфатных групп.

Таким образом, изменение условий экстрагирования влияет не только на количество основных моносахаридов, но и на их молярные отношения. При условиях экстракции, рассмотренных нами, не было выявлено факторов, которые могли бы привести к существенным изменениям структуры полисахарида, за исключением отщепления сульфатных групп при нагревании. Исследование моносахаридного состава фукоидана также показало, что для получения высокосульфатированного полисахарида с наименьшим содержанием остальных моносахаридов наиболее рациональными являются следующие параметры: экстрагент – 1% соляная кислота, ЖК – 1 : 5, продолжительность экстрагирования – 16 ч при комнатной температуре.

Список литературы

1. Morrison I.M. Determination of the degree of polymerisation of oligo- and polysaccharides // J. Chromatography. 1975. Vol. 108. Pp. 361–364.
2. Dodgson K.S. Determination of inorganic sulphate in studies on the enzymic and non-enzymic hydrolysis of carbohydrate and other sulphate esters // Biochem. J. 1961. Vol. 78. Pp. 312–319.
3. Вишневская Т.И., Аминина Н.М., Гурулева О.Н. Разработка технологии йодсодержащих продуктов из *Laminaria japonica* // Изв. ТИНРО. 2001. С. 163–170.
4. Soeda S., Sakaguchi S., Shimeno H., Nagamatsu A. Fibrinolytic and anticoagulant activities of highly sulfated fucoidans // Biochem. Pharmacol. 1992. Vol. 43. Pp. 1853–1858.
5. Chevolot L., Foucault A., Chaubet F., Kervaree N., Sinquin C., Fisher A.-M., Boisson-Vidal C. Further data on the structure of brown seaweed fucan: Relationships with anticoagulant activity // Carbohydr. Res. 1999. Vol. 319. Pp. 154–165.

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ АКТИВИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ЭТАНОЛА

С.В. Барышников, В.И. Шарыпов, Н.М. Иванченко

*Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, 50-24, Красноярск, 660036
(Россия), e-mail: sharypov@icct.ru*

В последние годы резко возрос интерес к разработке новых технологий получения биотоплив из возобновляемого сырья, в частности из древесины. В промышленных масштабах биоэтанол из лигноцеллюлозного сырья уже производят в ряде стран, при этом используется только целлюлозная составляющая биомассы. Полное комплексное использование сырьевого потенциала древесной биомассы может быть достигнуто при применении термических методов ее переработки, одним из которых является термическое растворение в алифатических спиртах [1, 2]. Эффективность терморастворения древесины значительно возрастает при осуществлении процесса в условиях флюидного состояния реакционной среды [1–4]. Полученные при этом жидкие продукты могут рассматриваться в качестве котельного топлива, а после последующей химической переработки – в качестве компонентов моторного топлива.

В данной работе исследовано термическое растворение механоактивированной древесины осины в среде этанола в до- и сверхкритических условиях.

В работе использовались опилки древесины осины фракции менее 4 мм. Опилки высушивались при 105 °С до влажности менее 1 мас. %, затем обрабатывались в мельнице-активаторе АГО-2 30 мин. Термическое превращение древесины проводили во вращающемся автоклаве ёмкостью 0,25 л при температурах процесса 270 и 350 °С. Выбранные значения температур соответствуют двум максимумам потери масс на дифференциальной кривой ДТГ [4]. Рабочее давление в автоклаве варьировалось в интервале 4,0–20,0 МПа, что соответствует показателям расчетной плотности этанола (от 0,8–4,7 моль/см³·10^{–3}).

Показано, что в процессе терморастворения древесины осины в этаноле, увеличение давления в автоклаве сопровождается ростом степени конверсии до 69,3% масс. при 270 °С и до 95,5% масс. при 350 °С (рис. 1). При 270 °С, с ростом давления увеличивается выход высококипящей фракции спирторастворимых продуктов более чем в 2 раза (табл. 1).

Установлено, что доля гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина в конденсированной части продуктов термического превращения образцов древесины осины при температуре 270 °С с ростом давления снижается (рис. 2). Это указывает на усиление в выбранных условиях реакций, деструкции и деполимеризации. В то же время относительно высокое содержание целлюлозы в конденсированной части продуктов свидетельствует о сохранении наиболее плотно упакованных фрагментов целлюлозного каркаса. По данным ГЖХ анализа, газообразные продукты термического превращения древесины представлены в основном СО₂, в меньшей степени – СО, метаном, этиленом, этаном, пропаном и изомерами пропилена. Основным компонентом газообразных продуктов, образующихся при 270 °С, является диоксид углерода.

В процессе термического растворения древесины при 350 °С (табл. 3), в докритических условиях, наблюдалось резкое увеличение выхода газообразных продуктов (в 6–7 раз), по сравнению с процессом термического превращения при 270 °С. Резкое увеличение выхода СО₂ при 350 °С свидетельствует об интенсивном распаде глюкопиранозных звеньев полиоз в данных условиях реакции. С переходом давления в область сверхкритических значений газообразование значительно снижалось, одновременно существенно повышалась доля легкокипящей фракции в спирторастворимых продуктах.

Таблица 1. Влияние давления на выход продуктов термического превращения древесины осины в этаноле при 270 °С

Выход, мас.%	Давление растворителя, МПа					
	4,0*	7,0	12,5	15,2	18,0	20,8
Спирторастворимые продукты						
Легкокипящая фракция**	33,6	36,7	28,1	27,5	26,5	26,1
Высокикипящая фракция	21,6	29,8	41,6	42,6	46,1	50,1
Бензолрастворимые продукты	≤0,1	≤0,1	≤0,1	0,3	0,3	0,1
Газообразные продукты	2,7	2,8	2,8	2,8	2,4	2,2
Твердый остаток	42,0	30,7	27,5	26,8	24,7	21,5

Примечание: * докритическое давление растворителя; ** температура кипения < 100 °С.

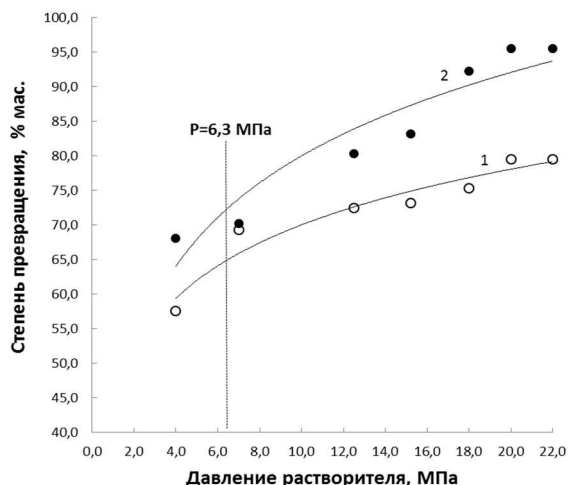


Рис. 1. Влияние давления этанола на степень превращения древесины осины: 1 – терморастворение при 270 °С; 2 – терморастворение при 350 °С, $P_{\text{критич}}=6,3$ МПа

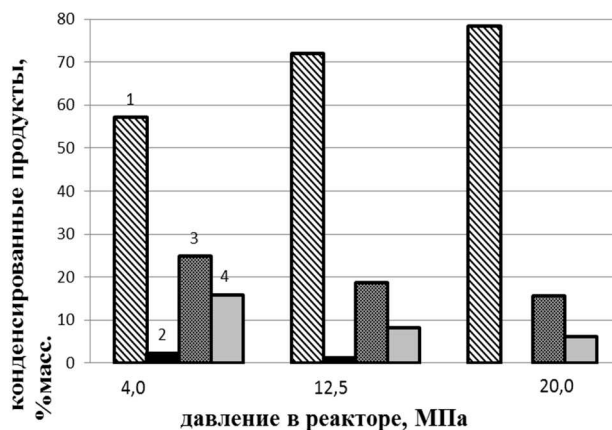


Рис. 2. Влияние давления на состав конденсированных продуктов термического превращения древесины осины в этаноле при 270 °С: 1 – спирторастворимая фракция, 2 – гемицеллюлозы, 3 – целлюлоза, 4 – лигнин

Таблица 2. Влияние давления на выход продуктов термического превращения древесины осины в этаноле при 350 °С

Выход, мас.%	Давление растворителя, МПа					
	4,0*	7,0	12,5	15,2	18,0	20,0
Спирторастворимые продукты:						
Легкокипящая фракция**	34,6	36,7	49,8	52,6	60,6	62,5
Высокикипящая фракция	11,6	12,5	13,8	20,6	25,2	28,7
Бензолрастворимые продукты	0,58	0,58	0,46	0,28	0,26	0,25
Газообразные продукты	21,3	20,4	16,2	9,7	6,21	4,1
Твердый остаток	31,9	29,8	19,7	16,8	7,7	4,5

Примечание: * докритическое давление растворителя; ** температура кипения < 100 °С.

Твердые остатки термического превращения образцов древесины осины при температуре 350 °С состоят из золы и кокса, что указывает на практически полную деструкцию структурных компонентов древесного вещества.

При исследовании спирторастворимых продуктов термического растворения древесины осины методом хромато-масс-спектрометрии идентифицированы предельные карбоновые кислоты, в том числе высшие, этиловые эфиры жирных карбоновых кислот.

Выводы. Показано, что в процессе термического растворения древесины осины в этаноле образуются газообразные, жидкие и твердые продукты, состав которых определяется условиями процесса. Увеличение температуры до 350 °С и давления до 20,0 МПа приводит к росту степени превращения древесины до 95,5% масс. и выходу жидких экстрагируемых этанолом продуктов до 91% масс.

Установлены особенности протекания процесса терморастворения древесины в этаноле при различных температурах. При температуре 270 °С увеличение давления реакционной среды до 20,0 МПа сопровождается ростом более чем в 2 раза выхода высококипящей фракции жидких продуктов, который достигает 50,1 мас.%, при 350 °С увеличивается в 1,8 раза выход легкокипящих (менее 100 °С) продуктов до 62,5% масс. При 270 °С превращения преимущественно подвергаются гемицеллюлозы и лигнин древесины массы. Повышение температуры до 350 °С приводит к интенсификации реакций деструкции полимерных компонентов древесной биомассы.

Список литературы

1. Xu C., Etcheverry T. Hydro-liquefaction of woody biomass in sub- and super-critical ethanol with iron-based catalysts // Fuel. 2008. Vol. 87, N3. Pp. 335–345.
2. Akalin M.K., Karagöz S., Akyüz M. Supercritical ethanol extraction of bio-oils from German beech wood: Design of experiments // Industrial Crops and Products. 2013. Vol. 49. Pp. 720–729.
3. Minami E., Saka S. Comparison of decomposition behaviors of hard wood and soft wood in supercritical methanol // Journal Wood Science. 2003. N49. Pp. 73–78.
4. Yamazaki J., Minami E., Saka S., Liquefaction of beech wood in various supercritical alcohols // Journal Wood Science. 2006. N52. Pp. 527–532.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ НА СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ

Н.В. Чесноков^{1,2}, Н.М. Микова¹, И.П. Иванов¹

¹*Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, 50-24, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: cnv@icct.ru*

²*Красноярский научный центр СО РАН, Академгородок, 50, Красноярск, 660036 (Россия)*

Расширяется сфера использования относительно недорогих углеродсодержащих источников растительного происхождения для получения новых качественных углеродных сорбентов (УА). Определяющее влияние на формирование пористой текстуры углеродного адсорбента и его свойства оказывает природа используемого многокомпонентного натурального предшественника и условия его переработки в активные угли. Применение различных методов предварительного модифицирования исходной биомассы в сочетании с термическими и/или химическими методами активации позволяют направить формирование, как правило, неорганизованной и несовершенной пористой структуры карбонизованного предшественника и качество получаемых углеродных адсорбентов в желаемом направлении [1–3].

Цель настоящего исследования состояла в изучении влияния условий взрывного автогидролиза, предварительной карбонизации и щелочной активации на формирование пористой структуры углеродных материалов, получаемых из древесины осины.

Метод дезинтеграционного автовзрывного гидролиза (АГ) [4] был применён в качестве модифицирующего приема для частичной деструкции и механического разупорядочения древесины осины (ДО) с целью более полного вовлечения разрыхленного материала в процесс последующей активации щелочью. Кратковременное (0,5–3 мин) воздействие насыщенного водяного пара осуществляли в интервале температур 170–200 °С, давлений 3,0–4,0 МПа.

Предварительную карбонизацию древесины осины в интервале 300–500 °С, напротив, проводили с целью первичного структурного упорядочения и уплотнения (скорость подъема температуры 20 °С/мин, выдержка 0,5 ч, аргон).

Химическую активацию КОН или NaOH исходных и модифицированных образцов при весовом соотношении «предшественник : щелочь» 1 : 3 – 1 : 4 осуществляли со скоростью подъема температуры 5 °С/мин до 800 °С, последующей изотермической выдержкой в течение 1 ч в атмосфере аргона.

Как показали проведенные исследования, природа щелочного агента, взятого в весовом соотношении 3 : 1 к углеродистому предшественнику, оказывает различное влияние на развитие пористой структуры АУ. Установлено, что активация КОН в большей степени эффективна в отношении более плотных и упорядоченных образцов, образованию которых способствует повышение температуры предкарбонизации либо обработка паром исходной ДО в условиях, приводящих к частичному удалению в основном летучих и водорастворимых продуктов деструкции (гемицеллюлоз). Как видно из результатов, представленных в таблице 1, «автогидролизованые» при 170 °С образцы (АДО), сохраняющие в неизменном виде основные компоненты древесной биомассы – лигнина и целлюлозы, развивают под действием КОН лучшую пористость, чем образцы, подвергнутые более жестким условиям паровой обработки. Повышение температуры или длительности процесса, вероятно, сопровождается преобразованием композиционного состава древесной биомассы за счет конкуренции протекающих реакций в процессе взрывного АГ, в том числе за счет частичного гидролиза целлюлозы и деполимеризации лигнина, что снижает способность к формированию пористой углеродной структуры в ходе дальнейшей активации КОН.

Однако все обработанные паром образцы с различной глубиной гидролитических превращений проявляют лучшую реакционную способность разрыхленных поверхностных фибрилл к развитию пористости под влиянием КОН, чем немодифицированные.

Сравнение полученных данных по количественному элементному составу автогидролизированных образцов с исходной ДО показало незначительное увеличение содержания углерода в образцах АДО до 48,7–49,5% по сравнению с 48,2% масс. – для исходной ДО, что указывает на невысокую степень деструкции древесного материала. Содержание кислорода сохраняется в модифицированных образцах АДО в пределах 40,8–41,3.

Активирующее действие КОН в отношении частично карбонизированной древесины осины (КДО) возрастает по мере совершенствования угольной структуры при повышении температуры предобработки ДО с 300 до 500 °С и проявляется в увеличении значений удельной поверхности ($S_{уд}$) с 1192 до 1500 м²/г и пористого объема ($V_{пор}$) с 0,46 до 0,55 см³/г. В случае немодифицированной ДО даже при увеличении концентрации КОН до соотношения 4 : 1 максимально достижимая величина $S_{уд}$ не превышает 1350 м²/г, а $V_{пор}$ – 0,69 см³/г.

Активирующий эффект NaOH, напротив, состоит в заметном увеличении пористости наименее термически обработанных образцов, в составе которых сохраняется больше органических компонентов. Установлено, активирующая роль NaOH наиболее выражена в отношении менее организованной угольной матрицы образца КДО-300 и характеризуется развитием $S_{уд}$ до значения 2550 м²/г и общего объема пор – 1,16 см³/г. Повышение температуры предкарбонизации до 500 °С сопровождается снижением параметров $S_{уд}$ и $V_{пор}$ до соответствующих значений 2317 м²/г и 1,09 см³/г.

Выяснено, что наибольшую степень развития поверхности частично карбонизированной при 300 °С ДО проявляет NaOH при увеличении его содержания до соотношения 4 : 1. Зависимости, связывающие параметры пористости полученных углеродных адсорбентов от количества NaOH, используемого для активирования предварительно термообработанного при 300 °С образца ДО (КДО-300), представлены в таблице 2.

Таким образом, подбор режимов предварительной термохимической модификации древесины осины методами взрывного автогидролиза и частичной карбонизации обеспечивает в ходе последующей активации конкретным щелочным агентом возможность влияния на формирование пористой структуры и свойства получаемых адсорбентов.

Таблица 1. Характеристика УА, получаемых активацией КОН (5 °С/ мин, 800 °С, 1 ч) образцов исходной (ДО) и автогидролизованной древесины осины (АДО)

Образец	Условия модификации	Выход УА, %	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	Сорбция, бензол, г/г
ДО/КОН	Без модификации	8,5	980	0,40	0,50
АДО/КОН	T = 200 °С, P = 4,0 МПа, 0,5 мин	6,5	1446	0,60	0,63
АДО/КОН	T = 180 °С, P = 3,0 МПа, 3 мин	5,0	1200	0,50	0,53
АДО/КОН	T = 170 °С, P = 3,0 МПа, 0,5 мин	7,2	1600	0,67	0,75

Таблица 2. Характеристика текстурных параметров УА, получаемых активированием NaOH образца КДО-300 (5 °С/ мин, 800 °С, 1 ч) в соотношениях: 1 : 3 – 1 : 4

Образец	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$S_{микро}$, м ² /г	$V_{микро}$, см ³ /г	D пор, нм	Сорбция, бензол, г/г
КДО-300/ NaOH, 1:3	2550	1,16	1954	0,91	2,0	0,90
КДО-300/ NaOH, 1:4	3000	1,58	2658	1,25	2,2	1,16

Список литературы

1. Babel K., Janasiak D., Jurewicz K. Electrochemical hydrogen storage in activated carbons with different pore structures derived from certain lignocellulose materials // Carbon. 2012. Vol. 50. Pp. 5017–5026.
2. Rodríguez-Reinoso F., Molina-Sabio M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview // Carbon. 1992. Vol. 30. N7. Pp. 1111–1118.
3. Kushwaha S., Sreelatha G., Padmaja P. Physical and chemical modified forms of palm shell: preparation, characterization and preliminary assessment as adsorbents // J. Porous Mater. 2013. Vol. 20, N1. Pp. 21–36.
4. Гравитис Я.А. Теоретические и прикладные аспекты метода взрывного автогидролиза растительной биомассы // Химия древесины. 1987. №5. С. 3–21.

А.О. Еремина, В.В. Головина, Н.В. Чесноков, А.А. Соболев

Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, 50-24, Красноярск, 660036
(Россия), e-mail: cnv@icct.ru

В настоящее время для лесной и лесоперерабатывающей промышленности актуальными являются вопросы разработки комплексных безотходных технологий переработки древесины. В свою очередь, многие промышленные предприятия ощущают нехватку сорбционных материалов для очистки стоков различных производств от ряда органических веществ, накапливающихся в процессе разового, а также многоциклового использования водных сред. В России активные угли экологического назначения производятся в незначительных количествах из-за недостаточных объемов существующих производств, высокой стоимости исходного сырья и поэтому высокой стоимости получаемых сорбционных материалов, достаточно низкой эффективности реализованных адсорбционных технологий, недостаточно изученной сырьевой базы относительно дешевого углеродсодержащего сырья [1, 2].

Целью настоящей работы является исследование возможности использования древесных отходов на примере смешанных отходов лесозаготовок березовой и осиновой древесины (ветки, сучья, вершинник) для создания активных углей для процессов очистки сточных вод от органических ингредиентов.

Для получения активных углей использовали древесный уголь-сырец, полученный из вышеуказанных древесных отходов. Древесный уголь-сырец имел влажность 5,0%; зольность 1,8%; V^{daf} 5,8%; C^{daf} 91,3%; H^{daf} 2,6%; был получен на установке УВП-5Б в районе реки Бирюсы Красноярского края. Древесный уголь-сырец подвергали парогазовой активации в реакторе с кипящим слоем [3] при температуре 850 °С; время активации – 0,5 ч; концентрация кислорода и пара в парогазовой смеси – 5 и 35% соответственно. После отделения пыли (частиц с размером менее 0,1 мм) продукт активации разделяли на два образца: зерненный БОАУ-1 (с размером частиц более 1,0 мм) и порошкообразный БОАУ-2 (0,1–1,0 мм). Основные свойства активных углей приведены в таблице 1.

Полученные активные угли обладают довольно низкой адсорбционной активностью по метиленовому голубому (77–101 мг/г). Поэтому их применение для осветления промышленных сточных вод, в частности для очистки вод от красителей, не целесообразно. Активные угли имеют высокую адсорбционную активность по йоду (63–70%) и могут быть использованы для очистки сточных вод от неорганических и органических примесей.

Активные угли испытаны в процессах очистки водных растворов от ряда органических ингредиентов: фенола, поверхностно-активных веществ (анионных: волгоната, углепена ПО-12, нейтрализованного черного контакта (НЧК); катионного: катамина АБ), летучих алифатических кислот (муравьиная, уксусная кислоты) и молочной кислоты. Для этого использовали модельные водные растворы фенола с концентрацией 50–500 мг/л; поверхностно-активных веществ – 100 мг/л в расчете на основное вещество; летучих алифатических кислот – 6,5–100 ммоль/л; молочной кислоты – 12–25 ммоль/л.

На рисунке 1 приведены изотермы адсорбции фенола на полученных активных углях (БОАУ-1 и БОАУ-2), а на рисунках 2–4 – изотермы адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ), летучих алифатических кислот и молочной кислоты на активном угле БОАУ-1. Все представленные изотермы адсорбции могут быть отнесены ко II типу по классификации БЭТ [4]: для них характерен выпуклый начальный участок и резкое увеличение величины адсорбции на конечном участке. Это свидетельствует о наличии в активных углях, наряду с микропорами (начальный участок изотермы), значительного количества мезо- и макропор, и следовательно, о проявлении полимолекулярной адсорбции.

Показано, что природа адсорбируемых органических ингредиентов существенно влияет на расход активного угля БОАУ-1 (табл. 2), который может быть снижен, в частности, в результате проведения многоступенчатой адсорбции. Так, проведение двухступенчатой адсорбции фенола и ПАВ позволяет снизить расход активного угля в 2–5 раз. Исключение составляет НЧК: расход активного угля уменьшается только в 1,5 раза.

Таблица 1. Основные физико-химические и адсорбционные свойства активных углей

Показатели	Сорбционные материалы		
	древесный уголь	активные угли	
		БОАУ-1	БОАУ-2
Влажность, % масс.	5,0	7,4	0,3
Зольность, % масс.	1,8	2,6	3,5
Насыпная плотность, кг/м ³	223	186	279
Суммарный объем пор (по БЭТ), см ³ /г	0,06	1,80	1,94
Объем микропор (по БЭТ), см ³ /г	–	0,28	0,39
Адсорбционная активность по йоду, %	6,5	63,0	70,1
метиленовому голубому, мг/г	12,9	77,0	101,3

Введение третьей ступени адсорбции приводит к уменьшению расхода активного угля в 3 раза для ПАВ (для НЧК в 2 раза) и в 7,7 раза для фенола по сравнению с одноступенчатой схемой адсорбции; в 1,2–1,5 раза для ПАВ и фенола по сравнению с двухступенчатой схемой. Введение третьей ступени требует серьезного экономического обоснования в каждом конкретном случае, так как увеличение количества ступеней очистки (т.е. монтаж новых адсорберов или аэраторов-отстойников) приводит к прямо пропорциональному увеличению стоимости очистных сооружений.

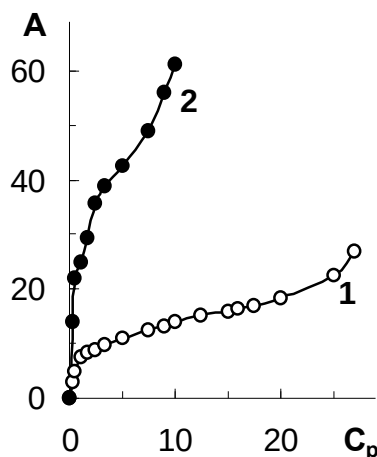


Рис. 1. Изотермы адсорбции (А, мг/г) фенола на активных углях (при исходной концентрации 50 мг/л): 1 – БОАУ-1; 2 – БОАУ-2. C_p – равновесная концентрация, мг/л

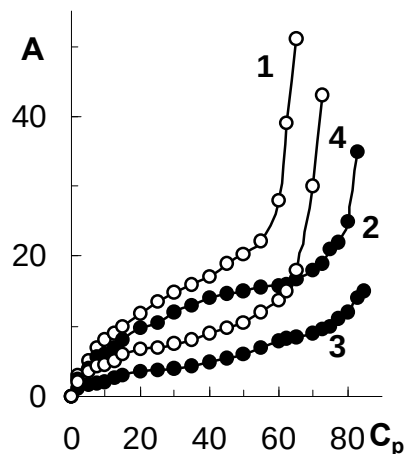


Рис. 2. Изотермы адсорбции (А, мг/г) ПАВ на активном угле БОАУ-1: 1 – волгонат, 2 – углепен, 3 – НЧК, 4 – катамин АБ. C_p – равновесная концентрация, мг/л

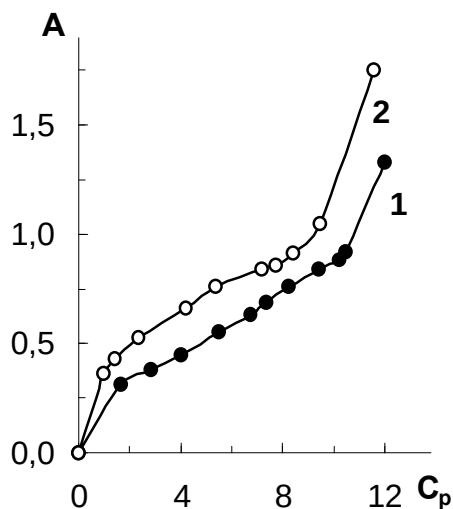


Рис. 3. Изотермы адсорбции (А, ммоль/г) муравьиной (1) и уксусной (2) кислот на активном угле БОАУ-1 при исходной концентрации кислот 12,5 ммоль/л; C_p – равновесная концентрация, ммоль/л

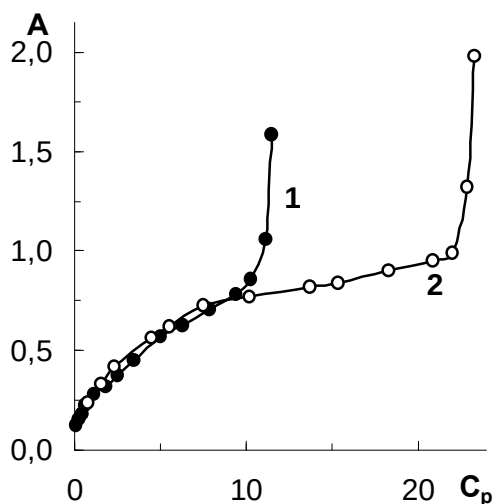


Рис. 4. Изотермы адсорбции (А, ммоль/г) молочной кислоты на активном угле БОАУ-1 при исходной концентрации (ммоль/л): 1 – 12,6; 2 – 24,7; C_p – равновесная концентрация, ммоль/л

Таблица 2. Расход активного угля БОАУ-1 при многоступенчатой адсорбции, обеспечивающей 95–99%-ную степень очистки

Вещество	Расход активного угля (кг/м ³) при числе ступеней (адсорберов)		
	1	2	3
Фенол	41,58	4,09 + 4,08 = 8,17	2,86 + 0,94 + 1,58 = 5,38
Волгонат	33,00	11,25 + 3,00 = 14,25	6,76 + 4,25 + 0,67 = 11,68
Углепен	45,00	15,00 + 4,09 = 19,09	8,25 + 4,48 + 0,91 = 13,64
Нейтрализованный черный контакт (НЧК)	82,50	45,00 + 7,50 = 52,50	22,86 + 12,14 + 1,67 = 36,67
Катамин АБ	49,5	20,00 + 4,50 = 24,50	11,76 + 5,31 + 1,00 = 18,07

Предложена принципиальная технологическая схема адсорбционной очистки сточных вод от органических ингредиентов на активных углях, полученных из смешанных отходов лесозаготовок березовой и осиновой древесины.

Представленные активные угли отличаются достаточно низкой механической прочностью: прочность на истирание не превышает 48–55%. Отработанные активные угли не следует подвергать регенерации. Они рекомендованы для сжигания в энергетических установках в качестве обогороженного топлива.

Таким образом, показана возможность получения активных углей экологического назначения, обладающих достаточно высокими адсорбционными свойствами в процессах очистки водных сред от органических ингредиентов, из древесных отходов на примере смешанных отходов лесозаготовок березовой и осиновой древесины (ветки, сучья, вершинник).

Список литературы

1. Богданович Н.И., Черноусов Ю.И. Сорбенты для очистки сточных вод ЦБП на основе отходов переработки древесины: Обзор. информ. М., 1989. 44 с.
2. Глубокая переработка бурых углей с получением жидких топлив и углеродных материалов / Б.Н.Кузнецов и др.; отв. ред. Г.И. Грицко. Новосибирск, 2012. 212 с.
3. Патент 2051096 РФ. Способ получения активированного угля / Щипко М.Л., Янголов О.В., Кузнецов Б.Н.// БИ. 1995. №36.
4. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М., 1984. 592 с.

СОСТАВ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОРЫ СОСНЫ, АКТИВИРОВАННОЙ МЕТОДОМ ВЗРЫВНОГО АВТОГИДРОЛИЗА

Е.В. Веприкова, А.В. Дубов, Н.В. Чесноков

*Институт химии и химической технологии, Академгородок 50/24, Красноярск, 660036 (Россия),
e-mail: veprikova2@mail.ru*

Сосна относится к основным лесообразующим породам древесины в Сибирском регионе. В комплексной переработке лесных ресурсов утилизация коры является наиболее слабым звеном – в России перерабатывается менее 10–20% образующейся коры. Основная часть отходов сжигается или вывозится в отвалы, хотя кора сосны является важным потенциальным сырьем для химической переработки. Так, сосновая кора служит источником получения разнообразных экстрактивных веществ – дубильных веществ, проантоцианидинов, пектина и др. [1, 2]. В литературе описаны свойства сорбентов из коры сосны для очистки воды от красителей и тяжелых металлов [3, 4].

Перспективными направлениями переработки растительного сырья считаются способы, позволяющие обеспечить одновременное получение ценных продуктов на основе всех компонентов растительной биомассы. В этом отношении следует отметить безреагентный метод взрывного автогидролиза (ВАГ), который часто используется для предварительной активации растительных материалов с целью повышения их реакционной способности при последующей переработке [5]. Кроме того, активация отходов коры в условиях взрывного автогидролиза может приводить к существенному увеличению сорбционной активности получаемых сорбентов [6].

Цель данной работы – изучение влияния предварительной активации коры сосны водяным паром в условиях взрывного автогидролиза на сорбционные свойства получаемых сорбентов.

Исходная воздушно-сухая кора сосны (влажность 8,4%, содержание луба не более 1 мас.%) имела следующий фракционный состав, %: 1–2 мм – 3,6; 2–3 мм – 17,7; 3–5 мм – 26,6; 5–7 мм – 19,0; 7–10 мм – 33,1. Взрывной автогидролиз проводили на установке, описанной в работе [7]. Температуру процесса варьировали от 130 до 190 °С. Давление перегретого водяного пара составляло 2,5 МПа, время обработки – 60 с. Автогидролизованную кору сосны (АКС) сушили при (60 ± 5) °С.

Сорбент получали обработкой АКС 2% раствором NaOH при температуре (70 ± 5) °С по методике, приведенной в работе [6]. Образцы сорбентов сушили при (50±5) °С и измельчали до размера частиц менее 250 мкм. Сорбционную активность получаемых сорбентов по метиленовому синему МС определяли по методике ГУ 6-09-29-76.

В исходной коре и АКС определяли содержание водорастворимых веществ (в горячей воде) ВР, экстрактивных веществ ЭКВ (экстракция спирто-толуольной смесью 1 : 2), легкогидролизуемых ЛГП и трудногидролизуемых ТГП полисахаридов, лигнина (по Комарову) по общепринятым в химии древесины методам.

Приведенные в таблице 1 данные показывают, что при повышении температуры взрывного автогидролиза наблюдается увеличение количества водорастворимых и экстрактивных веществ в АКС по сравнению с исходной корой, а содержание лигнина уменьшается.

Таблица 1. Содержание компонентов в автогидролизованной коре сосны

Условия взрывного автогидролиза	Содержание компонентов коры сосны, %				
	ВР	ЭКВ	ЛГП	ТПП	Лигнин
130 °С, 2,5 МПа, 60 с	13,5 ± 0,2	13,5 ± 0,1	13,5 ± 0,2	23,1 ± 0,2	36,4 ± 0,2
150 °С, 2,5 МПа, 60 с	14,3 ± 0,2	13,9 ± 0,2	13,4 ± 0,2	22,9 ± 0,2	35,5 ± 0,2
170 °С, 2,5 МПа, 60 с	15,5 ± 0,3	15,3 ± 0,2	12,9 ± 0,2	22,4 ± 0,2	33,9 ± 0,2
190 °С, 2,5 МПа, 60 с	17,4 ± 0,3	16,8 ± 0,3	12,3 ± 0,1	21,7 ± 0,1	31,9 ± 0,2
Исходная кора сосны (без автогидролиза)	12,7 ± 0,2	12,9 ± 0,1	13,6 ± 0,2	23,4 ± 0,2	37,4 ± 0,2

Причем заметное изменение содержания этих компонентов, а также уменьшение легкогидролизуемых и трудногидролизуемых полисахаридов АКС достигается при температуре 170 и 190 °С.

Наибольшее изменение содержания исследуемых компонентов коры сосны наблюдается при следующих условиях взрывного автогидролиза: температура – 190 °С, давление пара – 2,5 МПа, время обработки – 60 с. Методом ИК-спектроскопии установлено различие состава исходной и автогидролизованной в этих условиях коры сосны. В ИК-спектре АКС наблюдается значительное увеличение интенсивности полос поглощения в интервале 400–4000 см⁻¹ по сравнению с исходной корой. Например, увеличивается интенсивность поглощения в области 3400 см⁻¹ (валентные колебания ОН групп различного характера) и 1700 см⁻¹ (валентные колебания С=О в кетонах, карбоновых кислотах и др.). Об увеличении доли поверхностных структур ароматического характера в процессе автогидролиза коры сосны можно судить по увеличению интенсивности полосы поглощения 1616 см⁻¹ (колебания сопряженных углерод-углеродных связей С=С в ароматических структурах).

Увеличение интенсивности полосы с максимумом при 1515 см⁻¹ свидетельствует о росте доли неконденсированных ароматических структур в АКС. В ее составе происходит существенное увеличение содержания спиртов и эфиров, о чем свидетельствует интенсивное поглощение в области 1000–1150 см⁻¹.

Активация коры сосны в процессе взрывного автогидролиза приводит к значительному увеличению сорбционной активности по метиленовому синему (МС) сорбентов, полученных обработкой АКС 2% раствором NaOH (табл. 2).

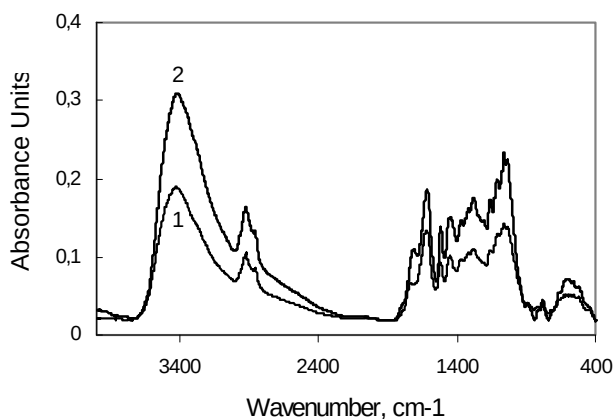
Хотя автогидролиз коры сосны при 190 °С сопровождается более существенными изменениями в составе ее компонентов по сравнению с обработкой при температурах 130 и 150 °С, это не приводит к увеличению сорбции метиленового синего полученным сорбентом. Максимальная сорбция МС наблюдается для сорбента из коры, автогидролизованной при 150 °С. По своей сорбционной активности он в 1,9 раз превосходит сорбент из исходной коры сосны. Удаление только водорастворимых или экстрактивных веществ из АКС не способствует увеличению сорбции МС. Причем по мере повышения температуры автогидролиза удаление этих веществ из АКС сопровождается противоположными изменениями сорбционной активности соответствующих сорбентов. Отметим, что сорбенты из АКС, полученные удалением экстрактивных веществ, по сорбции МС уступают аналогичным сорбентам из исходной коры сосны (табл. 2).

Установлено, что удельная поверхность и предельный сорбционный объем (по бензолу) сорбентов, полученных обработкой АКС водным раствором щелочи, не превышает 4,1 м²/г и 0,06 см³/г. Вероятно, высокие значения сорбции МС обусловлены наличием в сорбентах функциональных групп, способных к взаимодействию с МС. О наличие функциональных групп, способных к катионному обмену (метиленовый синий МС-катионный краситель), свидетельствуют высокие значения обменной емкости (СОЕ по NaOH) этих сорбентов – 1,3–1,5 ммоль/г. Это в 1,5 раза больше СОЕ сорбентов, полученных удалением только водорастворимых веществ из АКС. Очевидно, к увеличению способности сорбентов к катионному обмену (и сорбции МС) приводит обработка автогидролизованной коры раствором щелочи.

Таблица 2. Сорбция метиленового синего сорбентами, полученными из автогидролизованной коры сосны

Условия взрывного автогидролиза	Сорбция метиленового синего, мг/г		
	Сорбент из АКС после обработки 2% NaOH	Сорбент из АКС после удаления ВР	Сорбент из АКС после удаления ЭКВ
130 °С, 2,5 МПа, 60 с	158,6 ± 2,4	32,4 ± 1,5	42,8 ± 1,4
150 °С, 2,5 МПа, 60 с	172,6 ± 3,1	25,1 ± 1,4	44,1 ± 1,4
170 °С, 2,5 МПа, 60 с	169,3 ± 2,7	22,6 ± 1,4	47,6 ± 1,3
190 °С, 2,5 МПа, 60 с	152,9 ± 2,5	19,1 ± 1,2	49,6 ± 1,5
Исходная кора сосны (без автогидролиза)	88,7 ± 1,6	29,8 ± 1,2	62,3 ± 1,5

Примечание. АКС – автогидролизованная кора сосны; ВР – водорастворимые вещества; ЭКВ – экстрактивные вещества.



ИК-спектры исходной (1) и автогидролизованной (2) коры сосны

Таким образом, обработка коры сосны водяным паром в условиях взрывного автогидролиза является эффективным способом ее активации и позволяет существенно увеличивать сорбционную активность сорбентов по метиленовому синему.

Список литература

1. Дейнеко И.П., Дайнеко И.В., Белов Л.П. Исследование химического состава коры сосны // Химия растительного сырья. 2007. №1. С. 19–24.
2. Бутылкина А.И., Левданский В.А., Кузнецов Б.Н. Изучение состава экстрактивных веществ, выделенных из коры сосны различными методами // Химия растительного сырья. 2011. №2. С. 77–82.
3. Семенович А.В., Лоскутов С.Р. Адсорбция катионных красителей модифицированной корой хвойных древесных пород // Химия растительного сырья. 2004. №3. С. 121–125.
4. Хохлова А.П. Адсорбция тяжелых металлов сорбентом на основе сосновой коры // Химия и технология воды. 2010. Т. 32. №6. С. 604–612.
5. Гравитис Я.А. Теоретические и прикладные аспекты метода взрывного автогидролиза растительной биомассы // Химия древесины. 1987. №5. С. 3–21.
6. Веприкова Е.В., Кузнецова С.А., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Свойства энтеросорбентов, полученных из автогидролизованной коры березы // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. Т. 20, №6. С. 673–678.
7. Веприкова Е.В., Терещенко Е.А., Щипко М.Л., Кузнецов Б.Н. Сорбенты для ликвидации нефтяных загрязнений, полученные автогидролизом древесных отходов // Экология и промышленность России. 2011. Июнь. С. 16–20.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ КОРЫ СОСНЫ

Е.В. Веприкова, А.В. Дубов, Н.В. Чесноков

*Институт химии и химической технологии, Академгородок 50/24, Красноярск, 660036 (Россия),
e-mail: veprikova2@mail.ru*

Механохимическая обработка растительной биомассы является эффективным способом активации, который используется с целью повышения ее реакционной способности в различных твердофазных превращениях [1–3]. Интенсивная механоактивация приводит к измельчению активируемого материала и разрушению его морфологической структуры. Одновременно механохимическая активация оказывает значительное влияние на надмолекулярную структуру лигноцеллюлозной матрицы [4, 5]. В результате такого комплекса изменений, механообработка растительного сырья может представлять интерес для получения эффективных сорбционных материалов.

Цель данной работы состояла в изучении влияния механохимической активации коры сосны на сорбционные свойства твердых остатков ее экстракции.

В качестве исходного сырья использовали воздушно-сухую кору сосны (влажность 8,4%, содержание луба не более 1 мас.%) с размером частиц 1–3 мм. Кору смешивали с водой (гидромодуль 6) и подвергали механохимической обработке в активаторе типа АГО-2 при центробежном ускорении 60g. Продолжительность обработки варьировали от 5 до 45 мин. Механоактивированные образцы коры сосны (МКС) отделяли от воды и сушили при комнатной температуре.

Образцы МКС экстрагировали 1% раствором NaOH по методике, приведенной в работе [6]. Последовательную экстракцию МКС горячей водой и спирто-толуольной смесью (1 : 2), а также выделение лигнина (по Комарову) из механоактивированной коры сосны проводили по общепринятым в химии древесины методам. Образцы твердых остатков экстракции ТОЭ и лигнинов сушили при $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$ и измельчали до размера частиц менее 250 мкм.

Сорбционную активность твердых продуктов по метиленовому синему определяли по методике ТУ 6-09-29-76.

Рисунок показывает, что механохимическая активация коры сосны приводит к существенному изменению ее состава по сравнению с исходной корой. Так, в ИК-спектре механоактивированных образцов коры отмечено существенное увеличение интенсивности поглощения следующих полос: 3419 см^{-1} (валентные колебания OH-групп, связанных водородной связью); $2923\text{--}2853\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания алифатических CH_3 - и CH_2 -групп); 1621 см^{-1} (колебания сопряженных $\text{C}=\text{C}$ связей в ароматических структурах); 1729 см^{-1} (валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ групп в кетонах, карбоновых кислотах и др.). Увеличение интенсивности полосы при 1513 см^{-1} свидетельствует о росте содержания неконденсированных ароматических соединений в составе механоактивированных образцов коры сосны. К увеличению поглощения в интервале $1157\text{--}1034\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания связи $\text{C}-\text{O}$) приводит повышение содержания в коре простых эфиров и спиртов.

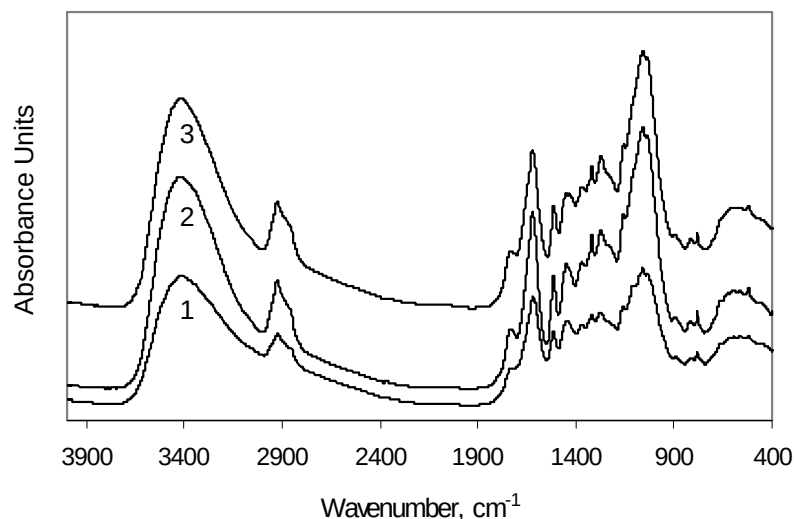
Следует отметить, что образцы коры сосны, механоактивированные в течение 5 и 45 мин, имеют аналогичную спектральную картину. Очевидно, увеличение продолжительности механической обработки коры сосны не приводит к изменению ее химического состава.

Данные таблицы 1 показывают, что механохимическая активация коры сосны приводит к существенному увеличению выхода только водорастворимых веществ – не менее чем в 1,7 раза по сравнению с исходной корой.

Однако увеличение продолжительности активации от 5 до 45 мин практически не влияет на выход веществ, экстрагируемых водой.

При увеличении времени механообработки наблюдается уменьшение выхода веществ, растворимых в щелочи, по сравнению с исходной корой. К этому может приводить как замедление диффузии щелочи в частицы размолотой коры, так и недостаточная концентрация раствора NaOH для полного извлечения растворимых веществ.

Однако обработка механоактивированных (в течение 25 и 45 мин) образцов коры сосны 1% раствором NaOH приводит к увеличению сорбционной активности твердых остатков экстракции по метиленовому синему МС в сравнении с образцом из исходной корой (табл. 2).



ИК-спектры исходной (1) и механоактивированной коры сосны в течение 5 мин (2) и 45 мин (3)

Таблица 1. Содержание экстрактивных веществ в механоактивированной коре сосны

Продолжительность механо-химической активации	Содержание экстрактивных веществ, %		
	1% раствор NaOH	Вода*	Спирт – толуол *
5 мин	$41,9 \pm 1,5$	$21,7 \pm 1,1$	$2,6 \pm 0,2$
25 мин	$36,3 \pm 1,2$	$22,1 \pm 1,2$	$3,1 \pm 0,3$
45 мин	$36,6 \pm 1,3$	$22,3 \pm 1,2$	$3,7 \pm 0,3$
Исходная кора сосны	$44,2 \pm 1,5$	$12,5 \pm 0,6$	$4,5 \pm 0,3$

Примечание. * Последовательное экстрагирование образцов.

Таблица 2. Сорбция метиленового синего пористыми материалами, полученными из механоактивированной коры сосны

Продолжительность механо-химической активации коры	Сорбция метиленового синего, мг/г			
	Экстракция МКС 1% NaOH	Экстракция МКС водой	Экстракция МКС водой и спирто-толуол. смесью	Лигнин из коры сосны
5 мин	72,8 ± 1,3	52,2 ± 1,4	58,1 ± 1,4	<u>78,9 ± 1,1</u> 100,6 ± 1,5
25 мин	117,9 ± 1,8	64,3 ± 1,5	68,7 ± 1,3	<u>82,8 ± 1,3</u> 124,2 ± 1,6
45 мин	92,6 ± 1,7	58,3 ± 1,5	61,2 ± 1,2	<u>81,1 ± 1,3</u> 121,5 ± 1,4
Исходная кора	82,4 ± 1,5	29,8 ± 1,2	69,3 ± 1,5	<u>81,6 ± 1,2</u> 100,4 ± 1,3

Примечание. МКС – механоактивированная кора сосны; в числителе и знаменателе – сорбция МС лигнином до и после обработки 1% раствором NaOH соответственно.

Причем экстракция образца коры сосны, механоактивированной в течение 25 мин, всеми используемыми в работе экстрагентами позволяет получать пористые материалы с максимальной сорбцией МС. Отметим, что экстракционное удаление из образцов МКС водорастворимых, а затем и экстрактивных веществ не дает такого результата, как щелочная обработка. При этом пористые материалы, полученные обработкой МКС водой, характеризуются более высокой сорбционной активностью по метиленовому синему (в среднем в 1,8 раз) по сравнению с аналогичный ТОЭ из исходной коры.

Данные таблицы 2 показывают, что лигнины, выделенные из механоактивированной коры сосны, по сорбции МС сравнимы с лигнином из исходной коры. Продолжительность активации на сорбционную активность лигнинов практически не влияет. Обработка полученных образцов лигнинов 1% раствором NaOH приводит к увеличению сорбцию МС. Наибольший прирост наблюдается для лигнинов, выделенных из образцов коры, активированной в течение 25 и 45 мин. Очевидно, такое поведение лигнина в процессе щелочной экстракции способствует формированию сорбционных свойств соответствующих сорбционно-активных материалов.

Таким образом, механохимическая активация коры сосны в водной среде независимо от продолжительности обработки приводит к существенному (в 1,7 раза) увеличению выхода водорастворимых веществ. Оптимальная продолжительность механоактивации коры сосны, позволяющей получать пористые материалы с наибольшей сорбционной активностью по МС, составляет 25 мин. В качестве экстрагента активированной коры предпочтительно применять 1% раствор NaOH, так как полученные в этом случае пористые материалы обладают высокой сорбционной емкостью (до 117,9 мг/г) по метиленовому синему.

Список литературы

1. Базарнова Н.Г., Коринова В.Ю. Метилирование древесины осины диметилсульфатом // Химия растительного сырья. 2000. №4. С. 103–104.
2. Микушина И.В., Троицкая И.В., Душкин А.В., Ольхов Ю.А., Базарнова Н.Г. Превращение структуры древесины при механохимической обработке // Химия в интересах устойчивого развития. 2003. Т. 11. С. 365–373.
3. Шаполова Е.Г., Бычков А.П., Ломовский О.И. Механическая активация процесса ферментативного осахаривания углеводов рисовой шелухи // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. №5. С. 639–644.
4. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М., 1978. 383 с.
5. Барышников С.В., Шарыпов В.И., Жижаяев А.М., Береговцова Н.Г., Кузнецов Б.Н. Изменения структурной упорядоченности древесины осины в процессе ее механохимической активации и гидролиза // Журнал Сибирского государственного университета. Химия. 2001. №2. С. 120–127.
6. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 319 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО СОРБЕНТА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СПОСОБА АКТИВАЦИИ

Н.Г. Габрук, И.И. Олейникова, О.А. Коркина, Т.А. Шутеева

Белгородский государственный национальный исследовательский университет, ул. Победы, 85, Белгород, 308015 (Россия), e-mail: Gabruk@bsu.edu.ru

Интерес к биосорбентам углеродсодержащей природы вызван тем, что они представляют собой вторичные ресурсы агропромышленного комплекса, получаемые на основе ежегодно возобновляемого сырья – древесины, косточек плодовых деревьев, шелухи семян различных культур и т.д., к тому же они характеризуются низкой стоимостью и широкой доступностью [1, 2]. Высокие сорбционные показатели сорбентов, полученных на основе вторичного сырья, делают их применение крайне перспективным при создании ресурсосберегающих технологических процессов, связанных с разработкой сорбционных методов очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов (ТМ).

Целью данной работы было изучение влияния способов активации шелухи подсолнечника (ШП) на поглонительную способность полученных углеродсодержащих материалов по отношению к ионам металлов Cd (II), Pb (II) при их совместном присутствии, а также выявление степени ингибирующего действия исследуемых материалов по отношению к патогенным микроорганизмам.

В качестве объекта исследования была использована шелуха подсолнечника. Выбор обусловлен тем, что Белгородская область является одним из крупнейших производителей маслоэкстракционной продукции, много-тоннажные отходы которой требуют отдельных мер по утилизации. Образцы ШП измельчали на мельнице до размера частиц 2 мм. Далее полученный материал окисляли концентрированными серной и азотной кислотами.

Изучение химической структуры полученного продукта проведено на ИК-спектрометре Nicolet 6700 (рис. 1).

Интенсивная полоса в области 3429,1–3453,6 см⁻¹ говорит о валентных колебаниях –ОН и =NH групп. Полоса при 2916,3–2936,7 см⁻¹ свидетельствует о колебаниях –CH₂ группы. Колебания карбонильной группы C=O дает полосу при 1723,1–1738,9 см⁻¹. Пик при 1523,8 см⁻¹ характеризует колебания ароматического кольца. Плоские и неплоские деформационные колебания дают характеристические полосы при 1169,2 и 898,3 см⁻¹ соответственно. Колебания, связанные с группой C–O–N имеют полосу при 1286,2 см⁻¹. Наличие таких структур и реакционно-способных групп способствует повышению сорбционной емкости полученных сорбентов.

На рисунке 2 представлены снимки, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta 3D.

Как видно, в процессе химической активации происходит структуризация поверхности образцов, при этом образуются частицы различной морфологии, характерные для растительной клетчатки.

Сорбционную активность полученных материалов оценивали по поглощению двухвалентных ионов свинца и кадмия при их совместном присутствии.

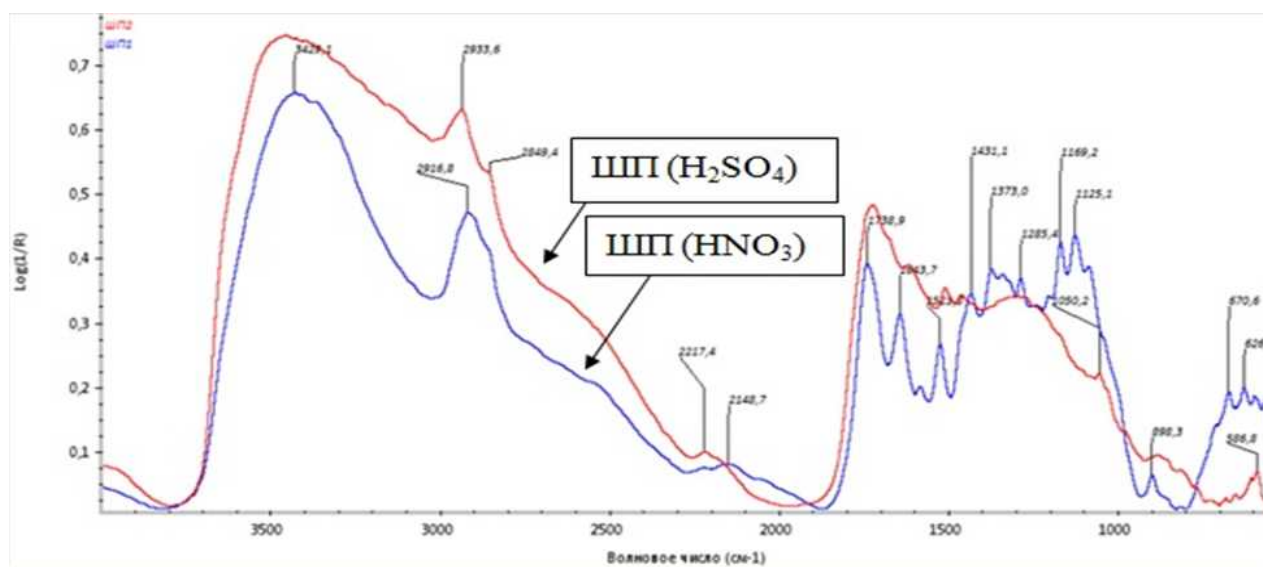


Рис. 1. ИК-спектры полученных материалов

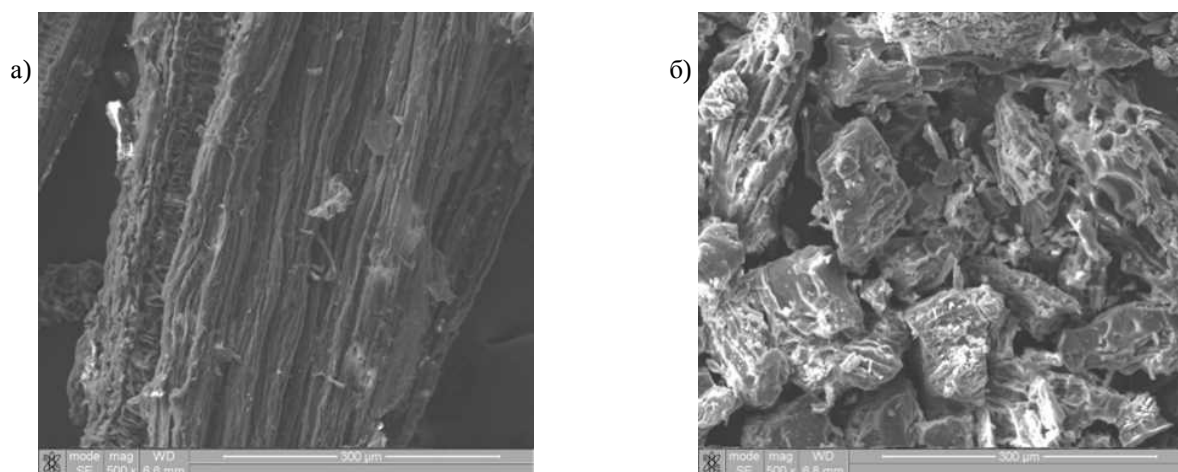


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки полученных сорбентов: а) ШП (HNO₃); б) ШП (H₂SO₄)

Концентрацию ионов Cd²⁺ и Pb²⁺ в растворе после сорбции определяли методом инверсионной вольтамперометрии с помощью анализатора АКВ-07 МК с ртутным тонкопленочным углеситаловым электродом АКУ-1. Сорбцию проводили из модельных растворов с концентрацией ионов Cd²⁺ – 0,57 мг/дм³, Pb²⁺ – 0,78 мг/дм³. Соотношение сорбент : сорбат равно 1 : 10. Результаты определения сорбционной активности экспериментальных образцов представлены на диаграмме (рис. 3).

При совместном присутствии ионов Pb²⁺ и Cd²⁺ наиболее эффективная сорбция по отношению к обоим ионам ТМ наблюдается у исходной ШП, у образца, обработанного азотной кислотой, отмечается повышение сорбции ионов Pb²⁺. Окисление ШП серной кислотой резко понижает сорбцию ионов Pb²⁺ и значительно – Cd²⁺.

Возможность использования полученных материалов в качестве энтеросорбентов исследовали по отношению к патогенным микроорганизмам. Чувствительность *Enterococcus faecalis*, *Proteus mirabilis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella typhimurium*, *Staphylococcus aureus* к углеродсодержащему сорбенту определяли методом разведений мясопептонного агар (МПА), содержащего 2% агара. В качестве контроля использовали активированный уголь «МЕДИСОРБ». Результаты представлены в таблице.

Анализ таблицы показывает, что полученные образцы проявляют бактериостатический эффект в большей степени, чем контроль. Так, пробы с концентрацией ШП (акт. H₂SO₄) = 25 мг/мл тормозят рост *Proteus mirabilis* активнее, чем контроль в 10 раз; *Salmonella typhimurium* – в 7 раз, *Staphylococcus aureus* – в 25 раз. При увеличении концентрации сорбентов до 50 мг/мл проявляется их ингибирующее действие по отношению практически ко всем микроорганизмам.

Таким образом, доказано, что отходы маслоэкстракционного производства являются выгодным сырьем для получения углеродсодержащих материалов. Обработка растительного сырья HNO₃ увеличивает их сорбционную активность по отношению к ионам Pb²⁺. Активация исследуемого сырья H₂SO₄ оказывает больший бактериостатический эффект по сравнению с исходным материалом. Способность полученных образцов ингибировать рост патогенных микроорганизмов открывает широкие возможности для получения на их основе эффективных энтеросорбентов. Все вышеизложенное позволяет в перспективе рассматривать полученные материалы в качестве бифункциональных энтеросорбентов для выведения тяжелых металлов из организма и подавления роста патогенных микроорганизмов.

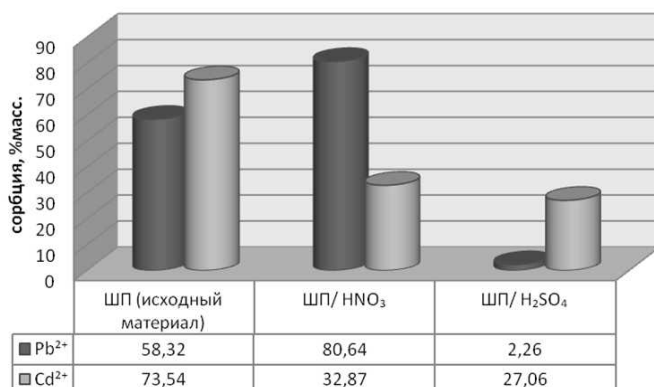


Рис. 3. Поглощение ионов Pb²⁺ и Cd²⁺ на образцах, полученных из ШП

Чувствительность микроорганизмов к активированным углям, полученным из ШП

Микроорганизм	C _{сорбента} мг/мл МПА	Образцы		Контроль
		ШП (HNO ₃)	ШП (H ₂ SO ₄)	
		количество КОЕ/ мл смыва		
<i>Enterococcus faecalis</i>	50	–	–	5,4·10 ⁸
	25	1,2·10 ⁸	2,8·10 ⁸	
<i>Proteus mirabilis</i>	50	3,0·10 ⁸	–	5,0·10 ⁸
	25	15,4·10 ⁸	2,0·10 ⁸	21,0·10 ⁸
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	50	–	–	2,4·10 ⁸
	25	3,2·10 ⁸	1,0·10 ⁸	9,0·10 ⁸
<i>Salmonella typhimurium</i>	50	–	–	0,8·10 ⁸
	25	2,8·10 ⁸	0,4·10 ⁸	3,0·10 ⁸
<i>Staphylococcus aureus</i>	50	–	–	3,04·10 ⁸
	25	0,4·10 ⁸	0,4·10 ⁸	10,0·10 ⁸

Примечание: – отсутствие роста.

Выражаем благодарность В.Д. Буханову кандидату ветеринарных наук, доценту кафедры медико-биологических основ физической культуры, за проведение микробиологического анализа. Работа выполнена в рамках хоздоговора № 333/13 от 01.06.2013 по теме «Получение сорбционно-активных материалов на основе монтмориллонитовых глин провинции Ламдонг и кофейной шелухи».

Список литературы

1. Патент № 2467760 (РФ). Способ получения модифицированного энтеросорбента / Н.Г. Габрук, И.И. Олейникова, В.А. Рюшина.
2. Габрук Н.Г., Олейникова И.И., Шутеева Т.А. Получение сорбционных материалов из растительного сырья // Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции : матер. 2-й Российской конфер. с межд. участием. СПб., 2013. С. 22–24.

СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕДИ И МАРГАНЦА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОБРАЗЦАМИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫМИ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

А.Н. Холомейдик, Ю.М. Николенко, Л.А. Земнухова, А.Ю. Устинов, Н.В. Полякова

*Институт химии ДВО ФАНО, пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 (Россия),
e-mail: anik@ich.dvo.ru*

Перспективным сырьем для получения сорбентов являются возобновляемые отходы агропромышленного комплекса, так как на их основе могут быть получены материалы, отвечающие основным требованиям, предъявляемым к сорбентам, а именно эффективность, доступность, низкая стоимость и экологическая безопасность. Особый интерес в качестве такого сырья представляют отходы переработки риса – рисовая шелуха, отличающаяся по химическому составу от плодовых оболочек других злаков высоким содержанием аморфного кремнезема. Из нее могут быть получены кремнийсодержащие сорбенты, обладающие высокой удельной поверхностью и пористостью.

Целью данной работы явилось исследование поглотительной способности продуктов передела рисовой шелухи по отношению к ионам Cu (II) и Mn (II) в воде.

Исходным материалом для получения сорбентов служила рисовая шелуха, отобранная в Приморском крае, с размером частиц не менее 2 мм, которая была предварительно промыта водой и высушена при 105 °С. В качестве объектов исследования были выбраны образцы кремнезема, полученные по следующим схемам:

- 1) сырье (рисовую шелуху) подвергали двухстадийному окислительному обжигу при температурах 300 и 600 °С (образец **I**);
- 2) сырье подвергали кислотному гидролизу с последующим двухстадийным обжигом при температурах 300 и 600 °С (образец **II**);
- 3) сырье обрабатывали по схеме 2, далее кристаллизовали при 1000 °С (**III**).

Согласно данным рентгенофазового и химического анализа, образцы **I** и **II** представляют собой аморфный диоксид кремния. При этом содержание SiO₂ в образцах **I** и **II** составляет 95 и 99% соответственно, С 2 и <0,01%. Диоксид кремния в образце **III** находится в кристаллическом состоянии, в котором идентифицированы две фазы: β-кристоалита и тридимита.

Сорбцию ионов меди (II) и марганца (II) проводили в статических условиях из водных растворов хлоридов металлов при перемешивании в течение 24 ч, согласно [1]. Концентрацию ионов Mn (II) и Cu (II) в растворе определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре АА-770 (Nippon Jarrell Ash, Япония) в пламени ацетилен – воздух.

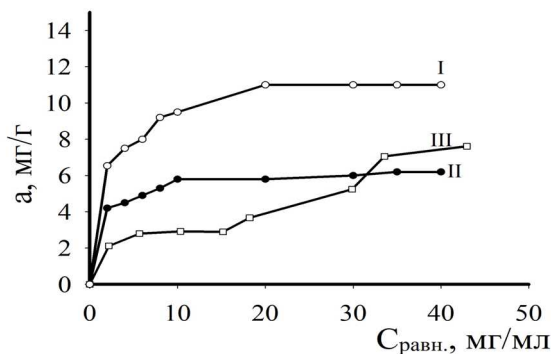


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов меди

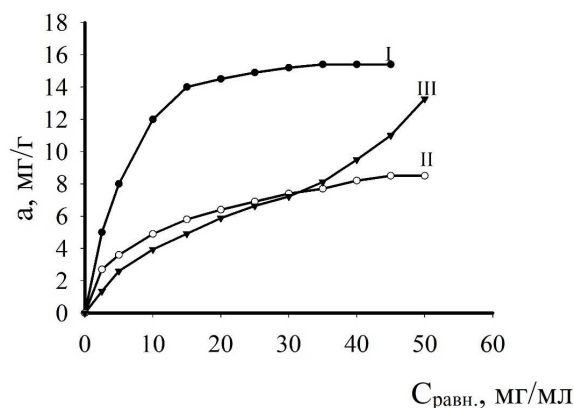


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов марганца

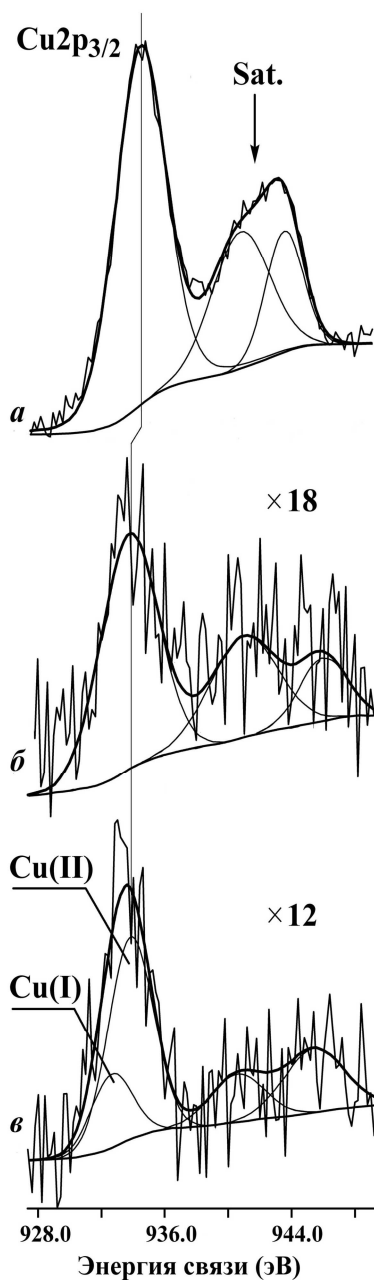


Рис. 3. РФЭ спектры $\text{Cu}2p_{3/2}$: обр. I' (а), II' (б), III' (в)

На рисунках 1, 2 показаны изотермы сорбции ионов Cu(II) и Mn(II) из водных растворов CuCl_2 и MnCl_2 . Экспериментальные данные для образцов I и II были описаны уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра, в рамках теории мономолекулярной сорбции, по формуле, как и в [1]: $a = (a_{\text{max}} \cdot K_{\text{л}} \cdot C) / (K_{\text{л}} \cdot C + 1)$, где a – сорбционная емкость (мг/г), a_{max} – максимальная сорбционная емкость (мг/г), $K_{\text{л}}$ – константа адсорбции (л/мг), C – равновесная концентрация (мг/л). Для образца III S-образный вид изотермы соответствует полимолекулярной теории Поляни, применяемой в том числе и при изучении сорбции микропористыми сорбентами, каковым он и является.

Методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭД РФЛА, спектрометр Shimadzu EDX-800, Япония) было определено содержание сорбированных ионов металлов в полученных образцах (табл.).

Полученные и охарактеризованные таким образом сорбенты до и после сорбции ионов металлов из модельных растворов были проанализированы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) (спектрометры SPECS, Германия, ЭС-2401, Россия). РФЭ спектры образцов были измерены с использованием AlK_{α} и MgK_{α} немонохроматизированного излучения. Калибровка спектров проводилась по энергии связи ($E_{\text{св}}$) линии $\text{C}1s$ -электронов поверхностных насыщенных углеводородов (285,0 эВ).

На рисунке 3 приведены спектры 2р-электронов меди и варианты их описания. Следует отметить, что присутствие в спектрах 2р-электронов сателлитов *shake-up* указывает на двухвалентное состояние ионов металла. $E_{\text{св}}$ $\text{Cu}2p_{3/2}$ в образце I' (после сорбции металла) равна 935.2 ± 0.1 эВ, позволяя предположить, что ион Cu^{2+} входит в состав поверхностных комплексов. При этом в формировании координационной сферы Cu(II) могут принимать участие кислород кремнезема и молекул воды. Возможно также, что медь присутствует в форме гидроксида Cu(OH)_2 , стабилизированной поверхностными группами сорбента.

Форма сигнала сателлитов *shake-up* и, отчасти, их интенсивность зависят от ближайшего окружения. Отличие сателлитов *shake-up* в образце I' от таковых в образцах II' и III', при меньшей $E_{\text{св}}$ $\text{Cu}2p_{3/2}$ в последних (на ≈ 1.5 эВ), указывает на различие форм присутствия Cu(II) на поверхности сорбентов. Вероятно, в процессе сорбции образцами II и III медь осаждается на поверхности сорбентов в виде гидроксида, который не устойчив и при высушивании сорбентов разлагается с образованием CuO . Регистрация в спектре $\text{Cu}2p_{3/2}$ образца III' сигнала Cu(I) (рис. 3) обусловлено частичным восстановлением меди под воздействием рентгеновского излучения.

Содержание сорбированных ионов металла в кремнеземах относительно Si (100%)

Образец	Cu(II)	Mn(II)
I	6,8	3,6
II	0,6	0,3
III	0,4	0,6

Измерение РФЭ спектров образцов **I'** и **III'** (после сорбции марганца) показало, что значение $E_{св}$ Mn2p_{3/2}-электронов (642,3±0,1 и 642,4±0,1 эВ соответственно) выше обычно наблюдаемых при исследовании объемных образцов MnO. Для уточнения валентного состояния марганца в образце **I'** были изучены РФЭ спектры Mn3s-электронов. Валентное состояние металла определялось по величине мультиплетного расщепления (ΔE_m) спектра Mn3s. Известно, что ΔE_m зависит от числа неспаренных 3d-электронов валентной оболочки атома, взаимодействующих с электроном, оставшемся на 3s уровне после фотоионизации. Фактически измерение ΔE_m позволяет определить валентное состояние атома в соединении.

Получение спектров 3s-электронов марганца в случае исследуемых кремнезёмов затруднено тем, что на спектр Mn3s «накладываются» сателлиты K_{63,4} линии 2p- электронов кремния, обусловленные немонахроматичностью источника рентгеновского возбуждения.

Для выделения полезного сигнала Mn3s-электронов нами была использована процедура вычитания сателлитной структуры, описанная в [3]. Результат ее применения наглядно демонстрируется на рисунке 4.

Величина мультиплетного расщепления линии Mn3s (~6,0 эВ) указывает, что подавляющая часть марганца на поверхности образцов находится в степени окисления 2+ [4]. На основании данных фактов можно предположить, что ионы двухвалентного марганца в образце **I'**, так же как и ионы меди (II) в образце **I'**, присутствуют в составе «поверхностных» комплексов [5].

Таким образом, наиболее эффективным сорбентом для ионов Cu(II) и Mn(II) является образец **I**. Механизм сорбции исследуемых ионов этим образцом отличается от механизма сорбции образцами **II** и **III**.

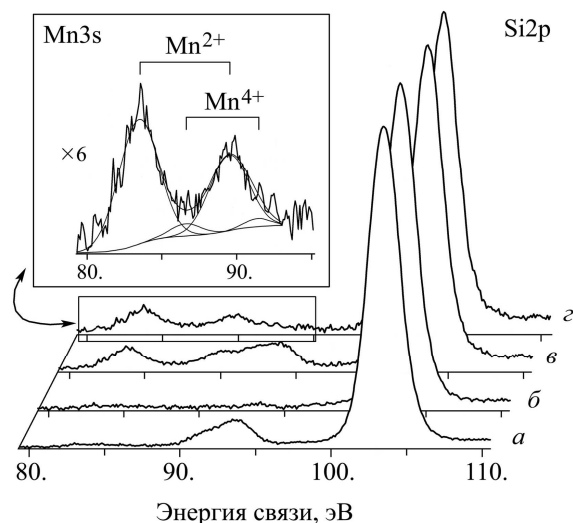


Рис. 4. РФЭ спектры Si2p-электронов:

a, б – спектры Si2p образца **I** до и после вычитания сателлитной структуры; *в, з* – спектры Si2p образца **I'** до и после вычитания сателлитной структуры; вставка – спектр Mn3s

Список литературы

1. Холомейдик А.Н., Земнухова Л.А. Удаление ионов марганца из водных растворов сорбентами на основе рисовой шелухи // ЭКП: Экология и промышленность России. 2011. №11. С. 34–35.
2. Зеленский Ю.В., Юдин Д.В. Предварительная обработка рентгеноэлектронных спектров // Журнал прикладной спектроскопии. 1991. Т. 54, №1. С. 40–45.
3. Chigane M., Ishikawa M. Manganese oxide thin film preparation by potentiostatic electrolyses and electrochromism // J. Electrochem. Soc. 2000. Vol. 147, N6. Pp. 2246–2251.
4. Wang Yi, Song Zhen, Ma Ding, Luo Hongyuan Liang, Dongbai, Bao Xinhe Characterization of Rh-based catalysts with EPR, TPR, IR and XPS // J. Molecular Catalysis A: Chemical. 1999. Vol. 149. Pp. 51–61.

К ВОПРОСУ О ПОЛУЧЕНИИ КМЦ НЕПОСРЕДСТВЕННО ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

И.В. Микущина, Н.Г. Базарнова, К.Ю. Сопов, В.И. Маркин, М.Ю. Чепрасова

*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия),
e-mail: mikuschinai@mail.ru*

Материалы на основе целлюлозы и ее производных широко востребованы в различных отраслях промышленности: текстильной, бумажной, нефтегазодобывающей, горнорудной, производстве синтетических моющих средств, лаков, красок и поверхностно-активных веществ, парфюмерно-косметической, пищевой, фармацевтической, медицинской.

Технологии получения различных целлюлозосодержащих материалов (простых и сложных эфиров целлюлозы и продуктов их модифицирования) создавались и внедрялись в промышленность с расчетом на хлопковое

сырье, которое было экономически и географически доступно и имело достаточно высокое качество, а также на техническую беленую целлюлозу, получаемую сульфатным или сульфитным способами из древесины.

В начале XXI в. наметилась тенденция к сокращению производства хлопковой целлюлозы, в России хлопок является импортируемым сырьем, кроме того, снизилось его качество вследствие загрязнения средствами защиты растений – хлорорганическими соединениями [1]. Целлюлоза, вырабатываемая по существующим технологиям на предприятиях ЦБП, также имеет ряд существенных недостатков. Это послужило мощным стимулом для поиска альтернативных источников доступного целлюлозосодержащего сырья и инновационных способов получения из них продуктов, пригодных для получения на их основе материалов с целью использования в различных отраслях современной промышленности.

В работе [2] сформулировано новое научное направление в химии растительного сырья – получение продуктов различного функционального назначения непосредственно из растительного сырья без разделения его на отдельные структурные компоненты – целлюлозу, лигнин, гемицеллюлозы. Данное направление интенсивно развивается, в том числе и на кафедре органической химии АлтГУ в течение последних 15 лет. Результаты этой работы легли в основу десятка патентов на изобретения, огромного количества публикаций.

Научный и практический интерес представляют реакции и продукты О-алкилирования высокомолекулярных компонентов растительного сырья, в частности получение карбоксиметилированной целлюлозы.

Принципиальная возможность получения продуктов карбоксиметилирования высокомолекулярной композиции растительного сырья в суспензионной среде и основные закономерности этого процесса описаны в [3]. Продукты карбоксиметилирования древесины набухают и частично или полностью растворяются в воде с образованием вязких растворов, так же как и карбоксиметилированная целлюлоза (КМЦ). Поэтому карбоксиметилированная древесина может быть с успехом использована в некоторых областях промышленности вместо очищенной КМЦ, например, в качестве бурового реагента при нефтегазодобыче [4]. Позже в [5] сформулировано и обосновано влияние условий процесса карбоксиметилирования на свойства продуктов, возможность варьирования их целевыми свойствами. Проведение реакции карбоксиметилирования в суспензионной среде под воздействием микроволнового излучения позволило значительно сократить продолжительность процесса [6].

Нами получены продукты [7, 8] при карбоксиметилировании древесины и другого целлюлозосодержащего сырья в условиях механохимического синтеза без использования органических растворителей.

В результате различных способов получения продукты карбоксиметилирования содержат в своем составе в качестве основного компонента карбоксиметилированную целлюлозу (КМЦ), которая в основном определяет физико-химические и реологические свойства конечных продуктов.

КМЦ из продуктов карбоксиметилирования выделяли надуксусной кислотой [9]. Данная обработка позволяет выделять образцы карбоксиметилированной целлюлозы, отвечающие всем требованиям экологической безопасности и их можно предлагать к использованию в пищевой, парфюмерно-косметической, фармацевтической промышленности и для получения изделий медицинского назначения.

Многостадийность получения КМЦ из различного растительного сырья экологически и экономически нецелесообразна. В связи с этим стали актуальными исследования по поиску способов получения продуктов карбоксиметилирования растительного сырья отвечающим требованиям «Зеленой химии» с высоким содержанием в конечном продукте карбоксиметилированной целлюлозы, рекомендуемой для фармации и медицины.

Известно, что для получения высокого выхода модифицированной целлюлозы при химической переработке растительного сырья необходимо обеспечить разрушение межмолекулярных и лигноуглеводных связей в биокompозите, сохраняя нативную структуру и степень полимеризации целлюлозы. Авторами [10] получены сложные эфиры целлюлозы (содержание основного вещества более 80%) непосредственно из древесины в среде трифторуксусной кислоты, что не отвечает условиям экологической безопасности.

Нами для исследования использовано измельченное растительное сырье: древесина осины *Populus tremula*, древесина сосны *Pinus sylvestris*, древесина бука *Fagus orientalis* Lipsky, костра льна межеумка и лен межеумок *Linum usitatissimum* L. фракцией 0,315–0,630 мм. Содержание основных высокомолекулярных компонентов в исследуемом растительном сырье представлено в таблице 1.

Для увеличения доступности и реакционной способности структурных компонентов растительного сырья, проведена предварительная обработка растительного сырья смесью « $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ ». Полученные после предобработки образцы подвергали карбоксиметилированию под воздействием МВИ в водной среде, анализировали на содержание карбоксиметильных групп, количественно выделяли с надуксусной кислотой и анализировали карбоксиметилированную целлюлозу.

Выход сухого остатка растительного сырья после обработки системой $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ сравним для разных видов растительного сырья, компонентный состав образцов представлен в таблице 2. Как следует из представленных данных, предобработка сопровождается частичной делигнификацией, за счет чего увеличивается содержание целлюлозы в конечном продукте.

Проведен сравнительный анализ продуктов карбоксиметилирования образцов растительного сырья, обработанных и не обработанных делигнифицирующей смесью (табл. 3).

Таблица 1. Содержание целлюлозы и лигнина в растительном сырье

Растительное сырье	Целлюлоза, % $\Delta \pm 1$	Лигнин, % $\Delta \pm 0,5$
Древесина бука	44	21
Древесина осины	44	22
Древесина сосны	49	28
Костра льна	40	28
Лен	46	15

Таблица 2. Содержание целлюлозы и лигнина в растительном сырье после предобработки смесью $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$

Растительное сырье	Целлюлоза, % $\Delta \pm 1$	Лигнин, % $\Delta \pm 0,5$	Выход, % $\Delta \pm 1$
Древесина бука	60	16,0	80
Древесина осины	55	15,0	78
Древесина сосны	62	22,0	81
Костра льна	46	23,0	79
Лен	53	9,0	80

Таблица 3. Содержание КМЦ и ее свойства в образцах карбоксиметилированного под воздействием МВИ растительного сырья

Растительное сырье	Наличие предобработки	Содержание карбоксиметильных групп, % $\Delta \pm 0,6$		Содержание КМЦ, % $\Delta \pm 1$
		КМД	КМЦ	
Древесина бука	да	9,5	7,1	60
	нет	12,2	9,0	45
Древесина осины	да	13,4	8,0	51
	нет	15,0	14,0	40
Древесина сосны	да	14,2	7,3	63
	нет	15,1	13,5	53
Костра льна	да	9,7	7,4	47
	нет	15,2	8,9	37
Лен	да	12,1	8,2	45
	нет	16,0	10,5	32

Предварительная предобработка смесью $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ разных видов древесного и недеревесного растительного сырья способствует получению продуктов с более высоким содержанием карбоксиметилированной целлюлозы. Однако содержание карбоксиметильных групп в таких образцах несколько ниже, что будет влиять на растворимость и реологические свойства получаемых из них растворов.

Таким образом, показана принципиальная возможность получения продуктов карбоксиметилирования различного растительного сырья с повышенным содержанием карбоксиметилцеллюлозы в условиях, отвечающих требованиям «Зеленой химии».

Список литературы

1. Морыганов А.П., Захаров А.Г., Живетин В.В. Перспективные полимерные материалы для химико-текстильного производства // Российский химический журнал. 2002. Т. XLVI, №1. С. 58–66.
2. Базарнова Н.Г. Химические превращения древесины в реакциях О-алкилирования и этерификации : дис. ... докт. хим. наук. Красноярск, 1999. 380 с.
3. Маркин В.И. Исследование карбоксиметилирования древесины суспензионным способом : дис. ... канд. хим. наук. Красноярск, 1999. 159 с.
4. Базарнова Н.Г., Маркин В.И., Микушина И.В., Морозов С.Ю., Назарова А.К., Путинцев С.А. Карбоксиметилдревесина – новый реагент для буровых растворов // Бурение & Нефть. 2005. №3. С.16–18.
5. Маркин В.И. Карбоксиметилирование растительного сырья: теория и практика. Барнаул, 2010. 168 с.
6. Чепрасова М.Ю. Карбоксиметилирование растительного сырья под воздействием микроволнового излучения : дис. ... канд. хим. наук. Красноярск, 2012. 121 с.
7. Маркин В.И., Токарева И.В., Базарнова Н.Г., Карпова Е.В. Модифицирование растительного сырья карбоксиметилированием в водорастворимые материалы твердофазным способом // Интеграция фундаментальной науки и высшего лесотехнического образования по проблемам ускоренного воспроизводства, использования и модификации древесины : сборник трудов Международной научно-практической конференции. Воронеж, 2000. Т. 2. С. 211–216.
8. Микушина И.В., Троицкая И.Б., Душкин А.В., Базарнова Н.Г. Изменение химического состава древесины при механохимической обработке // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. Т. 10. С. 443–447.
9. Калюта Е.В. Молекулярно-массовые характеристики эфиров целлюлозы, полученных при карбоксиметилировании и нитровании древесины : дис. ... канд. хим. наук. Красноярск, 2007. 141 с.
10. Патент 2374263 (РФ). Способ получения сложного эфира целлюлозы / Н.В. Князева, А.А. Беушев, В.В. Коньшин, А.Б. Попова, М.М. Чемерис, Н.А. Чемерис.

ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НЕПОСРЕДСТВЕННО ИЗ ДРЕВЕСИНЫ

Е.Ю. Кушнир, С.А. Аутлов, Н.Г. Базарнова

*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия),
e-mail: eugenekuschnier@gmail.com*

Микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) представляет собой чистую целлюлозу с высокой степенью кристалличности и высокой удельной поверхностью. На протяжении многих лет она занимает важное место в производстве нетоксичной биорезорбируемой продукции медицинского назначения и твердых лекарственных форм. Традиционные технологии получения МКЦ для указанных целей основаны на использовании дорогих источников целлюлозы – хлопкового сырья и древесных целлюлоз, подвергнутых дополнительной очистке. Кроме того, многие технологии получения МКЦ многостадийны и энергоемки. Поэтому совершенствование способов получения МКЦ должно предусматривать такие направления, как расширение ассортимента пригодного сырья, снижение энергетических затрат, защиту окружающей среды, интенсификацию производственных процессов и улучшение качества готовой продукции.

Перспективным направлением решения проблемы поиска наиболее приемлемых источников сырья для получения МКЦ является непосредственное использование растительных отходов сельского хозяйства и лесоперерабатывающей промышленности. В сравнении с традиционным сырьем для получения МКЦ стоимость таких источников целлюлозы намного ниже. Замена хлопковой и древесных целлюлоз лигнифицированными растительными материалами должна существенно уменьшить затраты на приобретение сырья. Кроме того, разработка и внедрение процессов получения МКЦ с использованием таких источников целлюлозы будут способствовать более рациональному использованию лесосырьевых ресурсов. Однако, несмотря на это, большинство попыток замены очищенных целлюлоз более дешевым лигнифицированным сырьем не получили положительной оценки в связи с присущими им недостатками и экономической невыгодностью.

Немногочисленные, но наиболее успешные попытки внедрения растительных отходов в процесс получения МКЦ основаны на применении окислительных и окислительно-гидролитических методов деструкции лигноуглеводной матрицы с использованием активных форм кислорода, обеспечивающих глубокое разрушение лигнина и не приводящих к образованию высокотоксичных продуктов (в отличие традиционно используемых соединений серы и хлора). К числу таких работ относится экологически безопасный способ получения МКЦ с низким содержанием остаточного лигнина, разработанный сотрудниками ИХХТ СО РАН (г. Красноярск). Данный способ получения МКЦ включает две стадии обработки измельченного сырья (древесины и соломы) смесью уксусной кислоты и пероксида водорода при 100–140 °С: каталитическую делигнификацию в течение 1–4 ч и последующий сольволиз полученного волокнистого продукта в течение 1–3 ч [1, 2]. Впоследствии авторы усовершенствовали данный способ, объединив процессы делигнификации, отбелки и кислотного гидролиза в одну стадию продолжительностью 2,5–3 ч, введя, однако, две стадии предобработки лигнифицированного сырья – автогидролиз в течение 2–3 мин и экстракцию автогидролизованной массы кипящей водой в течение 3 ч [3].

Целью настоящей работы являлось получение МКЦ непосредственно из лигнифицированного целлюлозо-содержащего сырья в одну стадию химической обработки. Для исследования использовали древесину сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) и осины обыкновенной (*Populus tremula* L.) в виде опилок. В качестве реагента для получения МКЦ окислительно-гидролитическим способом использовали надуксусную кислоту (НУК), полученную по реакции ацилирования пероксида водорода уксусной кислотой в присутствии каталитических количеств серной кислоты. Измельченную древесину обрабатывали растворами НУК под воздействием микроволнового излучения (МВИ) с частотой 2450 МГц в течение различного времени. В зависимости от концентрации серной кислоты и продолжительности обработки измельченной древесины растворами НУК под воздействием МВИ получены образцы целлюлозы белого цвета с различной степенью деструкции.

В качестве факторов, определяющих оптимальные условия получения МКЦ, выбраны продолжительность обработки древесных опилок раствором НУК под воздействием МВИ, концентрация серной кислоты, а также значения степени кристалличности (СК) и степени полимеризации (СП) полученных деструктированных образцов целлюлозы. В условиях проведенного эксперимента основным фактором, определяющим скорость достижения предельного значения СП, соответствующего образцу древесной МКЦ с СП 120–280, являлась концентрация серной кислоты. При использовании растворов НУК с концентрацией серной кислоты не более 0,06 моль/дм³ (т. е. не более 0,6%) даже после 2 ч обработки под воздействием МВИ снижения СП целлюлозы до предельного значения не происходило. Это, вероятно, свидетельствует об относительной устойчивости паракристаллических областей целлюлозы в условиях эксперимента к окислительно-гидролитической деструкции в среде НУК под воздействием МВИ.

В зависимости от концентрации серной кислоты в растворе НУК оптимальная продолжительность получения МКЦ в одну стадию непосредственно из древесных опилок под воздействием МВИ составила до 1,5–2 ч. Средняя СП продуктов, полученных в различных условиях, составляет от 120 до 300 и в пределах ошибки вискозиметрического метода (ГОСТ 25438-82) соответствует литературным данным [4]. ИК-спектры полученных образцов МКЦ характеризуются отсутствием полос поглощения фенолпропановых структурных единиц лигнина. В дополнение к спектральным характеристикам образцов МКЦ проведена оценка делигнифицирующей способности НУК в условиях воздействия МВИ. Методом ИК-спектроскопии установлено, что в условиях воздействия МВИ глубокая деструкция лигнина происходит уже в течение 7,5 мин обработки измельченной древесины раствором НУК. В ИК-спектрах продуктов делигнификации, полученных в результате обработки древесины раствором НУК в течение 30 мин, полосы поглощения структурных единиц лигнина полностью отсутствуют.

Полученные результаты свидетельствуют о более эффективном удалении лигнина при обработке измельченной древесины НУК под воздействием МВИ по сравнению с одностадийным способом получения МКЦ из измельченной соломы овса пероксимоносерной кислотой [5], существенным недостатком которого является высокое содержание лигнина Комарова (до 26%) в получаемых продуктах [6]. Простота химической обработки лигноцеллюлозного сырья, высокая чистота полученных продуктов и отсутствие примесей высокотоксичных соединений обуславливают перспективность исследованного процесса для получения МКЦ, используемой в медицинской, фармацевтической и пищевой отраслях промышленности.

Список литературы

1. Патент 2203995 (РФ). Способ получения микрокристаллической целлюлозы / В.Г. Данилов, О.В. Яценкова, С.А. Кузнецова, Б.Н. Кузнецов. 10.05.2003. БИ. №13.
2. Патент 2312110 (РФ). Способ получения микрокристаллической целлюлозы из соломы злаковых / Б.Н. Кузнецов, В.Г. Данилов, О.В. Яценкова, Е.Ф. Ибрагимова. 10.12.2007. БИ. №34.
3. Патент 2395636 (РФ). Способ получения микрокристаллической целлюлозы из автогидролизованной древесины / Б.Н. Кузнецов, В.Г. Данилов, О.В. Яценкова, Е.Ф. Ибрагимова. 27.07.2010. БИ. №21.
4. Гальбрайт Л.С. Целлюлоза и ее производные // Соросовский образовательный журнал. 1996. №11. С. 47–53.
5. Патент 2147057 (РФ). Способ получения микрокристаллической целлюлозы / А.П. Карманов, Л.С. Кочева, А.А. Киселева. 27.03.2000. БИ. №9.
6. Патент 2178033 (РФ). Способ получения микрокристаллической целлюлозы / Л.С. Кочева, А.П. Карманов, Л.И. Данилова, М.Ф. Попова. 10.01.2002.

ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Е.В. Лагуткина, Е.А. Волков

*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия),
e-mail: lagutkina@chem.asu.ru*

Комплексное использование растительного сырья – одна из актуальных задач как с экологической, так и с экономической точек зрения. Наиболее перспективным направлением решения проблемы следует признать химическое модифицирование всей биомассы с получением продуктов в полимерной форме.

Компоненты растительного сырья являются весьма ценным химическим сырьем, которое используется крайне нерационально. В определенной степени это связано с тем, что в последние десятилетия приоритет отдавался исследованиям процессов химической переработки нефти. Из растительного сырья можно получить не только все те органические продукты, которые синтезируются на основе нефти, но и целый ряд уникальных соединений, например биологически активные вещества.

Химическую модификацию природных полимеров осуществить гораздо сложнее, чем модифицировать синтетические полимеры, т.к. природные полимеры имеют очень часто нерегулярное строение, содержат большое количество функциональных групп, обладают ограниченной растворимостью. Все это создает определенные трудности в подборе условий реакций, протекающих в гетерогенной среде.

В результате фосфорилирования растительного сырья могут быть получены различные продукты, обладающие комплексом ценных потребительских свойств: огнестойкость и химическая стойкость, катализирующие, ингибирующие, пластифицирующие, сорбционные свойства, биологическая активность, ионообменными свойствами.

Реагенты пентавалентного фосфора часто обладают существенными недостатками. Они обеспечивают лишь малые скорости фосфорилирования и проявляют склонность к протеканию побочных процессов, но фосфорная

кислота меньше других разрушает целлюлозу, и количество введенного фосфора достаточно для того, чтобы материалы приобрели ряд ценных свойств: огнестойкость, гнилостойкость [1].

Нами изучен процесс фосфорилирования различных видов растительного сырья ортофосфорной кислотой в среде *о*-ксилола. Растворитель выбран исходя из литературных данных по фосфорилированию целлюлозы и древесины.

Предварительно в исходном сырье определили влажность, целлюлозу и лигнин по известным методикам [2]. Результаты анализа представлены в таблице 1.

Как следует из таблицы 1, содержание основных компонентов (целлюлозы и лигнина) в соломе пшеницы несколько ниже, чем в древесине лиственных и хвойных пород. Из литературных источников известно, что массовая доля лигнина в древесине хвойных пород составляет 28–30%, а в древесине лиственных пород 17–24%. На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, содержание целлюлозы и лигнина в древесине, как хвойных, так и лиственных пород, больше чем в соломе пшеницы.

Взаимодействие основных компонентов растительного сырья с фосфорной кислотой протекает в основном по гидроксильным группам, поэтому для расчета необходимого количества фосфорилирующего агента определено общее содержание гидроксильных групп в образцах растительного сырья методом ацетилирования по Верлею [3] (табл. 2).

Фосфорилирование проводилось в круглодонной колбе с обратным холодильником при нагревании на глицериновой бане, в течение одного часа при температуре кипения растворителя (*о*-ксилола). Фосфорная кислота была взята из расчета: на один моль гидроксильных групп один моль ортофосфорной кислоты.

Фосфор в образцах определяли спектрофотометрическим методом, сжигая исследуемое вещество по Шеннигеру и колориметрируя с молибденово-кислым раствором на КФК-2 (табл. 3).

Таблица 1. Компонентный состав растительного сырья, %

Сырье	Целлюлоза	Лигнин	Влажность
Солома пшеницы	29,0	20,9	4,3
Сосна	46,4	31,4	5,2
Осина	48,5	25,8	3,8

Таблица 3. Содержание фосфора в фосфорилированном растительном сырье, %

Сырье	P
Солома пшеницы	1,78
Сосна	3,02
Осина	2,58

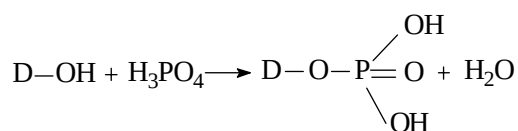
Таблица 2. Содержание гидроксильных групп растительного сырья, %

Сырье	Содержание гидроксильных групп
Солома пшеницы	21,2
Сосна	25,0
Осина	24,3

Исходное и фосфорилированное сырье изучено методом ИК-спектроскопии. Анализ ИК-спектров показал, что в спектрах продуктов фосфорилирования появились полосы поглощения, соответствующих фосфорсодержащим фрагментам. Широкая полоса поглощения в области 1000–1200 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям групп P=O. Смещение данной

полосы в сторону меньших частот по сравнению с теоретическим значением (1200–1300 см⁻¹) свидетельствует о включении групп P=O в водородную связь P=O...HO. Наблюдается уменьшение интенсивности полос 3418 см⁻¹, что свидетельствует о взаимодействии фосфорной кислоты с гидроксильными группами лигнина.

На основании литературных и экспериментальных данных можно предположить, что взаимодействие древесины с ортофосфорной кислотой протекает следующим [4] образом:



Фосфорная кислота, протонируя гидроксильные группы, активно катализирует реакции дегидратации. Полагают, что отщепление молекул воды осуществляется через стадию этерификации, протекающую по эстафетному механизму с освобождением (β -*цис*-элиминирование) фосфорной кислоты, вновь вступающей в реакцию, и с образованием двойных связей в продукте термообработки. Этерификации подвергаются в первую очередь первичные гидроксильные группы глюкозной единицы [5].

На основании проделанной работы можно сделать вывод о том, что количество введенного фосфора зависит от вида растительного сырья, от доступности гидроксильных групп целлюлозы и лигнина.

Список литературы

1. Покровская Е.Н., Недошивин Д.Н., Никифорова Т.П. Огнезащитное действие некоторых фосфорсодержащих соединений // Химия древесины. 1984. №23. С. 99–102.

2. Оболенская А.В., Ельницкая Э.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозе. М., 1991. 320 с.
3. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига, 1978. 250с.
4. Лагуткина Е.В., Молодых Т.С. Влияние природы фосфорилирующих агентов на процесс фосфорилирования гидролизного лигнина // Новые достижения в химической технологии растительного сырья : материалы IV Всерос. конф. Барнаул, 2007. С. 106–107.
5. Лагуткина Е.В., Белашаева Л.В. Механохимическое фосфорилирование древесины осины и ее основных компонентов пентаоксидом фосфора // Новые достижения в химической технологии растительного сырья : материалы IV Всерос. конф. Барнаул, 2007. С. 107–109.

ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ СОЛОМЫ ПШЕНИЦЫ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТОЙ

Е.В. Лагуткина, С.Н. Сарычева

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия),

e-mail: lagutkina@chem.asu.ru

В последнее время большое внимание уделяется комплексной переработке растительного сырья при резком уменьшении его потерь, а также комбинированному производству, обеспечивающему полное использование природных ресурсов, сырья и материалов, исключаящих или существенно снижающих вредное воздействие на окружающую среду.

Травянистые растения признаются в настоящее время перспективным сырьевым источником для производства различных химических продуктов. Одним из направлений использования ксилемы травянистых растений является химическая переработка растительного сырья с целью извлечения высокомолекулярных соединений, а именно целлюлозы, лигнина, пектиновых веществ и т.д., которые могут быть использованы сами по себе или после химической модификации [1].

В последние годы наметилась мировая тенденция к росту производства волокнистых материалов из недревесного растительного сырья. Как известно, ксилема злаковых растений на ~ 80–90% состоит из высокомолекулярных соединений – целлюлозы и лигнина, которые обладают весьма ценными свойствами и могут быть использованы не только в ЦБП, но и в самых различных областях народного хозяйства. В связи с этим особенно актуальными становятся фундаментальные исследования этих биополимеров, что позволит в перспективе расширить спектр продуктов, получаемых из недревесного растительного сырья [2].

Фосфорилирование отдельных компонентов растительного сырья изучено достаточно хорошо. Получены различные продукты, обладающие комплексом ценных свойств, таких как: огнестойкость, ионообменная способность, биологическая активность.

Целью работы является изучение процесса фосфорилирования соломы пшеницы фосфористой кислотой в среде *о*-ксилола.

Предварительно проведено определение компонентного состава соломы пшеницы: лигнин определяли 72% серной кислотой в модификации Комарова, целлюлозу – азотно-спиртовым методом. Результаты представлены в таблице 1.

Содержание основных компонентов (целлюлозы и лигнина) в соломе пшеницы несколько ниже, чем в древесине лиственных и хвойных пород.

С целью расчета необходимого количества фосфористой кислоты для проведения модифицирования в исходном сырье определено содержание основных функциональных групп: гидроксильные группы определялись методом ацетилирования, карбонильные – методом оксимирования, которое составило соответственно 21,2 и 3,7%.

В качестве фосфорилирующего агента использовались фосфористая кислота, в качестве растворителей выступал *о*-ксилол. На 1 моль функциональных групп в соломе пшеницы взят 1 моль фосфористой кислоты.

Фосфор в образцах определяли спектрофотометрическим методом, сжигая исследуемое вещество по Шеннигеру и колориметруя с молибденово-кислым раствором на КФК-2 [3]. Результаты определения представлены в таблице 2.

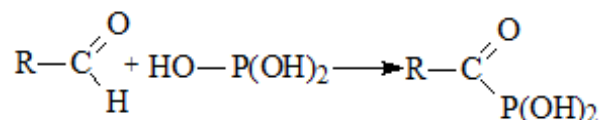
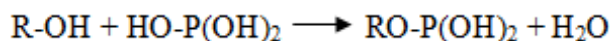
По данным таблицы можно сделать вывод о том, что с увеличением продолжительности процесса содержание фосфора в продукте фосфорилирования увеличивается.

Образцы исходной и фосфорилированной соломы пшеницы изучены методом ИК-спектроскопии.

При сравнении полученных спектров фосфорилированной и исходной соломы пшеницы можно отметить, что уменьшилась интенсивность валентных колебаний гидроксильных групп в области 3000–3600 см⁻¹, что свидетельствует о взаимодействии треххлористого фосфора с гидроксильными группами лигнина, и карбо-

нильных групп в области 1650–1760 см⁻¹, появились новые полосы в области 2300–2450 см⁻¹, ответственные за колебания, свидетельствующие о включении группы Р=О в водородную связь Р=О ... НО.

На основании функционального анализа и данных ИК-спектроскопии можно предположить, что взаимодействие соломы пшеницы с ортофосфористой кислотой протекает по следующей схеме:



Характер протекания процесса и реакционная способность гидроксильных групп в большей степени зависят от природы действующего реагента.

На реакционную способность карбонильной группы очень сильно влияет характер электронных взаимодействий с группами, расположенными по обе стороны от карбонильного углерода, а также определяется создаваемым ими стерическим эффектом [4].

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что взаимодействие лигнинов с фосфористой кислотой протекает по двум направлениям: этерификация гидроксильных групп и присоединение к карбонильным группам.

Таблица 1. Компонентный состав соломы пшеницы

Компонент	Содержание, %
Целлюлоза	28,0
Лигнин	19,9
Влажность	4,3

Таблица 2. Содержание фосфора в фосфорилированной соломе пшенице

Продолжительность процесса, ч	Содержание фосфора, %
1	2,00
2	2,34
3	2,81

Список литературы

1. Карманов А.П., Кочева Л.С. Целлюлоза и лигнин – свойства и применение. Сыктывкар, 2006. 248 с
2. Кочева Л.С. Структурная организация и свойства лигнина и целлюлозы однолетних растений семейства злаковых: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Архангельск, 2008. 42 с.
3. Гельман Н.Э., Шанина Т.М. Количественный анализ элементарноорганических соединений // Журнал аналитической химии. 1962. Т. 17, вып. 8. С. 998.
4. Азаров В.И., Бузов А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб., 1999. 628 с.
5. Карклинь В.Б. Инфракрасная спектроскопия древесины и её основных компонентов. Количественное сравнение инфракрасных спектров в исследовании древесины и лигнина // Химия древесины. 1971. №7. С. 83–93.

ГИДРОЛИЗ САХАРОЗЫ В ГЛЮКОЗО-ФРУКТОЗНЫЕ СИРОПЫ НА КИСЛОТНОМОДИФИЦИРОВАННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ SBA-15

О.В. Яценкова¹, А.М. Скрипников¹, С.А. Козлова¹, Б.Н. Кузнецов^{1,2}

¹Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: Yatsenkova@icct.ru

²Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)

Глюкозо-фруктозные сиропы (ГФС) используются в качестве основы для получения различных пищевых и химических продуктов, поскольку обладают низкой вязкостью, высокой гигроскопичностью, обусловленной присутствием фруктозы, высоким осмотическим давлением, повышающим бактериальную стабильность, легкой сбраживаемостью дрожжами, стабильностью цветности [1]. Синтез ГФС традиционно осуществляется гидролизом крахмала, кленового сахара, сорго, фруктов, овощей, сахарозы. Основными реагентами в гидролизе растительной биомассы являются жидкие кислотные катализаторы и ферменты. Данные катализаторы довольно активны, но их использование в промышленных масштабах имеет ряд недостатков, требующих больших материальных затрат [2]. Применение твердых кислотных катализаторов позволит отказаться от коррозионно-активных и экологически опасных минеральных кислот и решить проблему отделения продуктов реакции от катализатора, обеспечив его многократное использование. Реакция гидролиза сахарозы в глюкозу и фруктозу

может использоваться в качестве модельной для оценки активности твердых катализаторов гидролиза, а также применяться на практике для получения глюкозо-фруктозных сиропов [3].

В литературе [4–7] имеются сведения об использовании в процессах гидролиза ди- и полисахаридов каталитических систем на основе ионообменных смол с кислотными группами, гибридных органо-неорганических материалов, мезопористых кремнезёмов, цеолитов Н-типа, слоистых оксидов переходных металлов Nb_2O_5 , Al_2O_3 , $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, углеродных материалов, обработанных серной кислотой для создания $-\text{SO}_3\text{H}$ групп на их поверхности [8].

Цель данной работы заключалась в исследовании каталитической активности и стабильности в реакциях гидролиза сахарозы кислотномодифицированного катализатора на основе диоксида кремния (SBA-15). Каталитическая активность синтезированного катализатора сопоставлена с активностью промышленного катализатора сравнения Nafion®.

Гидролиз сахарозы проводили при температуре 80 °С в стеклянном реакторе объёмом 250 мл, при постоянном перемешивании реакционной смеси. Для предотвращения взаимодействия продуктов гидролиза сахарозы с кислородом воздуха реактор продували азотом. Катализатором гидролиза сахарозы являлся мезопористый материал SBA-15, модифицированный внедрением в его структуру групп $-\text{SO}_3\text{H}$ методом соконденсации [9]. В качестве промышленного катализатора сравнения использовали Nafion® N551PW (Aldrich) – ионно-обменную мембрану, усиленную политетрафторэтиленовым волокном толщиной 0,005 дюйма. Материал Nafion® перед гидролизом измельчали на кусочки размером 5×2 мм. Каждую пробу немедленно помещали в бюкс с притертой пробкой, а затем в ванну со льдом. Среда раствора, полученного в результате реакции гидролиза сахарозы, имела pH=5,5.

Для гидролиза использовали сахарозу «чда» (ГОСТ 5833–75), дистиллированную воду (ГОСТ 6709–72). Стандартами для анализов полученных глюкозо-фруктозных сиропов являлись фруктоза кристаллическая (ТУ 9111-02-51760333-2002), глюкоза кристаллическая гидратная (ГОСТ 975-88). Продукты гидролиза сахарозы анализировали методом ВЭЖХ с использованием жидкостного микроколоночного хроматографа «Мили-хром А-02» со спектрофотометрическим сканирующим детектором УФ-диапазона. Обработка полученных результатов осуществлялась программой МультиХром-СПЕКТР для Windows (Ampersand Ltd.).

Из данных, представленных на рисунке 1А, следует, что максимальную каталитическую активность показал кислотномодифицированный SBA-15, поскольку уже за 40 мин гидролиза содержание глюкозы и фруктозы в растворе составило 56,9 и 55,7 г/л соответственно и оставалось практически постоянным до 200 мин.

В ходе проведенных исследований установлено, что промышленный ионно-обменный катализатор мембранного типа Nafion® также проявил достаточно высокую каталитическую активность при первом использовании в реакции гидролиза сахарозы. По истечении 120 мин гидролиза в растворе идентифицировано около 75% от теоретически возможного выхода глюкозы и фруктозы. В течение 200 мин практически вся загруженная сахароза (111 г/л) превратилась в эквивалентное количество глюкозы и фруктозы – 57,8–55,7 г/л (рис. 1А). Существенное снижение активности у Nafion® произошло в повторном эксперименте по гидролизу сахарозы, поскольку в течение 200 мин реакции образовалось менее 50% глюкозы и фруктозы (рис. 1Б). Вероятно, при первом использовании катализатора проявили каталитическую активность кислотные группы, расположенные на поверхности мембраны и частично перешедшие в раствор во время реакции.

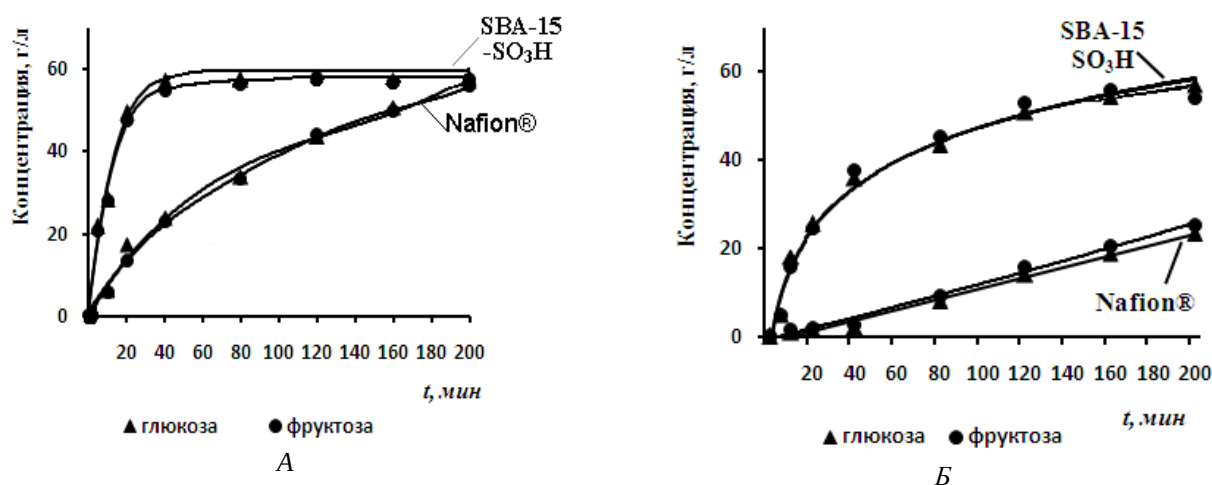


Рис. 1. Изменение концентрации глюкозы и фруктозы с ростом продолжительности гидролиза сахарозы при 80 °С (масса сахарозы 5,54 г; масса катализатора 1,4 г; 50 мл H_2O : А – первое использование кислотномодифицированного SBA-15 и Nafion®; Б – повторное использование кислотномодифицированного SBA-15 и Nafion®

На основании полученных данных определены константы скорости реакции (k) гидролиза сахарозы при температуре 80 °С с твердыми кислотными катализаторами. Константа скорости гидролиза в присутствии промышленного катализатора Nafion®, используемого первый раз, равна $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и уменьшается на порядок до $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при повторном использовании катализатора. Максимальная k гидролиза сахарозы в данных условия в присутствии впервые используемого кислотномодифицированного SBA-15 равна $9,2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и уменьшается до $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при повторном использовании катализатора.

Из литературы известно [2], что наибольшую каталитическую активность в реакции гидролиза сахарозы в интервале температур 50–80 °С проявляют стирол-дивинилбензолные сополимеры Amberlite IR-120H (20%) и Amberlite IR-200 (8%). Константы скорости этих реакций составляют $7,0\text{--}56,3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и $5,3\text{--}105,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ соответственно. Менее активными в реакциях гидролиза сахарозы в аналогичных условиях являются [10] катализаторы $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (16% масс.). Установлено, что константа скорости для температуры 80 °С равна $12,28 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$. Согласно имеющимся литературным данным [11], константа скорости реакции гидролиза сахарозы при температуре 80 °С, осуществляемой с твердым катализатором SiO_2 , модифицированным 12-фосфорновольфрамовой кислотой, составляет $6,15 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$. К сожалению, в отмеченных работах не приведены сведения о стабильности изученных катализаторов в реакциях гидролиза сахарозы.

Ранее нами установлено [12], что растворенный катализатор 5% H_2SO_4 проявляет высокую активность в реакции гидролиза сахарозы уже при температуре 50–60 °С. Вычисленные для этих температур значения констант скоростей составили $9,69 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и $14,4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Однако серьезными недостатками применения сернокислотного катализатора являются его токсичность и высокая коррозионная активность, а также необходимость дополнительных затрат на нейтрализацию реакционных растворов при выделении глюкозы и фруктозы. На рисунке 2 приведена типичная хроматограмма гидролизата сахарозы.

Сопоставлена каталитическая активность катализаторов на основе кислотномодифицированного SBA-15 и промышленного Nafion® в гидролизе сахарозы при 80 °С. Установлено, что максимальная константа скорости гидролиза ($9,2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) при данных условиях наблюдалась для SBA-15, модифицированного SO_3H -группами. При повторном использовании катализаторов константа скорости гидролиза в присутствии Nafion® уменьшается на порядок, а SBA-15 – в 3,8 раза.

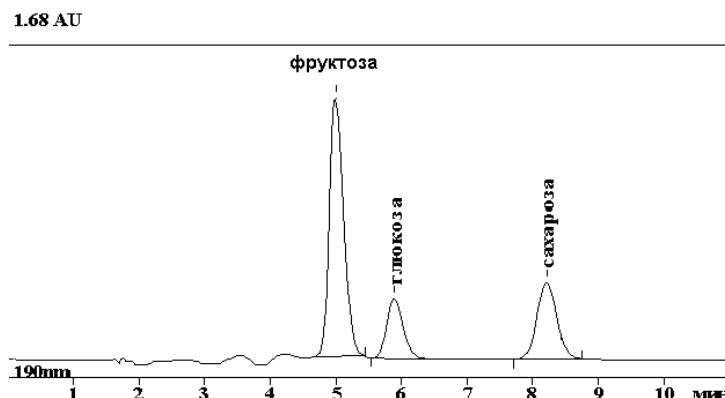


Рис. 2. Типичная хроматограмма (ВЖЭХ) гидролизата сахарозы

Список литературы

1. Corma A., Iborra S., Velty A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals // Chem. Rev. 2007. Vol. 107. Pp. 2411–2502.
2. Marzo M., Gerrasini A., Carniti P. Hydrolysis of disaccharides over solid acid catalysts under green conditions // Carbohydrate Research. 2012. Vol. 347. Pp. 23–31.
3. Takagaki A., Nishimura M., Nishimura S. et al. Hydrolysis of Sugars Using Magnetic Silica Nanoparticles with Sulfonic Acid Groups // Chem. Lett. 2011. Vol. 40. Pp. 1195–1197.
4. Nasef M.M., Saidi H., Senna M.M. Hydrolysis of Sucrose by Radiation Grafted Sulfonic Acid Membranes // Chem. Eng. J. 2005. Vol. 108. Pp. 13–17.
5. Buttersack C., Laketic D. Hydrolysis of sucrose by dealuminated Y-zeolites // J. Mol. Catal. 1994. Vol. 94. Pp. L283–L290.
6. Takagaki A., Sugisawa M., Lu D. et al. Exfoliated nanosheets as a new strong solid acid catalyst // J. Am. Chem. Soc. 2003. Vol. 125. Pp. 5479–5485.
7. Dwiattmoko A.A., Choi J.W., Suh D.J. Understanding the role of halogen-containing ionic liquids in the hydrolysis of cellobiose catalyzed by acid resins // Appl. Catal., A. 2010. Vol. 387. Pp. 209–214.
8. Suganama S., Nakajima K., Kitano M. et al. Hydrolysis of Cellulose by Amorphous Carbon Bearing SO_3H , COOH and OH Groups // J. Am. Chem. Soc. 2008. Vol. 130. Pp. 12787–12793.
9. Aguado J., Arsuaga J.M., Arencibia A. Influence of synthesis conditions on mercury adsorption capacity of propylthiol functionalized SBA-15 obtained by co-condensation // Microporous and Mesoporous Materials. 2008. Vol. 109. Pp. 513–524.

10. Poukani H., Azizian S., Samadani N. Hydrolysis of Sucrose by Heterogeneous Catalysts // React. Kinet. Catal. Lett. 2001. Vol. 72. Pp. 239–244.
11. Poukani H., Azizian S., Samadani N. Hydrolysis of sucrose by heterogeneous catalysis // Phys. Chem. Liq. 2002. Vol. 40, N2. Pp. 159–165.
12. Чесноков Н.В., Яценкова О.В., Чудина А.И. и др. Изучение реакции кислотно-каталитического гидролиза сахарозы // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2012. Vol. 5, N3. Pp. 311–319.

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА БЕЛКОВЫХ ВЕЩЕСТВ ПШЕНИЦЫ В ПРОЦЕССЕ СОЛОДОВАЩЕНИЯ ЗЕРНА

М.Ф. Ростовская, Б.А. Алябьев

Дальневосточный федеральный университет, Школа биомедицины, Суханова, 8, Владивосток, 690950 (Россия), e-mail: borisalyabev@gmail.com

Традиционное сырье для получения пива – ячменный солод. Но в пивоварении используют и пшеницу. Из пшеницы получают пшеничный солод, который применяют для получения пива верхового брожения [1]. Пшеничный солод также используют в качестве добавки к ячменному солоду в пивной индустрии для увеличения выхода экстракта и получения более стабильной пены, небольшие количества пшеничного солода также увеличивают диастатическую силу засыпи [2].

У зерна и ячменя, и пшеницы, предназначенного для солодоращения, желательна низкая концентрация белковых веществ в зерне. Высокий уровень белка снижает выход экстракта солода и затрудняет его переработку [3].

Но в пшенице содержание белковых веществ выше, чем в ячмене. Кроме того, по составу белки пшеницы и ячменя отличаются (табл. 1).

Пшеничные белки обеспечивают высокую стабильную пену, но при этом приводят к помутнениям. Было установлено, что помутнения вызывает пшеничный глютелин, он взаимодействует с полифенолами, образуя белково-полифенольный комплекс, формирующий частицы мути [5].

В процессе солодоращения и пивоварения, протеиназы солода полностью или частично гидролизуют запасные белки и изменяют другие белки. Солюбилизация запасных белков солода влияет на качество солода, полученного из него сусла и, наконец, влияет на качество пива [6].

Исследования, происходящие в белковом составе зерна ячменя в процессе солодоращения, широко известны. В то же время существует нехватка систематических исследований о влиянии процесса солодоращения на изменения в белковом составе пшеницы, т.к. основное назначение пшеницы – использование для мукомольной промышленности. Но требования к зерну пшеницы, предназначенной для продовольственных целей и для получения солода, противоположны. Для мукомольной промышленности необходимо высокое содержание клейковины, то есть высокий уровень содержания проламинов и глютелинов, а для получения солода желательны сорта с низким содержанием белка.

Цель данного исследования – установить изменения в фракционном и аминокислотном составе белковых веществ, происходящие в процессе солодоращения зерна пшеницы.

Для исследования использовали сорт яровой мягкой пшеницы (*Triticum aestivum* L) Приморская 40, дальневосточной селекции урожая 2010 г.

Пшеница имела следующие показатели: масса 1000 зерен (на сухое вещество, СВ) – 32,2 г; содержание влаги – 8,3%; содержание белка – 13,2% (СВ); содержание крахмала – 64,1% (СВ).

Зерно пшеницы проращивали при постоянной температуре 15 °С. Общее время солодоращения составило 114 ч. После этого солод высушивали при повышающихся температурах от 45 до 80 °С. Солод имел следующие показатели: содержание влаги – 5,6%; содержание белка – 14,0% (СВ); содержание свободного аминного азота – 109,8 мг/100 г.

Фракционное разделение белков проводили методом последовательных экстракций, содержание белков в каждой фракции определяли спектрофотометрически. Аминокислотный состав определяли с помощью аминокислотного анализатора Biochrom на колонке Ultrac на литий-цитратной буферной системе. Данные по фракционному составу белков пшеницы и солода приведены в таблице 2.

В ходе солодоращения существенно изменилось содержание четырех групп белков. После солодоращения пшеницы содержание альбумина и глобулина увеличилось, а содержание проламина и глютелина снизилось. Из полученных данных следует, что обе нерастворимые протеиновые фракции пшеницы (глиадин и глютелин) значительно расщепились. Было рассчитано увеличение соотношения альбумина и глобулина и снижение соотношения глиадина и глютелина. Снижение соотношения глиадина было выше, чем глютелина, то есть в процессе солодоращения глиадин деградирует в большей степени. Полученные нами данные коррелируют с дан-

ными, полученными для китайских сортов пшеницы, за исключением содержания глобулина. В работе [6] наблюдалось значительное увеличение содержания глобулинов в пшеничном солоде.

Данные по изменению аминокислотного состава пшеницы в процессе солодоращения приведены в таблице 3.

Данные по аминокислотному составу исследуемой пшеницы коррелируют с литературными данными, за исключением содержания лейцина и фенилаланина. В исследуемом сорте содержание лейцина было гораздо выше, в то время как содержание фенилаланина значительно ниже.

В ходе проращивания пшеницы значительно увеличилось содержание глутаминовой кислоты, пролина и фенилаланина.

Таблица 1. Содержание белковых веществ, % [4]

Фракции белков	Ячмень	Пшеница
Альбумин	12,1	14,7
Глобулин	8,4	7,0
Проламин	25,0	32,6
Глютелин	54,5	45,7

Таблица 2. Фракционный состав белков пшеницы и пшеничного солода, %

Белковые фракции	В пшенице	В солоде
Альбумин	14,0	16,6
Глобулин	7,2	7,8
Проламин (глиадин)	33,4	15,4
Глютелин	44,6	36,2

Таблица 3. Аминокислотный состав зерна пшеницы и пшеничного солода

Аминокислота	Пшеница, % [4]	Пшеница, %	Солод, %
Протеиногенные кислоты			
Аспаргиновая	4,2	2,9	3,2
Треонин	3,2	3,8	4,0
Серин	6,6	6,9	6,9
Глутаминовая	31,1	27,2	32,6
Пролин	12,6	11,8	13,4
Глицин	6,1	5,4	4,6
Аланин	4,3	4,7	4,4
Валин	4,9	5,5	6,5
Цистеин	1,8	0,8	0,5
Изолейцин	3,8	3,7	5,2
Лейцин	6,8	12,2	10,0
Тирозин	2,3	3,4	3,5
Фенилаланин	3,8	0,4	4,9
Лизин	1,8	3,6	2,5
Гистидин	1,8	1,8	2,1
Аргинин	2,8	3,3	3,5
Непротеиногенные кислоты			
Орнитин	—	1,0	4,0
Цитруллин	—	5,6	0,8

В результате проведенного исследования показано, что изменение фракционного и аминокислотного состава пшеницы отличается от изменения фракционного и аминокислотного состава, происходящего при солодоращении ячменя. В дальнейшем необходимо выяснить зависимость между общим содержанием белка пшеницы, фракционным составом и индексом Кольбаха солода.

Список литературы

1. Кунце В. Технология солода и пива. СПб., 2009. 1064 с.
2. Briggs D.E. Malt and Malting. London, 1998. Pp. 723–726.
3. Нарцисс Л. Технология солодоращения. СПб., 2007. С. 540–549.
4. Belitz H.-D., Grosch W., Schieberle P. Food Chemistry 4th, Springer, 2009. Pp. 674–680.
5. Delvaux F. The effect of wheat malting on the colloidal haze of white beers // MBAA TQ. 2004. Vol. 41, N1. Pp. 27–32.
6. Jin Y., Du J., Zhang K., Xie L., Li P. Relationship between Kolbach index and other quality parameters of wheat malt // J. Inst. Brew. 2012. Vol. 118, N1. Pp. 57–62.

СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К МОЛЕКУЛАМ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Т.С. Уразова¹, А.Л. Бычков², О.И. Ломовский²

¹Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 (Россия)

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия), e-mail: urazovatanya@mail.ru

Целесообразность создания сорбентов на основе гуминовых кислот, благодаря их способности к связыванию большого количества органических и неорганических соединений, отмечена многими авторами и привлекает всё большее число исследований [1]. Высокое содержание функциональных групп и их амфифильный характер обеспечивают способность гуминовых кислот к образованию связей не только с молекулами неорганических или органических загрязнителей [2], но и с частицами материалов, потенциально пригодных на роль ядра, задающего в создаваемой частице необходимые эксплуатационные функции [3].

В качестве такого ядра могут выступать лигноцеллюлозные материалы, обладающие композитным строением и широким диапазоном химического состава, что позволяет варьировать их свойства. Кроме того, лигноцеллюлозные материалы являются возобновляемым сырьем и могут быть впоследствии переработаны биотехнологическими методами.

Целью работы являлось изучение сорбционной ёмкости лигноцеллюлозных материалов с различным составом по отношению к гуминовым кислотам.

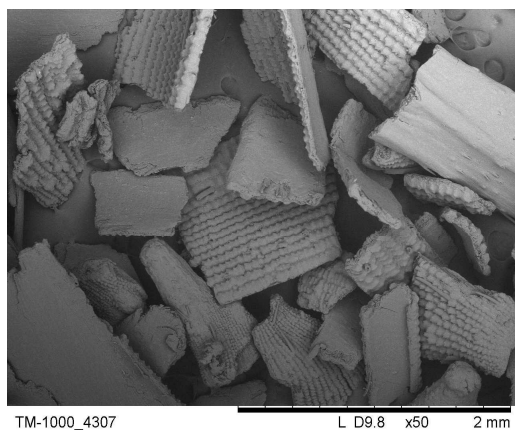
В качестве лигноцеллюлозного сырья был подобран ряд материалов растительного происхождения с различной морфологией и соотношением «лигнин – целлюлоза»: микрокристаллическая целлюлоза, гидролизный лигнин (Sigma Aldrich), биомасса затопленной древесины (топляк), делигнифицированная солома пшеницы, рисовая шелуха и лигноцеллюлозный энтеросорбент «Праймикс-альфа» (Украина).

Морфологический анализ материалов показал их сложную многоуровневую организацию, исключение составили изолированные лигнин, представляющий собой мелкодисперсный гомогенный порошок, и целлюлоза, имеющая волокнистую структуру с длиной фибрилл до 500 и шириной 10–20 мкм.

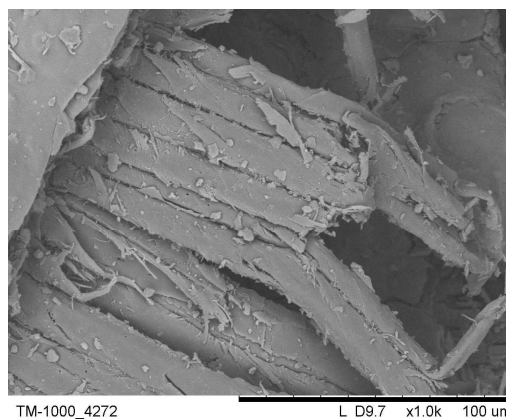
Морфология делигнифицированной соломы пшеницы включает волокна, схожие по виду с волокнами целлюлозы, участки сетчатой структуры с включениями ворсинок и большого количества пор, волокна неплотно уложены параллельно друг другу таким образом, что частицы имеют большое количество пустот. Для материалов с подобной морфологией обычно характерны хорошие сорбционные свойства. Морфология топляка сходна с морфологией делигнифицированной лигноцеллюлозы, но обладает ещё большей пористостью. Из всех представленных образцов топляк обладает самыми большими по диаметру порами. Эти особенности объясняются большим временем нахождения данного сырья в воде, за время которого из него экстрагировалось большое количество растворимых веществ, оставив лишь жесткий сетчатый каркас, потенциально пригодный для сорбции гуминовых кислот.

Морфология рисовой шелухи является особенно интересной с точки зрения комплексности строения. Внешняя сторона частиц покрыта целлюлозно-кремнезёмной мембраной, внутренняя сторона – лигноцеллюлозная, с гладкой поверхностью (рис. а). На сломе частицы видны волокна (рис. б), подобные волокнам рассмотренной ранее микрокристаллической целлюлозы.

Результаты экспериментов по сорбции и десорбции гуминовых кислот на исследуемых материалах приведены в таблице.



а



б

Микрофотографии рисовой шелухи (сканирующий электронный микроскоп Hitachi TM-1000)

Показатели сорбции гуминовых кислот на лигноцеллюлозных материалах, мг (ГК)/г (сорбента)

	Сорбция	Десорбция	Остаток после десорбции
Целлюлоза	1,4	1,24	0,11
Делигнифицированная солома	2,4	1,45	0,92
Топляк	2,4	0,98	1,44
Рисовая шелуха	2,0	0,66	1,32
Лигнин	4,6	1,32	3,28
Праймикс-альфа	7,3	0,87	6,43

Из приведенных данных видно, что в ряду целлюлоза – лигнин сорбционная способность лигноцеллюлозных материалов увеличивается, причем для лигнина она практически достигает величины, характерной для специально подготовленного рыночного сорбента. При этом если возрастание сорбционных свойств от целлюлозы к делигнифицированному сырью и топляку увеличивается за счет увеличения пористости и количества пустот в структурах этих материалов, для лигнина повышение может объясняться большим количеством функциональных группировок в его структуре, способных связываться с соответствующими функциональными группировками гуминовых кислот.

Величина десорбции максимальна для делигнифицированного сырья, что говорит о том, что в его богатой порами структуре гуминовые кислоты не способны задерживаться из-за недостатка функциональных групп лигнина. Рисовая шелуха проявляет лучшую способность к связыванию гуминовых кислот, задерживая гуминовые кислоты даже лучше, чем сорбент «Праймикс-альфа».

Можно заключить, что соотношение сорбции и последующей десорбции отражают степень перспективности применения выбранных лигноцеллюлозных материалов в качестве составляющего для ядра конструируемых частиц. Делигнифицированное сырьё, первоначально сорбиравшее довольно высокое количество гуминовых кислот, оказалось не способным к их прочному связыванию. На примере «Праймикс-альфа» мы видим, что, подвергнув лигноцеллюлозное сырьё целенаправленной модификации, можно существенно улучшить сорбционные характеристики. Для такой модификации из исследуемого ряда наиболее подходит рисовая шелуха, поскольку её композитная структура содержит, кроме лигнина, функциональные группы поверхностного кремнезёма, которые предположительно могут взаимодействовать с гуминовыми кислотами.

Список литературы

- Ivanov A.A., Yudina N.V., Savelyeva A.V., Lomovsky O.I., Dugarjav J. The change of sorption activity and composition of humic acids of brawn coal after mechanoactivation // IV International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies»: book abstr. Novosibirsk, 2013.
- Уразова Т.С., Бычков А.Л., Ломовский О.И. Модификация структуры гуминовых кислот в процессе механохимической обработки бурого угля // Высокие технологии в современной науке и технике: сб. науч. тр. II всерос. научно-технич. конфер. молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием. Томск, 2013. Т. 2. С. 141–143
- Urazova T.S., Bychkov A.L., Lomovsky O.I. Mechanochemical Modification of Humic Acids to Create Microreactor Particles Absorbing Inorganic Pollution // Second International Conference of CIS IHSS on Humic Innovative Technologies «Natural and engineered nanoparticles in clean water and soil technologies»: book abstr. Moscow, 2012. P. 77.

AI-СОДЕРЖАЩИЙ КОАГУЛЯТ МОДЕЛЬНОЙ СТОЧНОЙ ВОДЫ ФАНЕРНОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ГЛИНЫ

Ю. Бровкина¹, Ю. Озолыньш², Г. Шульга¹, Б. Нейберте¹, В. Лакевич², З. Ирбе², В. Степанова²

¹Латвийский институт химии древесины, Дзербенес 27, Рига, LV-1006 (Латвия),
e-mail: koks@edi.lv

²Рижский технический университет, факультет материаловедения и прикладной химии,
Азенес 14/24, LV-1048 (Латвия), e-mail: juris_oz@inbox.lv

В Латвии наиболее развитой отраслью по переработке древесины является фанерное производство. Известно, что гидротермическая обработка древесины является одной из основных стадий подготовки древесного сырья для получения фанеры. Образующиеся в результате производства сточные воды характеризуются высоким содержанием гемицеллюлозы, лигнина, ароматических соединений и экстрактивных веществ (ГЛЭС), которые придают им коричневую окраску и высокое значение ХПК. Для очистки сточных вод используют различные методы, в том числе фильтрацию, адсорбцию, мембранные и окислительные технологии [1], а также обработку сточных вод коагулянтами [2]. Основным недостатком коагуляции является образование большого коли-

чества коагулятов, содержащих древесную биомассу, которые, как правило, сжигают. Однако, учитывая состав осадков таких сточных вод, было предложено более рациональное их применение в производстве строительных материалов и в сельском хозяйстве [3, 4].

Целью работы была характеристика коагулята, полученного путем осаждения модельного раствора, имитирующего сточные воды гидротермического бассейна, комплексным коагулянтом на основе полиалюминий хлорида и изучение возможности его применения для улучшения свойств глины как сорбента.

Материалы и методы. Получение и характеристика коагулята. Для получения модельного раствора, имитирующего сточные воды гидробассейна, были использованы опилки березовой древесины (целлюлоза – 40,3%, лигнин – 29,2%, гемицеллюлозы – 25,2%, экстрактивные вещества – 3,9%). Модельный раствор характеризовали по показателю ХПК, цветности и содержанию ГЛЭС [5]. Содержанию лигнина, гемицеллюлоз и водорастворимых продуктов деструкции в полученном модельном растворе соответствовало следующему массовому соотношению: 1,2 : 6,7 : 1,0 [6]. В качестве коагулянта использовали композиционный коагулянт на основе полиалюминия хлорида (Al_2O_3 30%, основность 80–85%), разработанный в Латвийском институте химии древесины [7]. После коагуляции модельного раствора при pH 6,0 в течение 120 мин образовавшийся коагулят отделялся от модельного раствора фильтрованием и сушился. Его анализ проводили, используя СЭМ с рентгеновским микроанализатором (Mira/LMU Schottky), Фурье-спектрофотометр (Perkin-Elmer Spectrum One) и ^{13}C ЯМР (Bruker 300MHz). Фракционный состав и размеры частиц коагулята определяли лазерным анализатором ANALYSETTE 22 NanoTec.

Модифицирование глины. Полученный коагулят использовали для улучшения свойств латвийской триасовой глины (ЛГ) (SiO_2 46,55%, Al_2O_3 12,22%) с размером частиц от 0,25 до 3,00 мм [8]. Водную взвесь, содержащую определенную концентрацию коагулята, вносили на поверхность глины с последующим перемешиванием полученной смеси. Обработанную глину сушили в термошкафу при 105 °C в течение 24 ч. Процентное содержание коагулята в глине составляло 0,05–0,26%. Составы обозначались ЛГ005–ЛГ026 соответственно. Термическую обработку образцов проводили в муфельной печи при температуре 300, 500 и 800 °C с выдержкой в течение 2 ч. Для оценки структурного состава исходной и модифицированной глины ее фракционировали с помощью сухого рассева. Определение водоподъемной способности глины проводили с помощью стеклянной трубки с пористым дном. Для определения влаго- и маслопоглощения использовали металлическое ситечко, на котором размещался образец глины. Время испытаний составляло от 1 до 15 мин. Водоподъемную способность, влаго- и маслопоглощение рассчитывали по массовой разнице образца глины до и после эксперимента. Для определения сорбции тяжелых металлов использовали водные растворы, содержащие 135 мг л⁻¹ цинка и 108 мг л⁻¹ меди. Образец глины разной массой добавлялся в раствор и выдерживался в нем в течение 24 ч. Содержание цинка и меди в образце определяли пламенной атомно-абсорбционной спектрометрией.

Результаты. Характеристика коагулята. Согласно полученному фракционному составу, 53% частиц коагулята имели размеры от 40 до 100 нм, 22% частиц имели размеры 16–40 нм и 25% составляли частицы < 100 нм. Элементный состав коагулята включал (%): 27,9 C, 49,4 O, 9,8 H и 10,9 Al. По компонентному составу биомассы коагулят содержал 80–85% гемицеллюлоз и 10–15% низкомолекулярных ароматических соединений, включая лигнин. Согласно результатам Фурье-спектроскопии и ^{13}C ЯМР показано, что скоагулированные гемицеллюлозы содержали ксилан и глюкороновую кислоту. Выдвинуто предположение, что содержащиеся в коагуляте гемицеллюлозы представлены в основном О-ацетил-4-О-метил-D-глюкорано-β-D-ксианом и небольшим количеством β-(1-4) глюкоманнаны.

Сорбционные свойства модифицированной глины. Содержание фракций в исходной и модифицированной глине представлено на рисунке 1.

Видно, что при дозе коагулята 0,11% от массы глины содержание крупной фракции увеличивается практически в 5,5 раза относительно необработанной глины, а мелкая фракция размером 1,00–0,25 мм уменьшается в 4,8 раза. Из приведенных данных следует, что коагулят увеличивает связующую способность глины.

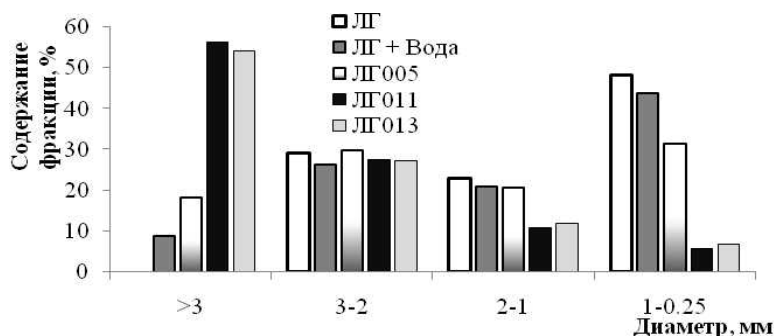


Рис. 1. Фракционный состав исходной и обработанной глины

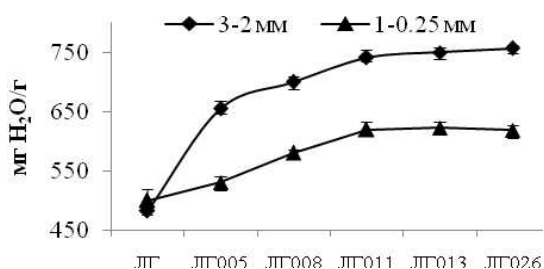


Рис. 2. Водоподъемная сила исходной и модифицированной глины

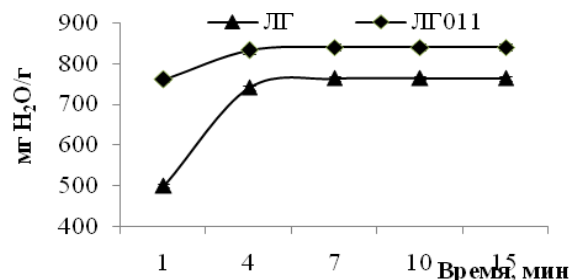


Рис. 3. Сорбция воды исходной и модифицированной глиной

Результаты водоподъемной способности исходной и модифицированной глины представлены на рисунке 2. Согласно полученным результатам, оптимальной водоподъемной способностью 740 мгH₂O/г обладает образец ЛГ011 с размером частиц 2,0–3,0 мм. Из анализа кинетических кривых (рис. 3) следует, что наибольший прирост массы сорбированной воды для всех исследованных образцов глины наблюдается в первые 4 мин эксперимента, при этом водопоглотительная способность образца ЛГ011 на 11–35% превышает сорбционную способность исходной глины. Маслопоглотительную способность образцов глины изучали на примере рапсового и силиконового масел. Согласно полученным результатам сорбция рапсового и силиконового масла на модифицированной глине на 31 и 21% превышала сорбцию этих веществ на исходной глине и за 10 мин составляла 520 и 428 мг/г соответственно.

Термическую обработку глины проводили при 300, 500 и 800 °С. Как результат, термическая обработка значительно снижала сорбцию воды, обусловленную снижением микропористости глины. В то же время термообработка увеличивала сорбционную способность модифицированной глины по отношению к силиковому и рапсовому маслу на 22 и 30% соответственно относительно термически обработанной исходной глины. Установлено, что термически обработанная модифицированная глина способна снижать концентрацию ионов цинка в растворе на 72%, а ионов меди – на 75%, в то время как термически обработанная исходная глина связывает лишь 60% ионов цинка и 65% ионов меди.

Выводы. Таким образом Al-содержащие коагуляты, которые образуются в результате обработки сточных вод фанерного производства композиционным коагулянтом, могут быть использованы для модифицирования глины с целью повышения ее сорбционных свойств по отношению к неорганическим и органическим маслам и ионам тяжелых металлов.

Список литературы

1. Thompson G., Swain J., Kay M., Forster C.F. The treatment of pulp and paper mill effluent: a review // *Bioresource Technol.* 2001. Vol. 77, N3. Pp. 275–286.
2. Stephenson R.J., Duff S.J.B. Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent-I. Removal of carbon, colour and turbidity // *Water Res.* 1996. Vol. 30. Pp. 781–792.
3. Lin D., Weng C. Use of sewage sludge ash as brick material // *J. Environ. Eng.* 2001. Vol. 127, N10. Pp. 922–928.
4. Lakhdar A., Scelza R., Scotti R. The effect of compost and sewage sludge on soil biologic activities in salt affected soil // *R.C. Suelo Nutr. Veg.* 2010. Vol. 10, N1. Pp. 40–47.
5. Brovkina J., Shulga G., Ozolins J. Recovery of lignin and extractive substances from the hydrolysate of model birch wood hydrolysis with aluminium salt // *Chemical Technol.* 2010. Vol. 3-4, N56. Pp. 30–34.
6. Shulga G., Vitolina S., Brovkina J., Neiberte B., Puķe M., Vedernikovs N., Turks M., Rjabovs V. Characterization of biomass from the wood hydrolyzate and its isolation with organic and inorganic polycation // *Proceed. of 12th Europ. Workshop on Lignocellulosics and Pulp.* Espoo, 2012. Pp. 512–515.
7. Патент N14789 A (Latvia). Очистка сточных вод деревоперерабатывающих производств от лигнинных и гемицеллюлозных веществ / Шульга Г., Бровкина Ю., Нейберте Б., Озолиньш Ю., Неланд Р. 2014.
8. Lakevičs V., Brovkina J., Stepanova V., Dušenkova I., Ozoliņš J., Šulga G., Bērziņa-Cimdiņa L. Solving Environmental Problems with Latvian Clay-Based Sorbents // *Latvian Journal of Chemistry.* 2013. Vol. 51, N4. Pp. 389–397.

БИОКОМПОЗИТНЫЕ УДОБРЕНИЯ НА ОСНОВЕ КОРЫ БЕРЕЗЫ И МОЧЕВИНЫ

С.А. Кузнецова^{1,2}, Н.В. Чесноков^{1,2}, Н.Г. Максимов¹, Г.П. Скворцова¹, Н.М. Иванченко¹

¹*Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: ksa@icct.ru*

²*Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, (Россия)*

Многотоннажным отходом деревообрабатывающей промышленности является кора березы, значительная часть которой вывозится в отвалы либо сжигается. Березовая кора имеет две четко различимые части – внешнюю (береста) и внутреннюю (луб), которые значительно отличаются по химическому составу. Кора березы содержит разнообразные экстрактивные вещества. В экстрактах внешней коры преобладают пентациклические тритерпеноиды, основным из которых является бетулин, обуславливающий ее белый цвет [1, 2]. Известно, что кора березы имеет пористую структуру, поэтому были разработаны способы получения эффективных энтеросорбентов на ее основе [3, 4].

Обычной практикой является внесение в почву одних минеральных удобрений, что приводит к дополнительным потерям гумуса из-за повышения активности почвенной микрофлоры. Внесение лигноцеллюлозных компонентов в почву позволяет вернуть ей утраченные в севообороте запасы гумуса, поскольку лигнин при внесении в почву частично превращается в гуминовые кислоты. Поэтому перспективным является комплексное применение минеральных и органических либо органо-минеральных удобрений. Основными положительными свойствами гидролизного лигнина и опилок, определяющими их ценность в качестве органического удобрения, является высокое содержание углерода и гумусообразующий потенциал, благоприятные физико-химические свойства, высокая сорбционная способность. Однако вследствие сокращения гидролизных производств сырьевая база для получения удобрений на основе гидролизного лигнина сокращается. Поэтому актуальным направлением утилизации отходов коры березы является получение на их основе биокomпозитных удобрений. Настоящая работа посвящена синтезу и изучению новых биокomпозитных азотсодержащих удобрений на основе коры березы.

В качестве исходного сырья использовали кору березы повислой (*Betula pendula* Roth.), заготовленной в окрестностях Красноярска. Кору и отделенный от нее луб сушили при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния, измельчали на дезинтеграторе марки «Nossen» (Германия) и отсеивали фракцию 0,25–1 мм. С целью извлечения экстрактивных веществ и раскрытия пористой структуры коры и луба березы их обрабатывали раствором 1,5% NaOH по методике, описанной в работе [10]. Для получения биокomпозитного удобрения (БУ) в качестве минеральной добавки к пористым подложкам (ПП) была выбрана мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, содержащая 46% азота.

Для приготовления биокomпозитного удобрения, содержащего 1% азота, 25 г пористой подложки из коры или луба пропитывали раствором мочевины требуемой концентрации, рассчитанной по влагоемкости пористой подложки. Получаемые образцы помещали в закрытую посуду и выдерживали в течение суток при комнатной температуре с целью достижения равномерного распределения мочевины в пористой подложке.

Качественный состав экстрактивных веществ коры и луба определяли хромато-масс-спектрометрическим методом с использованием хроматографа Agilent 7890A. Спектры ЭПР регистрировали при помощи спектрометра Bruker ELEXSYS E-580 при комнатной и при низкой (85–90 К) температурах с вариацией разворотов магнитного поля, величин его модуляции и мощности СВЧ.

Было проведено 6 серий вегетационных опытов по изучению влияния удобрений из коры и луба березы на прорастание и дальнейший рост семян кресс-салата. 1-я серия – почва без добавок (контроль), 2-я серия – 500 г почвы + 0,54 г мочевины (количество соответствует содержанию мочевины в биокomпозитном удобрении); 3-я серия – 500 г почвы + 25 г подложки из коры березы, 4-я серия – 500 г почвы + 25 г подложки из луба березовой коры, 5-я серия – 500 г почвы + 25 г биокomпозитного удобрения на основе коры березы, 6-я серия – 500 г почвы + 25 г биокomпозитного удобрения на основе луба березовой коры. В каждой параллели в почву сеяли одинаковое количество семян кресс-салата, выращивание проводили в течение трех недель при равномерном поливе и освещении. Результаты оценивали по всхожести семян в каждой серии, по длине ростков и зеленой массе растений. Проведена статистическая обработка полученных результатов.

Проведенный анализ показал, что кора березы содержит значительные количества лигнина: (в коре березы 59,6% мас., в лубе 42,5% мас.) и целлюлозы (в коре 15,8% мас., в лубе 21,6% мас.). Соотношение содержания луба к бересте в исследуемых образцах коры березы составляет 55 : 45. В экстрактах бересты березы обнаружено более 50% отн. бетулина и более 30% отн. лупеола. В этанольном экстракте луба березы обнаружены спирты и кислоты фенольной природы, 83% и 11% отн., соответственно, в гексановом экстракте – 64% отн. лупеола.

Также установлено, что березовая кора содержит β -ситостерол и фитостерин, которые обладают ростостимулирующей активностью.

После обработки исходных образцов коры и луба березы водным раствором щелочи происходит развитие их пористой структуры, и поверхность становится более однородной, что подтверждено электронной микроскопией. Согласно данным рентгеноспектрального анализатора Quantax50 содержание азота на поверхности БУ из луба и коры березы в 2–3 раза выше, чем на поверхности соответствующих ПП.

Известно, что растения накапливают марганец из почвы, так как он необходим им для осуществления процесса фотосинтеза, поэтому содержание марганца в лубе березы, выполняющем транспортную и накопительную функции, значительно больше, чем в коре. В спектрах ЭПР коры и луба березы присутствуют узкие переходы от органических радикалов (R), сигналы, соответствующие катионам Mn^{2+} и Fe^{3+} , и дополнительно наблюдаются широкие линии с различными значениями эффективного g-фактора, обусловленные ферромагнитными частицами. Катионы Mn^{2+} и Fe^{3+} распределены в системе однородно и находятся в различном координационном окружении.

Проведены кинетические исследования процессов сорбции и десорбции мочевины пористыми подложками из коры и луба березы в среде воды. Из кинетических кривых сорбции мочевины на пористых подложках из коры и луба березы видно, что максимальное количество мочевины, которое может сорбировать 1 г подложки, соответствует примерно 230 мг. При этом скорость сорбции мочевины подложкой из луба заметно выше, чем подложкой из коры березы. Основное количество мочевины (80%) сорбируется на подложке из луба в течение 4 мин, а на подложке из коры – в течение 10 мин. Скорость десорбции мочевины из БУ луба и коры березы гораздо меньше, чем скорость адсорбции, причем наименьшая скорость десорбции мочевины из БУ коры березы.

В качестве тест-объекта для оценки влияния удобрений из коры и луба березы на рост растений использовался кресс-салат (*Lepidium sativum*), характеризующийся быстрым ростом, хорошей всхожестью, а также большой чувствительностью к воздействующим факторам. Результаты оценивали по всхожести семян в каждой серии, по длине растений и их сухой фитомассе. Все измерения сравнивали относительно контроля. Результаты исследований представлены на рисунке и в таблице.

Проведенные исследования показали, что наиболее заметное влияние на рост кресс-салата проявляет биокомпозитное удобрение из коры березы. При добавлении этого удобрения в почву наблюдается 100%-ная всхожесть семян, увеличение средней длины растений на 24% в 1-й серии и на 27% во 2-й серии опытов и увеличение сухой фитомассы на 89 и на 100% соответственно относительно контроля. В опыте с добавлением в почву мочевины наблюдалось ингибирование роста кресс-салата минеральным удобрением, а в опытах с добавлением биокомпозитных удобрений показатели роста растений улучшались.

При проведении последующих опытов в эту же почву биокомпозитные удобрения из коры березы были так же эффективны, то есть показали пролонгированное воздействие на рост кресс-салата.



Растения кресс-салата на 22-й день после посева семян (на сосудах указан номер опыта)

Влияние ПП и БУ на основе коры и луба березы на рост кресс-салата

Номер вегетационного опыта	Всхожесть на 5-й день, %		Средняя длина растений, см		Увеличение длины растений относительно контроля, %		Сухая фитомасса растений, г/сосуд		Увеличение сухой фитомассы растений относительно контроля, %	
	1-я серия	2-я серия	1-я серия	2-я серия	1-я серия	2-я серия	1-я серия	2-я серия	1-я серия	2-я серия
1	73	78	6,6	6,2	0	0	0,09	0,08	0	0
2	82	70	4,9	6,1	-26	-2	0,08	0,10	-11	25
3	91	87	8,0	7,9	21	27	0,16	0,15	78	88
4	100	98	8,2	7,9	24	27	0,17	0,16	89	100
5	87	89	7,0	7,0	6	13	0,08	0,12	-11	50
6	87	87	7,1	8,0	8	29	0,13	0,15	44	88

Список литературы

1. Кислицын А.Н. Экстрактивные вещества бересты: выделение, состав, свойства, применение // Химия древесины. 1994. №3. С. 3–28.
2. Jaaskeinen P. Betulinol and its utilization // Paperi ja puu. 1981. Vol. 63, N10. Pp. 599–603.
3. Кузнецова С.А., Щипко М.Л., Кузнецов Б.Н., Левданский В.А., Веприкова Е.В., Ковальчук Н.М. Получение и свойства энтеросорбентов из луба березовой коры // Химия растительного сырья. 2004. № 2. С. 25–29.
4. Веприкова Е.В., Щипко М.Л., Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н. Получение энтеросорбентов из отходов окорки березы // Химия растительного сырья. 2005. №1. С. 65–70.

ВЛИЯНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПРОДУКТОВ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ НА АКТИВНОСТЬ ПРОРАСТАНИЯ СЕМЯН ЗЕРНОВЫХ И ЗЕРНОБОБОВЫХ КУЛЬТУР

Е.В. Калюта¹, М.И. Мальцев¹, Т.Н. Александрова¹, В.И. Маркин², Н.Г. Базарнова², И.Б. Катраков²

¹*Алтайский государственный аграрный университет, пр. Красноармейский, 98, Барнаул, 656049 (Россия), e-mail: kalyuta75@mail.ru*

²*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия), e-mail: markin@chem.asu.ru*

Широкое применение регуляторов роста растений – одно из быстро развивающихся направлений в мировой практике растениеводства. Биостимуляторы позволяют без существенных затрат увеличивать продуктивность и улучшать качество сельскохозяйственных культур [1–3].

Одним из возможных путей химического модифицирования является карбоксиметилирование растительного сырья с получением водорастворимых полимерных продуктов, содержащих в своем составе карбоксиметилированные основные структурные компоненты (целлюлоза, лигнин, гемицеллюлозы), обладающие комплексом полезных свойств, которые могут найти применение в различных областях жизнедеятельности человека, в т.ч. и в качестве вещества, регулирующего рост растений [4–7].

Практически все предприятия, перерабатывающие продукцию растениеводства, сталкиваются с серьезной проблемой утилизации отходов производства. Зачастую этими отходами завалены пригородные земельные участки. Существующие технологии по утилизации не решают вопросов по нормализации экологической обстановки в местах массового накопления и хранения отходов, что приводит к загрязнению окружающей среды. Одним из возможных путей решения данной проблемы является получение химических препаратов на основе растительных остатков (например, древесных опилок, лузги подсолнечника, половы овса), регулирующих рост растений. Такие биостимуляторы позволяют без существенных затрат увеличивать продуктивность и улучшать качество сельскохозяйственных культур. Поэтому одной из задач наших исследований являлось определение действия препаратов из карбоксиметилированных отходов растительного сырья на активность прорастания семян яровой мягкой пшеницы, сои и бобов.

На кафедре органической химии АлтГУ разработан и запатентован способ карбоксиметилирования лигно-углеводных материалов [8]. Полученные таким образом препараты на основе древесных опилок, подсолнечной лузги и мякоти овса представляют собой порошки от светло-желтого до черного цвета с растворимостью в воде 47–75% (в зависимости от исходного растительного сырья). Содержание основных структурных компонентов в исходном и модифицированном растительном сырье определяли по стандартным методикам [9]: целлюлозу – по методу Кюршнера (азотно-спиртовым методом), лигнин и карбоксиметилированный лигнин – с 72% серной кислотой в модификации Комарова. Карбоксиметилцеллюлозу (Na-КМЦ) выделяли из карбоксиметилированного растительного сырья 15% надуксусной кислотой в соответствии с ранее разработанной методикой [10]. Содержание целлюлозы в исходной древесине сосны составило $50,5 \pm 0,9\%$, лигнина – $24,0 \pm 0,3\%$, в половине овса соответственно – $49,0 \pm 0,7$ и $17,0 \pm 0,4\%$ и в лузге подсолнечника – $31,3 \pm 0,4$ и $29,3 \pm 0,2\%$. В результате карбоксиметилирования растительного сырья получены продукты с содержанием карбоксиметильных групп 13,3–19,0% (табл. 1).

Из карбоксиметилированных полимерных композиций готовили водные суспензии с концентрацией растворимой в воде части 0,2, 0,4, 0,6 и 0,8 г/л. Массу вещества определяли с учетом растворимости препаратов. В качестве контрольного варианта использовали дистиллированную воду $m=20$ мг (табл. 2).

Таблица 1. Состав продуктов карбоксиметилирования различных видов растительного сырья

Исходное растительное сырье	Свойства продуктов карбоксиметилирования, %			
	карбоксиметилированная целлюлоза	карбоксиметилированный лигнин	КМГ	Растворимость в воде
Полова овса (препарат NaKMO)	28,7±0,4	12,4±0,3	13,3±0,3	75,2±0,8
Лузга подсолнечника (препарат NaKMЛ)	21,5±0,7	17,1±0,4	19,0±0,4	59,6±1,3

Таблица 2. Схема опыта

Вариант	С, г/л	т, мг	Вариант	С, г/л	т, мг	Вариант	С, г/л	т, мг
Na-KMЦ	0,2	10,0	Na-KMO	0,2	13,3	Na-KMЛ	0,2	16,7
(марка	0,4	20,0		0,4	26,7		0,4	33,6
КМЦ-М,	0,6	30,0		0,6	40,0		0,6	50,3
изготовлена	0,8	40,0		0,8	53,3		0,8	67,2
ОАО«БХК»)								

В чашках Петри на фильтровальную бумагу раскладывали по 20 зерен пшеницы, 10 зерен бобов и сои, заливали 20 мл приготовленной суспензии и наблюдали за активностью прорастанием семян при комнатной температуре в течение 4 суток. Активность прорастания оценивали по количеству проросших зерен (КПЗ).

Наши исследования показали, что действие изучаемых препаратов на пшеницу проявлялись уже на вторые сутки проведения опыта (рис. 1). В контрольном варианте количество взошедших семян на этот период мы не обнаружили, в остальных вариантах прослеживается зависимость от концентрации препарата. Максимальный эффект наблюдается для препарата, полученного на основе подсолнечной лузги, при концентрации 0,6–0,8 г/л. На четвертые сутки эксперимента закономерность действия изучаемых препаратов на активности прорастания семян пшеницы сохранялась. Наибольший ростостимулирующий эффект наблюдается при концентрации препаратов 0,4 г/л (рис. 2).

В выбранном диапазоне концентраций все исследуемые препараты не оказали существенного влияния на активность прорастания бобовых культур, что может быть связано с особенностями биохимического состава бобовых растений.

Результаты исследования дают основания для продолжения и углубления изучения водорастворимых полимерных продуктов карбоксиметилированного растительного сырья, полученных из лузги подсолнечника и мякоти овса, на активность прорастания семян зерновых и зернобобовых культур.

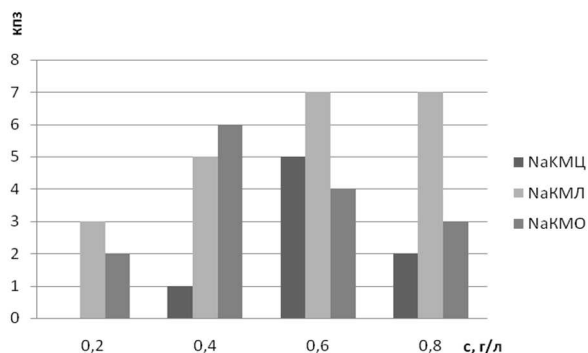


Рис. 1. Влияние вида препарата и его концентрации на прорастание семян пшеницы на 2-е сутки (контроль КПЗ=0)

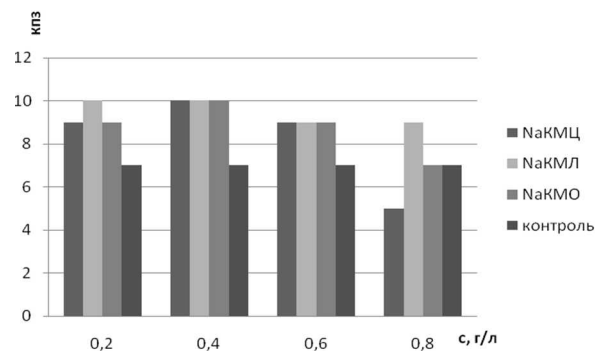


Рис. 2. Влияние вида препарата и его концентрации на прорастание семян пшеницы на 4-е сутки

Список литературы

1. Шаповал О.А. Новый регулятор роста растений – Люрастим // Плодородие. 2010. №4. С. 10–12.
2. Фаттахов С.Г. Мелафен – регулятор роста растений нового поколения // Защита и карантин растений. 2011. №11. С. 50.
3. Панина Н.В. Новый регулятор роста – бензихол // Защита и карантин растений. 2005. №12. С. 26.
4. Базарнова Н.Г., Маркин В.И., Колосов П.В., Катраков И.Б., Калюта Е.В., Чепрасова М.Ю. Методы получения лигноуглеводных композиций из химически модифицированного растительного сырья // Российский химический журнал. 2011. Т. LV, №1. С. 4–9.
5. Маркин В.И. Карбоксиметилирование растительного сырья. Теория и практика : монография. Барнаул, 2010. 167 с.

6. Феллер С.В., Маркин В.И., Базарнова Н.Г. Росторегулирующее свойство карбоксиметилированной древесины соны // Аграрная наука – сельскому хозяйству : сб.статей V Межд. науч.-практ.конф. : в 3 кн. Барнаул, 2010. Кн. 2. С. 119–122.
7. Базарнова Н.Г., Катраков И.Б., Маркин В.И., Верещагина Т.В., Жилина И.Н., Уткова Е.А., Борисова Г.И., Семенов А.А. Росторегулирующие полимерные композиции на основе химически модифицированного растительного сырья для выращивания овощных культур, производимых тепличными технологиями // Вестник алтайской науки. 2013. № 1. С. 39–42.
8. Патент 2130947 (РФ). Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов / А.И. Галочкин, В.И. Маркин, Н.Г. Базарнова, Н.В. Заставенко, Н.С. Крестьянникова.
9. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 411 с.
10. Калюта Е.В., Базарнова Н.Г., Маркин В.И. Влияние продолжительности обработки надуксусной кислотой карбоксиметилированной древесины на свойства выделяемой карбоксиметилцеллюлозы // Химия растительного сырья. 2006. №2. С. 29–31.

ВЛИЯНИЕ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННОЙ ПОЛОВЫ ОВСА И РИЗОТОРФИНА НА ПРОДУКТИВНОСТЬ СОИ В УСЛОВИЯХ КОЛОЧНОЙ СТЕПИ АЛТАЙСКОГО КРАЯ

Л.А. Ступина¹, Е.В. Калюта¹, В.И. Маркин²

¹*Алтайский государственный аграрный университет, пр. Красноармейский, 98, Барнаул, 656049 (Россия), e-mail: stupina-liliya@mail.ru*

²*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия), e-mail: markin@chem.asu.ru*

Соя является ценнейшей белково-маслянистой культурой. Ее семена содержат в среднем 37–42% белка, жира до 19–22%. Благодаря своему уникальному биохимическому составу соя приближается к продуктам животного происхождения. Биологическая ценность белков составляет в среднем 96 условных единиц, а перевариваемость питательных веществ достигает 91% [1]. Посевные площади сои в Алтайском крае в 2008 г. увеличились на 60% и составляют около 8000 га.

Большое преимущество в производстве сои имеет использование микробных препаратов, что позволяет стимулировать их рост и развитие, а также азотфиксирующую активность [2]. Для улучшения прилипания препаратов симбиотических азотфиксаторов рекомендуют использовать синтетические прилипатели (например, Na-КМЦ), которые оказывают эффект лучшего связывания препарата с семенами. На кафедре органической химии АлтГУ разработан и запатентован способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов [3], которые проявляют росторегулирующие свойства [4–5]. Продукты карбоксиметилирования отходов растительного происхождения проявляют также клеящие свойства за счет содержащейся в их составе Na-КМЦ и могут найти применение в качестве прилипателей препаратов симбиотических азотфиксаторов.

Цель наших исследований – изучение инокуляции семян карбоксиметилированной половы овса как отдельно, так и совместно с симбиотическими бактериями на продуктивность сои.

Исследования проводили на черноземе выщелоченном среднесуглинистом среднесуглинистом в условиях учхоза «Пригородное». Использовали сорт сои «Надежда», включенный в Госреестр по Западно-Сибирскому региону. Посев провели в 3-й декаде мая, с нормой посева семян 760 тыс. шт./га при ширине междурядий 45 см. Повторность опыта 3-кратная, расположение делянок рендомизированное, площадь делянки – 12,6 м². Для инокуляции использовали ризоторфин – препарат симбиотических азотфиксирующих бактерий, содержащий чистую культуру *Rizobium jponicum*. Препарат предоставлен нам заведующим лабораторией экологии микроорганизмов ВНИИСХиМ к.б.н. А.П. Кожемяковым. В качестве прилипателей использовали натрий-карбоксиметилцеллюлозу (Na-КМЦ) и карбоксиметилированные отходы из половы овса (Na-КМО). Препараты использовали в виде растворов с концентрацией 0,4 г/л. На 1 га вносили 1,25 л препарата с семенами, в вариантах с ризоторфином в 1,25 л раствора препарата вносили 200 г бактерий. Обработку семян препаратами проводили в день посева. Агротехнические работы проводили вручную. Уборку урожая проводили в фазе полной спелости семян. Математическую обработку по Б.А. Доспехову [6].

Содержание основных структурных компонентов в исходном и модифицированном растительном сырье определяли по стандартным методикам [7]: целлюлозу – по методу Кюршнера (азотно-спиртовым методом), лигнин и карбоксиметилированный лигнин – с 72% серной кислотой в модификации Комарова; карбоксиметилцеллюлозу – в соответствии с ранее разработанной методикой [7].

Содержание целлюлозы в исходной половине овса составило $49,0 \pm 0,7\%$, лигнина – $17,0 \pm 0,4\%$. В результате карбоксиметилирования половины овса получен продукт с содержанием карбоксиметильных групп $13,3 \pm 0,3\%$, карбоксиметилированной целлюлозы – $28,7 \pm 0,4\%$, карбоксиметилированного лигнина – $12,4 \pm 0,3\%$, растворимостью в воде $75,2 \pm 0,8\%$.

Метеорологические условия периода вегетации характеризовались низкими температурами с высоким количеством осадков. Гидротермический коэффициент (ГТК) май – июнь составил 1,51, ГТК май – август – 1,44. Это способствовало активному росту вегетативной массы, но задерживало генеративное развитие сои.

Инокуляция семян сои карбоксиметилированными отходами из половины овса и ризоторфином заметно отразилась на структуре урожая (табл. 1). Так, высота растений достоверно увеличивается по сравнению с контрольным вариантом, особенно растения вытянулись при использовании ризоторфина совместно с Na-КМЦ. Сухая масса растений сои на контроле составила $573,7 \text{ г/м}^2$. Использование Na-КМЦ способствовало увеличению сухой массы растений, но прибавка оказалась недостоверной, а применение Na-КМО, как отдельно, так и совместно с ризоторфином, достоверно повышало сухую массу сои, и она достигала $650,7\text{--}713,3 \text{ г/м}^2$. Количество бобов на контрольных растениях сои составило 17,3 шт. Применение органических прилипателей незначительно увеличило этот показатель. Достоверные прибавки количества бобов на растениях получены с применением ризоторфина+Na-КМЦ и Na-КМО, как отдельно, так и совместно с ризоторфином. На лучшем варианте совместного использования этих препаратов количество бобов составляло 24,3 шт./раст. Количество семян в бобе достоверно повышалось от всех исследуемых препаратов, и на контроле оно составляло 2,04 шт., а на вариантах опыта – от 2,27 при использовании Na-КМО до 2,51 шт. при использовании этого препарата совместно с ризоторфином. Масса семян с одного растения практически была одинаковой на контрольном варианте и на варианте с применением Na-КМЦ и составляла 4,86 и 4,87 г/раст. соответственно. При обработке семян сои Na-КМО этот показатель увеличивался значительно: при использовании чистого препарата до 5,13 г/раст., а совместно с ризоторфином – до 5,99 г/раст. Масса 1000 семян является очень важным агрономическим показателем, но в условиях 2013 г. семена сформировались не достаточно выполненными и данный показатель оказался очень низким, даже при использовании препаратов. На контроле масса 1000 семян составила 88,32 г. Обработка семян препаратами достоверно повышала массу 1000 семян, и на лучшем варианте ризоторфин + Na-КМО она составила 105,8 г.

Использование карбоксиметилированных отходов овса и ризоторфина отражается на продуктивности сои. В нашем опыте наблюдалось увеличение урожайности сои (табл. 2), но при использовании Na-КМЦ достоверной прибавки не получили.

Обработка семян Na-КМЦ совместно с ризоторфином повысила урожайность сои с достоверной прибавкой на 0,83 ц/га. Использование Na-КМО способствовало увеличению урожайности сои на 1,44 ц/га, или на 17,33%, а совместно с ризоторфином прибавка составила 41,27%.

Таким образом, использование прилипателей на основе карбоксиметилированной половины овса для обработки семян сои как отдельно, так и совместно с ризоторфином повышает показатели структуры урожая и урожайность сои. Полученные результаты позволяют рекомендовать использование данных препаратов для возделывания сои в условиях умеренно засушливой колочной степи.

Таблица 1. Структура урожая сои при использовании органических прилипателей и ризоторфина, 2013 г.

Вариант	Высота растений, см	Сухая масса, г/м^2	Количество		Масса семян, г/растение	Масса 1000 семян, г
			бобов, шт./растение	семян в бобе, шт.		
Контроль	63,8	573,7	17,3	2,04	4,86	88,32
Na-КМЦ	72,3	591,7	17,8	2,28	4,87	94,94
Na-КМО	76,0	650,7	20,0	2,27	5,13	96,99
Ризоторфин + Na-КМЦ	77,0	678,3	22,2	2,37	5,24	99,23
Ризоторфин+ Na-КМО	74,8	713,3	24,3	2,51	5,99	105,80
НСП _{0,5}	4,54	53,60	1,56	0,21	0,17	3,85

Таблица 2. Урожайность сои при использовании ризоторфина и прилипателей, 2013 г.

Вариант	Урожайность, ц/га	Прибавка	
		ц/га	%
Контроль	8,31	–	–
Na-КМЦ	8,43	0,12	1,44
Na-КМО	9,75	1,44	17,33
Ризоторфин + Na-КМЦ	9,84	1,53	18,41
Ризоторфин+ Na-КМО	11,74	3,43	41,27
НСП _{0,5}		0,61	

Список литературы

1. Кашеваров Н.И., Солошенко В.А., Васякин Н.И., Лях А.А. Соя в Западной Сибири. Новосибирск, 2004. 256 с.
2. Завалин А.А. Биопрепараты, удобрения и урожай. М., 2005. 302 с.
3. Патент 2130947 (РФ). Способ карбоксиметилирования лигноуглеводных материалов / А.И. Галочкин, В.И. Маркин, Н.Г. Базарнова, Н.В. Заставенко, Н.С. Крестьянникова
4. Маркин В.И. Карбоксиметилирование растительного сырья. Теория и практика : монография. Барнаул, 2010. 167 с.
5. Калюта Е.В., Мальцев М.И., Маркин В.И., Катраков И.Б., Базарнова Н.Г. Исследование влияния карбоксиметилированного растительного сырья на активность прорастания мягкой яровой пшеницы // Химия растительного сырья. 2013. №3. С. 249–253
6. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта. М., 1985. 351 с.
7. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 411 с.
8. Калюта Е.В., Базарнова Н.Г., Маркин В.И. Влияние продолжительности обработки надуксусной кислотой карбоксиметилированной древесины на свойства выделяемой карбоксиметилцеллюлозы // Химия растительного сырья. 2006. №2. С. 29–31.

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ ТОРФА ИЛАССКОГО БОЛОТНОГО МАССИВА

Л.Н. Парфенова¹, С.Б. Селянина¹, К.Г. Боголицын^{1,2}, М.В. Труфанова¹, А.С. Орлов¹,
М.В. Сурсо¹, Д.Г. Чухчин²

¹Институт экологических проблем Севера УрО РАН, наб. Северной Двины, 23, Архангельск, 163000
(Россия), e-mail: alseror@yandex.ru

²Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины,
17, Архангельск, 163000 (Россия)

Торф – уникальное природное возобновляемое органическое сырье, его физико-механические, химические свойства связаны с особенностями структуры.

В северном экономическом районе Архангельская область занимает второе место по количеству торфяных месторождений и объему торфяных ресурсов, уступая лишь Вологодской области.

Иласский болотный массив (64017' с.ш., 40040' в.д.), расположенный в Приморском районе Архангельской области, является научно-исследовательским полигоном российского значения, где проводятся междисциплинарные исследования болотоведами, гидрологами, биологами, экологами. Данную территорию можно рассматривать как репрезентативную площадку для получения информации о закономерностях формирования торфяных почв в бореальной зоне.

Исследован компонентный и элементный составы торфа. На примере Иласского болотного массива показано, что верховой торф, сформированный в условиях Севера, универсален как с точки зрения извлечения зеленых реагентов высокомолекулярных гуматов, биологически активных низкомолекулярных соединений (восков, смол), так и для реализации теплотворной способности торфа в связи с его низкой зольностью [1].

Целью данного исследования является изучение структурной организации полимерной матрицы верхового торфа и его компонентов на разных уровнях размерной иерархии.

Экспериментальная часть. В нативном состоянии торф – это полидисперсная гетеропористая система, в которой различают макро- и микроструктуры [2].

Для исследования структурной организации на макроуровне временные водные препараты образцов торфа рассматривали и фотографировали при помощи лабораторного микроскопа Axio Scope A1 Zeiss в комплекте с цифровой камерой Canon G10. Редактирование изображений производили при помощи лицензионной программы AxioVison Rel.4.8.

Изучение размеров частиц биополимеров гумусовой природы на наноуровне выполнялись с применением атомно-силового микроскопа ACM Multimod 8 Bruker и измерителя размеров частиц Horiba-LB 550.

Макроструктура торфа зависит от динамики торфонакопления. Различают восемь основных видов структур торфа в зависимости от их происхождения, вида растений-торфообразователей и степени разложения [3]. Для верховых сфагновых торфов низкой и средней степеней разложения, которые наиболее представительны в бореальных болотных экосистемах, наиболее характерны губчатая структура для верхних малоуплотненных слоев залежи с переходом к пloyчатой структуре при увеличении глубины залегания.

Изображения, полученные с помощи лабораторного микроскопа Axio Scope A1 Zeiss, для полимерных матриц верхового сфагнового торфа, отобранного с различных глубин залегания, представлены на рисунке 1.

Отчетливо видна рыхлая структура, где малоразложившиеся фрагменты сфагнома соприкасаются с незначительным количеством гумуса.

Ячейки макроструктуры полимерной матрицы торфа заполняются частицами агрегативной природы, образовавшимися на основе гуминовых веществ и углеводного комплекса торфа. Микроструктура характеризует внутреннее строение агрегатов (ассоциатов), которых обычно относят к коагуляционным, т.е. подвижным высокоэластичным структурам. Взаимодействие между элементами агрегатов осуществляется посредством молекул и прослоек воды в основном за счет водородных связей [3].

Методом АСМ-микроскопии получено изображение, позволившее зафиксировать размеры наночастиц отдельных макромолекул ароматических биополимеров и их надмолекулярных образований (рис. 2). Установлена глобулярная природа отдельных макромолекул, размеры которых не превышают 10 нм, что сопоставимо с размерами наночастиц других биополимеров лигногуминовой природы. Более крупные частицы (5–100 нм) с элементами асимметрии, по-видимому, ассоциативной природы.

Методом динамического светорассеяния установлено, что в водных растворах гумусовых биополимеров супрамолекулярные частицы мицеллярной природы находятся в динамическом равновесии с отдельными макромолекулами, причем для обеих групп характерна полидисперсность (рис. 3).

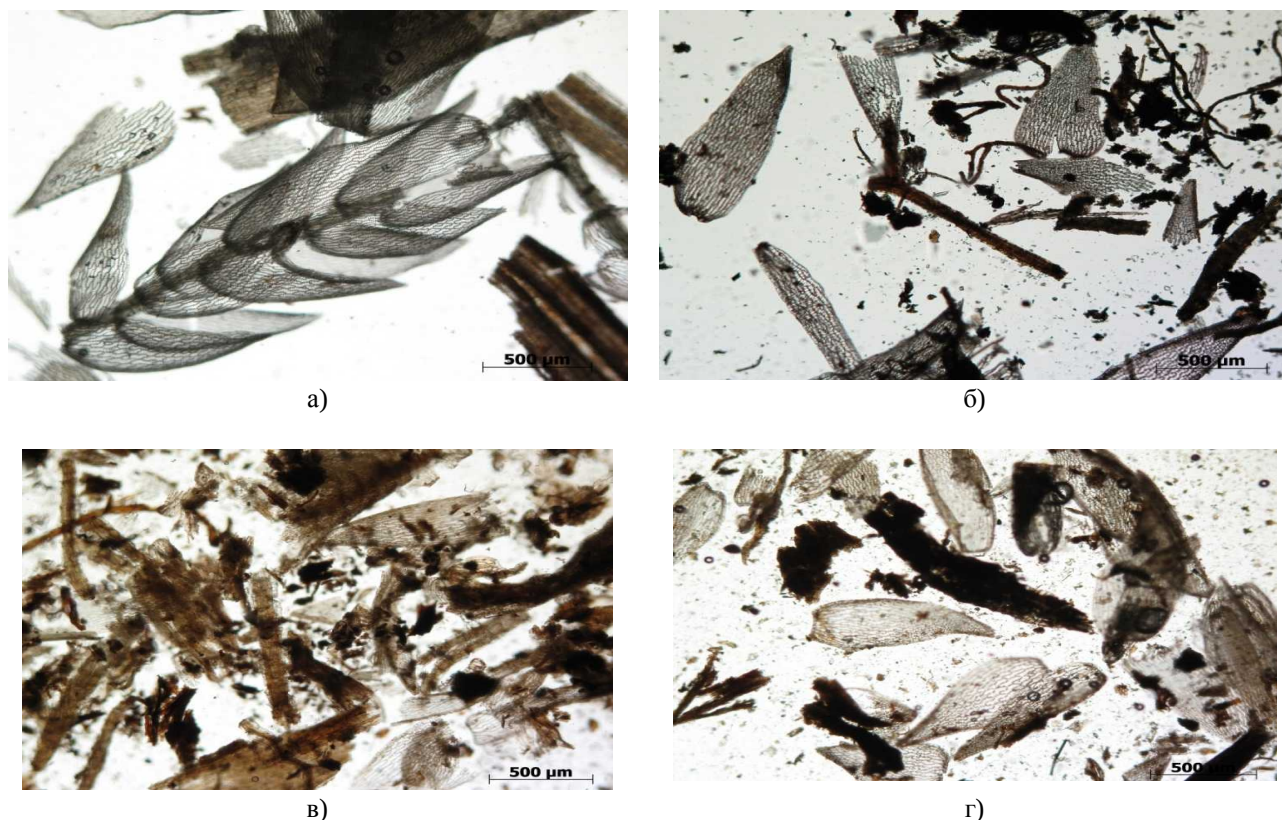


Рис. 1. Микрофотоснимки: а) сфагнома; торфа с глубины залегания: б) 0–20 см; в) 20–50 см; г) 50–70 см

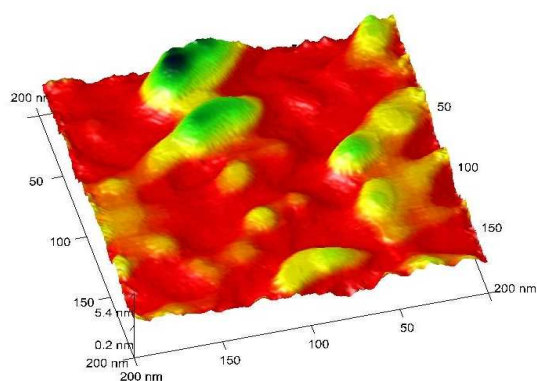


Рис. 2. АСМ изображение наночастиц биополимеров гумусовой природы верхового торфа

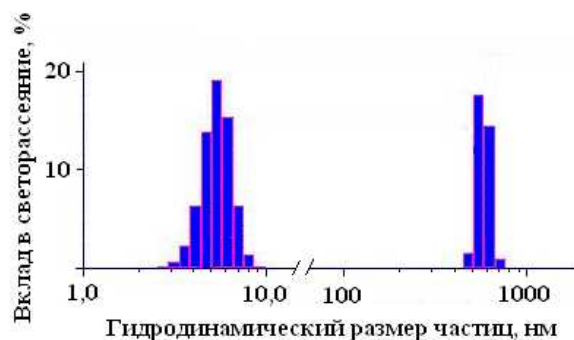


Рис. 3. Гистограмма распределения частиц по размерам в растворе биополимеров гумусовой природы верхового торфа

Выводы. Исследована структурная организация полимерной матрицы торфа на разных уровнях размерной иерархии (макро-, микро-и наноуровнях) с использованием методов световой, АСМ-микроскопии и динамического светорассеяния.

Установлено, что конформация супрамолекулярных частиц биополимеров гумусовой природы, экстрагированных из торфа, характеризуется элементами асимметрии. Супрамолекулярные частицы в растворах находятся в динамическом равновесии с отдельными глобулярными макромолекулами, размеры которых составляют 3–10 нм, что сопоставимо с размерами наночастиц других биополимеров лигногуминовой природы.

Авторы выражают благодарность за теплый прием и оказанное содействие сотрудникам болотной станции «Брусовица» и ее начальнику Н.В. Расторгуевой; за помощь при отборе проб торфа во время экспедиционных работ сотрудникам ИЭПС УрО РАН к.х.н. Н.С. Ларионову, м.н.с. Н.В. Ульяновскому, к.х.н. С.С. Хвиюзову, м.н.с. И.А. Кузнецовой.

Исследования выполнены при поддержке Программы межрегиональных и межведомственных фундаментальных исследований УрО РАН (проект №12-С-5-1017), Российского фонда фундаментальных исследований (проект РФФИ №12-03-90018-Бел_а), Фонда фундаментальных исследований РБ (проект ФФИ РБ Х 12Р-147), Программы ориентированных фундаментальных исследований УрО РАН 12-5-3-008-АРКТИКА, Программы Президиума РАН №4 (проект №12-П-5-1021) с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» (Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова) и ЦКП КТ РФ-Арктика, (ИЭПС, ИФПА УрО РАН).

Список литературы

1. Селянина С.Б., Парфенова Л.Н., Труфанова М.В. Ресурсный потенциал торфа, сформированного в условиях Субарктики // Проблемы природопользования: итоги и перспективы : мат. Междунар. науч. конф. Минск, 2012. С. 79–83.
2. Лиштван И.И., Базин Е.Т., Гамаюнов И.И., Терентьев А.А. Физика и химия торфа. М., 1989. 304 с.
3. Лиштван И.И., Базин Е.Т., Косов В.И. Физические свойства торфа и торфяных залежей. Минск, 1985. 240 с.

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

С.Г. Мамылов¹, В.Д. Тихова², А.Л. Бычков¹, О.И. Ломовский¹

¹*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия), e-mail: mamylov@solid.nsc.ru*

²*Новосибирский институт органической химии СО РАН, пр. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия)*

Гуминовые кислоты – нерегулярный полифенольный полимер природного происхождения. Основные области использования гуминовых кислот – почвообразование, рекультивация и детоксикация почв, повышение эффективности использования удобрений в сельском хозяйстве, буровые растворы в нефтяной промышленности и многие другие. Такая стабильность в окислительной среде определяет поведение ГК в природе, при сжигании торфов в качестве топлива, термическое разложение в нейтральной среде моделирует нахождение ГК при хранении без доступа воздуха, например в болотах.

В работах, посвященных термическому разложению ГК торфов различного происхождения [1–2], указывается, что разложение проходит через ряд стадий, приводятся диапазоны температур разложения на различных стадиях, определены некоторые продукты разложения в этих условиях, скорости потери массы при различных температурах. Определение кинетических параметров на выделенных стадиях обычно не проводится.

Известно применение механохимической активации процессов переработки торфов для интенсификации и повышения селективности химического превращения гуминовых кислот торфов [3].

Целью настоящей работы является исследование термического разложения гуминовых кислот (ГК) на уровне нахождения отдельных стадий и определения термохимических параметров, изучение влияния механохимической активации на эти стадии.

Экспериментальная часть. Маркировка образцов: ini – исходный реактив промышленного (ТУ) изготовления; МА – образец ini после поведения механохимической активации, ускорение мелющих тел 20 g, масса навески примерно 0,5 г, соотношение масс образца и мелющих тел 1 : 150, мелющие тела (шары) и барабаны – стальные.

Образцы MA-alk-20g и MA-alk-40g подвергались механохимической обработке с добавкой натриевой щелочи (alk) и с ускорением мелющих тел 20 или 40 g соответственно. Последний индекс в описании образцов показывает газовую атмосферу термолитиза: окислительная (oxi) или нейтральная (He).

Термический анализ гуминовых кислот проведен на термоанализаторе STA 409 PC Luxx (фирмы Netzsch) в синхронном режиме, который позволяет одновременно регистрировать потерю массы, определять характеристические температуры и тепловые эффекты. Разложение проводили как в атмосфере воздуха, так и в инертной атмосфере, в платиновом тигле, скорость нагревания – 10°/мин, диапазон температур – 20–700 °C. Навеска исследуемого вещества – около 2 мг. Чувствительность весов – 0,002 мг.

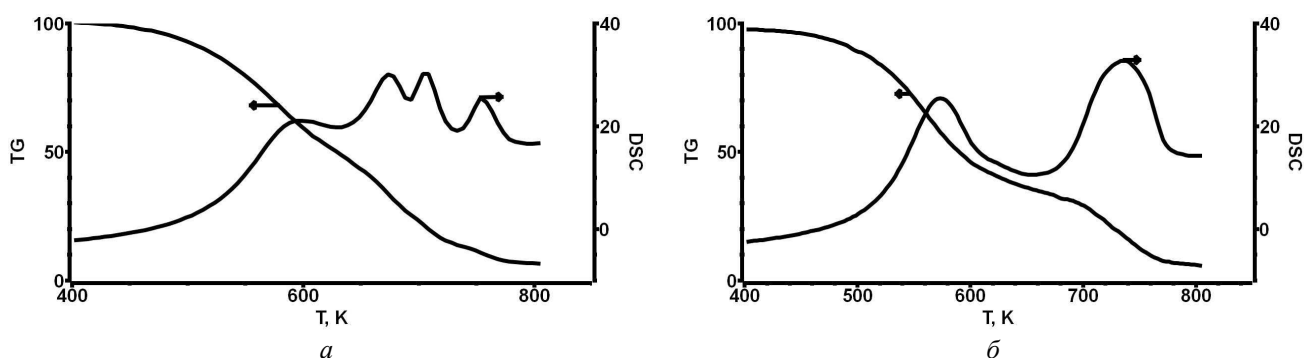
Методика обработки результатов термического анализа заключалась в следующем. Данные с прибора ТГ-ДСК получались в текстовом формате. На графиках «ДТГ-температура» и «ДСК-температура» определялось число и примерное положение пиков – максимумов скоростей разложения. Аппроксимационная кривая строилась для найденного числа пиков. Дальнейшая обработка данных включала варьирование параметров положения и формы кривых каждого пика до достижения максимума R-квадрат критерия согласия. После этого для термогравиметрических результатов синтезировались кривые падения веса для каждой стадии. Для каждой из стадий на участке максимальной скорости реакции рассчитывалась энергия активации по уравнению Ерофеева – Колмогорова [4]. Для кривых ДСК также определялось число и положение пиков, общая кривая представлялась в виде суммы отдельных кривых, на заключительном этапе рассчитывалась площадь под каждой кривой. Критерием оценки пригодности модели служили R-квадрат критерий и достижение равенства суммы площадей пиков и площади общей кривой. Нормирующим механизмом служили результаты определения общего теплового эффекта в диапазоне температур 190–530 °C, представляемые программным обеспечением прибора ДСК-анализа.

Результаты и обсуждение. Кривые ТГ и ДСК анализа для термолитиза образцов в окислительной атмосфере разделяются на две группы: исходный и образец после мехактивации без добавок – одна группа (рис. а), и образцы после мехактивации со щелочью – вторая (рис. б). В первой группе заметны четыре стадии с тепловыми эффектами, во второй – три. Термогравиметрический анализ также показывает существование четырех стадий для исходного и мехактивированного без добавок образцов, и трех стадий для образцов, мехактивированных с добавкой щелочи (вторая группа). Определенные значения энергии активации для термического разложения приведены в таблице (средняя погрешность менее 2%, погрешность определения температуры пика около 3К), там же представлены тепловые эффекты различных стадий.

Выбранный диапазон температур (примерно до 550–600 °C) в окислительной атмосфере характеризуется выделением в качестве продуктов воды и окислов углерода при термическом разложении ГК торфа [2–3]. Считается, что при этом происходит деструкция боковых структурных элементов и повышение степени конденсированности ядра. При переходе в нейтральную атмосферу термолитиза величины тепловых эффектов нивелируются до незначительных величин.

Вероятные реакции деструкции боковых цепей – декарбоксилирование карбоновых кислот. Диапазон температур декарбоксилирования лежит в очень широкой области 320–700 °K. Собственно процесс декарбоксилирования зависит от многих факторов и облегчается при протекании в окислительной атмосфере, введении щелочей и катализаторов (карбонатов, например) и др. Температура декарбоксилирования ароматических карбоновых кислот зависит от особенностей положения других заместителей в ареновом кольце и понижается при нахождении в *орто*- и *пара*-положениях гидроксильных групп [5]

Введение в реагент ГК щелочи и дальнейшая мехактивация приводит к превращению кислотных остатков ареновых кислот в солевую форму, процесс декарбоксилирования собственно кислот должен становиться менее заметным по сравнению с декарбоксилированием солей, что регистрируется в нашем случае как изменение формы кривых ТГ-ДСК (объединение пиков с уменьшением энергии активации и ростом тепловых эффектов).



Кривые ТГ и ДСК для термолитиза образцов гуминовых кислот: а – окислительная атмосфера, б – нейтральная

Энергии активации и тепловые эффекты термического разложения образцов гуминовых кислот.

Образец	Ea, кДж/м	T _{макс} ТГ, К	Q, кДж/г	T _{макс} ДСК, К
Ini-oxi	61,7	579	7,84	578
	153,3	674	5,80	674
	362,7	709	2,26	709
	441,6	759	1,85	757
MA-oxi	59,2	573	8,67	586
	231,2	643	5,78	643
	497,0	664	1,67	663
	386,9	753	2,35	747
MA-alk-20g-oxi	71,7	561	7,80	573
	303,0	712	0,10	628
	207,9	739	9,64	733
MA-alk-40g-oxi	63,2	564	8,49	578
	234,7	709	0,21	634
	212,7	728	8,77	718
Ini-He	102,3	533	0,16	640
	96,1	601	0,09	707
MA-He	53,3	558	0,46	611
	71,4	708	0,37	693
MA-alk-20g-He	69,3	527	1,03	609
	86,1	577	0,33	687
	65,6	712		
MA-alk-40g-He	66,2	566	0,67	630
	85,6	680	0,14	711

Таким образом, можно заключить, что стадийность разложения гуминовых кислот включает стадии декарбонирования кислотных групп различного типа, при механохимическом введении в гуминовые кислоты щелочи наблюдается изменение стадийности разложения, связанное с превращением кислотных групп в солевую форму. Определены значения энергии активации для термического разложения и представлены тепловые эффекты отдельных стадий разложения ГК.

Список литературы

1. Чухарева Н.В., Шишмина Л.В., Маслов С.Г., Стригуцкий В.П. Термическая устойчивость торфяных гуминовых кислот // Химия растительного сырья. 2003. №2. С. 49–54.
2. Сартаков М.П. Термическая деструкция, элементный состав и спектры поглощения гуминовых кислот торфов Ханты-Мансийского района // Химия растительного сырья. 2007. №2. С. 89–93.
3. Ломовский О.И., Болдырев В.В. Механохимия в решении экологических задач. Новосибирск, 2006. 221 с.
4. Фиалко М.Б. Неизотермическая кинетика в термическом анализе. Томск, 1981.
5. Химическая энциклопедия: а 5 т. / ред. Н.С. Зефирова. М, 1995.

НАБУХАНИЕ БИОПОЛИМЕРОВ В ОБЛУЧЕННОЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ПОЛЕМ ВОДЕ

И.Е. Стась, Р.С. Тхоренко, В.Ю. Чиркова

*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия),
e-mail: irinastas@gmail.com*

Желатин, его растительные аналоги, хитозан и другие биополимеры находят широкое применение в фармацевтической промышленности в качестве гелеобразующих агентов при изготовления капсул лекарственного назначения [1]; для получения полимерных систем с контролируемым высвобождением биологически активных соединений [2], для изготовления лекарственных пленок для аппликации на слизистые оболочки [3, 4]. Разработка раневых покрытий для местного лечения ран и трофических язв является одной из актуальных задач хирургии. Наиболее перспективным считается использование раневых покрытий, в состав которых входит лекарственное вещество. Для их создания лучше всего подходят биodeградируемые полимеры – коллаген, желатин и хитозан [5].

Необходимой стадией получения полимерных пленок и гелей является набухание сырья. Степень набухания ВМС зависит от ряда факторов, к которым относятся температура, кислотность среды, присутствие в среде различных веществ, например электролитов. При набухании полимера обязательной стадией является его сольватация молекулами растворителя. Степень набухания и количество выделяющейся в данном процессе теплоты определяются степенью сольватации молекул полимера [6].

Целью данной работы явилось изучение возможности направленного регулирования скорости и степени набухания биополимеров на примере пищевого желатина при использовании в качестве растворителя облученной высокочастотным электромагнитным полем воды.

Желатин представляет собой бесцветный или имеющий желтоватый оттенок частично гидролизированный белок коллаген, продукт денатурации соединительной ткани животных (коллагена). Его элементный состав: около 50% углерода, 6,6% водорода, 18,3% азота, 25,1% кислорода, следы серы и фосфора, кальция и др. Желатин ограниченно набухает в воде при комнатной температуре. Поскольку процесс набухания связан с гидратацией полярных групп полимера, то при набухании наблюдается выделение теплоты, что приводит к повышению температуры. Степень набухания α зависит от pH среды. Зависимость α от pH позволяет определить изоэлектрическую точку белка (ИЭТ) – в ИЭТ степень набухания белка минимальна.

Проведенные исследования показали, что максимальная степень набухания гранулированного желатина наблюдается в щелочной области – при pH=10 она достигала 293%, а минимальная – при pH=4,7, что соответствует литературным данным [6]. Процесс набухания протекает быстро – основное увеличение объема желатина происходит в первые 10 мин. За последующие 50 мин. эксперимента скорость набухания снижается. Наблюдаемое повышение температуры в процессе набухания (измерения проведены в адиабатическом калориметре), также как и степень набухания, зависит от pH среды – минимальное изменение температуры наблюдается вблизи ИЭТ, а максимальное – в области pH = 2,7–4,0 ($\Delta t_0 = 1,0\text{--}1,5\text{ }^\circ\text{C}$). При pH = 6,0–10,0 температура раствора повышается на 0,7–0,8 $^\circ\text{C}$. В процессе набухания полимера наблюдается хорошо выраженная контракция, заключающаяся в уменьшении общего объема системы при возрастающем объеме набухающего полимера. В наибольшей степени контракция наблюдается в кислой области – величина ΔV составляет 1,0–1,5 мл при начальном объеме системы 12 мл (табл. 1).

Изучена кинетика процесса набухания желатина. Определены константы скорости процесса при различных значениях pH по методике, описанной в [7]. Константы скорости рассчитаны для интервала времени 10–50 мин, соответствующих линейному участку кинетической кривой в координатах $\ln[V_m/(V_m-V_t)]-t$, где V_m – максимальный объем набухшего желатина, V_t – объем желатина в момент времени t . Из представленных данных (табл. 1) следует, что скорость набухания существенно выше в кислых растворах.

Ранее проведенные исследования показали, что облучение дистиллированной воды электромагнитным полем с помощью ВЧ генератора в ячейке емкостного типа в диапазоне частот 170–260 МГц (напряжение на электродах 9–12 В) приводит к постепенному увеличению электропроводности воды и ее pH. Изменения нарастают в течение 2–3 ч. Зависимость указанных параметров от частоты поля носит экстремальный характер. Максимальное их изменение наблюдается в результате воздействия поля частотой 180 и 220 МГц. Электропроводность воды при указанных частотах возрастает в 5–7 раз, а pH – на 0,5–0,6 единицы. После прекращения облучения свойства воды не только не возвращаются к исходным значениям, но продолжают медленно изменяться на протяжении месяца и более [8].

В данной работе дистиллированную воду облучали в течение 2 ч полем частотой 180 и 220 МГц. Облученную воду выдерживали в герметично закрытой посуде в течение недели. Затем в 9 градуированных пробирок насыпали по 2 г гранулированного желатина, определяли его объем, после чего в 3 пробирки наливали необлученную дистиллированную воду, а в остальные – воду, облученную полем 180 и 220 МГц. Общий объем системы составлял 12 мл. Каждые 5 мин фиксировали объем набухшего желатина, общий объем системы и температуру до прекращения видимых изменений. Из полученных данных рассчитывали степень набухания и константу скорости. Было установлено увеличение степени набухания гранул желатина, в наибольшей степени выраженное в случае использования воды, облученной полем частотой 220 МГц ($\Delta\alpha=10\text{--}20\%$). Степень набухания полимера в воде, облученной полем частотой 180 МГц, изменялась лишь на 3–6%. Данные представлены в таблице 2. Существенного различия между константами скоростей и величиной Δt^0 не обнаружено.

Таблица 1. Степень набухания α , изменение температуры и константы скорости набухания желатина при различных pH ($t=21\text{ }^\circ\text{C}$)

pH	2,7	3,2	4,0	4,7	5,0	6,0	6,9	7,9	9,1
$\alpha_{10\text{ мин}}, \%$	200	193	177	153	157	167	173	187	180
$\alpha_{\text{max}}, \%$	220	213	203	180	207	210	220	225	233
$\Delta t, ^\circ\text{C}$	1,1	1,0	1,5	0,1	0,2	0,8	0,8	0,8	0,7
k	0,14	0,14	0,13	0,07	0,090	0,11	0,090	0,085	0,072

Так как, степень набухания полимера сильно зависит от pH среды, а облучение воды приводит к его изменению, зависящему от частоты электромагнитного поля (так, после облучения воды полем частотой 180 МГц ее pH составлял 5,8, а частотой 220 МГц – 7,3), то для однозначной интерпретации экспериментальных результатов, необходимо проводить сравнение данных, полученных при одном значении pH. В таблице 3 приведены значения степени набухания гранулированного желатина в необлученной и облученной (180 МГц) воде при двух значениях pH. В кислой среде наблюдается резкое возрастание скорости процесса и величины α . Через 1 ч α желатина в облученной воде превосходит аналогичную величину в необлученной воде на 68%. В слабощелочной среде различия выражены в меньшей степени – $\Delta\alpha = 36\%$. Причем в первые 20 мин в облученной воде процесс набухания замедляется.

Таблица 2. Зависимость степени набухания α гранулированного желатина в необлученной и облученной воде от времени ($t = 21^\circ\text{C}$)

t, мин	5	10	15	20	25	30	45
$\alpha_0, \%$ (необл. вода)	133	137	147	163	173	187	190
$\alpha, \%$ (180 МГц)	137	140	153	167	173	187	193
$\alpha, \%$ (220 МГц)	133	153	167	180	187	187	200

Таблица 3. Зависимость степени набухания α гранулированного желатина в необлученной и облученной воде от времени ($t = 21^\circ\text{C}$)

t, мин	5	10	15	20	25	60
$\alpha_0, \%$ (необл. вода) pH=4,0	72	100	106	128	139	167
$\alpha, \%$ (обл. вода) pH=4,0	147	177	182	194	206	235
$\alpha, \%$ (необл. вода) pH=9,1	144	156	163	169	175	188
$\alpha, \%$ (обл. вода) pH=9,1	112	141	159	174	194	224

Таким образом, проведенные исследования показали, что, используя воду, облученную электромагнитным полем, можно существенно повысить степень набухания полимера и скорость данного процесса, что, вероятно, может быть следствием нескольких эффектов: изменением степени диссоциации ионогенных групп полимера и степени их гидратации, а также увеличением подвижности молекул воды в результате перестройки надмолекулярной структуры воды при облучении.

Список литературы

1. Просеков А.Ю. и др. Реологические свойства растительных аналогов фармацевтического желатина // Fundamental Research. 2013. №10. С. 3384
2. Григорьева М.В. Полимерные системы с контролируемым высвобождением биологически активных соединений // Биотехнология. 2011. Т. 4. №2. С. 9–23.
3. Ананьев В.Н. и др. Желатиновые пленки как нанотехнологическая матрица механизма действия и доставки лекарственных препаратов // Здоровье и образование в XXI веке. 2009. Т. 11, №1. С. 18–22.
4. Ананьев В.Н. и др. Применение лекарственных препаратов на основе желатина // Вестник РУДН. Сер. Медицина. 2009. №4. С. 621–622.
5. Антонов С.Ф. Морфологические особенности процессов регенерации ран при лечении коллаген-хитозановыми и желатин-хитозановыми губками // Оригинальные исследования. 2012. Т. 4. №2. С. 43–46.
6. Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. Коллоидная химия. М., 2003. 320 с.
7. Агеев М.А., Глузман В.Л. Кинетика набухания волокон макулатуры // Химия растительного сырья. 2007. №1. С. 95–98.
8. Стась И.Е., Репейкова Л.Ю. Изменение физико-химических свойств воды под воздействием ЭМИ радиочастотного диапазона // Интеллектуальный потенциал ученых России : сб. науч. трудов Сибирского ин-та знания. 2010. Вып. 10. С. 284–289.

НОВЫЕ КОМПОНЕНТЫ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

В.Е. Тарабанько¹, И.Л. Симакова², М.Ю. Черняк¹, А.А. Морозов¹, Ю.Н. Безбородов³

¹Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: veta@icct.ru

²Институт катализа СО РАН, пр. акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 (Россия)

³Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)

В связи с прогнозируемым истощением запасов ископаемых углеводородов, стремлением к энергобезопасности и необходимостью снижения уровня загрязнения окружающей среды растет интерес исследователей к поиску новых альтернативных топлив и органических прекурсоров. Фурановый цикл генетически связан с уг-

леводами, составляющими более 2/3 растительной биомассы [1]. Кислотно-каталитическая дегидратация гексоз и пентоз дает 5-гидроксиметилфурфурол и фурфурол соответственно [2]. Последние рассматриваются в качестве перспективной, многофункциональной платформы для синтеза компонентов топлив [3].

Биотоплива на основе 5-гидроксиметилфурфуrolа – активно исследуемая область, число выполненных работ в которой за последние годы измеряется многими сотнями. Большая часть исследований посвящена 5-метокси- и 5-этоксиметилфурфуrolам [4]. Работы по биотопливам на основе фурфуrolа, фурфурилового спирта, других алкоксиметилфурфуrolов (5-бутоксиметилфурфуrol) немногочисленны.

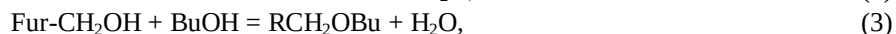
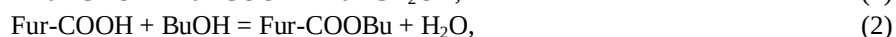
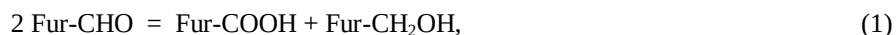
Процессы гидрирования проводили на установке для проведения жидкофазных и паровых каталитических процессов при повышенном давлении (до 200 бар) и температуре (до 350 °C) в стационарном и проточном режимах (Pat 4843, проточный реактор, снабженный термопрограммируемой печью).

Идентификацию полученных соединений проводили методами ГЖХ-МС (Хромато-масс-спектрометр Agilent 7890a с квадрупольным детектором Agilent 5975c) и ЯМР (ЯМР-спектрометр Bruker Avance III 600 MHz).

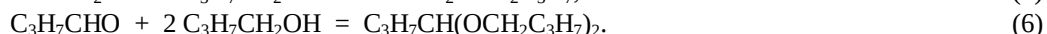
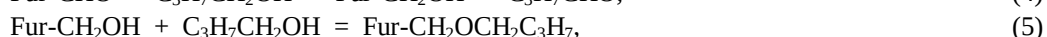
Октановые числа 10%-ных растворов полученных веществ в низкооктановом бензине определяли исследовательским методом на универсальной установке для определения октанового числа, модель Waukesha CFR F1/F2 (США).

Разработан процесс препаративного получения 5-бутоксиметилфурфуrolа (5-БМФ) в двухфазной каталитической системе непосредственно из фруктозы и сахарозы [5]. Нароботан образец для исследования процессов гидрирования. Показано, что в процессах гидрирования карбонильной группы 5-бутоксиметилфурфуrolа в 5-бутоксиметил-2-метилфуран протекает несколько побочных процессов, в том числе неожиданных и весьма перспективных. Наблюдается миграция заместителей, в первую очередь метильного, в процессах каталитического гидрирования: на палладиевых катализаторах содержание изомеров положения в фурановом кольце составляет около 20% от основного, 2,5-изомера. На палладиевом катализаторе зарегистрированы продукты гидрогенолиза Bu-O-эфирной связи (5-гидроксиметил-2-метилтетрагидрофуран, до 25%) и декарбонилирования 5-бутоксиметилфурфуrolа (2- и 3-бутоксиметилтетрагидрофураны и дигидрофураны, до 50% в сумме). На медно-рутениеевых катализаторах в значительных количествах образуется 2,5-диметилфуран (до 30%).

Одна из основных и неожиданных реакций – Канниццаро, с последующим бутилированием спиртовых и карбоксильных групп:



где Fur – 5-бутоксиметилфуран-2-ил-фрагмент. Продукт реакции (3), 2,5-дибутоксиметилфуран, является основным продуктом процессов гидрирования на медно-рутениеевом катализаторе. Продукт реакции (2), бутиловый эфир 5-бутоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты, также зарегистрирован методом ГЖХ-МС. Наряду с 2,5-дибутоксиметилфураном, среди полученных продуктов систематически регистрируется дибутоксидбутан, бутилацеталь бутанола, продукт окисления спиртовой группы бутанола карбонильной группой 5-БМФ:



Процессы (4) известны как окисление по Опеенауэру и реакция Меервейна – Пондорфа – Верлея, но условия процессов гидрирования нехарактерны для ее протекания.

Обнаруженный нами продукт алкилирования бутоксиметилфурфурилового спирта бутанолом и, следовательно, процесс алкилирования (5), показывают, что этот процесс в изученных условиях (200 °C) протекает с высокими скоростями и селективностью: 2,5-дибутоксиметилфуран является доминирующим продуктом и его выход достигает 50–60%. Эту высокотемпературную (200 °C) и быструю реакцию можно использовать для разработки новых процессов алкилирования фурфуриловых спиртов.

На основе рассмотренных выше результатов разработан новый способ получения алкилфурфуриловых эфиров прямым кислотно-каталитическим взаимодействием спиртов и наработаны опытные образцы 5-бутоксиметилфурана и 5-пропоксиметилфурана массой более 100 г. Достигнутые выходы продуктов превышают 35%.

Изучены возможности применения 5-бутоксиметилфурана и 5-пропоксиметилфурана в качестве присадок к бензинам. Определены их октановые числа (исследовательский метод, 97,4±3,2 и 112,9±3,5, соответственно).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант No 13-03-00754.

Список литературы

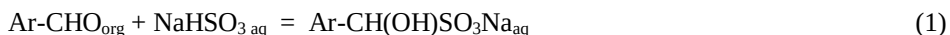
1. Lichtenthaler F.W. Towards improving the utility of ketoses as organic raw materials // Carbohydrate Research. 1998. Vol. 313, N2. Pp. 69–89.
2. Corma A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals // Chemical Reviews. 2007. Vol. 107, N10. Pp. 2411–2502.
3. Lange J.-P., Evert van der Heide, Jeroen van Buijtenen, Price R. Furfural – A Promising Platform for Lignocellulosic Biofuels // ChemSusChem. 2012. Vol. 5. 150–166.
4. Jia X.Q., Ma J.P., Che P.H., Lu F., Miao H., Gao J., Xu J. Direct conversion of fructose-based carbohydrates to 5-ethoxymethylfurfural catalyzed by AlCl_3 center in ethanol // J. of Energy Chemistry. 2013. Vol. 22. Iss. 1. Pp. 93–97.
5. Tarabanko V.E., Smirnova M.A., Chernyak M.Yu. Investigation of Acid-Catalytic Conversion of Carbohydrates in the Presence of Aliphatic Alcohols at Mild Temperatures // Chemistry for Sustainable Development (Russia). 2005. N13. Pp. 551–558.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СПОСОБА ОЧИСТКИ ВАНИЛИНА ПУТЕМ ВЫДЕЛЕНИЯ ЧЕРЕЗ ЕГО БИСУЛЬФИТНОЕ СОЕДИНЕНИЕ

В.Е. Тарабанько, К.Л. Кайгородов, Ю.В. Челбина, А.А. Ильин

*Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036
(Россия), e-mail: veta@icct.ru*

Продукты окисления лигнинов, кроме ванилина, в значительных концентрациях содержат различные фенолы, карбоновые кислоты и другие гидроксипроизводные [1, 2], и это свойство реакционных масс затрудняет выделение ванилина из реакционных масс и его очистку. Содержание карбонильных групп в лигнинах и продуктах их окисления, наоборот, невелико [1]. Эти особенности продуктов окисления лигнинов используются для первичной очистки ванилина бисульфитированием, его реэкстракцией из органической фазы в водный раствор бисульфита натрия [1, 3]:



Применение бисульфитирования для идентификации и очистки альдегидов общеизвестно, однако количественные данные по устойчивости ванилин-бисульфитного производного крайне ограничены ($K_{\text{obs}} = 350 \pm 20$ при концентрации бисульфита натрия в растворе до 1 моля на литр [4]). Количественные данные по устойчивости других бисульфитных производных ограничиваются в основном бензальдегидом ($\lg K_{\text{obs}} = 3,8$ при pH 4–6 [5, 6]).

Цель настоящей работы заключается в усовершенствовании процесса бисульфитной очистки ванилина, обеих его стадий, образования и разложения ванилин-бисульфитного производного.

Экспериментальная часть. Экстракцию проводили в пробирке, содержащей смесь ванилина в октанол и водный раствор NaHSO_3 , при соотношении объемов $V_{\text{org}} : V_{\text{aq}} = 10 : 1$. Пробирку встряхивали в течение 5 мин, при этом в области высоких концентраций ванилина и NaHSO_3 выпадал осадок. Органическую фазу (октанол) от осадка отделяли фильтрованием через стеклянный фильтр. Концентрацию ванилина в органической фазе до и после экстракции определяли спектрофотометрическим методом ($\lambda = 325$ нм). Содержание ванилина в осадке анализировали методом ГЖХ после кислотного разложения ванилин-бисульфитного производного и экстракции.

Коэффициент распределения ванилина рассчитывали как отношение равновесных концентраций ванилина в водной и органической фазах

$$D = [\text{Van}]_{\text{aq}} / [\text{Van}]_{\text{org}}, \quad (2)$$

где $[\text{Van}]_{\text{aq}}$ и $[\text{Van}]_{\text{org}}$ – равновесные концентрации ванилина в водной и органической фазах соответственно. В случае трехфазных систем (при образовании осадка ванилингидросульфитного производного) рассчитывали эффективный коэффициент распределения ванилина из органической фазы, в котором вместо равновесной концентрации в водной фазе использовали сумму масс ванилина в водной и твердой фазах, отнесенную к объему водной фазы v_{aq} :

$$[\text{Van}]_{\text{aq}} = (m(\text{Van}_{\text{aq}}) + m(\text{Van}_{\text{solid}})) / V_{\text{aq}}, \quad (3)$$

$$D = (m(\text{Van}_{\text{aq}}) + m(\text{Van}_{\text{solid}})) / (V_{\text{aq}} [\text{Van}]_{\text{org}}), \quad (4)$$

Именно это отношение (4) характеризует эффективность реэкстракции ванилина из органической фазы раствором гидросульфита.

Результаты и обсуждение. Установлено, что в области насыщенных концентраций бисульфита натрия (6,1 М) зависимость кажущегося коэффициента распределения от концентрации ванилина имеет выраженный экстремальный характер со значениями $D_{\max}$ вплоть до 250 (рис. 1), что более чем в 10 раз превышает значения коэффициентов распределения, полученных нами ранее при концентрациях бисульфита натрия до 1,2 М [4]. Высокие коэффициенты распределения и их экстремальная зависимость обусловлены выпадением осадка ванилин-бисульфитного производного: его масса определена и содержание ванилина в нем близко к исходной загрузке альдегида (рис. 2). При снижении концентрации бисульфита на 16%, с 6,1 до 5,1 М, максимальный коэффициент распределения падает вдвое, но экстремальная зависимость сохраняется (рис. 1).

Таким образом, впервые установлено, что в области насыщенных концентраций бисульфита натрия (NaHSO_3) в процессе бисульфитирования ванилина, ванилин-бисульфитное производное практически полностью выпадает в осадок, 80–90% и более. Это на порядок увеличивает эффективность извлечения ванилина из органической фазы и сокращает расходы реагентов, необходимых для выделения ванилина и регенерации бисульфита натрия.

Для полного исключения расхода реагентов на разложение ванилин-бисульфитного производного и регенерацию NaHSO_3 разложение ванилин-бисульфитного производного проводили не добавками серной кислоты, а путем его гидролиза и отгонки SO_2 из растворов с парами воды при повышенных температурах.

Установлено, что такой подход позволяет практически полностью разложить ванилин-бисульфитное производное без добавок кислот при температурах 120–150 °С.

Для оценки влияния количества отогнанного с парами воды сернистого ангидрида на массу ванилина, выделяемого при разложении бисульфитного производного, изучена экстракция ванилина из модельных растворов сульфит-бисульфит натрия, моделирующих стехиометрию гидролиза гидросульфита натрия (рис. 3):

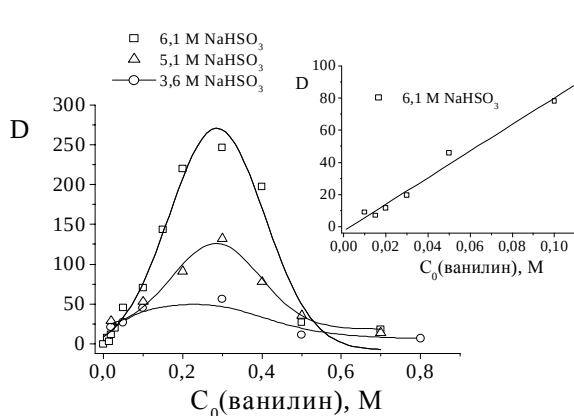


Рис. 1. Зависимость кажущегося коэффициента распределения ванилина от его исходной концентрации в системе октанол – вода. Условия процесса: исходная концентрация гидросульфита натрия 6,1 М (верхняя кривая и ее начальный участок справа), 5,1 М (средняя кривая) и 3,6 М (нижняя кривая), $V_{\text{орг}}/V_{\text{aq}} = 10:1$

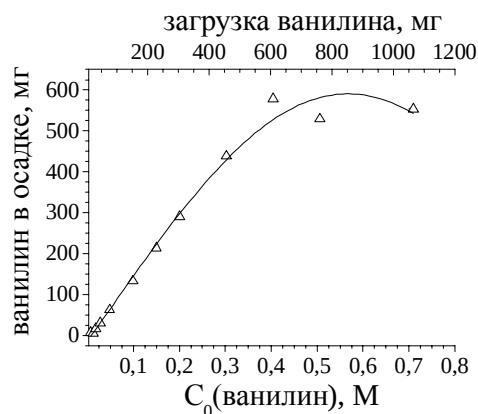


Рис. 2. Зависимость массы ванилина в осадке гидросульфитного производного от его загрузки (верхняя абсцисса). Нижняя координата – исходная концентрация ванилина в октаноле. Условия процесса: 1 мл 6,1 М гидросульфита натрия, 10 мл октанола

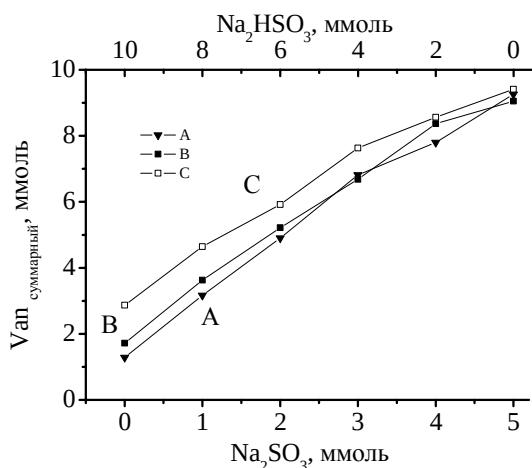


Рис. 3. Зависимость количества экстрагируемого хлороформом ванилина от количества сульфита и бисульфита натрия в системе ванилин – гидросульфит – вода. Условия процесса: 0,01 моль ванилина, А, В, С – 10, 20, 40 мл H_2O , соответственно

Следует отметить, что растворимость ванилина даже в чистом растворе сульфита натрия, не содержащем бисульфит-ионов, намного превышает его растворимость в воде. Очевидно, это объясняется достаточно высокой кислотностью ванилина и протеканием реакции



с образованием ванилата натрия и ванилин-бисульфитного производного. Реакция (6) осложняет выделение ванилина из сульфитных растворов, но степень его экстракции, например, хлороформом, может достигать 90% (рис. 3).

Таким образом, полученные результаты позволяют полностью исключить расход кислоты и щелочи на стадиях разложения ванилин-бисульфитного производного и на порядок повысить эффективность реэкстракции ванилина из органической фазы растворами бисульфита натрия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности, грант 11-03-98032.

Список литературы

1. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. М., 1983. 154 с.
2. Грушников О.П., Елкин В.В. Достижения и проблемы химии лигнина. М., 1973. 189 с.
3. Камалдина О.Д., Массов Я.А. Получение ванилина из лигносульфонатов. М., 1959. 38 с.
4. Тарабанько В.Е., Челбина Ю.В., Кайгородов К.Л. Исследование экстракции ванилина монооктиламином и трибутилфосфатом // Химия растительного сырья. 2008. №4. С. 89–94.
5. Kokes F.C., Hall R.E. A Reexamination of the Equilibrium Addition of Bisulfate and Sulfite Ions to benzaldehyde // J. Org. Chem. 1975. Vol. 40. Pp. 1632–1636.
6. Olson T.M., Boyce S.D., Hoffmann M.R. Kinetics, Thermodynamics, and Mechanism of the Formation of Benzaldehyde-S (IV) Adducts // J. Phys. Chem. 1986. Vol. 90. Pp. 2482–2488.

МОДИФИКАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ АЛЬФА-АНГЕЛИКАЛАКТОНОМ

В.Е. Тарабанько, К.Л. Кайгородов

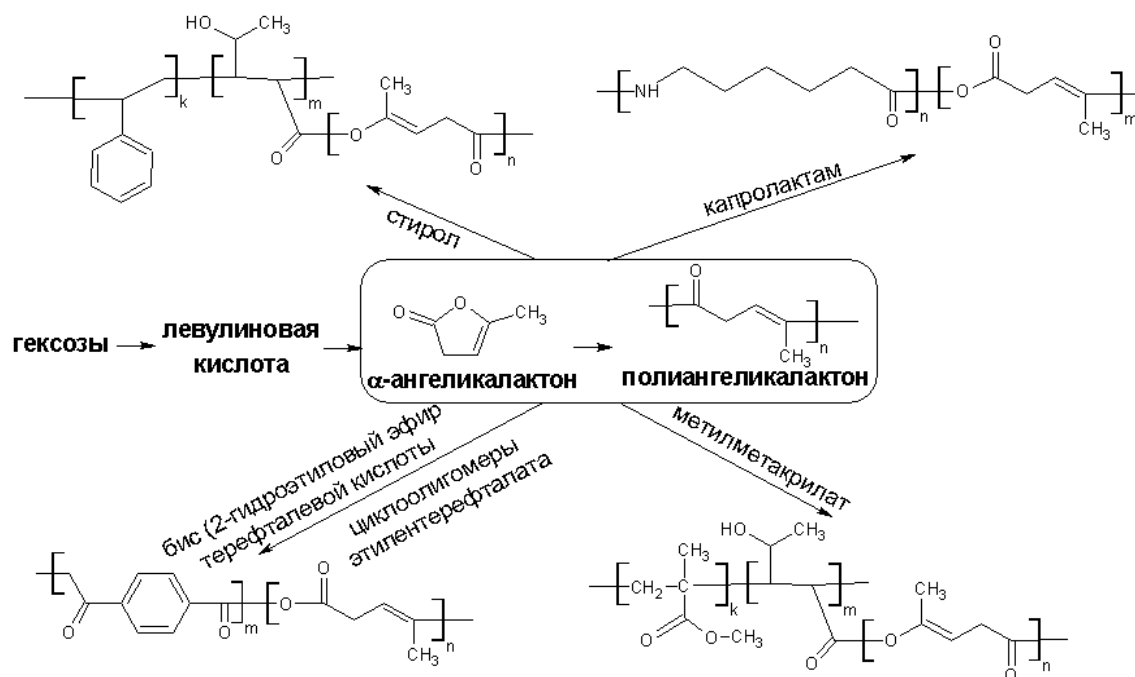
*Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036
(Россия), e-mail: veta@icct.ru*

Одним из путей придания полимерам способности к биodeградации, т.е. разрушению их в окружающей среде до безопасных, нетоксичных соединений, является получение сополимеров с мономерами либо полимерами, этой способностью обладающими [1, 2]. Так, получаемые из возобновляемого сырья α -ангеликалактон (5-метил-2(3H)-фуранон, АЛ) и продукт его анионной полимеризации – полиангеликалактон (ПАЛ), биоразлагаемый непредельный полиэфир [3], способны сополимеризоваться со стиролом [4]. Полиангеликалактон, на стадии полимеризации модифицированный небольшими добавками стирола, имеет физико-механические свойства, близкие к стиролу общего назначения, и поддается биodeградации в серой лесной почве [4]. Биodeградируемые сополимеры ангеликалактона, за исключением наших работ [4, 5], в литературе не описаны.

Цель настоящей работы заключается в демонстрации возможностей модификации промышленных полимеров α -ангеликалактоном и полиангеликалактоном для придания им свойств биodeградируемости.

Нами впервые синтезированы сополимеры α -ангеликалактона и полиангеликалактона, продуктов переработки растительного сырья с такими промышленными полимерами, как полистирол, поликапролактан, полиметакрилат и полиэтилентерефталат (схема 1).

Полиангеликалактон ($M_w = 3200$ а.е.м.) получали полимеризацией АЛ в присутствии бутилата натрия [3]. Соплимеры стирола и α -ангеликалактона получали радикальной сополимеризацией в блоке. Блок-сополимеры полиангеликалактона со стиролом получали катионной сополимеризацией в блоке. Соплимеры АЛ и блок-сополимеры ПАЛ с капролактамом получали гидролитической полимеризацией в блоке. Соплимеры метилметакрилата с α -ангеликалактоном получали радикальной сополимеризацией в блоке. Блок-сополимеры полиангеликалактона и метилметакрилата получали катионной сополимеризацией в блоке. Синтез сополимеров полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и α -ангеликалактона проводили взаимодействием циклоолигомеров этилентерефталата и ангеликалактона в присутствии катализатора. Деполимеризацию ПЭТФ в циклооктамер проводили согласно [6]. Синтез сополимеров полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и полиангеликалактона проводили сплавлением ПЭТФ и ПАЛ при 160 °С в присутствии толуолдиизоцианата в качестве сшивающего агента.



Сополимеры α-ангеликалактона и полиангеликалактона

Структуру полученных полимеров исследовали с помощью ЯМР-спектроскопии. Спектры ЯМР записаны на спектрометрах BrukerDPX-200W (200 МГц) и Bruker Avance III 600 (600 МГц) (Центр коллективного пользования Красноярского научного центра СО РАН) с привязкой к дейтериевому сигналу растворителя. Упругопрочностные свойства определяли по ГОСТ 270-75 на лабораторной установке, откалиброванной по результатам определений на машине ZMGI 250.

Биодеградацию полученных сополимеров оценивали по их разрушению в серой лесной почве соснового бора и в компостных кучах, в условиях аэробного и анаэробного компостирования.

Физико-механические характеристики полученных сополимеров и данные по их биодеградации представлены в таблице. Добавки ангеликалактона в пределах 1–20% незначительно снижают прочностные показатели сополимеров, за исключением показателя удлинения при разрыве. Исключение составляют блок-сополимеры полиэтилентерефталата, имеющие большую молекулярную массу и лучшие прочностные показатели по сравнению с исходным ПЭТФ.

Некоторые физико-механические характеристики сополимеров с ПАЛ и АЛ и данные по их биодеградации.

ПС – полистирол, ПКА – поликапроамид, ПММА – полиметилметакрилат

Основной компонент, мол. %	M _w , Ч10 ³		ε, % (±7%)		σ _m , МПа (±4)		σ _p , МПа (±4)		Δm/τ**, %/недели	
ПС	ПАЛ	АЛ	ПАЛ	АЛ	ПАЛ	АЛ	ПАЛ	АЛ	ПАЛ	АЛ
100	125,4	125,4	1,2	1,2	29	29	38	38	0/25	0/25
80	132,8	83,6	12	12	26	26	37	37	100/16	100/25
60	60,8	15,6	120	118	20	20	33	33	100/13	100/23
ПКА										
100	32,8	32,8	124	124	45	45	86	86	0/20	0/20
95	30,2	27,6	102	18	41	44	76	83	100/17	100/18
60	23,9	19,7	73	15	38	40	63	59	100/10	100/14
ПЭТФ										
100	44	44	83	83	58	58	132	132	4/20	4/20
99	96,2	53,7	122	70	57	54	118	172	14/20	22/20
95	150,2	59,4	104	70	50	52	115	177	17/20	19/20
80	136,5	73,9	60	125	46	48	70	108	75/20	58/20
ПММА										
100	141,6	141,6	4,6	4,6	100*	100*	76	76	0/20	0/20
90	145,2	137,1	5,7	4,4	102*	96*	82	69	100/10	100/14
80	134,7	113,3	8,0	4,9	102*	74*	80	55	100/9	100/11

M_w – средневесовая молекулярная масса; ε – удлинение при разрыве; σ_m – предел текучести при растяжении; σ_p – разрушающее напряжение при разрыве; * – разрушающее напряжение при статическом изгибе; ** – биодеградация в условиях аэробного компостирования, (потеря массы, %)/ (продолжительность, недели).

Сополимеры и блок-сополимеры капроамида и стирола с малым содержанием ангеликалактона подвергаются частичной деградации (механическая фрагментация образца) в серой лесной почве в течение 150–200 сут. За исключением сополимеров ЭТФ, сополимеры с АЛ и ПАЛ полностью деградируют в условиях аэробного компостирования в течение 9–25 недель, и их биостойкость снижается при увеличении доли ангеликалактона (табл.). Полимеры, немодифицированные ангеликалактоном, в изученных условиях биodeградации не поддаются.

Сополимеры и блок-сополимеры этилентерепфталата с содержанием ангеликалактона 1–5% более устойчивы в условиях аэробного компостирования и деградируют с потерей массы 14–22% в течение 20 недель. Для достижения потери массы 10–20% за полгода достаточно внедрить в полимер 1–10% ангеликалактона. В анаэробных условиях биodeградация начинается быстрее и отчетливо видна уже на второй – четвертой неделе. Далее разрушение в аэробных и анаэробных условиях идет с сопоставимыми скоростями и через 20 недель деградации потери массы полимеров оказываются близки между собой и находятся в интервале 10–25%. Следует отметить, что по мере увеличения продолжительности аэробного компостирования скорость биodeградации возрастает в 5–10 раз и превышает скорость анаэробного процесса.

Полученные результаты показывают, что модификация изученных промышленных полимеров малыми добавками ангеликалактона и полиангеликалактона (1–10% масс.) позволяет получать биodeградируемые сополимеры с физико-механическими свойствами, вполне соответствующими немодифицированным материалам. Это открывает возможности создания новых биodeградируемых упаковочных материалов, а также материалов медицинского назначения.

Биостойкость сополимеров, содержащих полиангеликалактон с полиэфирными межмолекулярными связями, оказывается заметно ниже по сравнению с сополимерами, образованными в основном путем сополимеризации с ангеликалактоном по двойным связям. Наиболее стойкими в отношении биodeградации являются сополимеры этилентерепфталата, которые теряют 10–20% массы в условиях аэробного и анаэробного компостирования в течение 20 недель. Сополимеры стирола, капролактама и метилметакрилата полностью разрушаются (100 % потеря массы) при аэробном компостировании в течение 9–25 недель. Модифицированные полистирол и поликапролактамы деградируют в серой лесной почве (полное механическое разрушение образцов) в течение 20–30 недель. Немодифицированные полимеры в таких условиях биodeградации практически не поддаются.

Список литературы

1. Sharma S.K., Mudhoo A. A Handbook of Applied Biopolymer Technology: Synthesis, UK: The Royal Society of Chemistry, 2011. P. 482.
2. Фомин В.А., Гузев В.В. Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования // Пластические массы. 2001. №2. С. 42–46.
3. Тарабанько В.Е., Кайгородов К.Л., Соколенко В.А., Черняк М.Ю. Исследование полимеризации α -ангеликалактона // Химия растительного сырья. 2006. №2. С. 37–41.
4. Тарабанько В.Е., Кайгородов К.Л. Новые биоразлагаемые полимеры на основе α -ангеликалактона // Химия в интересах устойчивого развития. 2010. Т. 18. №3. С. 395–403.
5. Кузнецов Б.Н., Тарабанько В.Е. // Экология и промышленность России. 2010. 5. С. 52–54.
6. Marshall J., Todd A. The thermal degradation of polyethylene terephthalate // Transactions of the Faraday Society. 1953. Vol. 49. Pp. 67–78.

II. СОСТАВ, СТРОЕНИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

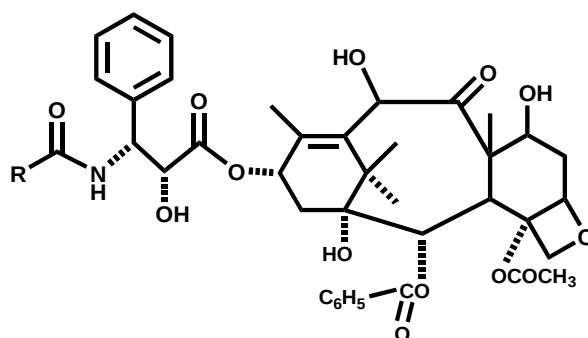
РАСТИТЕЛЬНЫЕ МЕТАБОЛИТЫ В ДИЗАЙНЕ СОВРЕМЕННЫХ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ ПРЕПАРАТОВ

Н.Ф. Салахутдинов

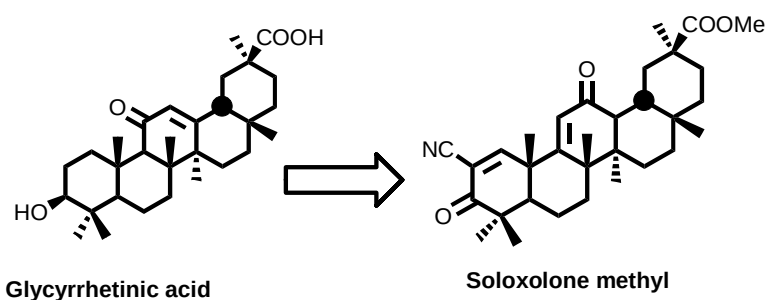
Новосибирский институт органической химии СО РАН, пр. акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: anvar@nioch.nsc.ru

В докладе рассматривается роль различных классов растительных метаболитов в создании современных противоопухолевых препаратов, как использующихся в медицине в настоящее время, так и находящихся на различных этапах доклинических и клинических испытаний.

Особое внимание уделено следующим классам соединений: таксоиды, флаваноиды, тритерпеновые кислоты, фенольные соединения, алкалоиды, лактоны. Рассматриваются синтетические трансформации различных растительных метаболитов и связь «структура – активность».



Таксол, R = C₆H₅
Доцетаксел, R = (CH₃)CO



Glycyrrhetic acid

Soloxolone methyl



Аланинамид БК

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРАКТИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ ПРЕПАРАТОВ ИЗ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ БИОМАССЫ ЛИСТВЕННОЙ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ, ПИЩЕВОЙ И СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В.А. Бабкин

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033
(Россия), e-mail: babkin@irioh.irk.ru

Для повышения биодоступности и снижения токсичности известного противовирусного препарата арбидола механохимическим синтезом получен его водорастворимый клатрат с арабиногалактаном (АГ) – полисахаридом из лиственницы сибирской. Предварительное тестирование полученного препарата показало, что он обладает выраженным противовирусным действием в условиях тестирования *in vitro*, снижая вирусные титры на 2,5–3,0 lg относительно контроля инфекционной активности. Достоверно установлено, что доза введенного арбидола в составе клатрата может быть снижена в три раза при сохранении адекватного уровня противовирусной активности немодифицированного препарата.

Аналогично синтезирован клатрат АГ с противогриппозным препаратом ремантадином что позволило существенно снизить токсичность ремантадина. Это исследование открывает возможности создания эффективных противовирусных препаратов нового поколения.

При механохимической обработке происходит разрушение кристаллической решетки лекарственного вещества и его молекулярное диспергирование в матрице полисахарида. Сравнение ИК и ЯМР ¹³C спектров механокомпозиции со спектрами исходных веществ и их необработанной смеси свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия использованных субстратов с АГ.

Проведено исследование по оценке эффективности и безопасности биокомпозиции АГ (95%) с дигидрокверцетином (ДКВ, 5%), полученного механохимическим синтезом. В исследовании оценивалось влияние данного биокомпозиции на переносимость и эффективность лечения у пациентов, получающих стандартную химиотерапию по поводу злокачественных новообразований. Использование биокомпозиции в сочетании со стандартной химиотерапией хорошо переносится пациентами и приводит к уменьшению токсичности лечения, профилактики гематологических осложнений и улучшению качества жизни пациентов.

Биофлавоноид дигидрокверцетин при хранении в растворах этилацетата и ацетонитрила не обнаруживает изменения в энантиомерном составе. Однако при хранении вещества в спирте происходит снижение содержания наиболее биологически активного (+)2R3R-изомера, что наблюдается, начиная с первого дня хранения. Этот факт имеет значение при выборе технологических параметров выделения ДКВ из древесины.

По проекту ОХНМ в 2013 г. создана опытная установка по ранее разработанной технологии получения дигидрокверцетина (ДКВ) с содержанием не менее 96% наиболее биологически активного (+)2R3R-изомера.

Исследование полученного препарата на модели энтеровирусной инфекции показало, что при развитии у мышей панкреатита и миокардита снижается репродукция вируса на три порядка, это выше, чем действие применяемого на практике синтетического препарата рибавирин.

Параллельно с получением противовирусных препаратов на основе экстрактивных соединений биомассы лиственницы проводятся работы по созданию экономически выгодной и экологически безопасной технологии производства из отходов лесопиления лиственницы дешевого комплексного комбикорма для сельскохозяйственных животных, обладающего лечебно-профилактическим действием при различных болезнях молодняка продуктивных животных.

Полученные результаты применения комбикорма на сельскохозяйственных животных следующие (по сравнению с контролем): увеличение среднесуточных привесов поросят на 30–37%; увеличение живой массы телят за 18 мес. на 7,8%; увеличение удоев коров за период лактации на 14,5%.

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ФЛАВОНОИДОВ *EQUISETUM ARVENSE* L.

В.М. Боначева, Э.Х. Ботиров

Сургутский государственный университет, ХМАО – Югры, ул. Ленина, 1, Сургут (Россия),
e-mail: bwmbeml@mail.ru

В научном мире интерес к флавоноидам очень велик. На основе флавоноидов возможно создание новых высокоактивных лекарственных препаратов, обладающих противовоспалительной, антиканцерогенной, противовирусной, антипаразитарной или бактерицидной активностью [1–2].

Большой интерес с этой точки зрения представляет *Equisetum arvense* L. (хвощ полевой), содержащий ценные для исследователей фенольные соединения, в том числе флавоноиды.

Хвощ полевой (*Equisetum arvense* L.) – многолетнее травянистое споровое растение с ползучим, глубоко погруженным, буровато-черным корневищем. Это самый распространенный вид хвоща, произрастающий в нашей стране почти повсюду. Он растет на лугах, в еловых, светлых хвойных, липовых, осиновых, сосново-березовых, березовых и смешанных лесах. Как сорняк часто встречается на полях и огородах. Природные запасы хвоща полевого в сотни раз превышают потребности в его сырье [3].

Хвощ полевой как лекарственное растение был известен с давних времен. Сегодня его используют не только в народной, но и в официальной медицине для лечения многих заболеваний. Такое многостороннее действие растения, по-видимому, обусловлено его богатым химическим составом. В нем найдены сапонины, алкалоиды, дубильные вещества, смолы, горечи, также обнаружены яблочная, аконитовая, кремневая и щавелевая кислоты, витамины С, В, каротин. Обнаружен целый комплекс фенольных соединений: флавоноиды, представленные гликозидами кверцетина, кемпферола, лютеолина и др. [4–6].

Для выделения интересующих нас компонентов воздушно-сухое измельченное сырье хвоща полевого (900 г), собранного летом 2009 г., пятикратно экстрагировали 85% этиловым спиртом при комнатной температуре. Полученный экстракт сгущали в вакууме, разбавляли водой в соотношении 1 : 1 и затем последовательно обрабатывали петролевым эфиром, хлороформом, этилацетатом и *n*-бутанолом. Из этилацетатной фракции хроматографированием на колонке с силикагелем выделили 150 мг апигенина (1), а из бутанольной фракции (10 г) получили 150 мг кемпферол-3-О-β-D-глюкопиранозил-7-О-β-D-глюкопиранозид (эквизетрина, 2) и 200 мг кемпферол-3-О-рутинозил-7-О-рамнозида (3).

Идентифицировали полученные соединения на основании результатов химических превращений и спектральных данных, а также сравнением с подлинными образцами.

Апигенин (5,7,4'-тригидроксофлавоон) (1) – светло-желтые кристаллы с т.пл. 346–347 °С, состава C₁₅H₁₀O₅. Его УФ характерен для флавонов и содержит полосы поглощения при длине волны 271 и 322 нм [7].

¹H-ЯМР-спектр (δ_н, м.д.): 12,95 (1H, уш.с., 5-OH), 7,89 (2H, д, 8,8 Гц, H-2',6'), 7,10 (2H, д, 8,8 Гц, H-3',5'), 6,75 (1H, с, H-3), 6,46 (1H, д, 2,0 Гц, H-8), 6,20 (1H, д, 2,0 Гц, H-6).

В спектре ЯМР-¹³C (δ_с, м.д.): 182,2 (C-4), 164,6 (C-2), 164,2 (C-7), 161,7 (C-4'), 161,6 (C-9), 157,8 (C-5), 128,9 (C-2'), 128,8 (C-6'), 121,6 (C-1'), 116,9 (C-3'), 116,8 (C-5'), 110,0 (C-9), 104,2 (C-10), 103,9 (C-3), 99,3 (C-6), 94,4 (C-8) [8].

Кемпферол-3,7-ди-О-β-D-глюкопиранозид (2) – светло-желтое кристаллическое вещество, состава C₂₇H₃₀O₁₆, т.пл. 162–163 °С, масс-спектр (m/z): 286 (M⁺ агликаона кемпферола), λ_{max} 272, 359 нм.

¹H-ЯМР- спектр (δ, DMSO-d₆): 3,05-3,55 (протоны сахарной части), 5,45 (д, 7,4 Гц, H-1''' аномер H-Glc), 5,52 (д, 7,9 Гц, H-1'' аномер H-Glc), 6,78 (уш.с, H-6), 6,86 (д, 3,0 Гц, H-8), 7,54 (д, 9,5 Гц, H-3',5'), 8,05 (д, 9,5 Гц, H-2',6'), 12,60 м.д. (уш.с, 5-OH).

Кемпферол-3-О-рутинозил-7-О-рамнозид (3) – кристаллы светло-желтого цвета, состава C₃₃H₄₀O₁₉, масс-спектр (m/z): 286 (M⁺ агликаона), т.пл. 148–149 °С. УФ-спектр: λ_{max}^{этанол} 271,360 нм.

ИК-спектр (см⁻¹): 3372–3277 см⁻¹ (ОН-группы), 1652 см⁻¹ (C=O γ-пирона), 1591 см⁻¹ (ароматические C=C связи), 1100–1000 см⁻¹ (гликозидные C-O связи) и др.

¹H-ЯМР-спектр (δ, DMSO-d₆): 0,98 (д, 6,9 Гц, CH₃-рамнозы биозы), 1,13 (д, 6,0 Гц, CH₃-7-рамнозы), 3,05-3,87 (м, протоны углеводной части), 5,16 (д, 2,1 Гц, H-1''' аномер H-Rha биозы), 5,32 (д, 7,5 Гц, H-1''' аномер H-Glc), 5,53 (д, 2,0 Гц, H-1'' аномер H-Rha), 6,42 (H, д, 2,0 Гц, H-6), 6,76 (H, д, 2,0 Гц, H-8), 6,87 (2H, д, 8,8 Гц, H-3', H-5'), 8,00 (2H, д, 8,8 Гц, H-2', H-6'), 12,60 м.д. (уш.с, 5-OH).

В результате полного кислотного гидролиза гликозида (3) 5% соляной кислотой получили кемпферол, L-рамнозу и D-глюкозу, которые идентифицировали методом ТСХ, используя подлинные образцы.

Соединение 3 впервые обнаружено в хвоще полевым.

Список литературы

1. Garcia A., Bocanegra-Garcia V., Palma-Nicolas J.P., Rivera G. Recent advances in antitubercular natural products // Med. Chemie. 2012. Pp. 1–23.
2. Hemaiswarja S., Kruthiventi A.K., Doble M. Synergism between natural products and antibiotics against infections diseases // Phytomedicine. 2008. №15. Pp. 639–652.
3. Тиктинский О.Д. Лечебное действие почечного чая и полевого хвоща при мочекишечной диатезе // Урология и нефрология. 1983. №1. С. 47–50.
4. Чиков П.С. Атлас ареалов и ресурсов лекарственных растений СССР. М., 1976. С. 320.
5. Берхин Е.Б. Растения отечественной флоры, обладающие диуретическим действием // Растительные ресурсы. 1968. Т. 4, вып. 1. С. 125–132.
6. Новиков А. Лечебное значение полевого хвоща // Вет. фельдшер. 1993. №6. С. 214–215.
7. Коруткин Д.Ю., Абилов Ж.А., Музычкина Р.А., Толстиков Г.А. Природные флавоноиды. Новосибирск, 2007. С. 232.
8. Shuang Liang, Zhi Xiong, Junmian Tian and Wei-Dong Zhang. Flavones from *Daphne feddei* // Chemistry of Natural Compounds. 2011. Vol. 47, N5. Pp. 816–817.

КУМАРИНЫ ТРЕХ ВИДОВ РАСТЕНИЙ РОДА *HAPLOPHYLLUM* A. JUSS.

Э.Х. Ботиров¹, М.П. Юлдашев², А.Д. Маткаримов², В.М. Маликов²

¹Сургутский государственный университет ХМАО–Югры, ул. Ленина, 1, Сургут, 628412 (Россия),
e-mail: botirov-nepi@mail.ru

²Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова, АН РУз, ул. Мирзо Улугбека,
77, Ташкент, 700170 (Республика Узбекистан)

Растения рода *Haplophyllum* (семейство Rutaceae) в мировом масштабе представлены около 70 видами, которые распространены от Средиземноморья до Западной Сибири [1–3]. Различные виды *Haplophyllum* издавна применяются в народной медицине для лечения кожных, нервных заболеваний, а также в качестве противоядия при отравлениях, жаропонижающего, болеутоляющего, слабительного средства, при заболеваниях желудка и селезенки. Экстракты некоторых видов проявляют противоопухолевую и цитотоксическую активность [2].

Нами фитохимическому исследованию на наличие кумаринов подвергнуты три вида *Haplophyllum*: *H. perforatum* Kar et Kir, *H. obtusifolium* Ledeb, *H. davuricum* (L.) G.Don, из которых выделено 26 кумаринов.

Анализ состава и структуры выделенных веществ показывает, что каждый изученный нами вид продуцирует кумарины определенного структурного типа. Например, *H. perforatum* содержит производные 6,7-диоксикумарина [4], тогда как *H. davuricum* продуцирует в основном вещества, относящиеся к производным 7-окси- и 5,7-диоксикумарина [5]. Из надземной части *H. obtusifolium* выделены производные 6,7-диокси- и 6,7,8-триоксикумарина [6], а из корней – производное 7-оксикумарина обтусифолин, содержащий две пренильные группы [7]. Скополетин выделен из всех трех вышеуказанных видов. Следует отметить, что среди изученных видов только *H. obtusifolium* продуцирует производные 6,7,8-триоксикумарина, которые могут служить хемотаксономическим признаком на видовом уровне.

Из изученных видов *Haplophyllum* нами выделено 13 кумариновых гликозидов, в том числе 6 монозидов, 6 биозидов и 1 триозид. Все они являются гликозидами умбеллиферона (7-гидроксикумарина), скополетина (6-метокси-7-гидроксикумарина) и фраксетина (6-метокси-7,8-дигидроксикумарина). Составной частью биозидов являются рутиноза [6-О-(α -L-рамнопира-нозил)-D-глюкоза] и неогесперидоза [2-О-(α -L-рамнопиранозил)-D-глюкоза], а триозида хаппоперозида Е – 2-рамнозилрутиноза.

Обнаружены 5 этерифицированных гликозидов, ацильные группы которых локализованы в углеводной части и представлены остатками уксусной, п-кумаровой и феруловой кислот. Из *H. davuricum* выделен первый кумарин-С-гликозид даурозид Д (6-С- β -D-глюкопиранозил-5,7-дигидроксикумарин). На примере *H. obtusifolium* показано вариабельность качественного и количественного состава кумаринов надземной части в зависимости от периода вегетации растения. Кумарины обтусидин (12) и обтусифолин содержат необычную α,α -диметилаллилную группу в положении С-3 кумаринового ядра.

Для обнаружения кумаринов на пластинках ТСХ широко используют их способность флуоресцировать при облучении УФ-лучами. Нами установлено, что в отличие от производных 7-окси- и 5,7-диоксикумарина производные 6,7,8-триоксикумарина с незамещенной гидроксильной группой в положениях С-7 и С-8 (обтусидин, обтусипренин, обтусипренол) на пластинках силикагеля не флуоресцируют в УФ-свете, а обнаруживаются в виде темно-коричневых пятен.

Анализ структуры выделенных кумаринов позволяет предполагать, что, по-видимому, предшественником всех кумаринов *H. obtusifolium* является скополетин (1), из которого в результате гликозилирования, пренили-

рования и последующих реакций ацилирования, окисления и т.п. образуются другие 6,7-дизамещенные кумарины (схема 1). Включение изопентенильного радикала (пренилирование) осуществляется действием резонансно-стабилизированного аллильного катиона $[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2^+]$, образующегося из γ,γ -диметилаллилпирофосфата на 7-гидроксикумарины [8]. Ионизация 7-гидроксикумаринов ведет к феноксид-иону, который, взаимодействуя с вышеуказанным аллильным катионом, превращается в 7-О-изопентенилкумарины. Локализация отрицательного заряда на атомах С-6 и С-8 создает благоприятные условия для синтеза соответствующих С-изопентенилкумаринов [8]. Доказана возможность образования фраксетина (7) в результате окисления скополетина *in vivo* [8]. Очевидно, фраксетин далее превращается в капенсин (8), обтусипренин (10), фраксетин-7-О-глюкозид (14) и другие кумарины, указанные на схеме 1. Обтусидин (12) синтезируется из капенсина (8) в результате трехступенчатой перегруппировки Кляйзена (схема 1). Эту реакцию мы осуществляли в лабораторных условиях [9]. Нами также проведена химическая корреляция обтусипренола (11) с обтусипренином (10). При окислении диацетилобтусипренина диоксидом селена в уксусном ангидриде получен триацетилобтусипренол, щелочной гидролиз которого привел к получению обтусипренола (11).

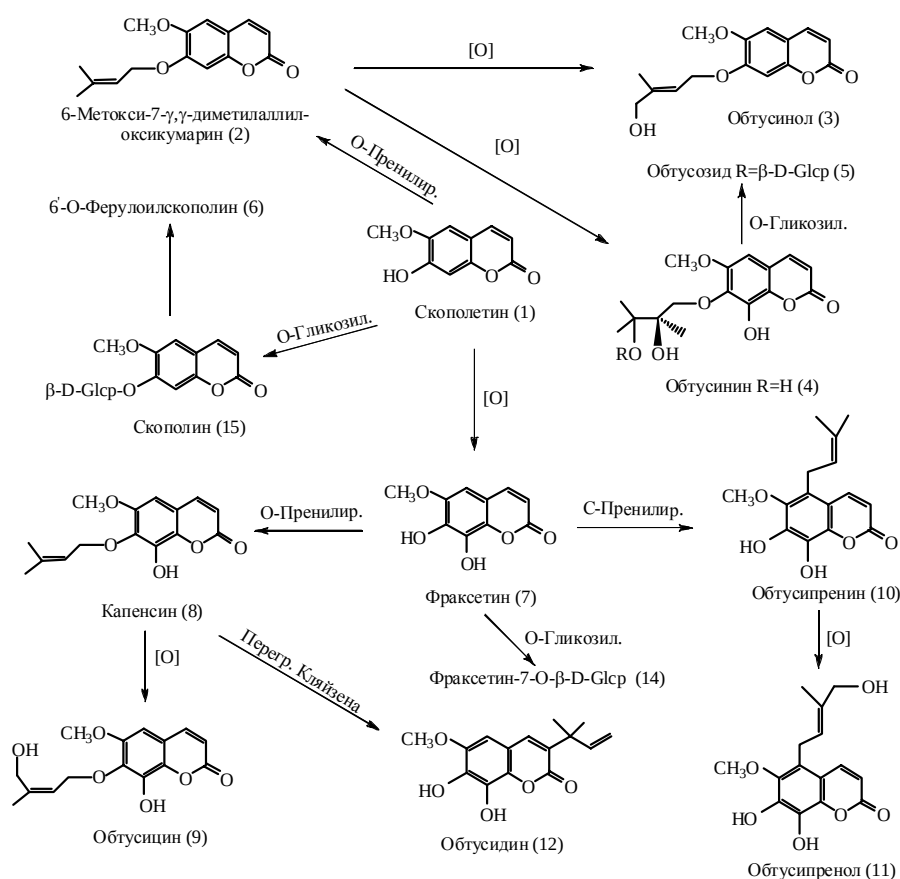
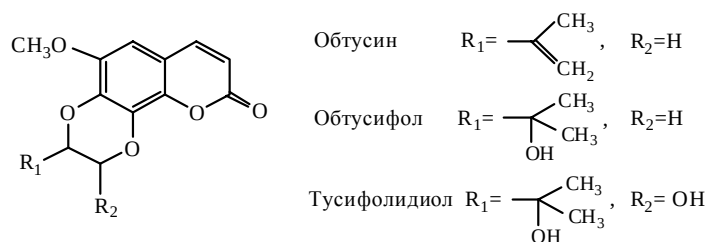


Схема 1. Возможная схема биогенеза кумаринов *H. obtusifolium* Ledeb

Из растения *Haplophyllum obtusifolium*, собранного на территории Туркмении, были выделены кумарины обтусин, обтусифол, тусифолидиол [10–12], для которых предложены следующие структурные формулы:



Анализ структуры выделенных из *Haplophyllum obtusifolium* кумаринов и биогенетических путей их образования позволяет пересмотреть предложенное для обтусина, обтусифола и тусифолидиола строение. Следует отметить, что 7-О-пернильные производные фраксетина часто встречаются в растениях, тогда как 8-О-пренильные производные практически не обнаружены. Это, вероятно, связано с большей кислотностью и лег-

костью ионизации 7-ОН группы с образованием феноксид-иона, легко образующего 7-О-пренильные кумарины в результате взаимодействия с катионом $[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2^+]$ [8]. Очевидно, окисление 7-О-пренилированного кумарина капенсина (8) приводит к эпоксиду 8а, который в результате циклизации образует обтусифол. Далее дегидратация обтусифола приводит к обтусину, а окисление – к тусифолидиолу (схема 2). Таким образом, вышеуказанные кумарины должны иметь строение, указанное на схеме 2.

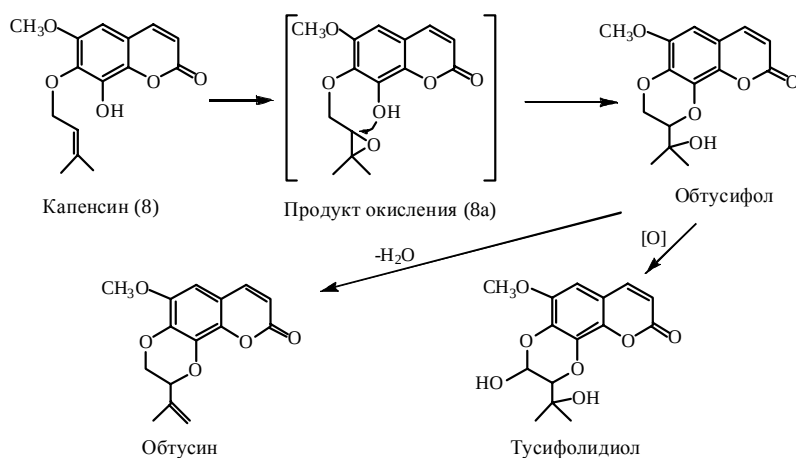


Схема 2. Биосинтез обтусифола, обтусина и тусифолидиола из капенсина

Выделение из *Haplophyllum obtusifolium* кумарина хаптусинола, содержащего 2-гидрокси-3-метилбутокси группу в положении 7 кумаринового ядра [12], и установление строения пурпуренола методом РСА подтверждают наше предположение.

Список литературы

1. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование. Семейства Rutaceae-Elaeagnaceae. Л., 1988. С. 10–15.
2. Маркова Л.П., Беленовская Л.М., Надежина Т.П., Синицкий В.С. Дикорастущие полезные растения флоры Монгольской Народной Республики. Л., 1985. С. 78–79.
3. Ulubelen A., Öztürk M. Alkaloids, coumarins and lignans from *Haplophyllum* species // Rec. Nat. Prod. 2008. Vol. 2, N3. Pp. 54–69.
4. Юлдашев М.П. Кумариновые и флавоноловые гликозиды *Haplophyllum perforatum* (М.В.) Kar et Kir.и *Ferula varia* (Schrenk) Trautv. : Автореф. ... дисс. канд. хим. наук. Ташкент, 1988. 21 с.
5. Batirov E. Kh., Matkarimov A.D., Batsuren D., Malikov V.M. New coumarins and lignans from *Haplophyllum obtusifolium* and *H. dauricum* // Proc. first Inter. conf. Chem. and biotechnol. biol. active natur. prod. Varna, 1981. Vol. 3, N1. Pp. 120–123
6. Маткаримов А.Д. Изучение кумаринов *Haplophyllum obtusifolium* Ledeb. : автореф. ... дисс. канд. хим. наук. Ташкент, 1985. 23 с.
7. Бессонова И.А., Батиров Э.Х., Ягудаев М.Р. Обтусифолин – новый кумарин из корней *Haplophyllum obtusifolium* // Химия природных соединений. 1988. №2. С. 187–189.
8. Murray R.D.H, Mendez J., Brown S.A. The natural coumarins. New-York: John Wiley and Sons, 1982. 648 p.
9. Маткаримов А.Д. Батиров Э.Х., Маликов В.М., Сейтмуратов Е. Строение обтусидина и обтусипренина // Химия природных соединений. 1982. №2. С. 173–176.
10. Абышев А.З., Гашимов Н.Ф. Обтусин – новый кумарин из *Haplophyllum obtusifolium* // Химия природных соединений. 1979. №3. С. 403–404.
11. Абышев А.З., Змейков В.П., Сидорова И.П. Спектры ЯМР ^{13}C и строение некоторых производных кумарина // Химия природных соединений. 1983. №3. С. 301–306.
12. Абышев А.З., Гашимов Н.Ф. Хаптусинол – новый кумарин из *Haplophyllum obtusifolium* // Химия природных соединений. 1979. №6. С. 845.

ИССЛЕДОВАНИЕ АЛКАЛОИДНОГО СОСТАВА МАКА КУВАЕВА (*PAPAVER KUVAJEVII* SCHAULO ET SONNIKOVA)

М.О. Коротких¹, Н.А. Панкрушина¹, А.Е. Сонникова²

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр. академика
Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия)

²Саяно-Шушенский государственный природный биосферный заповедник, ул. Заповедная, 7,
п. Шушенское, Шушенский район, Красноярский край, 662713 (Россия), e-mail: korotkih@nioch.nsc.ru

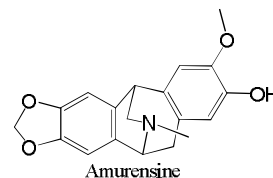
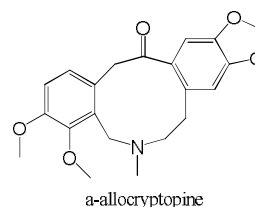
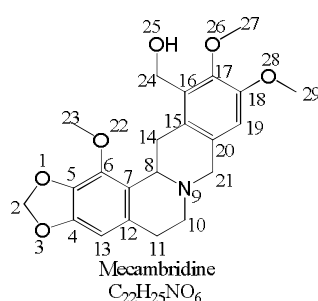
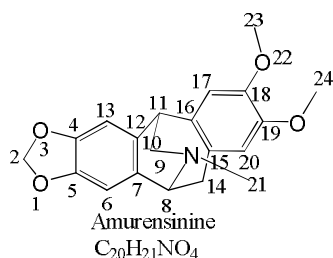
Представители семейства маковых содержат многочисленные и разнообразные алкалоиды – производные изохинолина, изопавина – папаверин, адлюмин, бикукулин, глауцин, фумарин и др. Лекарственные свойства маковых были известны издавна. Первым из маковых еще в доисторические времена был введен в культуру мак снотворный (*Papaver somniferum*), вероятно, в Западном Средиземноморье. Оттуда эта культура проникла в Восточную, Южную и Среднюю Азию. Эти предположения основываются на неоднократных находках коробочек мака в палеолитических свайных постройках в этих районах. Второй древний центр культурных форм – Северо-Западный Китай [1].

В 2003 г. в журнале *Turczaninowia* [2] опубликованы данные о новом виде с Западного Саяна – Маке Куваева (описан с территории заповедника). Вид был найден на территории Саяно-Шушенского природного биосферного заповедника в приенисейской части на северном макросклоне Хемчикского хребта. Впоследствии вид был найден в Тыве, на южном макросклоне Хемчикского хребта в Чаахольском районе. Это редкий вид флоры Западного Саяна (реликт, эндемик). Вид внесен в Красную Книгу Красноярского края (2012).

Целью данной работы было изучить алкалоидный состав мака Куваева (*Papaver kuvajevii*) с целью выявления перспектив введения в культуру и использования этого растения как источника ценных биологически активных веществ, в качестве сырья для фармацевтической промышленности.

Для выделения сумм алкалоидов мы использовали схему, которую в свое время применяли Jiri Slavik и Leonora Slavikova [3] – экстракцию этиловым спиртом воздушно-сухой измельченной надземной части растения в аппарате Сокслета. Полученный суммарный экстракт разделяли на фракции. Фракции, содержащие алкалоиды, исследовали методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС).

Методом ХМС идентифицированы основные алкалоиды: амуренсинин (содержание во фракции 43%), мекамбридин (содержание во фракции 12,7%), α-аллокриптопин (содержание во фракции 10%) и минорный алкалоид амуренсин (содержание во фракции 6,6%).



Для фракций, обогащенных амуренсинином и мекамбридином, записаны спектры ЯМР ^1H , подтверждающие их строение и соответствующие литературным данным [4, 5].

Амуренсинин был ранее обнаружен во многих видах семейства *Papaver alpinurn*, *P. tatricum*, *P. pyrenaicum*, *P. suaveolens* и в некоторых сортах *P. nudicaule* [6]. Амуренсинин принадлежит группе изопавинов и обладает фармакологической активностью для лечения расстройств нервной системы, таких как болезнь Альцгеймера, болезнь Хантингтона, боковой амиотрофический склероз, болезнь Паркинсона и синдром Дауна [7].

Мекамбридин принадлежит к группе изохинолиновых алкалоидов, ранее был обнаружен в *Meconopsis cambric* и *Papaver oreophilum* [5], способен ингибировать отдельные СYP ферменты [8], участвующие в метаболизме лекарственных препаратов и обеспечивающие различные физиологические процессы, включая биосинтез стероидов и холестерина.

В продолжение работы проводятся дальнейшие исследования по выбору оптимальных условий схемы разделения алкалоидов, прорабатывается схема разделения метанольного экстракта растительного сырья [9]. В результате удалось увеличить выход общего экстракта с 12,5 до 17,5%. Наряду с вышеуказанными алкалоидами, применяя данную схему разделения [9], методом ХМС был обнаружен: (-)-лолиолид (монотерпеновый лактон, обладающий противоопухолевой активностью), а также выявлено более высокое содержание алкалоида α -аллокриптопина.

Список литературы

1. Жизнь растений : в 6-ти томах. Под ред. А.Л. Тахтаджяна, гл. ред. чл.-кор. АН СССР, проф. А.А. Федоров. М., 1974.
2. Shaulo D., Sonnikova A. A new species of the genus *Papaver* L. (Papaveraceae) from the Western Sayan // *Turczaninowia*. 2003. Vol. 6, N4. Pp. 5–6.
3. Slavik J., Slavikova L. Alkaloide der Mohnengewachse (Papaveraceae). Alkaloide aus *Hypecoum procumbens* L. and *H. leptocarpum* // *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*. 1961. Vol. 26, N5. Pp. 1472–1475.
4. Shyam K., Bagdanoff Jeffrey T., Ebner David C., Ramtohl Yeeman K., Tambar Uttam K., Stoltz Brian M. Pd-Catalyzed Enantioselective Aerobic Oxidation of Secondary Alcohols: Applications to the Total Synthesis of Alkaloids // *Journal of the American Chemical Society*. 2008. Vol. 130. Pp. 13745–13754.
5. Kerekes P. Synthesis of alkaloids using reissert compounds // *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae*. 1981. Vol. 106, N4. Pp. 303–308.
6. Šantavý F. Paper The isopavine structure of amurensine and amurensinine // *Chem. Commun. (London)*. 1966. Pp. 36–36.
7. Carrillo L., Badia D., Dominguez E., Vicario Jose L., Tellitu Imanol A Simple and Efficient Synthetic Route to Chiral Isopavines. Synthesis of (-)-O-Methylthalisopavine and (-)-Amurensinine // *J. Org. Chem.* 1997. Vol. 62, N20. Pp. 6716–6721.
8. Kaisa A., Achim Meyer, Lenka Jerabkova, Laura E. Korhonen, Minna Rahnasto, Risto O. Juvonen, Peter Immingb, Hannu Raunio Salminen. Inhibition of human drug metabolizing cytochrome P450 enzymes by plant isoquinoline alkaloids // *Achim Phytomedicine*. 2011. Vol. 18, N6. Pp. 533–538.
9. Nemeckova A., Santavy F. Isolierung der alkaloiden aus *Papaver rhoeas* L. and *P. dubium* L // *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*. 1962. Vol. 7, N5. Pp. 1210–1223.

ГЛИКОЗИДЫ ФЛАВОНОИДОВ ИЗ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ *LATHYRUS PRATENSIS* L.

А.А. Дренин, Э.Х. Ботиров

Сургутский государственный университет ХМАО–Югры, ул. Ленина, 1, Сургут, 628412 (Россия),
e-mail: chembio@mail.ru

Чина луговая (*Lathyrus pratensis* L., семейство Fabaceae) – многолетнее растение с широким ареалом распространения. Применяется в официальной и народной медицине для лечения острых и хронических респираторных заболеваний, заболеваний печени, при пневмониях и туберкулезе легких, а также при бессоннице [1]. В составе экстрактов этого растения обнаружены алкалоиды, флавоноиды кверцетин, кемпферол, трицетин, лютеолин, изокверцитрин, рутин, изорамнетин, сингетин, кофейная и феруловая кислоты, витамин С, каротин, циклитолы, витамины, хиноны и другие соединения [1, 2].

С целью поиска новых биологически активных веществ и изучения влияния условий произрастания на состав флавоноидов нами исследованы фенольные компоненты надземной части чины луговой, произрастающей на территории Ханты-Мансийского автономного округа России. Воздушно-сухую навеску (764 г) измельченной надземной части чины луговой пятикратно экстрагировали 80% этиловым спиртом при комнатной температуре. Объединенный экстракт на ротонном испарителе упаривали до 0,5 л, разбавляли водой (1 : 1) и последовательно обрабатывали на делительной воронке петролейным эфиром, хлороформом, этилацетатом, бутанолом. Этилацетатную (8 г) и бутанольную фракции (10 г) хроматографировали на колонках с силикагелем в градиенте спирта в хлороформе. Из этилацетатной фракции спиртового экстракта был выделены вещества 1 и 2, из бутанольной – соединение 3.

Лютеолин-4'-О- β -D-глюкопиранозид (1) – $C_{21}H_{20}O_{11}$, желтые кристаллы с т. пл. 187–190 °С. УФ-спектр с λ_{max} (этанол): 271, 290*, 342 нм характерен для флавонов. Смещение максимумов поглощения при добавлении ионизирующих и комплексообразующих добавок свидетельствует о наличии свободных фенольных гидроксильных групп в положениях 5 и 7, а также об отсутствии гидроксильной группы в положении 4' (+ NaOH: 270, 395 нм; + AcONa: 271, 370 нм; + $AlCl_3$: 279, 351, 386* нм) [3].

В ИК-спектре наблюдаются полосы колебаний γ -пирона (1653, 1613, 1591 см^{-1}) и ароматической конденсированной системы (1504, 1442 см^{-1}) агликаона [4]. Широкая полоса в области 3400-3200 см^{-1} (колебания -ОН), полосы колебаний при 1074, 831, 806, 744 см^{-1} (пиранозный цикл углевода), а также при 1258 и 1029 см^{-1} (гликозидные связи) свидетельствуют, что соединение является гликозидом. Причем гликозидная связь имеет β -конфигурацию, о чем можно судить по наличию характерной полосы при 899 см^{-1} [5].

^1H -ЯМР (DMSO-d_6 , δ_{H}): Н-3 (6,80 м.д., с), Н-6 (6,20 м.д., д, $J=2,0$ Гц), Н-8 (6,50 м.д., д, $J=2,0$ Гц), Н-2' (7,55 м.д., д, $J=2,2$ Гц), Н-5' (7,30 м.д., д, $J=8,3$ Гц), Н-6' (7,50 м.д., дд, $J=2,2$ и 8,1 Гц), Н-1'' (4,90 м.д., д, $J=6,9$ Гц), Н-2''-Н-6'' (3,40 - 3,80 м.д., м).

^{13}C -ЯМР (DMSO-d_6 , δ_{C} , м.д.): С-2 (163,26), С-3 (104,05), С-4 (181,86), С-5 (157,42), С-6 (99,00), С-7 (164,34), С-8 (94,10), С-9 (161,53), С-10 (103,89), С-1' (124,78), С-2' (113,66), С-3' (146,99), С-4' (148,61), С-5' (116,05), С-6' (118,60), С-1'' (101,25), С-2'' (73,31), С-3'' (75,91), С-4'' (69,83), С-5'' (77,37), С-6'' (60,77).

При кислотном гидролизе исследуемого вещества получены лютеолин, и D-глюкоза.

Сравнением спектров ^1H -ЯМР и ^{13}C -ЯМР гликозида 1, снятых в DMSO, со спектрами лютеолина позволило установить гликозилирование – 4'-ОН группы [6, 7].

Таким образом, гликозид 1 идентифицирован с лютеолин-4'-О- β -D-глюкопиранозидом [7].

Лютеолин-7-О- β -D-глюкопиранозид (цинарозид) (2) – $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$, желтые кристаллы с т.пл. 240–242 $^{\circ}\text{C}$ (с разл.). ИК-спектр (ν_{max} , см^{-1}): 3480-3300 (ОН), 1665 ($\text{C}=\text{O}$ γ -пирона), 1560, 1510 (ароматические $\text{C}=\text{C}$ -связи), 1095, 1030 (С-О колебания гликозидов). λ_{max} (этанол): 256, 268, 350 нм; + NaOH: 260, 270, 405 нм; + AlCl_3 : 262, 268, 450 нм. ЯМР- ^1H (Py-d_5 , δ_{H} , м.д.): 6,68 (д, 2,5 Гц, Н-6), 6,79 (с, Н-3), 6,83 (д, 2,5 Гц, Н-8), 7,15 (д, 8,0 Гц, Н-5'), 7,40 (дд, 8,0 и 2,5 Гц, Н-6'), 7,72 (д, 2,5 Гц, Н-2'), 5,54 (д, 7,0 Гц, Н-1''), 3,92-4,07 (протоны сахарной части). При гидролизе гликозида 2 получены лютеолин и D-глюкоза.

Кверцетин-3-О- β -D-глюкопиранозид (3) – $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$, ярко-желтые кристаллы с т.пл. 238-239 $^{\circ}\text{C}$, λ_{max} (этанол): 255, 266, 362 нм; +NaOH: 260, 270, 407 нм; +AcONa: 260, 270, 417 нм; + AlCl_3 : 265, 275, 467 нм; + AlCl_3/HCl : 255, 266, 407 нм. ЯМР- ^1H (DMSO-d_6 , δ_{H} , м.д.): 6,52 (д, 2,0 Гц, Н-6), 6,58 (д, 2,0 Гц, Н-8), 7,20 (д, 8,5 Гц, Н-5'), 7,85 (дд, 2,0 и 8,0 Гц, Н-6'), 8,14 (уш. с, Н-2'), 13,75 (уш. с, 5-ОН), 5,46 (д, 7,0 Гц, Н-1''), 3,65-4,40 (протоны сахарной части). При гидролизе вещества 3 получены кверцетин и D-глюкоза.

Цинарозида и кверцетин-3-О- β -D-глюкопиранозид идентифицировали сравнением с подлинными образцами (ИК-, УФ-, ВЭЖХ).

В отличие от травы чины луговой, произрастающей в Узбекистане, в растении Ханты-Мансийского автономного округа лютеолин и рутин не обнаружены [2].

Список литературы

1. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование; семейства Hydrangeaceae – Haloragaceae. Л., 1987. С. 152.
2. Икрамов М.Т., Мавашева Ф.А., Батиров Э.Х., Маликов В.М. Флавоноиды *Lathyrus pratensis* // Химия природных соединений. 1990. С. 273–274.
3. Markham K.R. Techniques of Flavonoid Identification. London, 1982. 113 p.
4. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Практическое руководство: пер. с англ. / под ред. А.А. Мальцева / М., 1965. 219 с.
5. Ковалев Л.П., Литвиненко В.И. Исследование гликозидов флавоноидов // Химия природных соединений. 1965. С. 273.
6. Agrawal P. K., Rastogi R. P. ^{13}C -NMR spectroscopy of flavonoids // Heterocycles. 1981. Vol. 16. Pp. 2181–2236.
7. Flavonoids. Chemistry, Biochemistry and Application / ed. by Q.M. Andersen, K.R. Markham. New-York, 2006. 1199 p.

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ХИНОЛИЗИДИНОВОГО АЛКАЛОИДА (–)-ЦИТИЗИНА. СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

**И.П. Цыпышева, П.Р. Петрова, А.В. Ковальская, Н.С. Макара, Ю.В. Вахитова, Ф.С. Зарудий,
М.С. Юнусов**

*Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, пр. Октября, 71, Уфа, 450054
(Россия), e-mail: tsipisheva@anrb.ru*

Хинолизидиновые алкалоиды обладают широчайшим спектром нативной биологической активности и часто используются в качестве исходных матриц в синтезах новых биологически активных веществ. Наиболее востребован с этой точки зрения (–)-цитизин, известный лиганд никотинового ацетилхолинового рецептора

(нАХр). Синтезировано огромное количество его производных, среди которых основную часть составляют соединения, полученные на основе реакций его вторичной аминогруппы.

Нами предпринят синтез библиотеки принципиально новых производных (–)-цитизина с азотсодержащими заместителями (амино-, амидо-, тио- и карбоксаимидными группами) в 2-пиридоновом ядре, и изучены их нейрофармакологические, антиаритмические и противовирусные свойства. Синтез 3-амино- и 5-амино-12-*N*-метилцитизина осуществлен прямым нитрованием и окислительным галогенированием 2-пиридонового ядра 12-*N*-метилцитизина, с последующими нуклеофильным замещением галоида, восстановительным дегалогенированием и каталитическим гидрированием (схемы 1, 2).

Соответствующие тио- и карбоксаимиды (–)-цитизина получены из **4** и **11** на основе реакций, типичных для ароматических аминогрупп (схема 3).

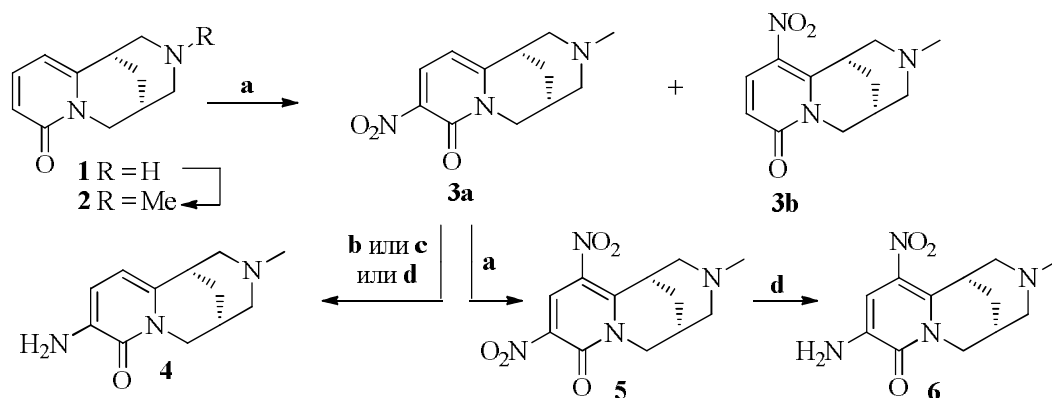


Схема 1. **Реагенты и условия:** а) H_2SO_4 (конц.), 2 экв. NaNO_3 , 20 °С; б) SnCl_2 , MeOH , Δ ; в) $\text{Al/NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ТГФ, 20 °С; д) H_2 , Pd/C , AcOEt или MeOH , 20 °С.

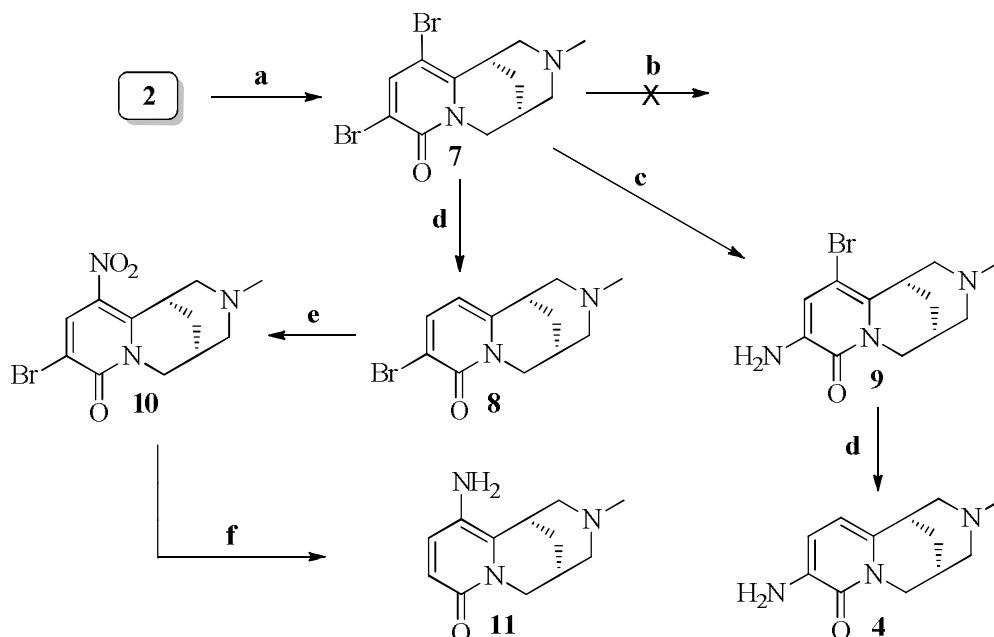


Схема 2. **Реагенты и условия:** а) KBr , H_2O_2 , 50% H_2SO_4 , 20 °С; б) KNH_2 , NH_3 , -40 °С; в) NaN_3 , CuI , *L*-пролин, $\text{EtOH:H}_2\text{O}$, 80 °С; д) Zn/HCl , EtOH , 20 °С; е) NaNO_3 , H_2SO_4 (конц.), 20 °С; ф) H_2 , Pd/C , 20 °С.

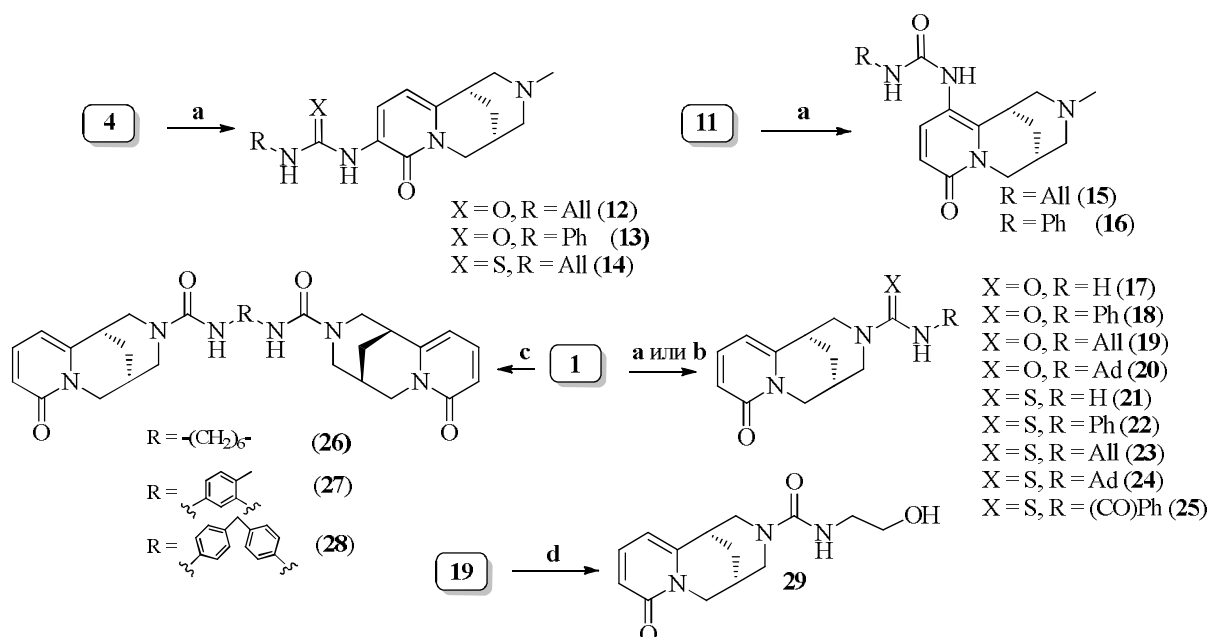


Схема 3. Реагенты и условия: а) $\text{RNCO}(\text{S})$, 20 °С, бензол; б) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, 110 °С, толуол для **17** и $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, 137 °С, пентанол для **21**; в) ONCRCNO , 20 °С, бензол (80 °С для **26**); д) O_3 , MeOH , -78 °С, затем NaBH_4

Нейрофармакологическая и антигипоксическая активности полученных производных были изучены *in vivo* в скрининговом поведенческом тесте условного рефлекса пассивного избегания (УРПИ) (доза 50 мкмоль/кг, препарат сравнения – пирацетам) и в тесте «нормобарическая гипоксия с гиперкапнией». Установлено, что высокой мнестической активностью обладает соединение **18**, а антигипоксические свойства выявлены у образцов **25** и **21** (рис. 1).

In vitro оценка способности синтезированных веществ к взаимодействию с транскрипционными факторами (ТФ), вовлеченными в патогенез нейродегенеративных заболеваний – $\text{NF-}\kappa\text{B}$ и STAT1 , показала, что модулирующими свойствами по отношению к указанным ТФ обладает соединение **40** (рис. 2).

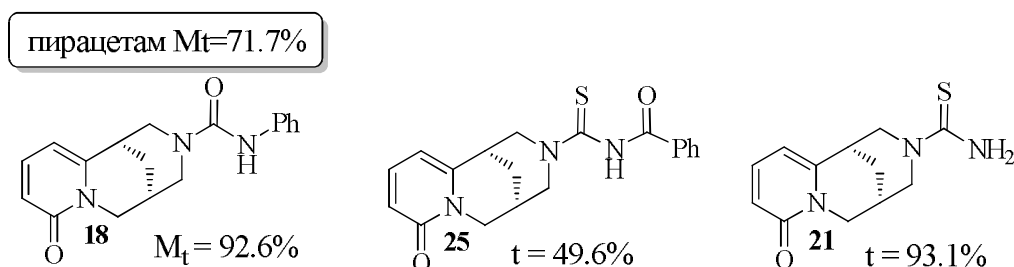


Рис. 1. Ноотропная и антигипоксическая активности соединений **18**, **25** и **21**

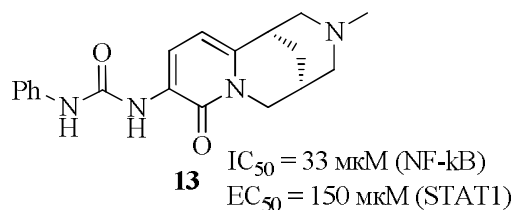


Рис. 2. Соединение **13**, проявляющее модулирующие свойства в отношении ТФ STAT1 и $\text{NF}\kappa\text{B}$

Таким образом, осуществлен синтез сфокусированной библиотеки новых производных хинолизинового алкалоида (–)-цитизина, содержащих amino-, карбоксамидо- и тиокарбоксаимидные группы различной топологии, включая бимолекулярные продукты. В ряду синтезированных производных выявлены образцы с ноотропной и антигипоксической активностями.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 12-03-00724-а? и государственной поддержке ведущих научных школ РФ, грант № НШ-1700.2014.3.

СИНТЕЗ 5-АРИЛИЗОКСАЗОЛ- И 4,5-ДИХЛОРИЗОТИАЗОЛ-3-КАРБОКСИЛАТОВ ПРИРОДНЫХ СПИРТОВ, ФЕНОЛОВ И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ

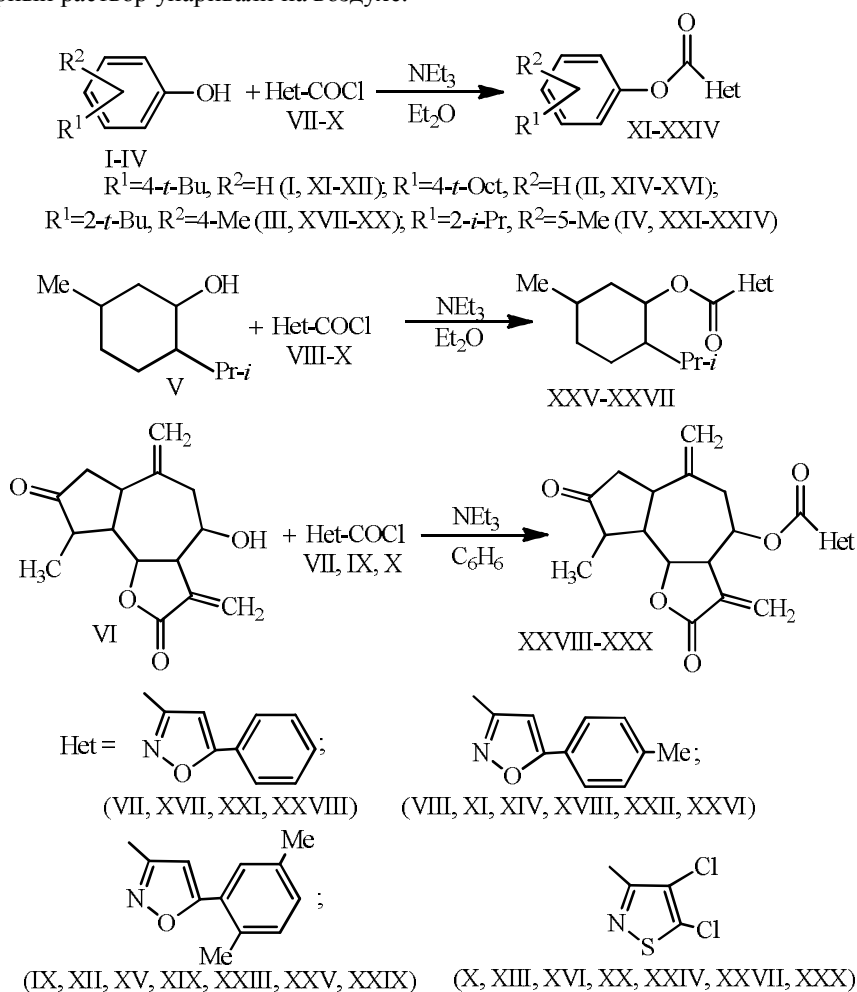
Е.А. Дикусар,¹ С.К. Петкевич,¹ С.М. Адекенов,² Г.А. Атажанова,² Н.А. Жуковская,¹ А.С. Кишкентаева,² А.В. Клецков,¹ Н.Г. Козлов,¹ В.И. Поткин,¹ О.Г. Рязанцев²

¹Институт физико-органической химии национальной академии наук Беларуси, ул. Сурганова, 13, Минск, 220072 (Беларусь), e-mail: dikusar@ifoch.bas-net.by

²АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», ул. Газалиева, 5, Караганда, 100009 (Казахстан), e-mail: arglabin@phyto.kz

Сложные эфиры азолкарбоновых кислот проявляют различные виды биологической активности, а фрагменты спиртов и фенолов как природного, так и синтетического происхождения служат трейлерами для адресной доставки фармакофорных гетероциклических соединений в целевые клетки-мишени. Синтез и изучение противоопухолевой активности такого типа производных *l*-ментола, гроссгемина и тимоло является актуальным и перспективным. В настоящей работе представлен синтез сложных эфиров 5-фенил- (VII, XVII, XXI, XXVIII), 5-толил- (VIII, XI, XIV, XVIII, XXII, XXVI), 5-(2,5-диметилфенил)изоксазол-3-карбоновой (IX, XII, XV, XIX, XXIII, XXV, XXIX) и 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислот (X, XIII, XVI, XX, XXIV, XXVII, XXX) и ряда природных спиртов: *l*-ментола (V), гроссгемина (VI); фенола – тимоло (IV) и его синтетических аналогов – 4-*трет*-бутил- (I), 4-*трет*-октилфенола (II) и 2-*трет*-бутил-4-метилфенола (III). Сложные эфиры (XI–XXX) получали взаимодействием хлорангидридов азолкарбоновых кислот (VII–X) со спиртами или фенолами (I–VI) в присутствии триэтиламина в среде сухого эфира или бензола. Выход соединений (XI–XXX) составлял 77–94%.

Синтез сложных эфиров (XI–XXX). К раствору 10 ммоль спиртов (I–V) в 50 мл сухого диэтилового эфира добавляли при перемешивании 10 ммоль соответствующего хлорангидрида (VII–X) и 10 ммоль безводного триэтиламина. Смесь перемешивали 5 ч при 23 °С, отфильтровывали осадок гидрохлорида триэтиламина. Для сложных эфиров (XI–XXI) и (XXV–XXX) фильтрат упаривали до 10 мл, добавляли 20 мл гексана и охлаждали до -10 °С. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали гексаном и сушили в вакууме. В случае эфиров (XXII–XXIV) эфирный раствор упаривали на воздухе.



Фрагменты природных спиртов *l*-ментола (V), гроссгемина (VI), тимола (IV) и его синтетических аналогов – 4-*трет*-бутил- (I), 4-*трет*-октилфенола (II) и 2-*трет*-бутил-4-метилфенола (III) могут служить молекулярными трейлерами для адресной доставки гетероциклических объектов терапевтического назначения в целевые клетки-мишени [1].

Список литературы

1. Дикусар Е.А. Простые и сложные эфиры в линкерных технологиях: Современные аспекты молекулярного дизайна – от душистых веществ до биологически активных соединений. Saarbrücken, Deutschland, 2013. 600 с.

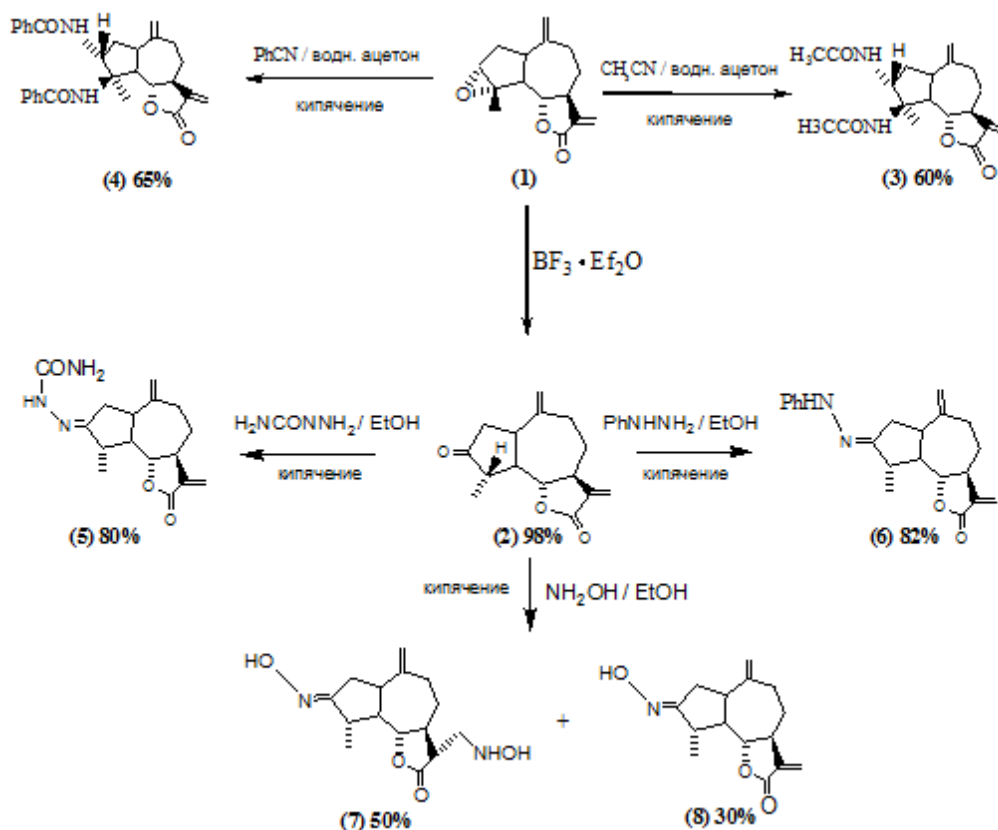
СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГВАЯНОЛИДА ЭСТАФИАТИНА

А.Т. Омарова, С.Б. Абеуова, А.Н. Искандеров, А.К. Ибраева, Н. Мерхатулы

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, ул. Университетская, 28, Караганда, 100028 (Республика Казахстан), e-mail: abeuova.salta@gmail.com

Растительные гваяновые сесквитерпеновые γ -лактоны (гваянолиды) ввиду проявляемой ими широкого спектра биологической активности являются перспективными исходными объектами для синтеза новых высокоэффективных биологически активных веществ [1–3].

В работе представлены результаты синтеза новых гетероатомсодержащих производных (2–6) гваянолида эстафиатина (1). Гваянолид эстафиатин (1) был выделен нами из надземной части тысячелистника благородного (*Achillea nobilis* L.) методом водной экстракции [4].



Строение синтезированных производных (2-6) установлено на основании данных ИК-, ПМР- и масс-спектров.

Список литературы

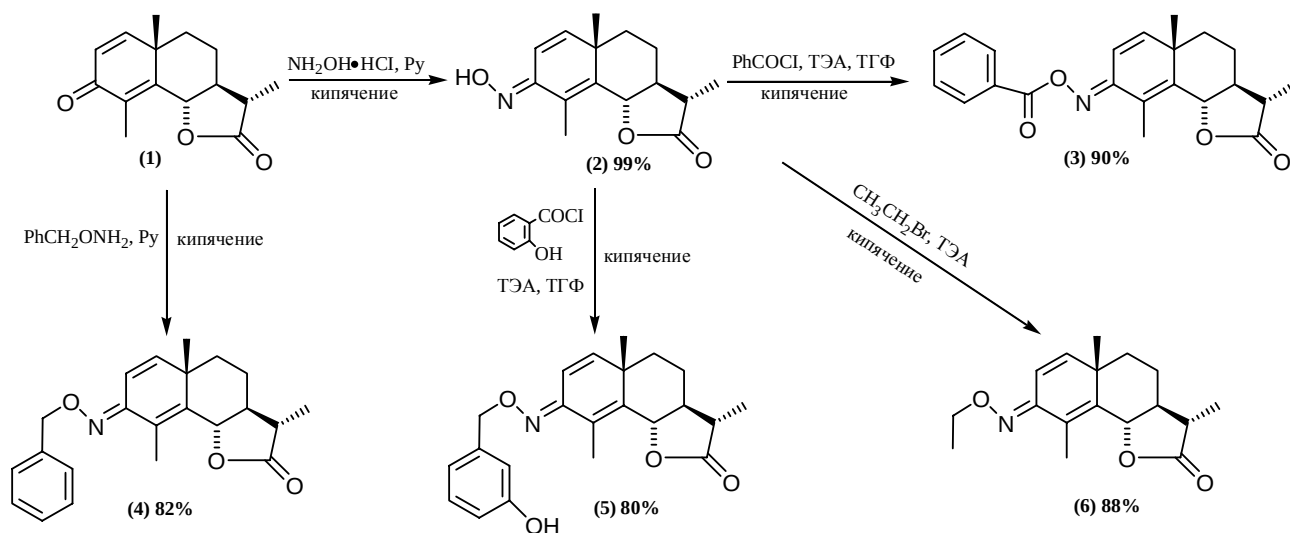
1. Адекенев С.М., Кагарлицкий А.Д. Химия сесквитерпеновых лактонов. Алма-Ата, 1990. 187 с.
2. Талжанов Н.А., Атажанова Г.А., Адекенев С.М. Диеновые гваянолиды: выделение из растений, особенности строения молекул и синтеза на их основе // Химический журнал Казахстана. 2005. №3. С. 97–125.
3. Adekenov S.M. Synthesis of new derivatives of natural guaianolides // Chemistry of Natural Compounds. 2013. Vol. 48. Pp. 988–995.
4. Рыбалко К.С. Природные сесквитерпеновые лактоны. М., 1978. 320 с.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЭВДЕСМАНОЛИДА α -САНТОНИНА

С.Б. Абеуова, А.Н. Искандеров, А.Т. Омарова, А.К. Ибраева, Н. Мерхатулы

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, ул. Университетская, 28,
Караганда, 100028 (Республика Казахстан), e-mail: abeuova.salta@gmail.com

В настоящее время большое внимание привлекают природные сесквитерпеновые γ -лактоны эвдесмановой структуры (эвдесманолиды) ввиду их доступности и широкого спектра биологической активности [1–3]. С целью поиска новых биологически активных соединений нами были синтезированы новые производные (2–6) эвдесманолида α -сантинина (1).



Строение синтезированных соединений (2–6) доказано с использованием современных физико-химических (ИК-, ПМР- и масс-спектрометрия, РСА) методов исследования.

Список литературы

1. Рыбалко К.С. Природные сесквитерпеновые лактоны. М., 1978. 320 с.
2. Мерхатулы Н., Адекенов С.М. Химия и биологическая активность сесквитерпеновых γ -лактонов. Караганда, 2002. 90 с.
3. Merkhatuly N., Vojtišek P., Abeuova S.B., Bakytzhan G., Suleymbekova Z.S. Synthesis and biological activity of nitrogen-containing derivatives of α -santonin // Вестник КарГУ. Серия химия. 2013. №4 (72). С. 1421–1422.

НОВЫЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ЛАБДАНОВОГО ДИТЕРПЕНОИДА – ФЛОМИЗОИКОВОЙ КИСЛОТЫ

М.Е. Миронов, Э.Э. Шульц, Ю.В. Харитонов, Е.А. Морозова, М.А. Покровский, Т.Г. Толстикова

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр. Академика
Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: mmironov@nioch.nsc.ru

Фуранодитерпеноиды лабданового ряда являются ценными растительными метаболитами, проявляющими разнообразную биологическую активность. В последнее десятилетие в ряду метаболитов этого типа найдены селективные ингибиторы продуцирования окиси азота (ингибируют индукцию iNOS в макрофагах, активированных липополисахаридом), антагонисты фактора агрегации тромбоцитов, ингибиторы α -глюкозидазы, а также цитотоксические агенты [1]. Фломизоиковая кислота (15,16-эпокси-8(9),13(16),14-лабдатриен-18-овая кислота) **1** (Схема 1) обладает анальгетической активностью [2]. В докладе представлены результаты исследований авторов по превращениям фломизоиковой кислоты по кислотной функции и фурановому фрагменту, направленных на создание фармакологически перспективных агентов.

Фломизоиковую кислоту **1** (выход 86%) получали из ламбертиановой кислоты **2** (метаболит пятихвойной сосны *Pinus sibirica*). Действием диметилсульфата на кислоту **1** получали метиловый эфир фломизоиковой кислоты **3** (90%). Реакцией фломизоиковой кислоты **1** с хлористым оксалилом синтезировали соответствующий хлорангидрид **4**, взаимодействием которого с аминами и гидрохлоридами метиловых эфиров аминокислот получали амиды фломизоиковой кислоты **5a-з** (24–74%) (Схема 1).

Взаимодействие метилового эфира фломизоиковой кислоты **3** с хлористым оксалилом приводило к 18-метил-16-(2-хлор-2-оксоацетил)лабдатриеноату **6**, конденсацией которого с гидразидами *p*-бромбензойной и изоникотиновой кислот получали 16-(2-гидразинил-2-оксоацетил)лабданоиды **7** (90%) и **8** (86%). Кипячение гидразида **7** в толуоле в присутствии хлорокиси фосфора протекало с образованием лабданоидного 1,3,4-оксадиазола **9** (76%). Циклодегидратацию гидразида **8** проводили под действием системы трифенилфосфина, четыреххлористого углерода и триэтиламина с образованием 1,3,4-оксадиазола **10** (49%) (Схема 1).

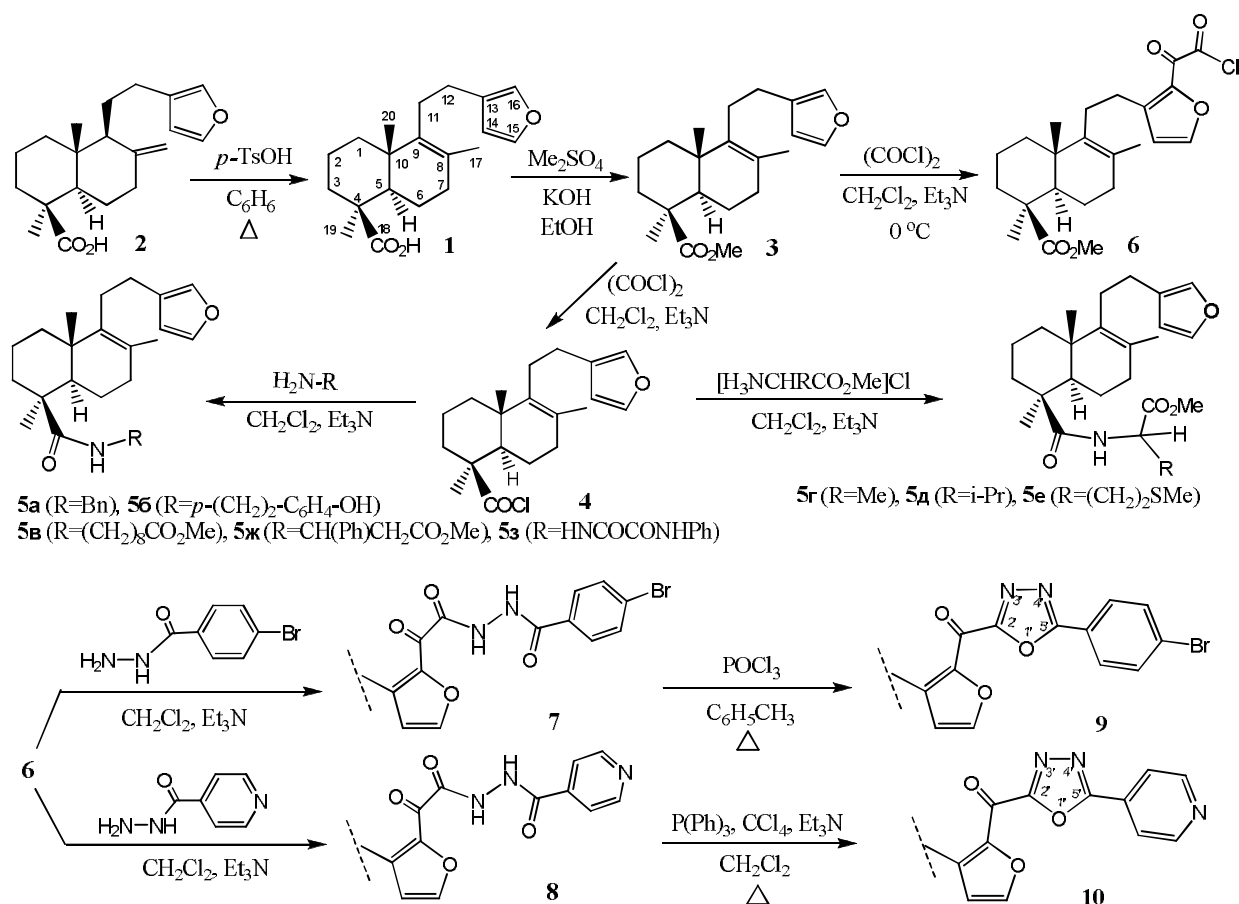


Схема 1

Реакция Вильсмайера – Хаака метилового эфира фломизоиковой кислоты **3** протекла с образованием в качестве главного продукта 16-формилпроизводного **11** (79%). Конденсация дитерпеноидного альдегида **11** с ацетоном или ацетоуксусным эфиром приводила к кетонам **12** (94%) или **13**, **14** (*E/Z*-изомеры, 93%). Взаимодействием непредельных кетонов **12** или **13**, **14** с триметилхлорсиланом получали новые лабданоидные 1-(фуран-2-ил)-3-триметилсилоксибута-1,3-диены **15** (92%) и **16** (48%) (Схема 2).

Трехкомпонентная реакция силоксидиенов **15** или **16** с кислотой Мельдрума и формальдегидом при катализе *L*-пролином протекала регио- и стереоселективно и приводила к 16-[1,5,9-триоксо-2,4-диоксаспиро[5,5]ундекан-7-ил]лабдатриенам **17** (46%) и **18** (86%). Взаимодействием силоксидиена **15** с 1,3-диметилбарбитуровой кислотой и формальдегидом получали 16-[2,4-диметил-1,3,5,9-тетраоксо-2,4-диазаспиро[5,5]ундекан-7-ил]лабдатриен **19** (48%) (Схема 3).

Реакции терпеноидных 1-(фуран-2-ил)-3-триметилсилоксидиенов **15** и **16** с циклическими диенофилами рассмотрены на примерах производных 1,4-бензохинона и *N*-метилмаленинимиды. Результатом взаимодействия силоксидиенов **15** и **16** с 1,4-бензохиноном в присутствии *L*-пролина являлось образование 8-замещенных 6-гидрокси-1,4-нафтохинонов **20** (70%) и **21** (35%). Реакция силоксидиена **15** и толухинона приводила к образованию региоизомерных 6-гидрокси-2-метил- **22** и 6-гидрокси-3-метил-1,4-нафтохинона **23** (соотношение 2 : 1). Взаимодействие диенов **15** и **16** с 2-бром-6-метилтолухиноном протекало региоселективно – продуктами реакции являлись 6-гидрокси-2-метил-1,4-нафтохинон **22** (68%) и 6-гидрокси-2-метил-7-этоксикарбонил-1,4-нафтохинон **24** (32%) (Схема 4).

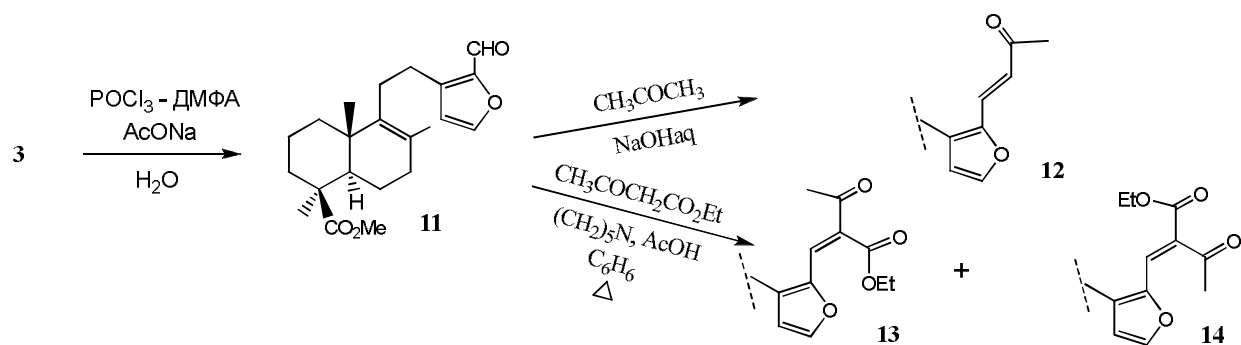


Схема 2

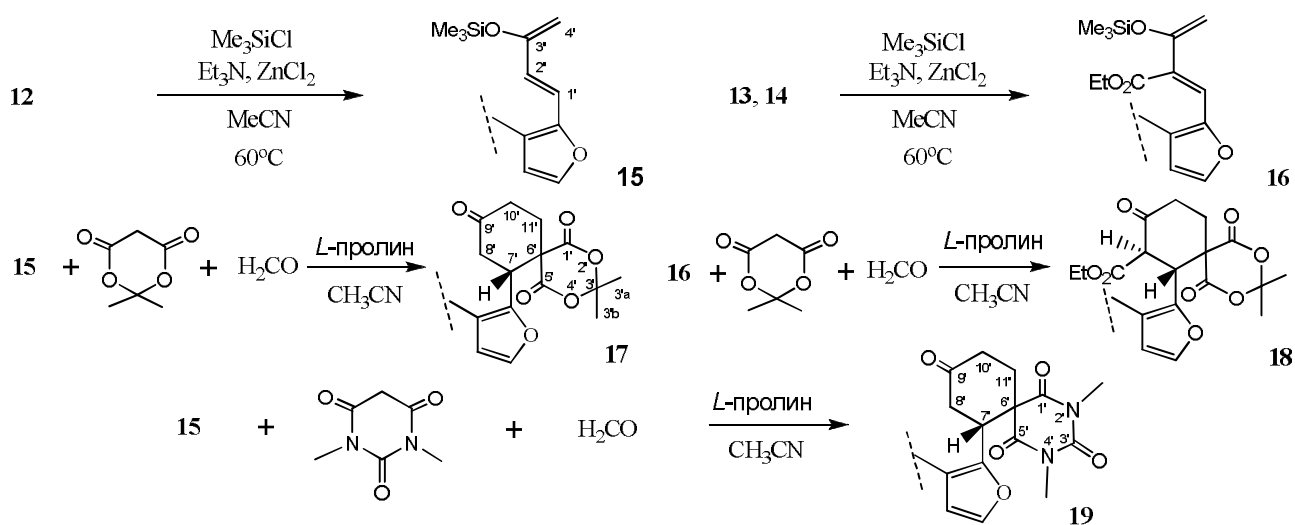


Схема 3

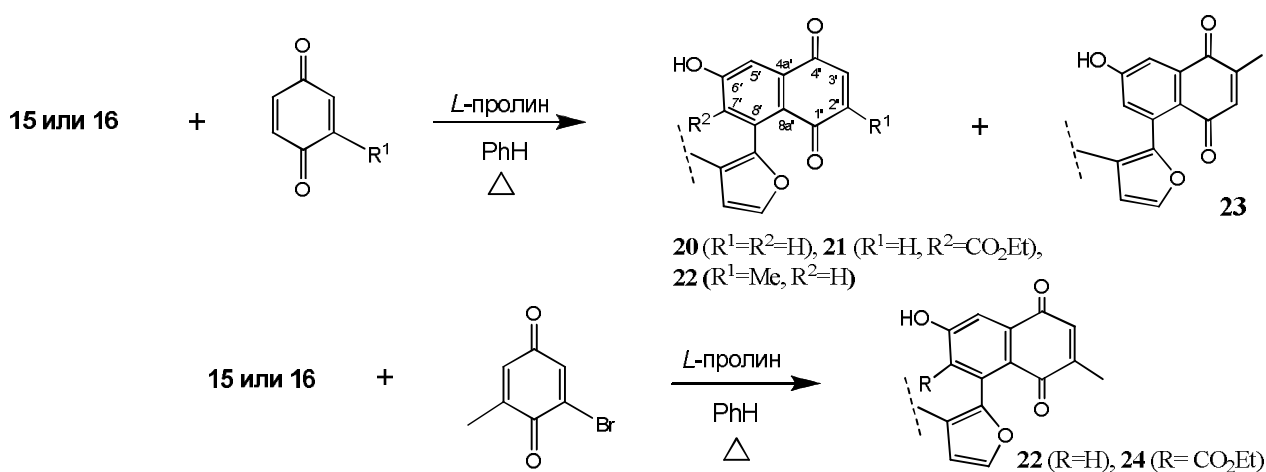


Схема 4

Взаимодействие силоксидиенов **15** и **16** с *N*-метилмалеинимидом привело к получению диастереомерных лабданоидных изоиндолинонов **25a,б** и **26a,б** – ценных синтонов для построения пирроло[3,4-с]карбазольных систем, предшественников индолоккарбазолов, агликонов алкалоидов стауроспоринового ряда – селективных ингибиторов протеинкиназ, а также ингибиторов триптазы – 6-замещенных производных *N*-метилфталимида [3] (Схема 5).

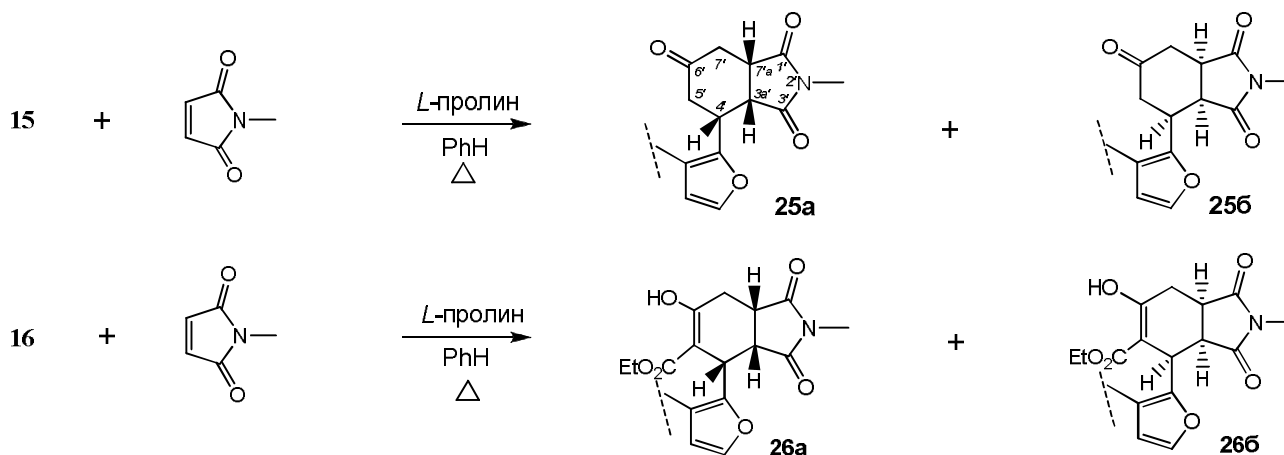


Схема 5

Приведены результаты изучения анальгетических и цитотоксических свойств полученных соединений. Обсуждаются данные по взаимосвязи «структура – цитотоксическая активность» синтетических производных лабданоидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №12-03-00535).

Список литературы

1. Шульц Э.Э., Миронов М.Е., Харитонов Ю.В. Фуранодитерпеноиды лабданового ряда: нахождение в растениях, полный синтез, некоторые превращения и биологическая активность // Химия природных соединений. 2014, Т. 50. С. 5.
2. Морозова Е.А., Толстикова Т.Г., Шульц Э.Э., Чернов С.В., Харитонов Ю.В., Миронов М.Е., Толстиков Г.А. Анальгетическая активность некоторых фуранодитерпеноидов лабданового ряда и их производных // Химия в интересах устойчивого развития. 2010. Т. 18. С. 489–494.
3. Sanchez C., Mendez C., Salas J.A. Indolocarbazole natural products: occurrence, biosynthesis, and biological activity // Nat. Prod. Rep. 2006. Vol. 23. Pp. 1007–1045.

СОСТАВ И СОДЕРЖАНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫХ ВИДОВ РОДА *PENTAPHYLLOIDES* HILL.

Е.П. Храмова¹, Е.В. Андышева²

¹Центральный Сибирский ботанический сад СО РАН, ул. Золотодолинская, 101, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: khramova@ngs.ru

²Амурский филиал Ботанического сада-института ДВО РАН, Игнатьевское шоссе, 2-й км, Благовещенск, Амурская область, 675000 (Россия), e-mail: lenok-luchik@mail.ru

Род *Pentaphylloides* Hill. (Rosaceae) на Дальнем Востоке представлен тремя видами: *P. fruticosa* (L.) O. Schwarz, *P. davurica* (Nestl.) Ikonn. и *P. mandshurica* (Maxim.) Soják [1]. Л.М. Пшенниковой [2] описан новый вид *Dasiphora gorovoi* Pshennikova, который, по мнению автора, возник в результате естественной гибридизации между *D. mandshurica* и *D. davurica*. Поскольку в литературе используются все три названия этого растения (*Pentaphylloides* Hill. = *Potentilla* L. = *Dasiphora* Raf.), то в своей работе придерживаемся последних сводок [3, 4], в которых кустарниковые виды лапчаток включены в род *Pentaphylloides* Hill.

Наиболее подробно в настоящее время представлены работы по изучению биохимического состава *P. fruticosa*. Однако остаются нерассмотренными многие вопросы, касающиеся биохимического состава видов рода *Pentaphylloides*, в частности фенольного комплекса, в значительной степени обеспечивающего лечебный эффект растительного сырья и устанавливающего специфичность у видов рода *Pentaphylloides*.

Цель работы заключалась в сравнительном изучении состава и содержания фенольных соединений в листьях трех видов рода *Pentaphylloides* (*P. davurica*, *P. fruticosa* и *P. mandshurica*) и вида рода *Dasiphora* (*D. gorovoi*), произрастающих на российском Дальнем Востоке.

Для исследования взяты растения рода *Pentaphylloides*, произрастающие на Дальнем Востоке: в Приморском крае, Амурской и Магаданской областях.

Образцы *P. fruticosa* отобраны из трех местообитаний. 1. Амурская обл., Бурейский р-н, крупноглыбистые обнажения над р. Бурей (обр. 1). 2. Амурская обл., Тындинский р-н, берег р. Могот, в окр. пос. Могот, лиственно-березовый лес (обр. 2). 3. Магаданская обл., Омсукчанский р-н, гора Каменный Венец (обр. 3).

Образцы *P. davurica* собраны в четырех природных ценопопуляциях юга Приморского края, две из которых (обр. 4 и 5) находятся на хр. Чандалаз. Образец 6 – в Партизанском р-не на известковых обнажениях вершины горы Брат (обр. 6). Образец 7 – на известковом рифе между с. Екатериновка и с. Боец Кузнецов.

Образцы *P. mandshurica* взяты из двух местообитаний в Сихотэ-Алиньском биосферном заповеднике (Приморский край). Первый образец собран на крупноглыбистой заросшей осыпи в урочище Голубичное, утес Замок (обр. 8), второй (обр. 9) – на скальных обнажениях в окрестности пос. Терней.

Образец *D. gorovoi* собран из коллекции живых растений Ботанического сада-института ДВО РАН (г. Владивосток), куда растения были пересажены из мест естественного произрастания – Приморского края, Ольгинского р-на, р. Милоградовка (обр. 10).

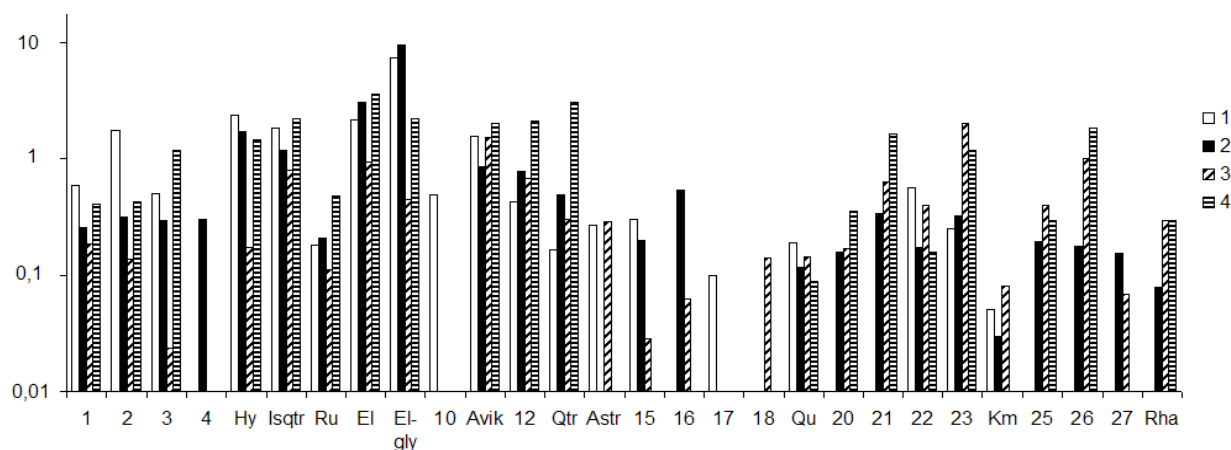
Для определения содержания фенольных соединений (ФС) брали среднюю пробу с 1–20 особей разных видов в фазе массового цветения в 2013 г. Анализ ФС изученных видов выполняли методом ВЭЖХ на жидкостном хроматографе Agilent 1200 (Agilent Technologies, США) с диодно-матричным детектором.

Исследование фенольного состава показало, что в экстрактах из листьев исследованных видов содержится не менее 28 соединений (рис.). На основании полученных спектральных данных (УФ- и масс-спектроскопии) и сопоставления времен удерживания пиков веществ на хроматограммах анализируемых образцов с временем удерживания пиков стандартных образцов установлены 6 флавонолгликозидов – гиперозид, изокверцитрин, рутин, авикулярин, кверцитрин и астрагалин, 3 агликона – кверцетин, кемпферол и рамнетин, а также эллаговая кислота и ее гликозид. Остальные компоненты (1–4, 10, 12, 15–18, 20–23, 25–27) пока не идентифицированы, но на основании УФ-спектров, зарегистрированных в процессе хроматографирования в режиме on-line, отнесены к флавоноидным структурам.

Сравнительный анализ хроматограмм экстрактов показал, что максимальное число компонентов обнаружено в листьях *P. mandshurica* (25 компонентов), наименьшее – у *D. gorovoi* (19 компонентов). Компоненты 1–3 присутствуют в листьях всех исследуемых видов. В листьях *P. davurica* вне зависимости от места произрастания дополнительно выявлен компонент 4, а *P. fruticosa* – компонент 10. Гиперозид, изокверцитрин, рутин, эллаговая кислота и ее гликозид, а также авикулярин свойственны всем 10 образцам изученных видов вне зависимости от места происхождения. Кверцитрин не выявлен в образцах *P. fruticosa*. Астрагалин найден в листьях *P. fruticosa* и *P. mandshurica*, но отсутствует у *P. davurica* и *D. gorovoi*. В листьях *D. gorovoi* не обнаружен компонент 15 в отличие от остальных образцов. Компонент 16 присутствует в листьях *P. mandshurica* и *P. davurica*, компонент 17 – у *P. fruticosa*, компонент 18 – у *P. mandshurica*. У всех изучаемых видов найден кверцетин. Компоненты 20–23 свойственны всем образцам. Кемпферол не найден у *D. gorovoi*, в следовых количествах присутствует в листьях *P. davurica*. Для листьев *P. mandshurica* и *P. davurica* характерны компоненты 25–27, *D. gorovoi* – компоненты 25 и 26. Рамнетин свойственен *P. mandshurica*, *P. davurica* и *D. gorovoi*, но не обнаружен в листьях *P. fruticosa*.

В результате определения суммарного содержания ФС в экстрактах выявлено, что оно значительно различается в зависимости от вида и места произрастания растений (табл. 1).

Различия изучаемых видов проявились и в неодинаковом соотношении производных флавоноловых агликонов (табл. 2). По результатам анализа свободных агликонов, образующихся после кислотного гидролиза, установлено 3 агликона: кверцетин, кемпферол и рамнетин. Кверцетин и кемпферол присутствуют во всех гидролизатах, тогда как рамнетин не обнаружен в гидролизате *P. fruticosa*. Выделены виды по основным типам флавонолгликозидов в зависимости от природы агликона: *P. fruticosa*, *P. davurica* и *D. gorovoi* свойственны гликозиды кверцетина, *P. mandshurica* – гликозиды рамнетина. В листьях *D. gorovoi* преобладают производные кверцетина, но также в достаточно значительном количестве представлены гликозиды рамнетина. Противоположная тенденция отмечена у вида *P. mandshurica*: при преобладающем содержании гликозидов рамнетина, доля гликозидов кверцетина составляет 37%. Неодинаковое распределение кверцетин-, кемпферол- и рамнетинпроизводных в листьях растений исследуемых видов указывает на их межвидовое различие.



Содержание ФС в листьях растений рода *Pentaphylloides*. 1 – *P. fruticosa*, 2 – *P. davurica*, 3 – *P. mandshurica*, 4 – *D. gorovoi*. По горизонтали – компоненты, из них Hy – гиперозид, Isqtr – изокверцитрин, Ru – рутин, El – эллаговая кислота, El-gly – гликозид эллаговой кислоты, Avik – авикулярин, Qtr – кверцитрин, Astr – астрагалин, Qu – кверцетин, Km – кемпферол, Rha – рамнетин, остальные – неидентифицированные фенольные компоненты. По вертикали – содержание, мг/г от абсолютно-сухой массы

Таблица 1. Содержание ФС (суммарное и по группам) в листьях видов рода *Pentaphylloides* (мг/г от абсолютно сухой массы)

Фенольные соединения	<i>P. fruticosa</i>			<i>P. davurica</i>				<i>P. mandshurica</i>		<i>D. gorovoi</i>
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Суммарное содержание ФС	18,3	17,8	28,3	17,4	22,5	20,2	23,2	10,8	11,0	24,9
В том числе:										
гликозиды кверцетина	7,3	9,4	17,3	6,9	6,9	7,0	6,5	2,0	2,6	10,4
гликозиды кемпферола	0,3	0,6	1,3	0,4	0,2	0,3	0,3	0,5	0,5	0,3
гликозиды рамнетина	- ¹	-	-	0,4	0,2	0,8	0,2	2,6	3,7	3,2
Суммарное содержание										
агликонов	0,1	0,2	0,3	0,1	0,1	0,2	0,2	0,5	0,5	0,4
флавонолов ²	7,7	10,2	18,9	7,9	7,3	8,3	7,1	5,6	7,4	14,3

Примечание. ¹Прочерк означает, что содержание компонента находится ниже предела обнаружения, ²суммарное содержание флавонолов представляет сумму флавонолгликозидов и свободных агликонов.

Таблица 2. Соотношение кверцетина : кемпферола : рамнетина в гидролизатах листьев видов рода *Pentaphylloides*

<i>P. fruticosa</i>	<i>P. davurica</i>	<i>P. mandshurica</i>	<i>D. gorovoi</i>
94 : 6	91 : 4:5	37 : 9 : 54	74 : 2 : 25

Таким образом, каждый исследованный вид имеет свой фенольный профиль. Максимальное число компонентов фенольной природы отмечено у *P. mandshurica* (25), минимальное – у *D. gorovoi* (19). Астрагалин и кемпферол не обнаружены в листьях *D. gorovoi*, кверцитрин и рамнетин – *P. fruticosa*. В листьях *P. fruticosa*, *P. davurica* и *D. gorovoi* преобладают гликозиды кверцетина, *P. mandshurica* – гликозиды рамнетина. В листьях *P. fruticosa* не обнаружены гликозиды рамнетина, что выделяет этот вид среди остальных исследованных видов. По максимальному содержанию фенольных соединений (суммарному и по группам) выделен вид *D. gorovoi*, по минимальному – *P. mandshurica*. По суммарному содержанию эллаговых веществ отмечен вид *P. davurica*.

Список литературы

1. Коропачинский И.Ю., Встовская Т.Н. Древесные растения Азиатской России. Новосибирск, 2002. 707 с.
2. Пшеникова Л.М. Новый вид *Dasiphora* (Rosaceae) с Дальнего Востока России // Бот. журн. 2006. Т. 91. №6. С. 951–954.
3. Курбатский В.И. *Pentaphylloides* Duhamel –Пятилистник // Флора Сибири. Rosaceae. Новосибирск, 1988. Т. 8. С. 36–38.
4. Черепанов С.К. Сосудистые растения России и сопредельных государств (в пределах бывшего СССР). Русское издание. СПб., 1995. 992 с.

ПОЛИФЕНОЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС *LONICERA CAERULEA* (CAPRIFOLIACEAE) В СВЯЗИ С УСЛОВИЯМИ ПРОИЗРАСТАНИЯ

И.Г. Боярских¹, В.Г. Васильев², Т.А. Кукушкина¹

¹Центральный Сибирский ботанический сад СО РАН, ул. Золотодолинская, 101, Новосибирск,
630090 (Россия), e-mail: irina_2302@mail.ru

²Новосибирский институт органической химии СО РАН, пр. акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск,
630090 (Россия)

Жимолость синяя (*Lonicera caerulea* L.) широко распространена в природе по всей зоне бореальных лесов. Полезные свойства этого вида определяются набором биологически активных соединений (БАС), основными среди которых являются флавоноиды и фенолпропаноиды — антоцианы, флавонолы, флавоны и производные гидроксикоричных кислот (ГКК) [1, 2]. Плоды жимолости синей могут быть использованы как источник природных антиоксидантов, природных красителей и функциональный компонент продуктов питания. Они также представляют собой полезное дополнение для профилактики ряда хронических заболеваний, например, рака, сахарного диабета, сердечно-сосудистых и нейродегенеративных заболеваний [2].

Изменение состава БАС является динамическим процессом, изменяющимся в онтогенезе растения, а также зависящим от генетических межвидовых различий, природно-климатических факторов и факторов антропогенного характера. Эти соединения могут использоваться в качестве маркеров для характеристики физиологического состояния растений, так как способны сохранять информацию о воздействии стрессов на организм растения. Данные о химическом составе растительных метаболитов используются в систематике растений наряду с морфологическими, анатомическими и другими данными.

С целью получения информативных хроматографических профилей основных групп флавоноидов и фенолпропаноидов, а также идентификации основных соединений в плодах и листьях *L. caerulea*, было проведено исследование водно-спиртовых экстрактов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-селективным детектированием (ВЭЖХ-МС). Количественное содержание индивидуально-группового состава фенольных соединений растений определяли методом внешнего стандарта по площадям хроматографических пиков при длине волны для антоцианов — 460/80 нм, флавонолов, флавонов и ГКК — 340/32 нм.

В качестве объектов исследования использовались свежие плоды жимолости синей различного эколого-географического происхождения, интродуцированной на территории ЦБС СО РАН. Для изучения особенностей накопления флавоноидов и ГКК в природных популяциях *L. caerulea* формировалась средняя (репрезентативная) проба из сухих плодов и листьев, собранных с 20–30 растений в микропопуляциях, находящихся в сходных геоботанических условиях, но различающихся по геоэкологическим характеристикам. Всего было проанализировано 47 средних проб листьев и 30 — плодов *L. caerulea*. Популяции были выбраны в районах Горного Алтая с разной степенью проявления геологической активности (Северо-Чуйский, Курайский, Южно-Чуйский, Катунский и Семинский хребты).

В результате анализа полученных данных было установлено, что основными компонентами плодов жимолости являются антоцианы, флавонолы, флавоны, ГКК и катехины, содержание которых в плодах составляет 285–1251 мг%, 31–195 мг/100 г, 64–207 мг/100 г, 21–157 мг/100 г соответственно. В группе антоцианов основным является цианид-3-глюкозид, в группе флавонолов и флавонов — рутин и гликозиды кверцетина и лютеолина, в группе катехинов — катехин и эпикатехин, в ГКК — хлорогеновая, неохлорогеновая и дикофеиллинная кислоты [3].

Компонентный состав флавоноидов был неизменным у разных подвигов, но по количественному содержанию изученные образцы имели значительные различия (табл. 1). Максимальное количество антоцианов обнаружено в плодах образцов жимолости, интродуцированных из природных популяций Горного Алтая (*L. caerulea* subsp. *altaica*) и Приморского кр. (*L. regeliana*). Наименьшее их содержание наблюдалось в образцах камчатского (*L. caerulea* subsp. *kamtschatica*) и среднеазиатского происхождения (*L. caerulea* subsp. *stenantha*). По содержанию ГКК значительно выделяются образцы из Приморского края (*L. regeliana* и *L. caerulea* subsp. *venulosa*), по содержанию флавонолов и катехинов — *L. regeliana* и *L. caerulea* subsp. *altaica*. Причем у алтайских образцов содержание флавонолов в основном определяется гликозидом кверцетина, а у приморских рутином.

У гибридов, полученных в результате скрещиваний географически отдаленных образцов, отмечалось значительное увеличение содержания комплекса БАС, что свидетельствовало о генетическом контроле уровня накопления этих соединений и о возможном проявлении гетерозисного эффекта.

Разные подвиды жимолости из популяций Горного Алтая *L. caerulea* subsp. *altaica* и *L. caerulea* subsp. *pallasii* отличались по индивидуальному составу и по количественному содержанию отдельных фенольных компонентов в листьях. Характерной особенностью хроматографического профиля *L. caerulea* subsp. *pallasii* является наличие

большого количества рутина, в отличие от *L. caerulea* subsp. *altaica*, который хорошо идентифицируется по выходу пика гликозида лютеолина (RT=20.0), а рутин здесь отмечается в минорных концентрациях.

Сравнительный анализ хроматограмм экстрактов листьев *L. caerulea* subsp. *altaica*, собранных в природных популяциях, показал сходный качественный состав по основным индивидуальным компонентам флавоноидов и ГKK (табл. 2). Состав минорных компонентов изменялся в зависимости от места произрастания этого подвида *L. caerulea*. В экстрактах плодов во всех средних пробах присутствовали цианидина глюкозид, хлорогеновая к-та и гликозид кверцетина (RT=19.5), в двух микропопуляциях в бассейне р. Окол отсутствовал гликозид лютеолина с (RT=20.0), апигенин в минорном количестве присутствовал только в одной из 30 изученных популяций жимолости и в шести отмечен его гликозид.

Количественные показатели индивидуально-группового состава биологически активных веществ имели значительные различия в зависимости от места произрастания растений. В пределах одной популяции между площадками, находящимися в 20-200 м друг от друга, в экстрактах из плодов и листьев *L. caerulea* subsp. *altaica* наблюдалась значительная разница по содержанию классов фенольных соединений, а также отдельных компонентов. На всех изученных участках отмечалось значительное (в 3–10 раз) увеличение содержания антоцианов и производных ГKK в плодах *L. caerulea* subsp. *altaica*, собранных на площадках, находящихся в зонах локальных геохимических и геофизических аномалий (повышенная концентрация ртути и отдельных микроэлементов, высокоградиентное магнитное поле) [4].

Таблица 1. Содержание биологически активных фенольных соединений в плодах жимолости

Образцы жимолости	Содержание, мг/100 г			
	антоцианы	гидроксикоричные кислоты	сумма флавонолов и флавонов	катехины
<i>L. caerulea</i> subsp. <i>altaica</i>	491-814	94-164	47-193	35-116
<i>L. caerulea</i> subsp. <i>venulosa</i>	467-795	66-187	74-128	21-65
<i>L. caerulea</i> subsp. <i>kamtschatica</i>	285-429	64-103	31-81	15-41
<i>L. regeliana</i>	1251	188	141	123
<i>L. caerulea</i> subsp. <i>pallasii</i>	388	110	103	77
<i>L. caerulea</i> subsp. <i>stenantha</i>	434	90	80	70

Таблица 2. Содержание флавоноидов и гидроксикоричных кислот в листьях и плодах *L. caerulea* subsp. *altaica* из популяций Горного Алтая (мг/100 г воздушно-сухой массы).

Компонент	Листья		Плоды	
	среднее	лимиты	среднее	лимиты
Цианидина глюкозид (RT=14,8)	0	0	1360	291–3067
Неохлорогеновая (RT=8,7)	0	0	30	0–84
Хлорогеновая к-та (RT=13,3)	932	78–2518	217	36–544
Изомер хлорогеновой к-ты (RT=13,9)	131	20–345	0	0
Гликозид кверцетина с М.м.=742,19 (RT=16,1)	29	0–85	0	0
Гликозид кверцетина с М.м.=756,20 (RT=16,7)	57	0–144	0	0
Гликозид лютеолина с М.м. 596,14 (RT=17,7)	195	14–348	27	0–74
Гликозид кверцетина с М.м.=610,15 (RT=17,9)	147	11–322	8	0–29
Рутинозид кверцетина с М.м.=610,15 (Рутин) (RT=18,6)	99	0–260	36	0–97
Гликозид лютеолина с М.м.=580,14 (RT=18,8)	392	66–764	8	0–44
Гликозид лютеолина с М.м.=594,16 (RT=19,1)	50	0–212	2	0–13
Гликозид кверцетина с М.м.=464,10 (RT=19,5)	261	39–857	42	9–100
Гликозид лютеолина с М.м.=594,16 (RT=19,7)	91	19–232	0	0
Гликозид лютеолина с М.м.=448,10 (RT=20,0)	1762	221–3324	25	0–122
Рутинозид лютеолина с М.м.=624,17 (RT=20,2)	58	26–120	1	0–17
Неизв. флавоноид с М.м.=564,15 (RT=20,5)	113	54–196	0	0
Гликозид лютеолина с М.м.=594,16 (RT=21, 2)	117	40–258	0	0
Дикофеилхинная к-ты с М.м.=516,11 (RT=21,5)	1367	175–2890	7	0–26
Гликозид апигенина с М.м.=432,10 (RT=22,1)	170	61–275	0	0
Дикофеилхинная к-ты с М.м.=516,11 (RT=22,4)	212	20–575	7	0–40
Гликозид лютеолина с М.м.= 462,11 (RT=23,0)	217	0–509	0	0
Апигенин с М.м.= 270,05 (RT=27,3)	0	0	1	0–23
Лютеолин с М.м.= 286,05 (RT=27,6)	15	0–65	0	0
Сумма антоцианов	0	0	1443	353–3309
Сумма производных ГKK	2642	293–5520	261	43–571
Сумма флаванолов	592	82–1489	85	22–186
Сумма флавонов	2998	561–5447	93	16–191
Сумма полифенолов	6848	1153–12295	1824	499–3836

Анализ соотношений между отдельными классами фенольных соединений показал, что между суммарным содержанием антоцианов (А), флавонолов (Fl_p) и гидроксикоричных кислот (Gk_p) в плодах *L. caerulea* существует положительная тесная значимая корреляционная связь ($r_1(A, Fl_p)=0,60$, $p<0,01$; $r_2(A, Gk_p)=0,70$ и $r_3(Fl_p, Gk_p)=0,85$, $p<0,001$). В листьях ГKK связаны значимыми положительными зависимостями с флавонами (Fn₁) и флавонолами ($r_4(Gk_1, Fn_1)=0,72$, $r_5(Gk_1, Fl_1)=0,59$, $p<0,01$). Хлорогеновая, неохлорогеновая и дикофеил-хинная кислоты также как и флавоноиды (антоцианы, флавоны и флавонолы) образуются от одних и тех же предшественников – производных ГKK [5]. Чем, вероятно, и объясняется их положительная количественная взаимосвязь в органах растений. Между уровнем накопления антоцианов и ГKK в плодах и содержанием ГKK в листьях взаимосвязи, наоборот, отрицательные ($r_6(A, Gk_1)= -0,49$, $r_7(Gk_p, Gk_1)= -0,50$, $p<0,01$). В большинстве случаев на тех площадках, где происходило более интенсивное накопление в плодах растений ГKK, в листьях наблюдалось их значительное снижение.

Список литературы

1. Стрельцина С.А., Сорокин А.А., Плеханова М.Н., Лобанова Е.В. Состав биологически активных фенольных соединений сортов жимолости в условиях Северо-Западной зоны плодородия РФ // Аграрная Россия. 2006. №6. С. 67–72.
2. Palikova I., Heinrich J., Bednar P. et al. Constituents and Antimicrobial Properties of Blue Honeysuckle: A Novel Source for Phenolic Antioxidants // J. Agric. Food Chem. 2008. Vol. 56. Pp. 11883–11889.
3. Боярских И.Г., Юшкова Ю.В., Черняк Е.И., Морозов С.В. Содержание биологически активных фенольных соединений в плодах *Lonicera caerulea* L. различного происхождения в условиях лесостепи Приобья // Вестник Алтайского гос. аграрного ун-та. 2011. №3. С. 39–46.
4. Боярских И.Г., Васильев В.Г., Кукушкина Т.А. Содержание флавоноидов и гидроксикоричных кислот в *Lonicera caerulea* (Caprifoliaceae) в популяциях Горного Алтая // Растительные ресурсы. 2014. Вып. 1. С. 105–121.
5. Запрометов М.Н. Фенольные соединения и их роль в жизни растения. М., 1996. 45 с.

ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ ИЗ СЕМЕЙСТВ ROSACEAE И LAMIACEAE, ОБЛАДАЮЩИХ ПРОТИВОВИРУСНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Г.И. Высочина¹, А.А. Петрук¹, Т.А. Кукушкина¹, И.Е. Лобанова¹, Е.И. Филиппова²,
Е.В. Макаревич², Н.А. Мазуркова²

¹Центральный Сибирский ботанический сад СО РАН, ул. Золотодолинская, 101, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: pet.a@mail.ru

²Государственный научный центр вирусологии и биотехнологии «Вектор», п. Кольцово, Новосибирская область, 630559 (Россия)

Лекарственные препараты из растений на основе биологически активных веществ обладают широким спектром действия и используются в терапии многих заболеваний [1]. В настоящее время чрезвычайно актуальным является поиск наиболее эффективных средств для профилактики и лечения вирусных инфекций. Препараты природного происхождения по сравнению с синтетическими лекарственными средствами обладают мягким терапевтическим действием и низкой токсичностью, вследствие чего могут применяться в течение длительного времени.

Известно, что биологическая активность лекарственных растений напрямую зависит от преимущественного содержания в них тех или иных действующих веществ, а также от комплекса сопутствующих соединений. Особый интерес представляют фенольные соединения, которые найдены почти во всех известных к настоящему времени высших растениях. Препараты на основе фенольных соединений обладают широким спектром биологической активности, в том числе антимикробной и противовирусной [1–3].

Целью настоящей работы явилось исследование состава и содержания фенольных соединений в сухих экстрактах некоторых представителей семейств *Rosaceae* и *Lamiaceae*, обладающих противовирусной активностью в отношении вируса гриппа.

Экспериментальная часть. Объекты исследования – дикорастущие и культивируемые растения из семейств *Rosaceae* и *Lamiaceae*, собранные в 2013 г. в фазе цветения на территории Новосибирской области: *Alchemilla vulgaris* L. – манжетка обыкновенная, *Spiraea salicifolia* L. – спирея иволистная, *Agrimonia pilosa* Ledeb. – репейничек волосистый, *Monarda fistulosa* L. – монарда дудчатая и *Salvia officinalis* L. – шалфей лекарственный. После сбора растения разделяли на органы и сушили в тени в проветриваемом помещении. Экстракцию биологически активных веществ проводили 70% этиловым спиртом при температуре 60 °С четырехкратно

(соотношение сырья и экстрагента 1 : 50). Объединенный экстракт фильтровали, упаривали с помощью ротационного испарителя и сушили в сушильном шкафу при температуре 60 °С.

Количественное определение флавонолов проводили по методике, основанной на методе В.В. Беликова и М.С. Шрайбер [4], в котором использована реакция комплексообразования флавонолов с хлоридом алюминия. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре при длине волны 415 нм. Концентрацию флавонолов находили по калибровочному графику, построенному по рутину.

Содержание катехинов определяли спектрофотометрическим методом. Использовали способность катехинов давать малиновое окрашивание с раствором ванилина в концентрированной соляной кислоте. Плотность раствора измеряли на спектрофотометре СФ-26 при длине волны 504 нм. Пересчетный коэффициент рассчитан по (±)–катехину «Sigma» [5].

Для определения танинов (гидролизуемых дубильных веществ) применяли реакцию с 2% водным раствором аммония молибденовокислого. Интенсивность образовавшейся окраски измеряли на спектрофотометре СФ-26 при длине волны 420 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм. Расчет танинов производили по стандартному образцу ГСО танина [6].

Качественный анализ сухих экстрактов проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на аналитической ВЭЖХ–системе, состоящей из жидкостного хроматографа «Agilent 1200» с диоднолучным детектором и системы сбора и обработки данных ChemStation. Разделение проводили на колонке Zorbax SB–C18, размером 4,6×150 мм, с диаметром частиц 5 мкм, применив градиентный режим элюирования. В подвижной фазе содержание метанола в водном растворе ортофосфорной кислоты (0,1 %) изменялось от 50 до 52% за 56 мин. Скорость потока элюента 1 мкл/мин. Температура колонки 26 °С. Объем вводимой пробы 5 мкл. Детектирование осуществляли при $\lambda=360$ нм. Для приготовления подвижных фаз использовали метиловый спирт (ос.ч.), 0,1% ортофосфорную кислоту (ос.ч.), бидистиллированную воду. Растворы стандартных образцов готовили в концентрации 10 мкг/мл в этиловом спирте.

Результаты и обсуждение. В работе исследовали качественный состав и содержание фенольных соединений в растительных экстрактах, проявивших значительную противовирусную активность в культуре клеток MDCK в отношении вируса гриппа человека A/Aichi/2/68 (H3N2) и высокопатогенного вируса гриппа птиц A/chicken/Kurgan/05/2005 (H5N1) (Индексы селективности экстрактов составили от 40 до >200).

Фенольные соединения в наших исследованиях представлены тремя группами веществ, широко распространенными в растительном мире, – флавонолами, катехинами и танинами (табл.). Известно, что флавонолы (витамин Р) обладают капилляроукрепляющим действием. Они обычно присутствуют в органах надземной части растений, поскольку их биосинтез связан с наличием света. Самое большое количество флавонолов обнаружено в сухом экстракте из надземной части монарды дудчатой (6,18%), в манжетке обыкновенной и репешке волосистом – меньше (5,85 и 5,40% соответственно). Вероятно, основная концентрация этих веществ происходит в активно фотосинтезирующих тканях листьев. Так, в сухих экстрактах листьев спиреи иволжистой содержится 8,67% флавонолов, шалфея – 4,77%. В экстрактах корней репейника их намного меньше (1,38%). Флавонолы и катехины – это крайние звенья в цепочке фенольных соединений, связанных с окислительно – восстановительными реакциями растений. Если флавонолы являются самой окисленной группой веществ, то катехины – самой восстановленной, их реактивность более высокая [7]. Они обладают широким спектром действия. Присутствие катехинов в незначительных, на первый взгляд, количествах может вносить значительный вклад в общую биологическую активность экстрактов.

Дубильные вещества содержатся как в надземных, так и в подземных органах растений. Это сборная группа веществ, наиболее важными составляющими которой являются фенолокислоты. Препараты дубильных веществ, обладающие вяжущим вкусом, способны ингибировать цепные свободнорадикальные реакции и применяются в качестве бактерицидных, антисептических, противовоспалительных и кровоостанавливающих средств. В изученных экстрактах танинов много: в надземной части трех представленных видов – 38,0–42,0%, в листьях двух видов – 32,0–33,0%, а в корнях репейника танинов меньше, чем в надземной части в 1,5 раза (табл.).

Содержание фенольных соединений в сухих этанольных экстрактах (%), 2013 г.

Вид	орган	катехины	флавонолы	танины
Манжетка обыкновенная	надземная часть	0,15	5,85	42,0
Спирея иволжистая	листья	0,53	8,67	33,0
Репейничек волосистый	надземная часть	0,12	5,40	38,0
	корни	0,37	1,38	25,0
Монарда дудчатая	надземная часть	0,13	6,18	42,0
Шалфей лекарственный	листья	0,09	4,77	32,0

Качественный состав фенольных соединений определяли методами высокоэффективной жидкостной хроматографии. Сопоставляли времена удерживания пиков веществ и спектральных данных на хроматограммах анализируемых образцов с временами удерживания пиков стандартных образцов, а также проводили сравнение с литературными данными.

В экстракте из надземной части манжетки обыкновенной содержится не менее 21 соединения, из них идентифицированы 6: флавонол авикулярин, D-катехин, кумарин эскулетин, галловая, гентизиновая и феруловая кислоты.

В экстракте листьев спиреи иволистной содержится не менее 25 соединений. Идентифицированы 10 веществ: флавонолы рутин, авикулярин, кверцитрин, кверцетин, кемпферол, флавоны лютеолин, а также D-катехин, гентизиновая, феруловая и коричная кислоты.

В экстракте надземной части репейника волосистого содержится не менее 20 соединений, из которых идентифицированы 8: флавонолы рутин, астрагалин, кверцетин, флавоны лютеолин, а также галловая, хлорогеновая, бензойная и эллаговая кислоты.

В экстракте корней репейника волосистого содержится не менее 15 соединений, из них идентифицированы 7: флавонолы гиперозид, рутин, кверцетин, флавоны апигенин, а также галловая, протокатеховая и хлорогеновая кислоты.

В экстракте надземной части монарды дудчатой содержится не менее 22 соединений, из которых идентифицированы 2: флавоны лютеолин и хлорогеновая кислота.

В экстракте листьев шалфея лекарственного содержится не менее 20 соединений. Идентифицирован флавоны лютеолин.

Исследование ВЭЖХ качественного состава фенольных соединений сухих экстрактов из растений 5 видов показало наличие флавонолов, флавонов и фенолокислот. Вероятно, их высокая противовирусная активность обеспечивается эффективным сочетанием веществ вторичного синтеза.

Список литературы

1. Растительные лекарственные средства / под ред. Н.П. Максютин. Киев, 1985.
2. Du J., He Zh.-D., Jiang R.-W., Ye W.-C., Xu H.-X., But P. P.-H. Antiviral flavonoids from the root bark of *Morus alba* L. // *Phytochemistry*. 2003. Vol. 62. Pp. 1235–1238.
3. Chiang L.C., Chiang W., Chang M.Y., Ng L.T., Lin C.C. Antiviral activity of *Plantago* major extracts and related compounds in vitro // *Antiviral Research*. 2002. Vol. 55. Pp. 53–62.
4. Беликов В.В., Шрайбер М.С. Методы анализа флавоноидных соединений // *Фармация*. 1970. № 1. С. 66–72.
5. Кукушкина Т.А., Зыков А.А., Обухова Л.А. Манжетка обыкновенная (*Alchemilla vulgaris* L.) как источник лекарственных средств // Актуальные проблемы создания новых лекарственных препаратов природного происхождения: Материалы УП Международного съезда. СПб., 2003. С. 64–69.
6. Федосеева Л.М. Изучение дубильных веществ подземных и надземных органов бадана толстолистного (*Bergenia crassifolia* (L.) Fitch.), произрастающего на Алтае // *Химия растительного сырья*. 2005. № 2. С. 45–50.
7. Запромёт М.Н. Фенольные соединения: Распространение, метаболизм и функции в растениях. М., 1993. 272 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИФЕНОЛОВ *BISTORTA ALOPECUROIDES* (POLYGONACEAE) ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ (ВЭЖХ)

М.С. Воронкова

Центральный Сибирский ботанический сад СО РАН, ул. Золотодолинская, 101, Новосибирск,
630090 (Россия), e-mail: bmc_87@mail.ru

Фенольные соединения являются важной группой биологически активных веществ с антиоксидантными, противовирусными, антибактериальными, противовоспалительными, противогрибковыми и другими свойствами. Они проявляют гипогликемическое, гипохолестеринемическое, противораковое и гепатопротекторное действие [1, 2]. В надземной части *Bistorta alopecuroides* обнаружены флавоноиды и дубильные вещества (до 3,3%) [3]. В гидролизатах листьев идентифицированы флавонолы кемпферол и кверцетин, в надземной части антоциан – цианидин [4]. Информации о составе и содержании фенольных соединений змеевика лисохвостникового очень мало, несмотря на его высокий потенциал в качестве продуцента фенольных соединений.

Цель настоящей работы – изучение состава и содержания фенольных соединений в надземных органах *B. alopecuroides*.

Материалом послужили гербарные образцы растений *B. alopecuroides* из Иркутской и Амурской областей (табл. 1). Анализ кислот, гликозидов и агликонов, образующихся после кислотного гидролиза соответствующих гликозидов проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на аналитической ВЭЖХ-

системе, состоящей из жидкостного хроматографа «Agilent 1200» с диодноматричным детектором и системы для сбора и обработки хроматографических данных ChemStation. Разделение проводили на колонке Zorbax SB-C18, размером 4.6×150 мм, с диаметром частиц 5 мкм, применив градиентный режим элюирования. Для разделения гликозидов в подвижной фазе содержание метанола в водном растворе ортофосфорной кислоты (0,1%) изменялось от 32 до 33% за 27 мин.; от 33 до 46% с 27 до 38 мин.; от 46 до 56% с 38 до 50 мин. Скорость потока элюента 1 мл/мин. Температура колонки 26 °С. Для разделения агликонов, образующихся после кислотного гидролиза соответствующих гликозидов, и кислот в подвижной фазе, содержание метанола в водном растворе ортофосфорной кислоты (0,1%) изменялось от 50 до 52% за 18 мин. Объем вводимой пробы 5 мкл. Детектирование осуществляли при $\lambda = 270, 325, 340, 360, 370$ нм.

Количественное определение индивидуальных веществ в экстрактах проводили по методу внешнего стандарта (препараты производства фирмы «Fluka» и «Sigma»). Сравнивали времена удерживания сигналов веществ на хроматограммах анализируемых образцов с временами удерживания сигналов стандартных образцов и УФ-спектры.

Исследование флавоноидного состава методом ВЭЖХ показало, что в экстрактах из надземных органов *B. alopecuroides* содержится до 18 соединений. В образце №5 из Амурской области (Михайловские столбы) количество флавоноидов в листьях снижено до 8, а в образцах листьев из Иркутской области №1, 2 (остров Ольхон, мыс Большой Солонцовый) и Амурской области №6 (с. Лебедиха) до 10 веществ. Были идентифицированы следующие соединения: О-гликозиды кверцетина рутин, гиперозид и кверцитрин и О-гликозид кемпферола астрагалин. Остальные компоненты не идентифицированы. Возможность идентификации фенольных соединений была ограничена имеющимся в наличии набором индивидуальных веществ в качестве образцов сравнения. На хроматограммах листьев всех образцов преобладают вещества №2, 3, 6, 7, 8 (гиперозид) и 9 (рутин) (рис). В цветках преобладают вещества №9, 11, 12 (кверцитрин), 13 (астрагалин). Максимальное количество рутина и кверцитрина содержится в образце из Иркутской области (остров Ольхон): рутин в листьях – 0,87%, в цветках – 2,58%, кверцитрин – 0,17 и 3,90% соответственно (табл. 2).

Таблица 1. Характеристика образцов сырья *Bistorta alopecuroides*

Номер образца	Место произрастания	Дата сбора
Иркутская область		
1	Ольхонский район, остров Ольхон, разнотравный луг	03.07.81.
2	Побережье Байкала, мыс Большой Солонцовый, кочкарно-осоковый влажный луг	01.08.05.
3	Ольхонский район, левый берег р. Сарма, высота 589 м н.у.м., каменистый степной склон южной экспозиции	23.06.10.
Амурская область		
4	Октябрьский район, Еркевецкий угольный разрез, в районе 3-го участка, разнотравный луг	26.06.01.
5	Благовещенский район, 47 км Игнатьевского шоссе, Михайловские столбы, луг	08.07.10.
6	Мазановский район, с. Лебедиха, остепненный луг	28.06.10.

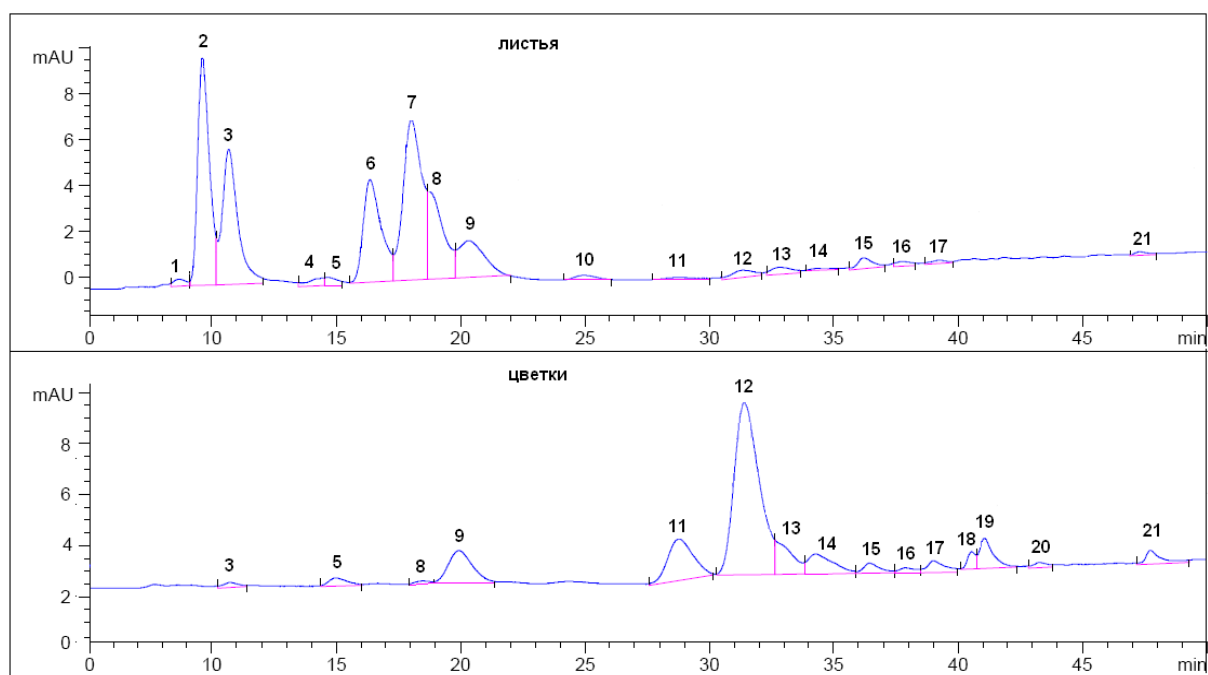
Таблица 2. Содержание фенольных соединений в надземных органах растений *Bistorta alopecuroides* из Амурской и Иркутской областей (в % от массы воздушно-сухого сырья)

Соединение	Номер образца											
	1		2		3		4		5		6	
	Иркутская область						Амурская область					
	листья	цветки	листья	цветки	листья	цветки	листья	цветки	листья	цветки	листья	цветки
Кверцитрин	0,17	3,90	сл,	3,18	0,03	2,51	0,04	2,97	0,12	2,23	0,12	0,92
Гиперозид	0,38	0,11	0,21	0,04	0,22	0,35	0,42	0,03	сл,	0,08	сл,	сл,
Рутин	0,87	2,58	0,86	0,91	0,59	1,66	0,38	0,65	0,18	1,85	0,65	0,93
Астрагалин	0,04	сл,	сл,	0,07	сл,	сл,	0,03	0,09	0,10	сл,	сл,	сл,
Хлорогеновая кислота	0,82	0,64	0,51	0,74	0,22	1,16	0,24	0,74	2,04	2,68	1,52	2,16
Кофейная кислота	0,10	0,43	0,03	0,42	0,08	0,09	0,08	0,05	0,03	0,09	0,07	0,05
Кверцетин	1,84	3,45	0,60	3,28	1,65	3,59	0,48	3,00	0,63	2,37	1,29	1,70
Кемпферол	0,02	0,57	0,03	0,24	0,02	0,09	0,01	0,31	0,05	0,36	0,05	0,20

Исследование состава фенольных соединений после гидролиза водно-спиртовых экстрактов из органов надземной части *B. alopecuroides* показало, что в гидролизатах содержится не менее 8 соединений фенольной природы. Идентифицированы флавонолы – кверцетин и кемпферол, фенолкарбоновые кислоты – кофейная и хлорогеновая. Основным флавоноловым агликоном змеевика лисохвостникового является кверцетин, а кемпферола содержится в незначительном количестве. Максимум кверцетина в цветках (3,59%) отмечен в образце из Иркутского района (левый берег р. Сарма), а в листьях (1,84%) – в образце с острова Ольхон. Максимум

кемпферола (0,57%) содержится в цветках растений с острова Ольхон, а в листьях максимальное количество кемпферола (0,05%) отмечается в двух образцах из Амурской области (Михайловские столбы, село Лебедиха). В образце с острова Ольхон содержится максимум кофейной кислоты – 0,10% в листьях, 0,43% в цветках, тогда как хлорогеновой кислоты больше всего в образце из Амурской области (Михайловские столбы) – 2,04 и 2,68% соответственно. Во всех исследованных образцах хлорогеновой кислоты больше, чем кофейной.

Закключение. Методом ВЭЖХ идентифицированы следующие соединения: О-гликозиды кверцетина рутин, гиперозид и кверцитрин и О-гликозид кемпферола астрагалин. В гидролизатах найдены кофейная, хлорогеновая кислоты, флавонолы – кверцетин, кемпферол. Основным флавоноловым агликоном змеевика лисохвостникового является кверцетин (до 3.59%). Основными гликозидами цветков являются кверцитрин и рутин, а листьев – рутин. Растения *B. alopecuroides* могут служить источником рутина, кверцитрина и хлорогеновой кислоты.



Хроматограммы экстрактов листьев и цветков *Bistorta alopecuroides* (Амурская область, Октябрьский район, Ерковецкий угольный разрез, в районе 3-го участка, вейниково-разнотравный луг): 8 – гиперозид (tR = 18,3), 9 – рутин (tR = 20,6 мин), 12 – кверцитрин (tR = 32,2), 13 – астрагалин (tR = 32.5). По оси абсцисс – время удерживания, мин; по оси ординат – оптическая плотность.

Список литературы

1. Sarma C.J. Naturally occurring polyphenols and their utility // Chemistry of phenolic compounds: state of the art. New York, 2011. Pp. 19–30.
2. Левицкий А.П., Вертикова Е.К., Селиванская И.А. Хлорогеновая кислота: биохимия и физиология // Микробиология и биотехнология. 2010. №2. С. 6–20.
3. Блинова К.Ф., Пименова Р.Е., Пименов М.Г. К поискам физиологически активных веществ во флоре Забайкалья // Вопросы фармакогнозии. Л., 1967. Вып. 4. С. 109–119.
4. Высочина Г.И. Об агликонах флавоноидных соединений некоторых евроазиатских видов рода *Polygonum* L. // Актуальные вопросы ботанического ресурсоведения в Сибири. Новосибирск, 1976. С. 180–189.

ИЗМЕНЧИВОСТЬ СОДЕРЖАНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ЛИСТЬЯХ ЛЮЦЕРНЫ ПОСЕВНОЙ (*MEDICAGO SATIVA* L.), КУЛЬТИВИРУЕМОЙ В ФИНЛЯНДИИ

В.М. Косман¹, Н.М. Фаустова¹, О.Н. Пожарицкая¹, А.Н. Шиков¹, В.Г. Макаров¹, Б. Галамбози²

¹Санкт-Петербургский институт фармации, г.п. Кузьмолковский, д. б/н, корп. 245, Всеволожский район, Ленинградская область, 188663 (Россия), e-mail: kosmanvm@mail.ru

²Agrifood Research Finland, Karilantie 2 A, FI-50600, Mikkeli (Finland)

Люцерна посевная (*Medicago sativa* L.) – травянистое растение семейства Бобовые (*Fabaceae*). Большинство представителей этого семейства богаты протеинами и поэтому широко известны как съедобные и кормовые растения [1]. Из различных частей *M. sativa* были выделены флавоноиды, в частности ацилированные производные апигенина, тритерпеновые сапонины, фитоэстрогены и другие биологически активные соединения [2–4]. *M. sativa* обладает противомикробной и фунгицидной активностью [5], антиоксидантным действием, важным для предотвращения атеросклероза и гиперкоагуляции крови [4, 6], может быть использована как биологически активная добавка к пище.

В ходе предварительных исследований [7] была показана высокая антикоагулянтная активность надземной части *M. sativa*, связанная преимущественно с присутствием в сырье флавоноидов и кумаринов. Известно, что накопление биологически активных веществ (БАВ) зависит от сорта и условий культивирования растения. Целью данной работы являлась оценка накопления флавоноидов и кумаринов в листьях люцерны посевной (*M. sativa*), культивируемой в Юго-Восточной Финляндии (Миккели).

Семена восьми сортов *M. sativa* были получены из селекционных институтов Венгрии, пробы растительного сырья (табл. 1) были предоставлены MTT Agrifood Research Finland (Миккели, Финляндия).

Растения выращивали на каменисто-песчаных почвах в течение полевых сезонов 2005–2006 гг. Надземную часть заготавливали один несколько раз в течение вегетационного периода, высушивали в воздушно-тепловой сушилке при температуре 40 °С, отделяли листья от стеблей и других частей, упаковывали в бумажные пакеты и хранили при комнатной температуре.

Перед фитохимическим анализом сырье измельчали. Суммарное содержание флавоноидов определяли в пересчете на рутин спектрофотометрически [8]. Суммарное содержание кумаринов определяли в пересчете на кумарин методом УФ-спектроскопии [9]. В качестве стандартов были использованы рутин (95%) и кумарин (99%) производства Sigma (Германия). Результаты представлены как среднее значение $\pm$ стандартное отклонение.

Таблица 1. Характеристика проб *M. sativa*

№ п/п	Сорт	Время сбора
1	Vertus	25.07.05
2	Kisvardai-1 Debrecen	30.05.06
3		30.05.06
4		30.05.06
5	Hunor 40	30.05.06
6	Norbert Kompolt	30.05.06
7		31.08.05
8	Gyöngy	30.05.06
9	Смесь сортов	23.06.06
10	Смесь сортов	19.07.06
11	Смесь сортов	12.08.06

В таблице 1 представлены основные характеристики проб: сорт и время сбора. Все пробы имели удовлетворительный внешний вид, соответствующий морфологическим признакам растения.

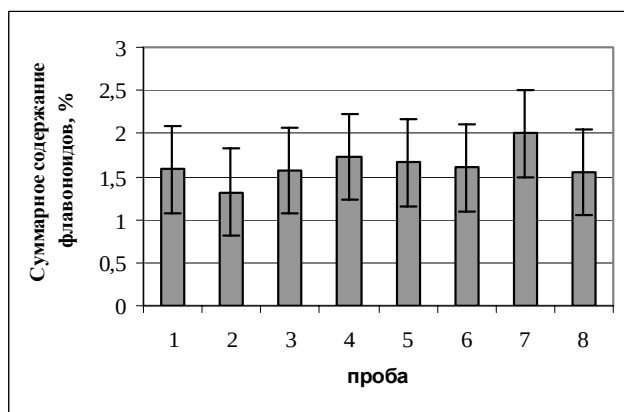
Данные по суммарному содержанию флавоноидов и кумаринов в пробах различных сортов *M. sativa*, выращенных в Финляндии, представлены на рисунках 1, 2 и в таблице 2.

Суммарное содержание флавоноидов для проб 1-ого сбора (рис. 1) варьировало в диапазоне 1,3–2,0%; максимальное значение (2,0%) получено для пробы 7 (сорт Agro), минимальное (1,3%) – для пробы 2 (сорт Kisvardai-1 Debrecen). Содержание кумаринов варьировало в диапазоне от 0,16 до 0,25%; наибольшее содержание (0,25%) обнаружено в пробе 5 (сорт Hunor 40), наименьшее (0,16%) – в пробе 8 (сорт Gyöngy).

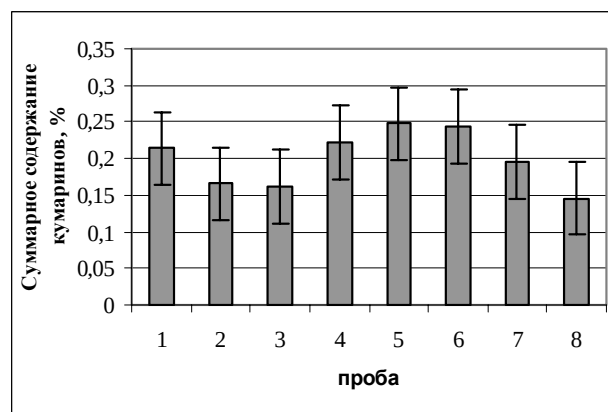
Сопоставление данных для проб 9–10 (2-й – 4-й сборы, смесь сортов) и усредненных значений для проб 1–8 (1-й сбор)

позволяет оценить накопление исследуемых групп БАВ в течение вегетационного периода (рис. 2). Максимальное содержание флавоноидов (1,75%) получено для 2-го сбора (проба 9, смесь сортов), минимальное (1,35%) – для 4-го сбора (проба 11, смесь сортов). Это свидетельствует о том, что содержание флавоноидов в растениях в процессе вегетации снижается. Наибольшее содержание кумаринов (0,21%) выявлено для 3-го сбора (проба 10, смесь сортов), наименьшее (0,16%) – для 4-го сбора (проба 11, смесь сортов), но в целом различия невелики. Таким образом, содержание кумаринов в листьях *M. sativa* в процессе вегетации колеблется примерно на одном уровне и снижается к концу вегетационного периода.

На примере трех сортов *M. sativa* можно оценить вариабельность содержания основных БАВ в разные годы культивирования (табл. 2).

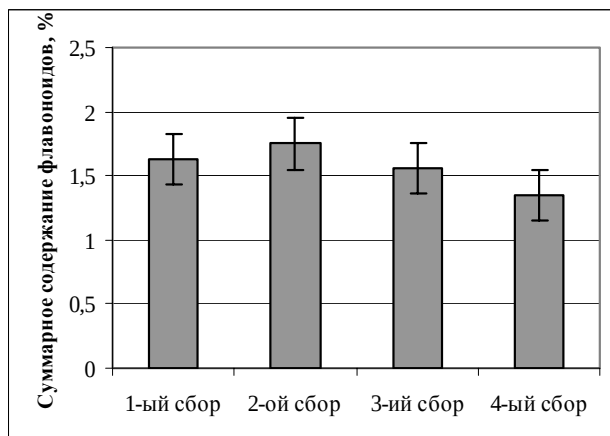


А

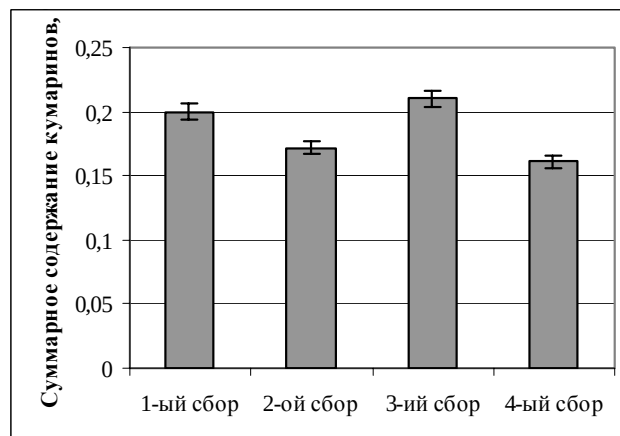


Б

Рис. 1. Диаграммы суммарного содержания флавоноидов (А) и кумаринов (Б) в пробах различных сортов *M. sativa* 1-ого сбора (номера проб соответствуют табл. 1)



А



Б

Рис. 2. Диаграммы суммарного содержания флавоноидов (А) и кумаринов (Б) в пробах различных сортов *M. sativa* различных сборов 2006 г.

Таблица 2. Сравнительные данные по суммарному содержанию флавоноидов и кумаринов в надземной части *M. sativa* в разные годы культивирования

Сорт	Год	Суммарное содержание флавоноидов, %	Суммарное содержание кумаринов, %
Vertus	2005	2,4±0,2	0,28±0,02
	2006	1,6±0,1	0,21±0,01
Norbert	2005	1,6±0,1	0,24±0,01
	2006	1,6±0,1	0,24±0,01
Agro	2005	2,1±0,1	0,24±0,01
	2006	2,0±0,1	0,20±0,01

Полученные данные в целом свидетельствуют об устойчивости накопления флавоноидов и кумаринов в листьях *M. sativa*: содержание флавоноидов составило около 2%, содержание кумаринов – около 0,2%; для сортов Norbert и Agro в разные годы получены практически одинаковые результаты. Наибольшие различия отмечены для сорта Vertus: содержание флавоноидов в 2005 г. превосходило значение, полученное в 2006 г. примерно в 1,5 раза; содержание кумаринов было больше примерно на 30%.

По результатам исследования можно рекомендовать сорта *M. sativa* (Agro, Hunor 40, Norbert), позволяющие получить наиболее качественное сырье при культивировании. Изучение накопления биологически активных веществ в течение вегетационного периода позволило определить оптимальные сроки заготовки растительного сырья – май-июль.

Работа выполнена в рамках программы сотрудничества региона Южная Карелия, Юго-Восточная Финляндия – Россия (проект «Development of herb processing in South-East Finland (YKE)»).

Список литературы

1. Colmenero J.J., Broderick G.A. Effect of dietary crude protein concentration on milk production and nitrogen utilization in lactating dairy cows // J. Dairy Sci. 2006. Vol. 89, N5. Pp. 1704–1712.
2. Stochmal A., Simonet A.M., Macias F.A., et al. Acylated apigenin glycosides from alfalfa (*Medicago sativa* L.) var. Artal // Phytochemistry. 2001. Vol. 57, N8. Pp. 1223–1226.
3. Timbekova A.E., Isaev M.I., Abubakirov N.K. Chemistry and biological activity of triterpenoid glycosides from *Medicago sativa* // Adv. Exp. Med. Biol. 1996. Vol. 405, Pp. 171–182.
4. Hwang J., Hodis H.N., Sevanian A. Soy and alfalfa phytoestrogen extract become potent low-density lipoprotein antioxidants in the presence of acerola cherry extract // J. Agric. Food Chem. 2001. Vol. 49, N1. Pp. 308–314.
5. Avato P., Bucci R., Tava A., et al. Antimicrobial activity of saponins from *Medicago* sp.: structure-activity relationship // Phytother. Res. 2006. Vol. 20, N6. Pp. 454–457.
6. Ryzhenkov V.E. Influence of high lipid acids with different degree of saturation to lipid exchanging and heart ischemic illness. In: Proceedings of the 5th International Congress «Actual problems of creation of new medicinal preparations of natural origin», St-Petersburg – Petershof, Russia, 2001. Pp. 275–283.
7. Kosman V.M., Melikhova M.V., Galambosi B., et al. Anticoagulant activity of some medical plants // Abstracts book of 10-th Int. Congress «Phytopharm 2006». 2006, SPb, Russia, Pp. 463–469.
8. Государственная Фармакопея СССР. Изд. XI. М., 1987. Вып. 1, 1989. Вып. 2.
9. Чемесова И.И., Чубарова С.Л., Саканян Е.И. Спектрофотометрический метод количественной оценки содержания полифенолов в сухом экстракте из надземной части *Melilotus officinalis* (L.) Pall. и в его лекарственной форме (таблетках) // Растительные ресурсы. 2000. Т. 36, №1. С. 86–91.

ЗАВИСИМОСТЬ НАКОПЛЕНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В САБЕЛЬНИКЕ БОЛОТНОМ ОТ УСЛОВИЙ ПРОИЗРАСТАНИЯ

С.В. Булатова, Е.Ю. Бахтенко, П.И. Петрова

*Вологодский государственный университет, ул. Орлова, 6, Вологда, 160000 (Россия),
e-mail: bakhtenko@yandex.ru*

Фенольные соединения являются вторичными метаболитами, которые обуславливают лекарственные свойства многих растений и находят все более широкое практическое применение в фармакологии и медицине для лечения самых разнообразных заболеваний [1]. В этой связи перспективным является поиск лекарственных растений, накапливающих фенольные соединения и имеющих достаточную сырьевую базу для промышленных заготовок. К числу таких видов Вологодской области относится сабельник болотный (*Comarum palustre* L.) – многолетнее травянистое растение или полукустарничек семейства *Rosaceae*. Установлено ранозаживляющее, противовоспалительное, иммуностимулирующее, антиревматоидное, болеутоляющее и противоопухолевое действие препаратов сабельника [2].

В сабельнике обнаружены эфирные масла, пектиновые вещества, витамины, фенольные соединения, сапонины, терпеноиды, полисахариды. Преобладающей группой веществ в растительном сырье сабельника являются фенольные соединения, представленные фенолкарбоновыми кислотами, флавоноидами (флавонолы, флавонолы, флавоны, флаваны, флаваноны), дубильными веществами [3].

Исследования сабельника болотного в условиях Вологодской области немногочисленны. Мало изучен химический состав растения, недостаточно обсуждается связь накопления биологически активных соединений с условиями произрастания.

Целью работы являлось изучение изменения накопления фенольных соединений в сабельнике болотном (*Comarum palustre* L.) в процессе адаптации растений к климатическим условиям и эколого-ценотическим факторам.

Заготовка растительного сырья проводилась в различных районах области (Кадуйский, Верховажский, Вожегодский Великоустюгский). Содержание суммы фенольных соединений (СФС) и флаванов (ФЛ) определяли спектрофотометрическим методом.

В надземной части сабельника болотного, собранного в различных районах области, содержание СФС колеблется от 68,80 до 111,38 мг/г сухой массы. Вместе с тем в растениях сабельника болотного, произрастающего в Верховажском и Великоустюгском районах, их количество выше по сравнению с растениями, собранными в Вожегодском и Кадуйском районах (табл. 1).

Разница связана с различиями в климатических условиях районов, поскольку область имеет большую протяженность с запада на восток. По полученным данным содержание фенольных соединений выше в растениях, собранных в восточном подрайоне (Великоустюгский и Верховажский районы) с более продолжительной и суровой зимой, по сравнению с растениями, произрастающими в западном подрайоне (Кадуйский и Вожегодский районы), который характеризуется менее продолжительной зимой с умеренными морозами.

Разные годы вегетации сабельника болотного различаются по содержанию СФС (табл. 2). В листьях и корневищах сабельника, собранных в 2008 и 2009 гг. концентрация СФС выше по сравнению с 2007 г. Возможно, такие различия в содержании фенольных соединений связаны с изменением климатических условий вегетационных периодов. В целом лето 2008 и 2009 гг. характеризовалось более низкой среднемесячной температурой и небольшим количеством осадков. Вместе с тем имеются различия в погодных условиях первых месяцев лета: июнь 2008 г. отличался пониженными температурами и отсутствием осадков по сравнению с июнем 2007. Сопоставление данных позволяет судить, что концентрация фенольных соединений выше в растениях сабельника, собранных в более холодный и засушливый период.

Проявилась зависимость накопления фенольных соединений с эколого-ценотическими условиями. Растительный материал собирали в различных ценопопуляциях (табл. 3).

Количество фенольных соединений в надземной части сабельника, собранного в ЦП 1, ЦП 3 и ЦП 4 в фазу цветения, практически не отличалось (табл. 3). У растений ЦП 2 содержание фенольных соединений было в 1,3 раза ниже, что связано с различиями в освещенности местообитаний. Для ЦП 1, ЦП 3 и ЦП 4 были характерны сходные условия произрастания с высокой освещенностью (до 20000 лк). Для ЦП 2 освещенность была значительно ниже и составляла 2000 лк.

Более углубленные исследования проводили на растениях сабельника ЦП 1 и ЦП 2. Установлено, что в фазу вегетации у растений низинного болота (освещенность 13000–20000 лк) по сравнению с растениями сосняка сфагнового (освещенность 2000–5000 лк) было выше содержание растворимых фенольных соединений в надземных органах и в подземной части (табл. 4).

Таблица 1. Содержание суммы фенольных соединений (СФС) в надземной части сабельника болотного в фазу вегетации

Районы Вологодской области	СФС, мг/г сухой массы
Кадуйский	78,63 ± 0,010
Вожегодский	68,80 ± 0,015
Верховажский	111,38 ± 0,015
Великоустюгский	83,94 ± 0,005

Таблица 2. Содержание суммы растворимых фенольных соединений, мг/г сух. массы

Месяц	2007 год		2008 год		2009 год	
	Листья	Корневища с корнями	Листья	Корневища с корнями	Листья	Корневища с корнями
Май	45,28±1,82	51,69±2,58	61,50±1,12	57,97±1,49	61,26±4,71	57,04±3,42
Июнь	112,93±7,77	71,24±4,26	100,44±6,2	70,32±2,62	110,5±6,80	69,22±3,45
Июль	65,3±4,6	72,5±5,82	80,07±4,03	75,14±2,09	85,25±4,82	80,65±6,75
Август	31,27±2,87	80,22±5,3	63,49±0,61	88,08±4,31	64,34±2,32	94,3±6,52
Сентябрь	–	58,43± 2,65	–	86,74±5,55	–	79,02±4,55

Таблица 3. Содержание суммы растворимых фенольных соединений в надземной части сабельника болотного в фазу цветения

Ценопопуляция (ЦП)	Ассоциации	Место расположение	Освещенность, лк	Содержание СФС, мг/г сух. массы
ЦП 1	Осоково-вахтово-сабельниковая	Низинное болото	13000–20000	73,04±7,55
ЦП 2	Сосняк-сабельниково-бруснично-черничный	Сосняк сфагновый	2000–5000	55,04±4,41
ЦП 3	Сфагново-сабельниковая	Низинное болото	13000–19000	68,42±5,99
ЦП 4	Осоково-вахтово-сабельниковая	Берег озера	15000–22000	71,53±6,80

Таблица 4. Содержание фенольных соединений в растениях сабельника в фазу вегетации

Содержание фенольных соединений	Надземная часть		Подземная часть	
	ЦП 1	ЦП 2	ЦП 1	ЦП 2
Сумма растворимых фенольных соединений, (мг/г. сухой массы)	94,02±8,91	70,50±6,64	75,31±7,64	65,75±5,32
Флаваны, (мг/г. сухой массы)	32,86±3,81	30,95±3,60	61,60±5,74	61,85±6,75
Доля флаванов, %	35,0	44,0	75,3	94,0

Разница по содержанию флаванов не проявилась. Вместе с тем доля флаванов в суммарном комплексе фенольных соединений в надземной части сабельника болотного низинного болота составила 35%, для подземной части – 75,3%. У растений сосняка сфагнового доля флаванов была выше и составила соответственно 44 и 94%. Полученные данные позволяют судить о взаимосвязи между содержанием фенольных соединений и эколого-ценотическими условиями обитания. В литературе приводятся данные о положительной связи интенсивности освещения с биосинтезом фенольных соединений [1].

Таким образом, содержание фенольных соединений в растениях сабельника болотного зависит от условий произрастания и условий освещения. Более высокое содержание фенольных соединений отмечено в растениях сабельника, собранных в районах с более продолжительной и суровой зимой. Это подтверждает мнение о фенольных соединениях как стрессовых метаболитах, накапливающихся при менее благоприятных климатических условиях. Накопление фенольных соединений более интенсивно происходит в растениях, произрастающих в условиях большего освещения.

Список литературы

1. Запрометов М. Н. Основы биохимии фенольных соединений. М., 1974. 214 с.
2. Гаммерман А.Ф., Кадаев Г.Н., Яценко-Хмелевский А.А. Лекарственные растения (растения-целители). М., 1990. 207 с.
3. Жукова О.Л. Фитохимическое изучение сабельника болотного, сухого экстракта на его основе и их стандартизация : автореф. дисс. ... канд. биол. наук. М., 2007. 21 с.

ИЗУЧЕНИЕ ФЛАВОНОИДНОГО СОСТАВА КЛЕВЕРА ЛУГОВОГО СОРТА СИБНИИК 10

Е.Д. Григорьева, Г.А. Панкратова, Н.И. Некрасова, Е.В. Семенова, Е.В. Тихонова

ЗАО «Эвалар», ул. Социалистическая, 23/6, Бийск, Алтайский край, 659332 (Россия),
e-mail: tev@evalar.ru

Клевер луговой (лат. *Trifolium pratense* L.) – двулетнее, но чаще многолетнее травянистое растение из рода Клевер (*Trifolium*), семейства Бобовые (*Fabaceae*). На территории России встречается в европейской части, Сибири, на Дальнем Востоке и Камчатке. Растет на средне увлажненных лугах, лесных полянах, вдоль полей и дорог. Достигает в высоту 15–55 см. Цветет в июне – сентябре. Плоды созревают в августе – октябре.

Известно, что в траве клевера содержатся эфирное (до 0,03%) и жирное масла, дубильные вещества, гликозиды трифолин и изотрифолин, органические кислоты (*n*-кумаровая, салициловая, кетоглутаровая), ситостеролы, изофлавоны, смолы, витамины. В период цветения в надземной части содержится белок (20–25%), жиры (2,5–3,5%), каротин (до 0,01%), аскорбиновая кислота (до 0,12%), свободные аминокислоты (до 1,5%), клетчатка (24–26%), безазотистые экстрактивные вещества (более 40%), соли кальция и фосфора. В траве и цветках найдены флавоны и флавонолы (кемпферол, кверцетин, пратолетин и др.), изофлавоноиды (генистеин, формонетин, дайдеин, биоханин А и их 7-глюкозиды) [1–3].

Траву клевера лугового употребляют при упадке сил, гиповитаминозе, туберкулезе, бронхиальной астме, подагре, злокачественных опухолях, как противоатеросклеротическое, гипотензивное, отхаркивающее, мочегонное и желчегонное средство [4, 5].

С целью определения оптимальных сроков сбора травы клевера лугового сорта СибНИИК 10 изучено распределение флавоноидов и изофлавонов в образцах растительного сырья, собранного на плантациях ЗАО «Эвалар» в фазу цветения из одного места произрастания с различной степенью освещенности. Время сбора – середина-конец июля 2013 г. Часть образцов растений была разделена на органы (стебли, листья, цветки), разложена в один слой на бумаге и высушена в помещении с хорошей вентиляцией. Высушенные образцы взвешены и рассчитано их количество (%) в пересчете на воздушно-сухое сырье (табл. 1).

Таблица 1. Содержание отдельных органов растений в траве клевера, собранной 31.07.13 г.

Освещенность	Орган растения	Содержание, %
Освещенное место	цветки	35,7
	листья	29,2
	стебли	35,1
Затененное место	цветки	35,2
	листья	24,1
	стебли	40,6

Таблица 2. Результаты качественного и количественного анализа образцов травы клевера

Освещенность	Часть растения	Качественная реакция на флавоноиды (цианидиновая проба)	Содержание суммы флавоноидов в пересчете на рутин, %	Содержание изофлавонов (ВЭЖХ), %
Освещенное место	цветки	окрашивание красного цвета	2,22	0,38
	листья	окрашивание слабовыраженное	2,49	1,64
	стебли	окрашивания нет	0,46	0,58
	трава	окрашивание красного цвета	1,89	1,02
	трава (сбор 17.07.13)	окрашивание слабовыраженное	1,08	0,98
Затененное место	цветки	окрашивание красного цвета	2,24	0,34
	листья	окрашивание слабовыраженное	2,64	1,44
	стебли	окрашивания нет	0,39	0,54
	трава	окрашивание красного цвета	1,33	0,67

Как видно из результатов таблицы 1, лучшая освещенность травы клевера приводит к увеличению массы листьев и снижению массы стеблей в среднем на 5%. Значительного различия в массе цветков не отмечено.

Наличие в сырье флавоноидов предварительно было доказано проведением цианидиновой пробы. УФ-спектры всех растворов в области от 230 до 400 нм имели максимумы поглощения при 260 ± 5 нм и выраженное или слабо выраженное плечо от 310 до 330 нм, что доказывало присутствие изофлавонов. Результаты исследования количественного содержания изофлавонов (метод ВЭЖХ) и суммы флавоноидов в пересчете на рутин (метод спектрофотометрический) представлены в таблице 2 (в пересчете на абсолютно-сухое сырье).

При анализе результатов таблицы 2 обнаружено различие в концентрации изофлавонов в зависимости от освещенности травы клевера в 1,5 раза. Для травы, получающей достаточно света, их содержание составило 1,02%, а для плохо освещенной – 0,67%. Что указывает на влияние некоторых параметров агротехники возделывания на отдельные количественные показатели БАВ сырья.

Сбор сырья в фазу полного цветения с разницей в 2 недели показал, что существенного различия в содержании изофлавонов в образцах травы не наблюдается (0,98 и 1,02%). Количество флавоноидов выросло в 1,75 раза (с 1,08 до 1,89%), это позволяет предположить, что в фазу цветения с течением времени содержание флавоноидов увеличивается, т.е. идет процесс их накопления.

Из таблицы 2 видно, что содержание изофлавонов по органам растений различается. Обнаружено, что максимальная их концентрация (%) содержится в листьях (1,44; 1,64), средняя – в стеблях (0,54; 0,58), самая низкая – в цветках (0,34; 0,38). Для флавоноидов наблюдается другая закономерность. Максимальная их концентрация (%) найдена в листьях (2,49; 2,64), средняя – в цветках (2,22; 2,24), самая низкая – в стеблях (0,39; 0,46).

Основными изофлавонами в сырье клевера являются биоханин А, формонетин, генистеин, дайдзеин. ВЭЖХ-анализ этих изофлавонов в образцах травы показал различие в количественном содержании. Результаты анализа представлены в таблице 3.

Таблица 3. Количественное содержание (%) изофлавонов в образцах травы клевера

Освещенность	Часть растения	Изофлавоны	Содержание, %
1	2	3	4
Освещенное место	цветки	дайдзеин	0,013
		генистеин	0,029
		формонетин	0,097
		биоханин А	0,191
	листья	дайдзеин	0,037
		генистеин	0,048
		формонетин	0,618
		биоханин А	0,787
	стебли	дайдзеин	0,049
		генистеин	0,053
		формонетин	0,250
		биоханин А	0,181
	трава	дайдзеин	0,058
		генистеин	0,049
		формонетин	0,327
		биоханин А	0,438
	трава (сбор 17.07.13.)	дайдзеин	0,073
		генистеин	0,070
		формонетин	0,357
		биоханин А	0,352

1	2	3	4
Затененное место	цветки	дайдзеин	0,011
		генистеин	0,015
		формонonetин	0,091
		биоханин А	0,170
	листья	дайдзеин	0,045
		генистеин	0,042
		формонonetин	0,524
		биоханин А	0,688
	стебли	дайдзеин	0,029
		генистеин	0,038
		формонonetин	0,233
		биоханин А	0,199
	трава	дайдзеин	0,050
		генистеин	0,029
		формонonetин	0,243
		биоханин А	0,294

Как видно из результатов таблицы 3, из четырех идентифицируемых компонентов в листьях и цветках клевера лугового доминирующим является биоханин А, а в стеблях – формонonetин. В траве, получающей достаточное количество света, в процессе созревания, увеличивается содержание биоханина А с 0,352 до 0,438%.

Таким образом, проведенный предварительный анализ травы клевера лугового сорта СибНИИК 10, собранного в фазу цветения на плантациях ЗАО «Эвалар», показал, что для разработки рекомендаций по сбору растительного сырья требуется более детальный анализ динамики накопления БАВ в фазах бутонизации и цветения.

Список литературы

1. Кьосев П.А. Полный справочник лекарственных растений. М., 2000. 992 с.
2. Казаков А.Л., Хацуков Б.Х., Лукьянчиков М.С., Яковенко Л.С. Растения – целебный источник производства отечественных функциональных продуктов питания XXI века. М., 2005. 304 с.
3. Дренин А.А., Ботиров Э.Х. Новые моногалактозиды изофлавоноидов из подземной части *Trifolium pratense* L. // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: сб. науч. тр. Барнаул, 2007. Кн. 2. С. 295–299.
4. Лихацкий П.Г., Фіра Л.С. Використання конюшини лугової як перспективного лікарського засобу // Медична хімія. 2005. Т. 7. №2. С. 108–110.
5. Плотников М.Б., Алиев О.И., Плотникова А.М., Чернышева Г.А., Васильев А.С., Смольякова В.И., Барштейн Г.Р., Прокопьев А.С., Король С.Г. Исследование фармакологических свойств комплексного изофлавоноидного препарата // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. 2008. Прил. 2. С. 49–52.

ИЗМЕНЧИВОСТЬ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА ФЛАВОНОИДОВ В ЭКСТРАКТАХ ЛИСТЬЕВ *SILYBUM MARIANUM* (L.) GAERTN.

Е.А. Кошелева¹, Л.И. Алексеева²

¹Ботанический сад УрО РАН, ул. 8 Марта, 202а, Екатеринбург, 620144 (Россия),
e-mail: eakosheleva@mail.ru

²Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, ул. Коммунистическая, 28, Сыктывкар, 167610 (Россия),
e-mail: alexeeva@ib.komisc.ru

Познание биологического значения веществ вторичного синтеза, таких как флавоноиды, и рациональное использование флавоноидсодержащих растений невозможны без детального изучения закономерностей накопления, специфичности и изменчивости состава и содержания этих веществ [1]. Изучению флавоноидов в современной биологии посвящено множество исследований. Скорее всего, это связано с широким спектром действия исследуемых веществ. Так, группа флавоноидов обладает противолучевым, спазмолитическим, антиоксидантным действием [2–4]. Растения, содержащие флавоноиды, являются источниками противовоспалительных, капилляроукрепляющих, желчегонных, противоопухолевых, иммуномодулирующих и иных лечебных средств [5–7]. Огромную роль флавоноиды выполняют в жизнеобеспеченности самого растения. Следует отметить, что они принимают активное участие в окислительно-восстановительных процессах, выработке иммунитета, защите растений от неблагоприятных воздействий ультрафиолетовых лучей и низких температур [8].

В растительном мире распространение флавоноидов неоднозначно. Наибольшее разнообразие флавоноидов отмечено в семействах Labiatae, Compositae, Umbelliferae, Asteraceae, Polygonaceae and Myrtaceae [9].

В связи с этим нами был выбран объект исследования – расторопша пятнистая (*Silybum marianum* (L.) Gaertn), семейства Asteraceae. В последнее время расторопша заняла лидирующие позиции на фармацевтическом рынке как источник ценного лекарственного сырья – плоды расторопши (Fructus Silybi). Наиболее уникальной группой веществ, содержащейся в плодах расторопши, являются флаволигнаны – силибинин, силидианин, силикристин, сумма которых получила название силимарин [10]. Кроме трех основных изомерных соединений в состав также входит флавоноид – таксифолин (Minakhmetov, 2001), кверцетин [9], кампферол [7].

В связи с этим наше внимание для исследования привлекли листья *S. marianum* как перспективный источник нового для фармакопеи лекарственного растительного сырья. Для проверки данного утверждения в нашем исследовании был проанализирован качественный состав флавоноидов в экстрактах листьев расторопши пятнистой четырех морфогенетических групп, отличающихся своим происхождением: растения, интродуцированные в Ботаническом саду УрО РАН (МГГ 1 и МГГ 2, отличающиеся по окраске семенной кожуры, МГГ 1 – темные, МГГ 2 – светлые), сорта «Дебют» (МГГ 3) и растения, произрастающие в Краснодарском крае (МГГ 4).

При анализе листьев четырех морфогенетических групп *S. marianum* сырье предварительно измельчали и экстрагировали метанолом. Полученные экстракты анализировали обращено-фазовой ВЭЖХ на хроматографе «Knauer», насос Smartline 1000, детектор UV-VIS Smartline 2500, инжектор 20 мкл (Knauer, Германия), с использованием колонки Microsorb™ -100 A C18, 7 мкм (250 × 4 мм) (Varian, США). ВЭЖХ флавоноидов проводили с использованием элюента вода-ацетонитрил-тетрагидрофуран (80:20:6) при скорости элюирования 0,7 мл/мин, детектирование проводили при длине волны 336 нм. Количество рассчитывали методом абсолютной градуировки. В результате обращено-фазовой ВЭЖХ в экстрактах листьев *S. marianum* обнаружено 7 флавоноидов, два из которых идентифицированы как кверцетин и кампферол (рис. 1).

Следует отметить, что в целом в каждой морфогенетической группе *S. marianum* был обнаружен одинаковый состав флавоноидов, но при этом выявлены различия в количественном содержании суммы флавоноидов (рис. 1). Так, максимальное содержание флавоноидов обнаружено в МГГ 2, минимальное накопление флавоноидов выявлено в МГГ 3. Такое распределение суммы флавоноидов, скорее всего, связано с происхождением растений.

На рисунке 2 показано соотношение компонентного состава флавоноидов для всех четырех морфогенетических групп *S. marianum*.

В листьях растений МГГ 1 было обнаружено наибольшее содержание компонента 6 (29,4%), наименьшее – компонента 7 (1,9%) (рис. 2). В листьях растений МГГ 2 выявлено два максимально накапливающихся компонента – это компонент 6 (25%) и компонент 5 кверцетин (24,7%), минимальным является – компонент 7 (2,5%). МГГ 3 характерно максимальное накопление компонента 5 кверцетин (31,2%), минимальное накопление – компонента 4 (5%). Для МГГ 4 свойственно максимальное содержание компонента 5 кверцетина (40,2%) и минимальное содержание компонента 1 (2,9%). Следует отметить, что из семи индивидуальных веществ флавоноидов наибольший процент составляют кверцетин и вещество 6, которые находятся в различном соотношении относительно друг друга для каждой группы.

Таким образом, можно сделать вывод, что листья *S. marianum* четырех морфогенетических групп являются продуктивным флавоноидсодержащим лекарственным растительным сырьем.

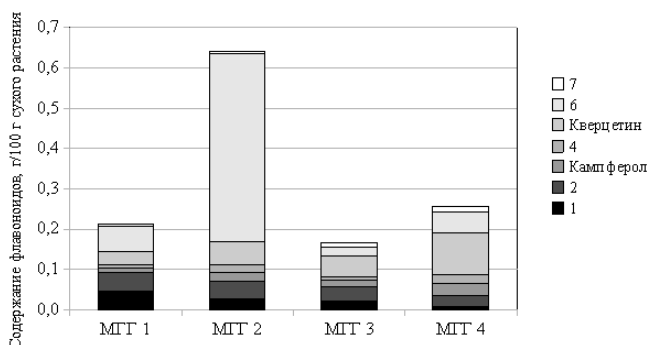


Рис. 1. Компонентный состав флавоноидов четырех морфогенетических групп *Silybum marianum* (L.) Gaertn.

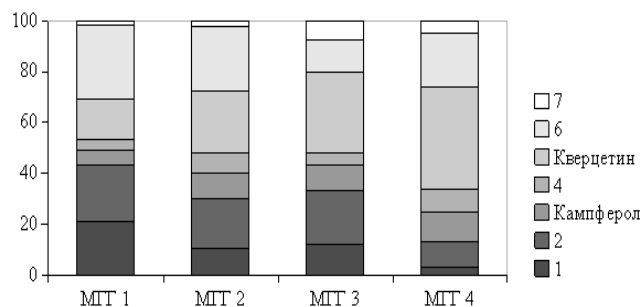


Рис. 2. Соотношение компонентного состава флавоноидов для четырех морфогенетических групп *Silybum marianum* (L.) Gaertn.: 1 – 7 – компоненты флавоноидов

Список литературы

1. Коцупий О.В. Изменчивость состава и содержания флавоноидов *Astragalus membranaceus* (Fiacher) Bunge из Восточной Сибири // Сибирский ботанический вестник: электронный журнал. 2007. Т. 1, вып. 2. С. 69–78.
2. Барабой В.А. Биологическое действие растительных фенольных соединений. Киев, 1976. 260 с.
3. Максютин Н.П., Комисаренко Н.Ф., Прокопенко А.П., Погодина Л.И., Липкан Г.Н. Растительные лекарственные средства. Киев, 1985. 280 с.
4. Cook N.C., Samman S. Flavonoids – chemistry, metabolism, cardioprotective effects, and dietary sources // J. Nutr. Biochem. 1996. Vol. 7, N2. Pp. 66–76.
5. Антипова Е.А., Юдина С.М., Тимофеева Л.Е., Лейтес Е.А. Определение биологически активных веществ в *Alocasia macrorrhiza* // Химия растительного сырья. 2004. №3. С. 103–107.
6. Васильева М.С., Высочина Г.И. Хроматографическое исследование содержания и состава флавоноидов змеевика лекарственного *Bistorta officinalis* Delabre, произрастающего в Сибири // Растительный мир азиатской России. 2010. №1(5). С. 87–94.
7. Азарова О.В., Галактионова Л.П. Флавоноиды: механизм противовоспалительного действия // Химия растительного сырья. 2012. №4. С. 61–78.
8. Краснов Е.А., Березовская Т.П., Алексеюк Н.В. Выделение и анализ природных биологически активных веществ. Томск, 1987. 184 с.
9. Wojdyło A., Oszmiański J., Czemerys R. Antioxidant activity and phenolic compounds in 32 selected herbs // Food Chemistry. 2007. №105. Pp. 940–949.
10. Куркин В.А., Запесочная Г.Г., Авдеева Е.В. и др. Расторопша пятнистая: монография. Самара, 2010. 118 с.
11. Minakhmetov R. A., Onuchak L. A., Kurkin V. A., Avdeeva E. V., Volotsueva A. V. Analysis of flavonoids in *Silybum marianum* fruit by HPLC // Chem. Natur. Comp. 2001. Vol. 37, N4. Pp. 318–321.

МОРФОЛОГО-АНАТОМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ФЛАВОНОИДЫ ЛИСТЬЕВ РОДОДЕНДРОНА КАВКАЗСКОГО (*RHODODENDRON CAUCASICUM* PALL.)

Р.Г. Мелкадзе, Л.Г. Шаманаури, Т.А. Абуладзе

Институт механики машин, ул. Миндели, 10, Тбилиси, 0186 (Грузия), e-mail: revmelk@rambler.ru

Рододендрон принадлежит к семейству *Ericaceae*. Растение широко распространено в умеренной области Северного полушария, особенно в горах Юго-Восточной Азии и в Гималаях, ряд видов имеется в Арктической области, в горах Малайского архипелага, на Новой Гвинее и в Северной Австралии.

В Грузии произрастает пять видов этого растения: рододендрон Кавказский, Понтийский, Унгерна, Смирнова и желтый [1].

Для практического использования наиболее перспективен рододендрон Кавказский, который принадлежит к эндемическому растению флоры Кавказа. Занимаемая в Грузии общая площадь под растением составляет 120 тыс га.

Рододендрон Кавказский – вечнозеленый кустарник высотой до 1,5 м; листья – кожистые, темно-зеленые, продолговато-овальные, на коротких красноватых черешках. Цветет в июне-июле. Растет в высокогорном поясе на высоте 1600–3000 м н.у.м. Образует обширные чистые заросли в альпийском поясе и подлесок в субальпийском криволесье. В Грузии встречается во всех высокогорных районах.

Листья рододендрона Кавказского, в зависимости от условий местообитания начинают развиваться в мае или июне, дважды перезимовывают и в конце третьего лета постепенно увядают и опадают. Состав листа в разные периоды вегетации различен: весной преобладает прошлогодний лист (двухлетний с примесью трехлетнего), осенью – однолетний,

Из литературных источников известно, что листья рододендрона Кавказского содержат терпены, органические кислоты, витамины С и Р, фенолы и их производные: арбутин, катехины, танины, флавоноиды, антоцианы [2].

Установлено, что экстракты листьев (как водные, так и спиртовые) эффективны против бактериальных микробов и других заболеваний этого типа.

В народной медицине настой из отвара листьев используется для лечения различных заболеваний: при эпилепсии, головной боли, бессоннице, отравлении тяжелыми металлами, ревматизме, дизентерии, при переходе горной высоты, так как хорошо снимает синдром недостатка кислорода, и др.

Население горной местности Грузии настой высушенных листьев применяет в качестве эффективного тонизирующего средства и как полноценный заменитель традиционного чая.

В данной работе мы задались целью более детально изучить некоторые характеристики листьев рододендрона Кавказского для его практического использования.

Таблица 1. Данные измерений листьев рододендрона Кавказского

Номер измерения	Длина, см		Ширина, см
	Листа	Черешка	
1	14,7	0,8	6,1
2	15,1	1,4	5,8
3	13,8	2,0	5,5
4	14,2	1,9	4,8
5	10,2	0,6	5,4
6	13,0	1,0	6,0
7	12,8	0,8	5,4
8	12,6	1,6	5,2
9	14,4	2,0	5,8
10	10,8	1,0	5,0
Среднее	13,16	1,31	6,06

Экспериментальная часть. Объектом исследования являлись двухлетние листья рододендрона Кавказского, собранные в альпийской зоне Грузинского Кавказа (районы Сванети и Рача-Лечхуми).

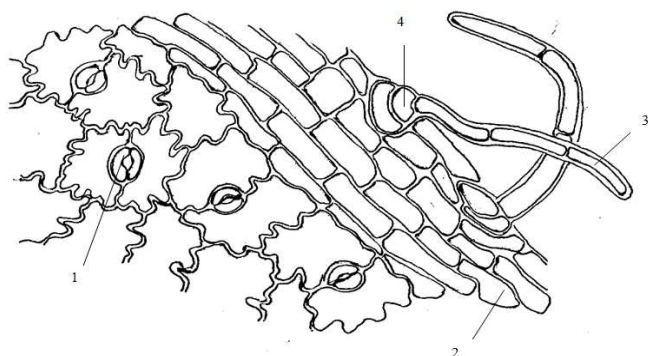
В высушенных листьях проводили морфолого-анатомические исследования, изучение внешних признаков, микроскопию и локализацию БАВ в соответствии с ГФ XI, выпуск 1 и 2 [3, 4], качественный и количественный составы флавоноидов по месяцам вегетационного периода растения [5].

Обсуждение результатов. Характеристики структурных параметров листьев рододендрона Кавказского следующее: средняя длина составляет 13,16 см, ширина – 6,06 см, длина черешка – 1,31 см (табл. 1).

Гистохимическими реакциями подтверждены данные литературы о наличии в листьях рододендрона Кавказского широкого класса БАВ (табл. 2).

Таблица 2. Локализация БАВ в тканях листа рододендрона Кавказского

Класс природных соединений	Реакция	Локализация БАВ
Дубильные вещества	С хлоридом окисного железа	В верхней эпидерме пластинки, волосках, элементах флоэмы, лучевой паренхиме ксилемы, обкладке лубяных волокон
	С молибденовокислым аммонием (по способу Гардинера)	Оранжевая окраска обкладки лубяных волокон, колленхимы
	С двуххромовакалиевой солью	В эпидерме и основной ткани жилки, слабая окраска флоэмы, паренхимы ксилемы, гиподермы
Катехины	По способу Рива	Красное окрашивание паренхимной обкладки вокруг тяжей механических тканей, колленхиме, слабо – во флоэме, фрагментарно – в волосках, колленхиме боковых жилок и гиподерме
Арбутин	С раствором аммиака и 10% раствором фосфорно-молибденовой кислоты в HCl	Сине-зеленое окрашивание периферической основной паренхимы вокруг проводящих пучков, слабая окраска паренхимы ксилемы, гиподермы, постепенно окрашивается мезофилл
Флавоноиды	С металлическим Mg и концентрированной HCl	Слабая окраска паренхимы ксилемы, волоски и верхняя эпидерма приобрели красно-коричневое окрашивание
Производные флороглюцина, резорцина, катехины	С 1% спиртовым раствором ванилина и концентрированной HCl	Ярко выраженная окраска в полости многоклеточных волосков нижней эпидермы



Строение эпидермиса листа рододендрона Кавказского: 1 – парацитный тип устьичного аппарата; 2 – извилисто-стенные клетки эпидермиса; 3 – простой волосок; 4 – кольцевые клетки на месте прикрепления волоска

Микроскопией листа рододендрона Кавказского установлены следующие характеристики: с поверхности клетки верхнего эпидермиса многоугольные, крупные, неправильной формы, с толстыми, сильноизвилистыми стенками. Устьица многочисленные, крупные, округлые, окружены двумя около устьичными клетками; волоски многочисленные, трехклеточные, толстостенные, шнуровидные, заполнены светло-коричневой цитоплазмой; основание волоска образовано двумя булавовидно утолщенными кольцевидными клетками, расположенными одна над другой (рис.).

Из состава флавоноидов (катехины, лейкоантоцианидины, флавонолы) основная доля приходится на лейкоантоцианидины (приблизительно 75% от общей суммы) (табл. 3).

Таблица 3. Флавоноиды двухлетних листьев рододендрона Кавказского (мг/г на воздушно-сухого материала)

№	Месяцы	Катехины	Лейкоантоцианидины	Флавонолы	Сумма
1	Май	25,4	164,0	19,9	209,3
2	Июнь	21,1	127,4	15,1	163,6
3	Июль	19,2	125,2	20,2	164,6
4	Август	36,1	209,0	34,0	279,1
5	Сентябрь	35,3	200,2	32,5	268,0
6	Октябрь	22,7	169,0	20,1	211,8

В период вегетации растения характер изменения содержания флавоноидов показывает, что во время цветения (май) их содержание высокое, снижается в июне – июле, возрастает в августе и постепенно уменьшается к концу вегетации (октябрь).

На основе проведенных исследований можно сделать вывод о перспективе использования рододендрона Кавказского для производства травяных чаев и смесей.

Список литературы

1. Флора Грузии. Тбилиси, 1952. С. 18, 31.
2. Растительные ресурсы СССР: цветковые растения, их химический состав, использование; Семейства Раеониасеae-Thymelaceae. Л., 1986. 336 с.
3. ГФ СССР. Вып. 1. Общие методы анализа. 11 изд. доп. М., 1987. 336 с.
4. ГФ СССР. Вып. 2. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье. 11 изд. доп. М., 1989. 400 с.
5. Мелкадзе Р.Г. Травяные чаи и чайно-ежевичные напитки. Germany, Saarbrücken: Palmarium academic publishing, 2012. 77 с.

ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОФЕИНА В РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ И ПРОДУКТАХ

Р.Г. Мелкадзе

Институт механики машин, ул. Миндели, 10, Тбилиси, 0186 (Грузия), e-mail: revmelk@rambler.ru

Введение. Бурное развитие фармацевтической промышленности и интенсивный переход на препараты растительного происхождения, ставит вопрос об усовершенствовании существующих методов анализа и разработки надежных и простых экспресс-приемов их исследования.

Из многочисленных биоактивных комплексов и отдельных веществ растений, вызывающие разные фармакологические действия, несомненно, важными являются алкалоиды, а из них – пуриновые соединения, главным представителем которых является кофеин (1,3,7-триметилксантин). Основными природными источниками кофеина являются чай, кофе, какао, парагвайский чай (*Illex paraguagensis*) мате, кола, *Paulinia cupana*, лист стеркулии и др.

Ресурсы чая в Грузии огромные, что дает не только возможность обеспечить в кофеином фармацевтическую и пищевую промышленности, но может стать предметом импорта.

При налаживании производства кофеина в серийном масштабе важным моментом является контроль его в полном цикле «сырье – готовая продукция».

Существующий в настоящее время метод количественного определения кофеина [1] является весьма трудоемким, продолжительным (общая продолжительность определения занимает 5 ч) и отчасти субъективным.

Для устранения этих недостатков нами предложен спектроскопический метод, основанный на определении кофеина в экстрактах, освобожденных от сильно поглощающего танина.

Экспериментальная часть. На рисунке 1 представлена кривая поглощения чистого кофеина в воде (4 мг кофеина в 100 мл воды). Метод основан на экстрагирующей способности кофеина в хлороформе.

На рисунках 2 и 3 приводятся кривые поглощения и калибровочная кривая чистого кофеина в хлороформе (4 мг кофеин + 100 мл хлороформ).

В качестве сырья использовали зеленый чайный лист, в котором проводили определение содержания кофеина на спектрофотометре СФ-10 и по стандартному методу.

Результаты представлены в таблице.

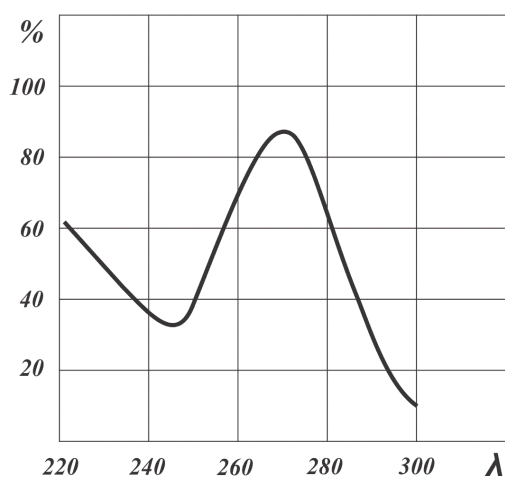


Рис. 1. Кривая поглощения чистого кофеина в воде

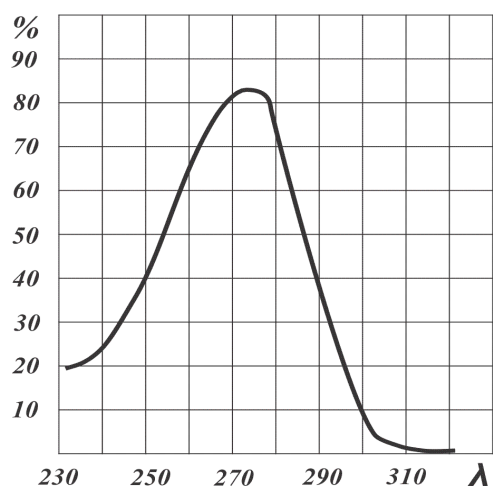


Рис. 2. Кривая поглощения кофеина в хлороформе

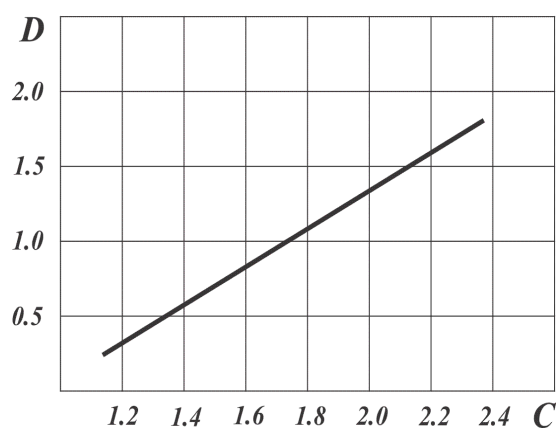


Рис. 3. Калибровочная кривая чистого кофеина в хлороформе

Определение содержания кофеина

№	Сухой вес навески, г	Оптическая плотность, D	Концентрация (мг/г) по калибровочной кривой	Содержание кофеина, в %, по СФ-10 (СФ)	Содержание кофеина, в % по стандартному методу (СМ)	Соотношение СМ/СФ, в %
1	0,90	1,61	32,7	2,04	2,05	100,4
2	0,90	1,67	33,1	2,6	2,26	109,7
3	0,90	1,04	34,0	1,59	1,99	125,1
4	0,91	1,81	35,5	2,10	1,78	84,7
5	0,93	1,84	36,0	1,85	2,01	108,8
6	0,92	1,62	32,8	1,98	1,85	79,7
7	0,91	1,74	33,6	2,05	1,79	87,3
X _н	0,91	1,62	34,0	1,95	1,92	98,5

Обсуждение результатов. Спектрофотометрический метод определения кофеина в высокой степени совпадает по результатам со стандартным методом, при этом время анализа на СФ-10 составляет 0,5 мин, т.е. скорость определения зависит от времени получения экстракта (что составляет 20–25 мин).

Выводы. На основе выполненной работы можно сделать вывод о предпочтении спектрофотометрического метода определения кофеина, позволяющего очень быстро (за 25 мин против 4–5 ч) проводить анализ с высокой степенью достоверностью, что имеет большое практическое значение как для чайной отрасли, так и для оценки сырья при его приеме на заводе получения кофеина. Предложенный метод можно успешно применять при анализе другого кофеинсодержащего растительного сырья и продуктов (безалкогольные напитки на чайной основе, «Кока-Кола», «Пепси-Кола», «Фанта», энергетические напитки, тоники и т.д.).

Список литературы

- ГОСТ 19885-74 .Чай. Методы определения содержания танина и кофеина. М., 1975.

ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СОРТОВ ЯБЛОНИ ПУРПУРНОЙ

П.Ж. Жанымханова, Н.Н. Тойгамбекова, А.Ш. Турысбаева, Г.К. Мукушева, С.М. Адекенов

АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», Караганда, 100009,
(Республика Казахстан), e-mail: phyto_pio@mail.ru

Виды семейства Rosaceae являются одним из источников фенольных соединений, обладающих антиоксидантной, радиопротекторной и гипополипидемической активностью.

Целью исследований является поиск ресвератрола и его аналогов в яблоне пурпурной, которая произрастает в коллекционном участке ботанического сада холдинга «Фитохимия».

Известно, что плоды яблони пурпурной содержат сахара, органические кислоты, дубильные вещества, эфирное масло, небольшое количество аскорбиновой кислоты, витаминов В, Р, каротина, флавоноиды, фитонциды. Благодаря высокому содержанию в яблоках дубильных веществ в дерматологической практике и косметологии используют яблочные аппликации и маски при воспалительных заболеваниях кожи [1].

Для проведения исследований использовали экстракты листьев яблони пурпурной, собранных в ботаническом саду АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия». Экстракцию проводили 96% этиловым спиртом при температуре 60–70 °С в течение часа и при комнатной температуре в течение 6 суток. Экстракты отфильтровывали через бумажный фильтр от твердой фазы, упаривали на ротационном испарителе IKA RV 05 basic. Содержание флавоноидов определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на приборе Hewlett Packard Agilent 1100 Series в изокритическом режиме. Количественное содержание фенольных соединений в исследуемых образцах определяли методом сравнения с внешними стандартами: ресвератрол, рутин, кверцетин.

На рисунке 1 приведена диаграмма, построенная по результатам анализа количественного содержания ресвератрола, кверцетина и рутина в пяти сортах листьев яблони пурпурной. Сравнительный анализ полученных результатов показывает, что количественное содержание ресвератрола наблюдается при температуре экстракции 24–25 °С у сортов №1 и 3, и сравнительно высокое содержание рутина и кверцетина отмечается у сорта №2.

На рисунке 2 представлена хроматограмма ВЭЖХ этанольного экстракта листьев яблони (сорт №1). Определено количественное содержание рутина (1) ресвератрола (2) и кверцетина (3). По величине пиков можно судить о том, что в экстракте листьев яблони пурпурной выше содержание ресвератрола, чем кверцетина и рутина. Оценка результатов хроматографического разделения проводилась по временам удерживания и площади пика в автоматическом режиме. Результаты проведенных исследований показали, что значительную долю фенольных соединений в экстрактах листьев яблони составляет ресвератрол. При этом установлено содержание ресвератрола (3,3%), рутина (1,69%), кверцетина (0,03%).

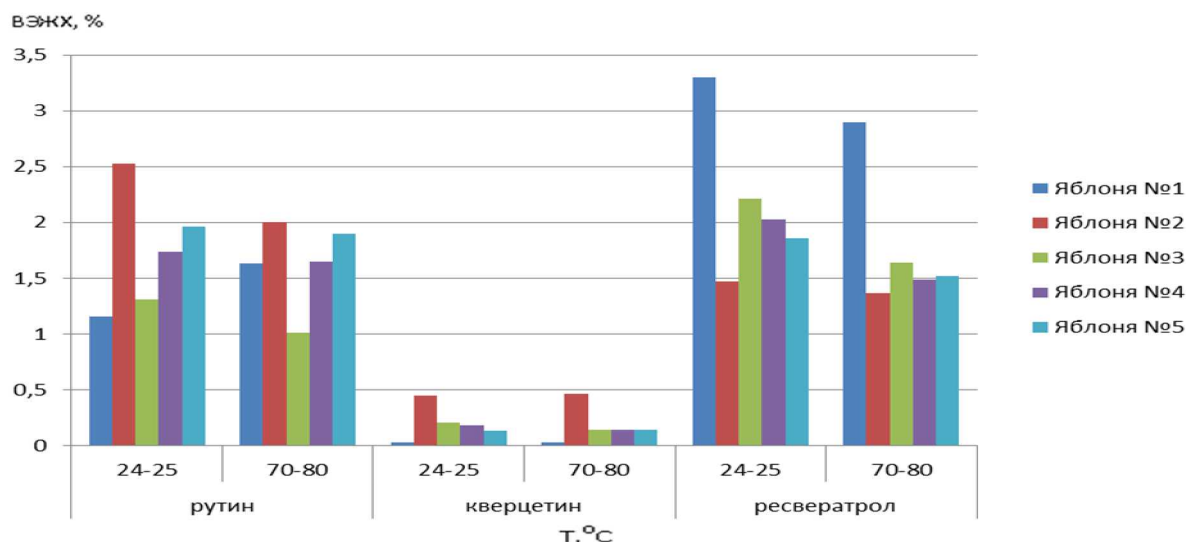


Рис. 1. Количественное содержание фенольных соединений в листьях пяти сортов яблони пурпурной

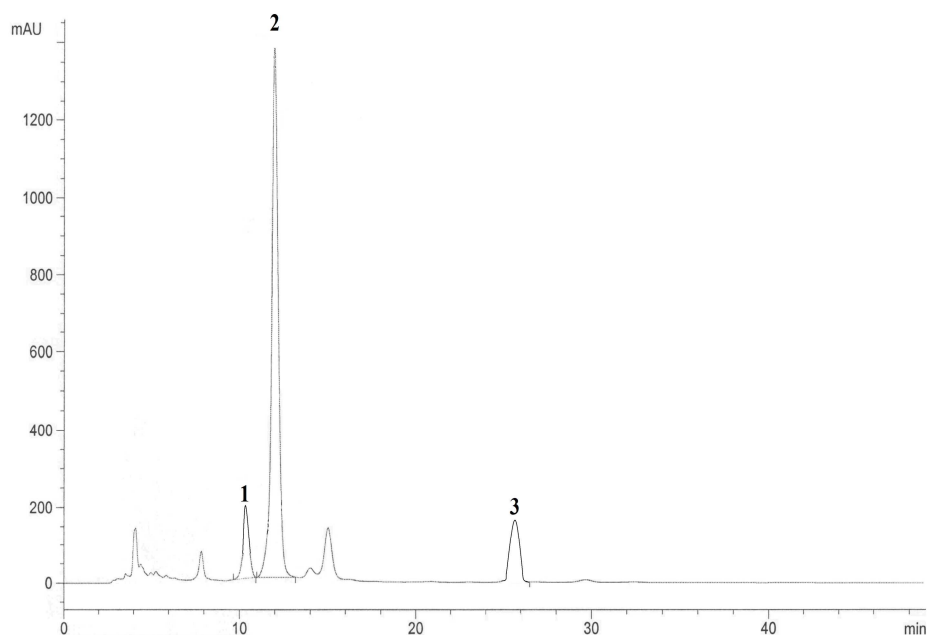


Рис. 2. Хроматограмма экстракта листьев яблони пурпурной (сорт №1): 1 – рутин ($R_f=10,35$ мин), 2 – ресвератрол ($R_f=11,96$ мин), 3 – кверцетин ($R_f=26,1$ мин). По оси абсцисс – время удержания, мин; по оси ординат – оптическая плотность

Таким образом, в ходе проведенных исследований установлено, что в листьях яблони пурпурной впервые обнаружен ресвератрол. В экстрактах яблони пурпурной содержатся ценные фенольные вещества, такие как ресвератрол, кверцетин и рутин, что позволяет рассматривать яблоню пурпурную в качестве перспективного сырья для получения ценных биологически активных веществ, обладающих антиоксидантной и герпротекторной активностью.

Список литературы

1. Тургунбаев К.Т. Биохимическая характеристика плодов дикорастущих яблонь южного Кыргызстана // Вестник КНАУ. 2011. №2. С. 57–60.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ФЕНОЛОВ В РАЗЛИЧНЫХ ОРГАНАХ КРОВОХЛЕБКИ ЛЕКАРСТВЕННОЙ (*SANGUISORBA OFFICINALIS L.*)

П.Б. Курапов¹, Е.Ю. Бахтенко², А.Б. Левинский¹, А.В. Козловская¹, Е.С. Долотова²

¹Российский национальный исследовательский медицинский университет им. Н.И. Пирогова, ул. Островитянова, 1, Москва, 117997 (Россия), e-mail: kurapoff@mail.ru

²Вологодский государственный педагогический университет, ул. Орлова, 6, Вологда, 160035 (Россия), e-mail: bakhtenko@yandex.ru

Результатами многочисленных исследований, особенно активно начавшихся с 40–60-х гг. XX столетия, доказана значительная роль фенольных соединений в жизнедеятельности растений. Число известных соединений этой обширной группы в настоящее время достигает почти 8000. Растительное сырье, содержащее фенольные соединения, активно используется для создания лекарственных препаратов.

Из литературных данных известно [1], что листья и стебли кровохлебки лекарственной содержат аскорбиновую кислоту (до 0,92%) и флавоноиды (до 6%). Корневища и корни кровохлебки лекарственной содержат дубильные вещества (до 40%), галловую и эллаговую кислоты, крахмал (около 30%), сапонины, красящие вещества, эфирное масло (1,8%), различные флавоноиды: кемпферол, кверцетин, рутин, макроэлементы и микроэлементы. Корневища и корни кровохлебки лекарственной применяют в виде отвара или жидкого экстракта как кровоостанавливающее, вяжущее, замедляющее перистальтику кишечника, болеутоляющее и сильное бактерицидное средство. Препараты кровохлебки применяют при таких заболеваниях, как энтерит, колит, дизентерия, при внутренних кровотечениях, гингивите и стоматите. В виде примочек настойку кровохлебки использу-

ют при ожогах и при воспалительных процессах матки. Надземная часть растения чаще всего применяется в гомеопатии как гемостатическое средство при болезнях легких. Кроме того, листья и стебли кровохлебки используют как ранозаживляющее и диуретическое средство.

С целью поиска новых природных источников и разработки технологии получения перспективных Р-витаминных лекарственных средств нами изучены состав и динамика накопления флавоноидов в различных органах кровохлебки лекарственной.

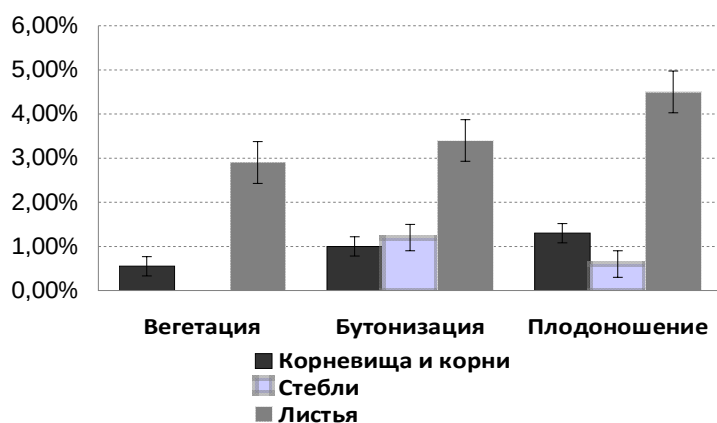
Для наших исследований сырье кровохлебки заготавливалось в двух различных по своим экологическим показателям естественных ассоциациях, расположенных в пойме реки Кубена (Вологодская область). Одна из ассоциация расположена в прирусловой пойме реки. Прирусловая пойма – это наиболее возвышенная и сухая часть с глубоким уровнем залегания грунтовых вод. Почвы здесь песчаные, бедные и грубозернистые. Вторая ассоциация расположена в притеррасной части поймы. Почвы здесь илистые и уплотненные, часто наблюдается застойное увлажнение. Динамику накопления фенольных соединений в лекарственном сырье отслеживали в течение всего вегетационного периода с мая по сентябрь 2012 г. в основные стадии развития растений: вегетация, бутонизация, цветение и плодоношение.

Наиболее распространенным методом извлечения биологически активных соединений из лекарственного сырья является экстракция водно-спиртовыми растворами. Оптимальные результаты дает двукратная экстракция измельченного сырья 70% спиртом. Экстракцию проводят в течение часа при кипячении на водяной бане с обратным холодильником.

Как следует из полученных нами данных, суммарное содержание соединений, экстрагируемых водным спиртом из воздушно-сухого растительного сырья варьируется в довольно широких пределах от 8 до 30%. Масса спирторастворимых извлечений зависит в первую очередь от стадии развития растений. На ранних этапах (стадия вегетации) доля спирторастворимой фракции составляет $19 \pm 2\%$. По мере развития растений мы наблюдали увеличение веса этой фракции от $21 \pm 2\%$ (стадии бутонизации и массового цветения) до $27 \pm 3\%$ (стадия плодоношения). Такая динамика увеличения веса спирторастворимых соединений связана, на наш взгляд, с накоплением питательных веществ и консервантов в растениях в осенний и предзимний период.

Нами также выявлена определенная динамика накопления спирторастворимых соединений из различных органов растений (лист, стебель, корни и корневища). На ранних этапах развития (стадии вегетации, бутонизации и цветения) распределение спирторастворимых веществ по органам выровнено и колеблется в пределах 18–20%. Однако в стадии плодоношения содержание спирторастворимых соединений в стеблях резко снижается (до 8–10%), а в корнях и листьях заметно возрастает до 25–30%. Этот факт можно объяснить снижением транспортной активности биологически активных веществ из листьев (места синтеза) по стеблю в корни и корневища (места запасаания). Полученные нами результаты не показали существенных различий в содержании спирторастворимых соединений в растениях, выращенных в различных почвенно-экологических зонах (притеррасная и прирусловая поймы).

Суммарное содержание биофлавоноидов в сырье кровохлебки определялось по известной методике [2], основанной на спектральном анализе комплексов флавоноидов с хлоридом алюминия. Как следует из полученных нами данных содержание биофлавоноидов в сухом сырье кровохлебки лекарственной меняется в довольно широких пределах и составляет от 0,5 до 4,5%. При этом максимальное количество биофлавоноидов сосредоточено в листьях растений (от 2,5 до 4,5%). Содержание биофлавоноидов в корнях и корневищах на всех этапах развития растений было существенно ниже, чем в листьях (рис.). Нами обнаружено, что уровень флавоноидов возрастает в два-три раза от стадии вегетации к стадии плодоношения, как в листьях от $2,75 \pm 0,15\%$ до $(4,3 \pm 0,2\%)$, так и в корнях от $0,5 \pm 0,02\%$ до $1,05 \pm 0,2\%$.



Суммарное содержание флавоноидов в сырье кровохлебки в пересчете на рутин

Качественное определение рутина. Методом хромато-масс-спектрометрии мы установили, что рутин содержится во всех изученных нами образцах кровохлебки. Для анализа использовали прибор Agilent 1290 Infinity (Agilent Technologies, USA) детектирование проводили на масс детекторе Agilent 6100 в условиях обратного градиента ацетонитрила от 90 до 10% в воде, содержащей 0,01% трифторуксусной кислоты, на колонке ZORBAX (4,6 x 50 мм) с обращенной фазой Eclipse Plus C-18 (2,7µm). Образец наносили на колонку и проводили градиентное элюирование со скоростью потока 0,3 мл/мин при 20 °С. Молекулярная масса рутина 612,55, на спектре это пик 613,3.

Количественное определение рутина. Для количественного анализа рутина в образцах кровохлебки лекарственной был применен метод ВЭЖХ в системе Agilent 1290 Infinity (Agilent Technologies, USA) с ультрафиолетовым детектором (Agilent Technologies, USA) и автосамплером для автоматического введения проб. Содержание рутина в сухом экстракте различных органов растения колеблется в довольно широких пределах от 0,03 до 0,9 мг/г. Максимальное содержание рутина нами было обнаружено в корнях и корневищах кровохлебки в стадии плодоношения. Минимальный уровень этого флавоноида зафиксирован в листьях молодых растений в стадии вегетации. По мере развития растений рутин, который в основном синтезируется в листьях, транспортируется по стеблю и в значительных количествах аккумулируется в корнях и корневищах. В целом содержание рутина выше у растений, выращенных на более благоприятных почвах притеррасной поймы.

Таким образом, оптимальными сроками сбора сырья кровохлебки лекарственной является стадия плодоношения, которая в условиях Вологодской области приходится на начало сентября. Максимальное количество биологически активных соединений аккумулируется в корнях и корневищах кровохлебки лекарственной. Однако в летний период (стадии вегетации, бутонизации и цветения) возможно использование листьев в качестве лекарственного сырья.

Суммарное содержание спирторастворимых веществ и биофлавоноидов мало зависит от почвенно-экологических условий произрастания, однако уровень рутина в целом выше у растений, развивающихся в наиболее благоприятных условиях (притеррасная пойма).

Список литературы

1. Справочник лекарственных растений Кровохлебка лекарственная. [Электронный ресурс]: Режим доступа: <http://medicalherbs.sci-lib.com/herbs082.html>.
2. Лобанова А.А. Будаева В.В., Сакович Г.В. Исследование биологически активных флавоноидов в экстрактах из растительного сырья // Химия растительного сырья. 2004. №1. С. 47–52.

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ЭКСТРАКЦИИ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

И.О. Ломовский

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: Lomovsky@solid.nsc.ru

Существует широкий класс соединений, экстракция которых из растительного сырья крайне затруднена. Существует целый ряд проблем, не позволяющих повысить выходы экстракции в рамках стандартных технологий. Для соединений фенольной структуры основным является окисление в процессе получения.

Катехины зеленого чая (*Thea sinensis* L.) являются самым многотонажным антиоксидантом, производимым из растительного сырья. Гиперицин и ряд других нафтодиантроновых соединений, содержащиеся в траве зверобоя (*Hypericum perforatum* L.), являются одними из самых сильных природных антиоксидантов [1]. В процессе хранения и экстракции теряется до 80% целевых веществ. Основной причиной потерь является окисление и полимеризация катехинов.

Тенденцией последних лет в переработке растительного сырья с целью получения легкоокисляемых веществ является применение механохимических методов [2]. Поэтому целью работы было провести твердофазную механохимическую подготовку растительного сырья для последующей экстракции и определить параметры, влияющие на процесс экстракции.

Целью нашей работы было исследование возможности увеличения выхода экстракционных полифенольных соединений из растительного сырья.

Была исследована реакция окислительной полимеризации фенольных соединений растительного происхождения в растворах. Целью проведенных сравнительных исследований реакций, приводящих к превращению фенольных соединений, являлось получение количественных сведений по кинетике окислительной полимери-

зации в растворах для последующего сравнения с кинетикой деградации в порошке сухого растительного сырья. Несмотря на то, что процесс деградации катехинов является многостадийным и включает, как минимум, несколько параллельно протекающих реакций и диффузионные стадии, кинетические данные хорошо описываются уравнением псевдопервого порядка.

Таким образом, показано, что катехины в растворах зеленого чая быстро деградируют как в присутствии воздуха, так и без доступа воздуха.

Кинетика экстракции катехинов водой формируется двумя разнонаправленными процессами: извлечением катехинов из растительного сырья и деградацией катехинов в растворе. На основе литературных данных предложен механизм экстракции катехинов.

Механическая активация приводит к уменьшению размера частиц и сокращению диффузионных путей, что должно благоприятно сказываться на процессе экстракции.

Механическая активация приводит к уменьшению размера частиц и сокращению диффузионных путей, что должно благоприятно сказываться на процессе экстракции. Получены данные по исследованию окислительной полимеризации катехинов при механической обработке порошков зеленого чая. Целлюлозная матрица растительного сырья оказывает стабилизирующее влияние на деградацию катехинов. Существуют пороговые значения интенсивности и времени обработки, позволяющие проводить механохимическую активацию растительного сырья без деградации целевых компонентов. Предложена тепловая модель деградации катехинов.

Исследованы изменения структуры целлюлозной матрицы при механической обработке. После высокоинтенсивной механической обработки и низкоинтенсивной обработки при температуре жидкого азота частицы становятся меньше, но морфология и анизотропия частиц сохраняется. В случае низкоинтенсивной обработки при высоких температурах конечный продукт состоит из частиц без морфологических признаков исходного сырья. Методом рентгеновской дифракции показано, что существенного разупорядочения кристаллической структуры целлюлозы не происходит.

При повышении температуры наблюдается значительное падение индекса кристалличности. Разупорядочение происходит не только на уровне тканей растения, но и молекулярной кристаллической структуры целлюлозной компоненты клеточных стенок.

Таким образом, микроскопические и рентгенофазовые исследования показывают, что химических превращений компонентов растительного сырья следует ожидать в режиме вязкого разрушения.

В условиях пластического разрушения сырья, при высокоинтенсивной обработке, либо при низкоинтенсивной обработке при температуре жидкого азота изменения в спектре не наблюдаются.

При механической активации растительного сырья при высокой температуре происходит изменение спектра люминесценции аналогичное изменениям в чистом веществе при взаимодействии со щелочами.

При обобщении полученных данных прослеживается взаимосвязь между типом разрушения растительного сырья и протеканием кислотно-основной реакции нейтрализации гиперина. При хрупком типе разрушения реакция не протекает. Если же система разрушается по вязкому типу, то реакция нейтрализации имеет место.

Таким образом, экспериментально подтверждена необходимость проведения механической обработки в условиях вязкого разрушения для обеспечения протекания химической реакции в ходе механической обработки.

Показана эффективность применения стадии механохимического взаимодействия в процессах выделения гиперина. Введение щелочи исследовалось на системах, различающихся способом введения щелочного агента (раствор/твердое), интенсивностью и температурой механохимической обработки. Выход гиперина определялся как масса гиперина, выделяемая в раствор, приведенная к массе навески. Применение интенсивной механической обработки в условиях хрупкого разрушения обеспечивает увеличение выхода в 6 раз для гиперина и в 1,5 для катехинов за счет образования активного механокомпозиата. В оптимальном режиме можно увеличить выход гиперина из растительного сырья в 10,5 раз по сравнению с процессами без механохимической обработки и повысить степень извлечения гиперина до 57% от теоретической.

Работа поддержана стипендией Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики.

Список литературы

1. Encyclopedia of Cancer / ed. by Manfred Schwab. Springer – New York, 2008. 316 с.
2. Lomovsky O., Lomovsky I. Mechanochemically Assisted Extraction // Chapter in Enhancing Extraction Processes in the Food Industry / ed. by N. Lebovka, E. Vorobiev, F. Chemat. NY– London, 2011.

РАЗРАБОТКА ЭКСПРЕСС-МЕТОДОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЛАВОНОИДОВ В ЛЕКАРСТВЕННОМ РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ

Р.Ш. Хазиев, Д.Н. Петрова, С.А. Иванова, М.Н. Габтрахманова, Л.А. Зиганшина

Казанский государственный медицинский университет, ул. Бутлерова, 49, Казань, 420012 (Россия),
e-mail: xaziev@inbox.ru

За последнее время основным методом количественной стандартизации растительного сырья, содержащего флавоноиды, стал метод дифференциальной спектрофотометрии, основанный на цветной реакции флавоноидов с хлористым алюминием. Метод прост, удобен, не требует дорогостоящих реактивов, наметившаяся в последнее время тенденция использовать при расчетах удельный показатель поглощения вместо не всегда доступных стандартных образцов флавоноидов делает применение данного метода особенно привлекательным. Единственным узким местом данного способа является достаточно длительная процедура экстракции флавоноидов, как правило, в течение 1,5–2 ч. Причем тенденцией последних лет является однократная экстракция сырья указанной длительностью (это показывает анализ фармакопейных статей предприятий на флавоноидные виды сырья, введенные за последнее время). На наш взгляд, оптимизировать процедуру извлечения флавоноидов возможно путем дробной экстракции с более короткими временными отрезками. Также одним из возможных способов оптимизации является отказ от длительной исчерпывающей экстракции путем введения поправочных коэффициентов на неполноту экстракции флавоноидов.

В качестве объектов исследования нами были выбраны следующие виды растительного сырья, стандартизация которых ведется по содержанию флавоноидов, определяемых спектрофотометрическим методом: трава горца птичьего (суммарное время экстракции флавоноидов – 1,5 ч) [1], листья березы (время экстракции флавоноидов – 2 ч) [2], трава череды (время экстракции флавоноидов – 1 ч) [3], цветки календулы (время экстракции флавоноидов – 2 ч) [4]. Для всех указанных видов сырья, за исключением травы горца птичьего, нормативными документами предусмотрена однократная экстракция кипящим спиртом (50 или 70%), в случае травы горца птичьего фармакопея предлагает дробную трехкратную экстракцию 70% спиртом по 30 мин каждая.

Листья березы (*Betula pendula* L., сем. *Betulaceae*) трава горца птичьего (*Polygonum aviculare* L., сем. *Polygonaceae*) и череды (*Bidens tripartita* L., сем. *Asteraceae*) были заготовлены в 2013 г в различных районах Татарстана, цветки календулы (*Calendula officinalis* L., сем. *Asteraceae*) были выращены и заготовлены в ботсаду Казанского медицинского университета в 2013 г.

Прежде всего, нами была проверена полнота извлечения флавоноидов при однократной экстракции сырья, предлагаемая соответствующими нормативными документами. Для этого выполнялась методики определения флавоноидов по фармакопейной статье и вариант, когда проводилась трехкратная экстракция (40 мл + 30 мл + 30 мл) по 30 мин каждая спиртом той же концентрации. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таким образом, можно констатировать, что однократная экстракция сырья для всех трех видов сырья не обеспечивает исчерпывающего извлечения флавоноидов, оставляя в сырье 9–15% от их общего содержания. При дальнейших расчетах за истинное содержание флавоноидов в сырье принимались результаты, полученные при дробной трехкратной экстракции. Содержание флавоноидов в траве горца птичьего определенное фармакопейным методом (дробная трехкратная экстракция) составило $1,62 \pm 0,02\%$.

На следующем этапе исследований была изучена динамика выхода флавоноидов из сырья в зависимости от времени экстракции. Во всех случаях использовалось соотношение сырья и растворителя 1 : 100. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 1. Содержание флавоноидов в различных видах растительного сырья, определенное при разных режимах экстракции, %

Лекарственное растительное сырье	Содержание флавоноидов, %	
	определенное при однократной экстракции по ФСП (1 или 2 ч)	определенное при трехкратной экстракции по 30 мин
Листья березы	$2,33 \pm 0,05$	$2,70 \pm 0,04$
Трава череды	$2,96 \pm 0,05$	$3,56 \pm 0,07$
Цветки календулы	$1,58 \pm 0,01$	$1,73 \pm 0,03$

Таблица 2. Динамика извлечения флавоноидов из различных видов растительного сырья, в зависимости от времени экстракции (при соотношении сырье/экстрагент 1 : 100), %

Время экстракции, мин	Выход флавоноидов, (% от массы сухого сырья) / (% от всей суммы в сырье)			
	5	10	15	30
Листья березы	$2,12 \pm 0,03$ 79	$2,18 \pm 0,03$ 81	$2,32 \pm 0,05$ 86	$2,36 \pm 0,01$ 87
Трава череды	$2,08 \pm 0,08$ 58	$2,20 \pm 0,06$ 62	$2,62 \pm 0,07$ 74	$2,80 \pm 0,09$ 79
Трава горца птичьего	$1,51 \pm 0,04$ 93	$1,52 \pm 0,03$ 94	$1,53 \pm 0,03$ 94	$1,55 \pm 0,03$ 96
Цветки календулы	$1,52 \pm 0,06$ 88	$1,62 \pm 0,04$ 94	$1,66 \pm 0,06$ 95	$1,68 \pm 0,04$ 98

Полученные результаты свидетельствуют о том, что основная масса флавоноидов практически для всех видов сырья извлекается растворителем уже в первые минуты экстракции и в последующем идет извлечение небольших остаточных количеств этих соединений. Это дает возможность предложить экспресс-методики определения флавоноидов в образцах растительного сырья, когда основная масса этих соединений экстрагируется из сырья за относительно короткий промежуток времени и вместо длительной исчерпывающей экстракции, оставшихся в сырье флавоноидов, в расчетные формулы вводится поправочный коэффициент на неполноту экстракции. Критерием достижения необходимого уровня экстракции для подобных расчетов мы приняли уровень не менее 90% от общего содержания флавоноидов в сырье. Таким образом, экспресс-метод определения флавоноидов в траве горца птичьего реализуется в варианте экстракции 70% спиртом в течение 5 мин, для цветков календулы – экстракции 70% спиртом в течение 10 мин (в обоих случаях соотношение сырья и растворителя составляет 1 : 100). Для листьев березы и травы череды извлечения не менее 90% всех флавоноидов нам удалось достичь двукратной экстракцией при соотношении сырья и растворителя 1 : 50 продолжительностью по 10 мин каждая. Уровень извлечения флавоноидов для листьев березы при таком режиме составил 91% (экстракция 50% спиртом), для травы череды – 94% (экстракция 70% спиртом). Необходимо отметить, что оптимизировались для всех исследованных видов сырья фактически методики дробной трехкратной экстракции общей продолжительностью 90 мин, поскольку, как было показано выше, однократная экстракция, предлагаемая в соответствующих фармакопейных статьях, не обеспечивает исчерпывающего извлечения флавоноидов.

Список литературы

1. Государственная фармакопея СССР: Вып. 2. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье / МЗ СССР. 11-е изд., доп. М., 1989. 400 с.
2. ФСП 42-8679-07 Березы листья / ОАО «Красногорсклексредства». Введ. 18.06.07. М., 2007. 14 с.
3. ФСП 42-8674-07 Череды трава / ОАО «Красногорсклексредства». Введ. 18.06.07. М., 2007. 22 с.
4. ФСП 42-8179-06 Ноготков цветки / ОАО «Красногорсклексредства». Введ. 11.12.06. М., 2006. 11 с.

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФЛАВОНОИДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Е.Г. Шаполова, О.И. Ломовский

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия), e-mail: shapolova@solid.nsc.ru

Известно, что флавоноиды проявляют комплексообразующие свойства и могут служить лигандами при создании хелатных комплексов. Так в работах [1, 2] сообщается, что нахождение флавоноидов в составе хелатных комплексов может существенно повышать их биологическую активность, в частности значительно усиливает антиоксидантные, противовоспалительные и антибактериальные свойства. Кроме того, в многочисленных исследованиях показано, что комплексы с органическими лигандами значительно эффективнее неорганических солей и оксидов в качестве источников микроэлементов. Исследования зарубежных и российских ученых за последние десятилетия доказали неоспоримое преимущество применения хелатных комплексов микроэлементов по сравнению с неорганическими солями и оксидами. Применение микроэлементов в хелатированных микроэлементах способствует уменьшению антагонистического влияния микроэлементов друг на друга, увеличение их биодоступности, уменьшение их токсичных свойств и действующих концентраций вещества.

Традиционные способы получения таких комплексов проводят при взаимодействии неорганических соединений металлов с биологически активными соединениями в жидких средах при длительном нагревании, включают стадии сушки, очистки. Недостатками данного метода является многостадийность процесса, дли-

тельность проведения реакции и высокая стоимость чистых биологически активных соединений, используемых в синтезе.

В настоящее время в развитых странах все большее внимание уделяется переработке биовозобновляемых непищевых ресурсов: отходов сельскохозяйственного производства, пищевой промышленности.

Содержание целевых минорных веществ в растительном сырье, как правило, редко достигает нескольких процентов. Однако в некоторых видах растений она может достигать более десяти процентов. Так, массовое содержание флавоноидов в зеленом чае может достигать более 12%. Для проведения химического взаимодействия с другими соединениями, в том числе неорганическими соединениями необходимо предварительно разрушить прочные клеточные стенки.

Механохимические методы играют большую роль в современных подходах к переработке различных материалов и могут быть успешно применены для обработки растительного сырья с целью получения биологически активных соединений. Использование механической обработки растительного сырья может осуществляться по двум направлениям, одним из которых является выделение и трансформация биологически активных компонентов в виде растворимых солей или комплексов. Выделение биологически активных соединений и увеличение их реакционной способности происходит благодаря разрушению клеточной стенки, разрушению супрамолекулярной структуры, аморфизации полимеров, протекающих под действием механических нагрузок. При этом очень важно, чтобы воздействия на клеточную стенку были подобраны так, чтобы минимизировать разложение неустойчивых биологически активных веществ внутри клетки. Способность разрушать материал клеточных стенок при сохранении неустойчивых внутриклеточных веществ, в частности флавоноидов, и контролировать гетерогенные процессы массопереноса в системе «реагент – соединения растительного сырья» определяют успех проведения твердофазного механохимического взаимодействия.

Сравнительно со стандартными процессами получения хелатных комплексов микроэлементов применение новых механохимических подходов, во-первых, позволит значительно снизить расходы на производство, заменив дорогие, импортные биологически активные соединения на соединения растительного происхождения из малоценного возобновляемого сырья. Во-вторых, появится возможность использовать соединения, которые нестабильны в жидкой фазе и поэтому непригодны для стандартных методик получения, в том числе соединения катехинового ряда, устойчивость которых в твердой фазе выше в 1000 раз. В-третьих, механохимическая обработка растительного сырья исключит некоторые технологические стадии, например многократную обработку пожароопасными органическими растворителями различной полярности.

Проведено изучение влияния совместной механической обработки модельных флавоноидов и флавоноидов в матрице растительного сырья с некоторыми солями и оксидами металлов (меди, железа, цинка, кобальта, марганца), диоксида кремния. Продукты, полученные с помощью механической активации, исследованы рядом физико-химических методов, таких как ИК-спектроскопия, спектроскопия КР, люминесцентная спектроскопия, рентгенофазовый анализ, спектрофотометрия, измерение удельной поверхности порошковых продуктов, электронная микроскопия, мёсбауэровская спектроскопия, высокоэффективная жидкостная хроматография, электрохимическое определение антиоксидантной активности.

Показано, что в ряде случаев наблюдается взаимодействие между флавоноидами и неорганическими соединениями непосредственно на стадии механической обработки. В большинстве случаев механическая обработка активирует образование хелатных комплексов флавоноидов с металлами и кремнием в растворе при нормальных условиях. Изучено влияние механохимического взаимодействия флавоноидов с неорганическими соединениями на антиоксидантные свойства. Установлено, что в качестве лигандов для хелатных комплексов возможно использование биологически активных соединений из растительного сырья, в частности отходов переработки зеленого чая, содержащих сумму флавоноидов.

Реализация механохимического взаимодействия флавоноидов с неорганическими соединениями с целью получения комплексов может послужить развитию новых технологий получения биологически активных продуктов для кормления сельскохозяйственных животных, экологически чистых пищевых добавок, и за счет их использования снизить потребность в микроэлементах.

Список литературы

1. Malešev D., Kuntić V. Investigation of metal-flavonoid chelates and the determination of flavonoids via metal-flavonoid complexing reactions // J. Serb. Chem. Soc. 2007. Vol. 72. Pp. 921–939.
2. Pereira R.M.S., Andrades N.E.D., Paulino N., Sawaya A.C.H.F., Eberlin M.N., Marcucci M.C., Favero G.M., Novak E.M., Bydlowski S.P. Synthesis and characterization of a metal complex containing naringin and Cu, and its antioxidant, antimicrobial, antiinflammatory and tumor cell cytotoxicity. // Molecules. 2007. Vol. 12. Pp. 1352–1366.

ТВЕРДЫЕ ДИСПЕРСИИ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ БИОФЛАВОНОИДОВ, ОБЛАДАЮЩИЕ ПОВЫШЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ

Л.П. Сунцова, В.И. Евсеев, А.В. Душкин

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия), e-mail: suntcovaip@mail.ru

Флавоноиды являются необходимыми составляющими пищи человека, так как в организме они влияют на активность многих ферментов, участвующих в метаболических процессах. Они проявляют себя как эффективные антиоксиданты, капилляропротекторы, повышают эластичность эритроцитов, снижают риск развития сердечно-сосудистых заболеваний и ишемических поражений головного мозга. Организм человека не способен синтезировать соединения флавоноидной группы поэтому они широко используются в составе БАД и лекарственных средств. Однако субстанции многих флавоноидов имеют весьма низкую водорастворимость, что может снижать эффективность их препаратов.

Растительные флавоноиды являются полифенольными соединениями, обладающими кислотными свойствами. Однако эти вещества, как правило, не образуют солей с ионами металлов, следовательно, невозможно их выделение и использование в виде индивидуальных лекарственных веществ (ЛВ). Тем не менее в щелочных диапазонах pH их молекулы способны к ионизации. Как правило, ионизованная форма имеет более высокую водорастворимость. Таким образом, смещая равновесие в сторону ионизованных молекул, мы повышаем общую концентрацию (растворимость определяется как сумма ионизированных и нейтральных молекул) флавоноидов в растворе. В качестве щелочных агентов, позволяющих «смещать» pH в необходимый слабощелочной диапазон, мы использовали «фармакопейные» субстанции карбонатов кальция и магния. Результаты исследования растворимости флавоноидов (рутина, дигидрокверцетина, пуэрарина, генистеина) из их механохимически полученных твердых дисперсий с карбонатами приведены в таблице 1.

Еще одним эффективным физико-химическим механизмом, обеспечивающим повышение растворимости целевых веществ, является образование межмолекулярных комплексов с водорастворимыми полимерами по типу «гость – хозяин». Для этого подхода мы использовали растительный полисахарид арабиногалактан (АГ) из листьев сибирской и Гмелина и АГ, выделенный из листьев американской. Данные повышения растворимости приведены в таблице 2.

Проведенные исследования растворимости образцов продемонстрировали во всех случаях значительное увеличение растворимости флавоноидов в механохимически полученных образцах по сравнению с субстанциями флавоноидов и со смесями, не подвергавшимися механохимической обработке.

Таблица 1.

Вещество/композиция (массовое отношение)	Растворимость вещества/композиции, г/л	Увеличение растворимости в п раз	pH
Рутин	0,065		
Рутин+MgCO ₃ (осн.) (3 : 1)	2,2	33,8	8,4
Рутин+CaCO ₃ (3 : 2)	0,61	9,4	8,0
Дигидрокверцетин (ДГК)	1,079		
ДГК+MgCO ₃ (осн.) (2 : 1)	23,8	22,1	7,5
ДГК+MgCO ₃ (осн.) (1 : 1)	20,7	19,2	7,6
ДГК+MgCO ₃ (осн.) (1 : 2)	16,68	15,5	7,6
ДГК+CaCO ₃ (1 : 2)	6,95	6,4	7,3
ДГК+CaCO ₃ (2 : 1)	4,79	4,4	7,1
ДГК+CaCO ₃ (1 : 1)	5,66	5,3	7,1
Пуэрарин	3,3		
Пуэрарин+MgCO ₃ (осн.) (10 : 1)	28,56	8,7	7,6
Пуэрарин+MgCO ₃ (осн.) (5 : 1)	27,76	8,4	7,7
Пуэрарин+MgCO ₃ (осн.) (2 : 1)	65,64	19,9	7,7
Пуэрарин+MgCO ₃ (осн.) (1 : 1)	48,03	14,6	7,7
Пуэрарин+MgCO ₃ (осн.) (1 : 2)	63,43	19,2	7,8
Пуэрарин+CaCO ₃ (2 : 1)	10,88	3,3	7,1
Пуэрарин+CaCO ₃ (1 : 1)	13,59	4,1	7,2
Пуэрарин+CaCO ₃ (1 : 2)	19,39	5,9	7,3
Генистеин	0,008		
Генистеин+MgCO ₃ (осн.) (2 : 1)	0,81	101,3	9,1
Генистеин+MgCO ₃ (осн.) (1 : 1)	0,71	88,8	9,2

Таблица 2.

Вещество/композиция (массовое отношение)	Растворимость вещества/композиции, г/л	Увеличение растворимости в п раз	pH
Рутин	0,065		
Рутин+АГ (1 : 10)	0,07	1,1	3,4
Рутин+АГ (1 : 20)	0,09	1,4	3,5
Дигидрокверцетин (ДГК)	1,47		
ДГК+АГ ₁ (1 : 10)	>4,16		3,8
ДГК+ АГ ₁ (1 : 20)	>4,01	>2,7–5,4	3,5
ДГК+ АГ ₂ (1 : 10)	>3,20		5,4
ДГК+ АГ ₂ (1 : 20)	>4,03	>2,2–5,0	5,9
Пуэарин	3,3		
Пуэарин+АГ (1 : 10)	7,59	2,3	3,3
Пуэарин+АГ (1 : 20)	6,93	2,1	3,5
Генистеин	0,008		
Генистеин+АГ (1 : 10)	0,074	9,3	3,8

АГ₁ – арабиногалактан, произведенный из лиственниц сибирской и Гмелина; АГ₂ – арабиногалактан, произведенный из лиственницы американской.

В заключение следует подчеркнуть, что получение твердых дисперсий веществ – реагентов, которыми являются кислоты и основания, невозможно с помощью традиционных технологий, использующих жидкие фазы или расплавы, и может быть осуществлено только с помощью твердофазной механохимической технологии.

Полученные результаты представляют интерес для создания усовершенствованных БАД и лекарственных средств.

Список литературы

1. Душкин А.В., Сунцова Л.П., Халиков С.С. Механохимическая технология для повышения растворимости лекарственных веществ // Фундаментальные исследования. 2013. №1. С. 448–457.
2. Dushkin A.V., Tolstikova T.G., Khvostov M.V., Tolstikov G.A. Complexes of polysaccharides and glycyrrhizic acid with drug molecules. mechanochemical synthesis and pharmacological activity // The Complex World of Polysaccharides / ed.by Dr. D.N.Karunaratn. Publisher, 2012. Pp. 573–602.

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛЮТЕИНА С ПРИРОДНЫМ ПОЛИСАХАРИДОМ АРАБИНОГАЛАКТАНОМ

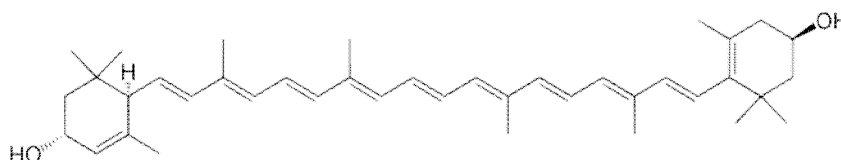
Л.П. Сунцова¹, А.В. Душкин¹, Н.Э. Поляков²

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия), e-mail: suntcova1p@mail.ru

²Институт химической кинетики и горения СО РАН, ул. Институтская, 3, Новосибирск, 630090, (Россия)

Лютеин – пигмент, относящийся к группе кислородсодержащих каротиноидов – ксантофиллам. Он является распространенным каротиноидом и содержится в большинстве фруктов и овощей. Во множестве природных процессов, включая фотосинтез, роль каротиноидов чаще всего связывают с реакциями переноса энергии и электрона. Ксантофиллы выполняют фотозащитную функцию, рассеивая избыточную энергию.

Лютеин является одним из основных каротиноидов в желтом пятне (макуле) и сетчатке глаза человека. Предполагается, что его функции включают в себя ограничение фотоокислительных эффектов синего света путем его поглощения, снижение эффектов рассеяния света и хроматических аберраций на зрительную производительность, а также защиту от неблагоприятного воздействия фотохимических реакций благодаря его антиоксидантным свойствам. Светопоглощающие и антиоксидантные свойства объясняются наличием сопряженных двойных связей.



Молекула лютеина липофильна, и широкому использованию его в качестве пищевых красителей, антиоксидантов, а также в фармакологии препятствует его нерастворимость в воде, фоточувствительность и химическая активность. Применение межмолекулярных комплексов позволило бы минимизировать указанные недостатки.

Для получения комплексов нами был использован механохимический подход, который заключается в обработке смеси твердых компонентов в шаровой ротационной (валковой) мельнице мелющими телами, которыми создаются интенсивные механические воздействия – давление и сдвиговые деформации. В качестве комплексообразователя использовался природный водорастворимый полисахарид – арабиногалактан, полученный из древесины лиственниц сибирской и Гмелина (АГ₁), а также арабиногалактан, полученный из древесины лиственницы американской (АГ₂).

Для определения растворимости исходного лютеина и его комплексов с арабиногалактаном навески образцов растворяли в водно-спиртовом растворе (25% этанол) в термостатируемых условиях (25 °С) при перемешивании (190 об/мин) в течение 30 мин. Затем надосадочная жидкость фильтровалась, концентрация лютеина в ней определялась с помощью ВЭЖХ. Анализ ВЭЖХ проводился на хроматографе Agilent 1200 с колонкой Zorbax Eclipse XDB-C18, 4,6×50 мм. Температура колонки +40 °С. Детектор диодно-матричный. В качестве элюента использовалась система вода : этанол, детектирование на длине волны 450,4 нм. Концентрации исследуемого вещества определялись относительно специально приготовленных спиртовых растворов.

Вещество/комплекс (массовое отношение)	Растворимость вещества/комплекса, мг/л
Лютеин	0,01
Лютеин+АГ ₁ (1 : 40)	8,22
Лютеин+АГ ₂ (1 : 40)	1,06

Показано, что полученные комплексы обладают повышенной водорастворимостью и стабильностью по сравнению с исходным лютеином (тубл.).

Список литературы

1. Душкин А.В., Сунцова Л.П., Халиков С.С. Механохимическая технология для повышения растворимости лекарственных веществ // Фундаментальные исследования. 2013. №1. С. 448–457.
2. Polyakov N.E., et al. Water Soluble Complexes of Carotenoids with Arabinogalactan // J. Phys. Chem. B. 2009. Vol. 113. Pp. 275–282.

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ ЭФИРОВ БЕТУЛИНА С АРАБИНОГАЛАКТАНОМ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

С.А. Кузнецова^{1,2}, Ю.Н. Маляр¹, Т.П. Шахтшнейдер^{3,4}, М.А. Михайленко³, В.А. Дребущак^{4,5}, В.В. Болдырев^{3,4}

¹ Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, 50-24, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: ksa@icct.ru;

² Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)

³ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия)

⁴ Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 (Россия)

⁵ Институт геологии и минералогии СО РАН, пр. ак. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 (Россия)

Сложные эфиры бетулина и простейших карбоновых кислот: диацетат бетулина – 3β,28-диацетокси-луп-20(29)-ен (ДАБ) и дипропионат бетулина – 3β,28-дипропиокси-луп-20(29)-ен (ДПБ) (рис. 1) – получают из берёсты берёзы.

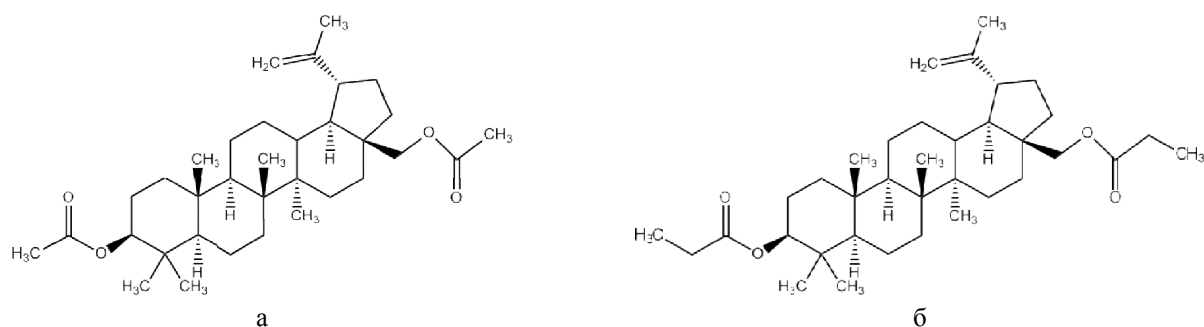


Рис. 1. Структурные формулы диацетата бетулина (а) и дипропионата бетулина (б)

Известно, что диацетат бетулина обладает гепатопротекторными, антиоксидантными, противоопухолевыми и другими фармакологическими свойствами [1, 2]. Дипропионат бетулина также может представлять интерес для фармации. Одной из причин, ограничивающей использование диацилов бетулина, является их плохая растворимость в воде и других растворителях. Механическая активация лекарственных субстанций в присутствии вспомогательных веществ является известным способом увеличения скорости растворения и растворимости лекарственных препаратов с целью повышения их биодоступности. Известно, что арабиногалактан (АГ) – водорастворимый природный полисахарид, выделяемый из древесины лиственницы, используется в качестве стабилизатора, наполнителя и носителя для лекарственных субстанций.

Целью данной работы являлось получение композитов диацетата и дипропионата бетулина с арабиногалактаном и изучение их физико-химических свойств.

В работе использовали диацетат бетулина, дипропионат бетулина и арабиногалактан, полученные по разработанным оригинальным методикам [3].

Механохимическую обработку проводили в мельнице SPEX 8000 (CertiPrep Corp., США) в стальных барабанах объемом 40 мл. Режим обработки: мелющие тела – стальные шары диаметром 6 мм, масса шаров – 30 г, ускорение мелющих тел – 8–10 g, масса обрабатываемой смеси 1 г, максимальное время обработки – 30 мин. Соотношение ДАБ (ДПБ) : АГ составляло 1 : 9 (по массе).

Рентгенофазовый анализ проводили с использованием дифрактометра D8 DISCOVER с двухкоординатным детектором (Bruker), CuK_α -излучение, $2\theta=5\div40$. ИК-спектры снимали методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в диапазоне частот $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$ на Фурье ИК-спектрометре Digilab Excalibur 3100 (Varian) без прессования образцов. Электронные микрофотографии получены на растровом электронном микроскопе TM-1000 HITACHI (Япония). Для термоаналитических измерений использовали калориметр DSC-204 (Netzsch). Стандартные алюминиевые тигли не запаивали, но закрывали крышками. Скорость нагревания – 6 К мин^{-1} , скорость продувки аргоном – 20 мл мин^{-1} , навеска образца – 5,0 мг.

Молекулярно-массовое распределение образцов исследовали методом гель-проникающей хроматографии на хроматографе Agilent 1200 с рефрактометрическим детектором 1260 Infinity ($30\text{ }^\circ\text{C}$, PL aquagel-ОН 40 $300\cdot7,5\text{ мм}$, $0,1\text{ М LiNO}_3$, 1 мл/мин).

После механической активации смесей диацилов бетулина с арабиногалактаном в течение 5 мин на рентгеновских дифрактограммах видны рефлексы, присущие исходным ДАБ и ДПБ, однако после активации в течение 15 мин их интенсивность сильно падает, и после 30 мин механической обработки рефлексы практически исчезают. Исчезновение рефлексов диацилов бетулина свидетельствует о распределении ДАБ и ДПБ в матрице АГ с образованием рентгеноаморфных композитов.

Об этом же свидетельствуют данные дифференциальной сканирующей калориметрии. На кривой ДСК механоактивированной смеси ДПБ с АГ (рис. 2) видны лишь «следы» пика плавления ДПБ. Большой эндотермический пик, который начинается практически при комнатной температуре и заканчивается около $150\text{ }^\circ\text{C}$, соответствует удалению воды из арабиногалактана. Слабый пик плавления дипропионата бетулина с максимумом около $160\text{ }^\circ\text{C}$ приведен на рис. 2 (вверху). Наличие этого пика говорит о том, что возможно не все вещество перешло в аморфное состояние, либо часть вещества закристаллизовалась при нагревании. Тем не менее отсутствие на кривой ДСК истинного пика плавления ДПБ свидетельствует об образовании при механической обработке довольно прочного композита ДПБ – АГ.

Это может быть или распределение молекул (или ансамблей молекул) диацилов бетулина в полимере, или

диспергирование ДАБ и ДПБ до наноразмерного состояния с образованием однородной механической смеси с АГ. Стабильность такого композита при нагревании возможно обусловлена взаимодействием компонентов при механической активации с образованием межмолекулярных комплексов.

В ИК-спектрах смесей ДАБ и ДПБ с АГ в результате механической активации наблюдается уширение и снижение интенсивности полос в области валентных колебаний $\nu(\text{O-H})$ ($3200\text{--}3500\text{ см}^{-1}$), $\nu(\text{C=O})$ (1720 см^{-1}), $\nu(\text{C-O})$ (1150 см^{-1}), что может быть вызвано аморфизацией диацилов бетулина. Можно предположить, что связи между диацилами бетулина и АГ в механоактивированных смесях осуществляются за счёт Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий.

Как уже было сказано выше, исходные ДАБ и ДПБ практически нерастворимы в воде. После механической активации ДПБ с АГ содержание ДПБ в водном растворе

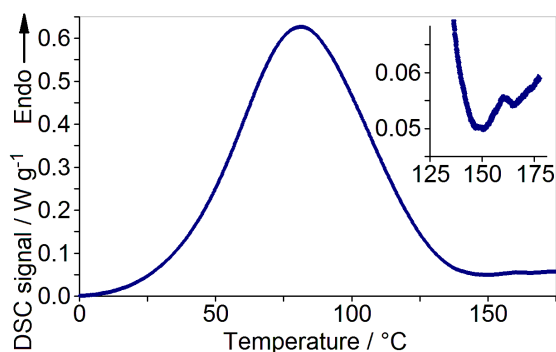


Рис. 2. Кривые ДСК механоактивированной смеси ДПБ с АГ (вверху – пик плавления ДПБ)

возрастает почти в 4 раза и составляет $10,8 \cdot 10^{-3}$ мг/мл. Увеличение продолжительности механической активации до 30 мин не способствовало повышению растворимости композита. Данные по растворению механоком-позита ДАБ–АГ также показали увеличение содержания ДАБ в растворе до $9,4 \cdot 10^{-3}$ мг/мл.

Исследования изменения молекулярно-массового распределения АГ при механической обработке показали, что в результате механической активации у части молекул АГ происходит уменьшение молекулярной массы примерно в 2 раза: с ~ 16000 до ~ 8000 . Действительно, гель-хроматограмма АГ имеет основной максимум с $\lg M = 4,2$. Механическая активация в течение 10 мин приводит к его расщеплению вследствие появления нового максимума с $\lg M = 3,9$, а после 30 мин активации происходит полный сдвиг максимума с $\lg M = 4,2$ до $\lg M = 3,9$. Соотношение площадей пиков $\lg M = 3,9 / \lg M = 4,2$ (в координатах интенсивность – время выхода) после 10 и 30 мин механической активации составляет 1,2 и 6,3, что соответствует «степени превращения» АГ в низкомолекулярное состояние ~ 55 и 87% , соответственно.

После растворения в воде механоактивированных смесей ДАБ и ДПБ с АГ и выпаривания растворителя их хроматограммы схожи с исходным АГ. Причиной этого может быть комплексообразование ДАБ и ДПБ с несколькими макромолекулами АГ в растворе. Действительно, обнаружено, что ДАБ и ДПБ не извлекаются из водных растворов их смесей с АГ при экстракции гексаном. Это говорит о том, что в водном растворе, по-видимому, образуются прочные межмолекулярные комплексы ДАБ и ДПБ с АГ.

При выпаривании водных растворов механически активированных смесей ДАБ и ДПБ с АГ комплексы получены в виде прозрачных, гибких плёнок желтоватой окраски, полностью растворимых в воде. ИК-спектры пленок повторяют полосы физических смесей диацетатов бетулина с АГ, что говорит о том, что в полученных плёнках связи между диацетами и АГ осуществляются преимущественно за счёт сил Ван-дер-Ваальса.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН «Фундаментальные науки – медицине» и гранта РФФИ 14-03-31900_МОЛ_А_2014.

Список литературы

1. Сымон А.В., Веселова Н.Н., Каплун А.П. и др. Синтез циклопропановых производных бетулиновой и бетулоновой кислот и их противоопухолевая активность // Биоорганическая химия. 2005. Т. 31, №3. С. 320–325.
2. Sarek J., Svoboda M., Haiduch M. Method of preparation and isolation of betulin diacetate from birch bark from paper mills and its optional processing to betulin. Patent US №20090318719. 2009.
3. Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н., Скворцова Г.П., Васильева Н.Ю., Скурыдина Е.С., Калачева Г.С. Разработка способов получения диацетатов бетулина из коры березы // Химия в интересах устойчивого развития. 2010. Т. 18. С. 313–320.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И АНТИГЕЛЬМИНТНОЕ ДЕЙСТВИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ АЛЬБЕНДАЗОЛА И ПОЛИСАХАРИДА АРАБИНОГАЛАКТАНА ИЗ ДРЕВЕСИНЫ *LARIX SIBIRICA* И *LARIX GMELINII*

С.С. Халиков¹, Ю.С. Чистяченко², А.В. Душкин², И.А. Архипов³, А.И. Варламова³, И.И. Гламаздин³

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова» РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 (Россия), e-mail: salavatkhalikov@mail.ru

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия), e-mail: dushkin@solid.nsk.su

³Всероссийский научно-исследовательский институт гельминтологии им. К.И. Скрябина РАСХН, ул. Б. Черемушкинская, 28, Москва, 117218 (Россия), e-mail: vigis.117218@yandex.ru

Известно, что гельминтозы относятся к особо опасным паразитарным заболеваниям [1], которыми в мире заражено более 1 млрд населения (в частности, в отдельных регионах России заболеваемость составляет от 2 до 10% населения). Основной путь заражения человека гельминтами – через контакт с животными. По данным ВОЗ, общее число заболеваний и смертей от кишечных гельминтозов выше, чем от бактериальных, вирусных инфекций и других паразитарных болезней, вместе взятых.

Для борьбы с гельминтозами животных широко применяются альбендазол и в виде его различных лекарственных форм. Препарат, обладая широким спектром действия, в том числе против нематод, цестод и трематод, успешно используется для лечения гельминтозов на разных видах животных [2].

Недостатком альбендазола является необходимость использовать его в относительно высоких дозах и зачастую увеличивать длительность приема препарата из-за плохой растворимости в воде и физиологических

средах, т.е. эффективность альбендазольных препаратов не достигает теоретически возможной. Надо отметить, что большинство субстанций применяемых на практике препаратов плохо или практически не растворимы в воде, и для изменения водорастворимости таких субстанций применяются физические (уменьшение размеров частиц путем измельчения), химические (изменение pH, образование солевых форм ЛВ, комплексообразование) и др. методы [3].

Ранее [4] авторами статьи было показано, что использование ряда лекарственных веществ (ЛВ) в виде их механохимически синтезированных комплексов с полисахаридами и глицирризиновой кислотой позволяет многократно снизить их действующие дозы при сохранении терапевтической активности, а также уменьшить токсичность. В настоящей работе нами предлагается метод твердофазного комплексообразования, заключающийся в совместной механохимической обработке субстанции альбендазола (АБЗ) с полисахаридом арабиногалактаном (АГ), выделяемом из древесины лиственниц *Larix sibirica* и *Larix gmelinii*, при котором происходит на первом этапе их измельчение и равномерное смешение, при продолжении механической нагрузки происходит агрегация тонкодиспергированных частиц в силу законов термодинамики. Продолжение механообработки приводит к молекулярному смешению твердофазных компонентов и образованию супрамолекулярных комплексов АБЗ : АГ = 1 : 5–20 [5].

Полученные комплексы были изучены различными физико-химическими методами анализа, в частности, была исследована их водорастворимость методом ВЭЖХ [6]. Анализ показателей растворимости исходного альбендазола и его супрамолекулярных комплексов позволил сделать следующие выводы:

- все полученные комплексы обладали более высокими (в $\sim 10^1$ – 10^2 раз) значениями растворимости, нежели сами субстанции;
- величина водорастворимости зависит как от природы полимеров, так и соотношения ЛВ : полимер.
- наиболее существенное увеличение водорастворимости наблюдается в случае комплексов с АГ. Видимо, для этих комплексов и надо ожидать более значимое увеличение антигельминтной активности, что и было подтверждено при изучении их антигельминтной активности [7].

Изучение нематодоцидной активности препаратов на основе альбендазола на лабораторной модели трихинеллеза на белых мышах, экспериментально инвазированных *T. spiralis* показало, что комплексы на основе полимеров (ПВП и АГ) обладали 100% эффективностью даже при сокращении нормы расхода альбендазола в более чем 10 раз. Комплекс альбендазола с ГЭК обладал также достаточно высокой эффективностью (97,5%) по сравнению с альбендазолом (73%). Здесь надо также учитывать, что по д.в. в комплексах содержание альбендазола более чем в 10 раз меньше. Поэтому полученные комплексы альбендазола с полимерами были ожидаемо менее токсичны, что было подтверждено экспериментально. Параметры острой токсичности препаратов (LD_{50}) определяли по методу [8] и было установлено, что супрамолекулярные комплексы альбендазола с АГ и ПВП оказались менее токсичными (LD_{50} =5000 мг/кг), чем базовый альбендазол (LD_{50} =2450 мг/кг).

Испытание на цестодоцидную активность этих же препаратов в сравнении с альбендазолом в равных дозах по препарату (10 мг/кг) проводили на белых мышах, экспериментально инвазированных *H. papae*. В результате, 100%-ную эффективность при гименолепидозе мышей проявил комплекс альбендазол : АГ = 1 : 10. Препарат оказался активным как против имагинальных, так и неполовозрелых цестод. Комплекс альбендазола с ПВП незначительно уступил по активности, а именно в кишечнике животных находили нежизнеспособных гименолеписов и единичные экземпляры подвижных цестод. Эффективность препарата составила чуть более 90%, что все же превышала таковую для комплекса альбендазола с ГЭК (24%) и самой субстанции альбендазола (10%).

Изучение на трематодоцидную активность (экспериментальный фасциолез белых крыс /доза заражения 20 адолескариев *Fasciola hepatica* на животное/) механокомплексов альбендазола с полимерами, проведенное в дозах по 10 мг/кг (по препарату), показало 95%-ную эффективность комплексов альбендазол : АГ = 1 : 10 и альбендазол : ПВП = 1 : 10, тогда как эффективность базового альбендазола составила 45% (в дозе 10 мг/кг), т.е. более чем в 2 раза ниже.

Таким образом, показано преимущество полученных комплексов перед известными субстанциями как по эффективности, так и дозам применения.

Полученные результаты позволяют говорить о преимуществе альтернативного пути поиска новых антигельминтных препаратов путем механохимической модификации известных субстанций полимерами [5, 9], а именно:

- механохимическая технология позволяет получать препараты с регулируемой растворимостью, биодоступностью и фармакологическим эффектом;
- полученные препараты обладают высокой эффективностью при более низких дозах субстанции и поэтому они менее токсичны;
- эта технология позволяет конечному продукту приобретать полезные свойства самих полисахаридов. Это было показано ранее [10] на примере медапека, когда использование яблочного пектина позволило снизить

токсичность препарата. Надо также надеяться, что арабиногалактан, обладая иммуномоделирующей, пребиотической и другими видами активности, может придать новому препарату эти свойства;

– особенностью и преимуществом механохимического твердофазного пути синтеза является твердофазный механизм «молекулярного» смешения веществ в отсутствии растворителей и жидких фаз в условиях интенсивной механической обработки, позволяющей получать супрамолекулярные системы, включающие вещества, не имеющие области совместной растворимости, например водорастворимых полисахаридов и практически не растворимых в воде лекарственных субстанций;

– механохимическая технология отличается «гибкостью» технологического процесса, что позволяет снизить или полностью избежать нежелательных побочных химических процессов и обеспечить требуемую чистоту конечных продуктов без их дополнительной очистки;

– предлагаемая технология является экологически чистой и экономически выгодной для получения новых препаратов, т.к. исключаются процессы растворения и нагревания исходных компонентов; осаждение и кристаллизация готового продукта; нет сточных вод и многостадийных процессов и т.п.

Совокупность материалов говорит в пользу развития альтернативного пути создания новых препаратов путем модификации уже известных и применяемых на практике субстанций растительными полимерами.

Список литературы

1. Шувалова Е.П. Инфекционные болезни. М., 2001. 1225 с.
2. Архипов И.А. Антителминтики: фармакология и применение. М., 2009. 405 с.
3. De Jong W.I., Born P.I.A. Drug Delivery and nanoparticles: Applications and hazards // *Inter. J. Nanomedicine*. 2008. Vol. 3, N2. Pp. 133–149.
4. Dushkin A.V., Tolstikova T.G., Khvostov M.V., Tolstikov G.A. Complexes of polysaccharides and glycyrrhizic acid with drug molecules. mechanochemical synthesis and pharmacological activity // *The Complex World of Polysacchraids* / ed.by Dr. D.N. Karunaratn. Publisher, 2012. Pp. 573–602.
5. Халиков С.С., Душкин А.В., Халиков М.С., Метелева Е.С., Евсеенко В.И., Буранбаев В.С., Фазлаев Р.Г., Галимова В.З., Галиулина А.М. Механохимическая модификация свойств антигельминтных препаратов // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2011. Т. 19, №6, С. 705–710.
6. Душкин А.В., Метелева Е.С., Чистяченко Ю.С., Халиков С.С. Механохимическое получение и свойства твердых дисперсий, образующих водорастворимые супрамолекулярные системы // *Фундаментальные исследования*. 2013. №1, часть 3. С. 741–749.
7. Гламаздин И.И., Архипов И.А., Одоевская И.М., Хиллота Н.В., Халиков С.С., Чистяченко Ю.С., Душкин А.В. Антигельминтная эффективность лекарственных форм альбендазола, полученных по механохимической технологии с использованием адресной доставки Drug Delivery System на лабораторной модели // *Российский паразитологический журнал*. 2013. №3. С. 92–95.
8. Беленький М.Л. Элементы количественной оценки фармакологического эффекта. Л., 1963. 152 с.
9. Душкин А.В., Метелева Е.С., Чистяченко Ю.С., Халиков С.С. Механохимическое получение и свойства твердых дисперсий, образующих водорастворимые супрамолекулярные системы // *Фундаментальные исследования*. 2013. №1, часть 3, С. 741–749.
10. Халиков С.С., Поминова Т.Ю., Переверзева Е.И., Ходжаева М.А., Каримов А., Мусаев У.Н., Арипов Х.Н. Получение и физико-химические свойства полимерных комплексов бензимидазолил-2-метилкарбамата и яблочного пектина // *Химия природных соединений*. 1995. №6. С. 896–901.

ПРОТИВООПИСТОРХОЗНЫЙ ПРЕПАРАТ НА ОСНОВЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ АЛБЕНДАЗОЛА И ПОЛИСАХАРИДА АРАБИНОГАЛАКТАНА ИЗ ЛИСТВЕННИЦ *LARIX SIBIRICA* И *LARIX GMELINII*

Ю.С. Чистяченко¹, М.В. Хвостов², А.И. Белоусов³, Н.А. Жукова², М.Ю. Пахарукова³, А.В. Катохин³,
С.С. Халиков⁴, Т.Г. Толстикова², А.В. Душкин¹, В.А. Мордвинов³, Н.З. Ляхов¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе 18, Новосибирск, 630128 (Россия), e-mail: j.chistyachenko@gmail.com

²Новосибирский институт органической химии им. Ворожцова СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия)

³Институт цитологии и генетики СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 10, Новосибирск, 630090 (Россия)

⁴Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 (Россия)

По данным ВОЗ, общее число заболеваний и смертей от кишечных гельминтозов выше, чем от бактериальных, вирусных инфекций и других паразитарных болезней, вместе взятых. Пораженность населения России кишечными гельминтозами составляет в среднем около 2%, в южных районах страны она достигает 7–10%. В частности, пораженность описторхозом в Западной Сибири составляет не менее 50–80% населения. Препараты, которые в настоящее время используются для лечения описторхоза, такие как албендазол, празиквантел и т.п., недостаточно эффективны и обладают высокой токсичностью. Поэтому весьма актуальной задачей является разработка новых антигельминтных лекарственных веществ или повышение эффективности и безопасности уже имеющихся.

Как было показано ранее [1, 2], механохимическое получение комплексов ряда лекарственных веществ с синтетическими и природными полисахаридами позволяет повысить их эффективность и безопасность.

В данной работе для модификации был выбран препарат албендазол (АБЗ), так как антигельминтную активность имеют как молекулы самого албендазола, так и его первичного метаболита. Главным недостатком АБЗ является его очень низкая водорастворимость и, как следствие, биодоступность. Для получения комплексов албендазола был выбран полисахарид арабиногалактан, выделяемый из древесины лиственниц, так как он отличается высокой водорастворимостью, низкой вязкостью растворов, биоразлагаемостью.

Твердые дисперсии АБЗ/АГ в массовых соотношениях 1/5, 1/10 и 1/20 были получены механохимической обработкой смеси исходных веществ в шаровой мельнице. Время обработки составляло от 2 до 24 часов. Далее был проведен их физико-химический анализ. Морфология и размер частиц были исследованы с помощью электронной микроскопии и гранулометрии. Изменения кристаллической фазы в результате механохимической обработки исследовались методами ДСК и РФА. Отсутствие примесей в полученных дисперсиях и фазовая растворимость АБЗ определялись методом ВЭЖХ. Стабильность макромолекул арабиногалактана исследовалась методом гель-проникающей хроматографии.

При проведении данных анализов было показано значительное увеличение водорастворимости албендазола в полученных твердых дисперсиях (до 170 раз).

Такое увеличение водорастворимости доказывает образование межмолекулярных комплексов молекул албендазола с макромолекулами полисахарида арабиногалактана в водных растворах. Показано, что при механохимической обработке не происходит химических взаимодействий компонентов, молекулярный вес макромолекул АГ также не меняется.

Фармакологические испытания полученных композиций *in vitro* и *in vivo* были проведены в специализированных лабораториях ИЦиГ СО РАН и НИОХ СО РАН. В рамках испытаний *in vitro* исследовались жизнеспособность и подвижность взрослых особей *O. felinus* при обработке албендазолом и полученными композициями. Композиции АБЗ с АГ показали высокую эффективность в этих тестах и привели к 100% гибели червей. Испытания *in vivo* проводились на золотистых хомячках *Mesocricetus auratus*, зараженных описторхами (см. табл. 2).

Таблица 1. Растворимость албендазола из полученных твердых дисперсий

Вещество/композиция	Растворимость албендазола в воде, мг/л	Увеличение растворимости албендазола в воде, раз
Албендазол, субстанция	0,8	–
АБЗ/АГ 1/5 твердая дисперсия	25	31
АБЗ/АГ 1/10 твердая дисперсия	56	70
АБЗ/АГ 1/10 твердая дисперсия	137	171

Таблица 2. Исследование антигельминтного действия АБЗ и его композиции с АГ в массовых соотношениях 1 : 5, 1 : 10 и 1 : 20 *in vivo* на модели экспериментального описторхоза

№	Состав композиции	Доза ЛВ на 1 животное, мг/кг	Кратность приема	Суммарная доза ЛВ, мг/г	Выживаемость паразитов, % *
1	Фруктоза	0	6	0	100
2	АГ	0	6	0	100
3	АБЗ	500	3	1500	25
4	АБЗ	50	6	300	30
5	АБЗ:АГ (1:5)	50	6	300	10
6	АБЗ:АГ (1:10)	50	6	300	6
7	АБЗ:АГ (1:20)	50	6	300	4
8	АБЗ	25	6	150	45
9	АБЗ:АГ (1:5)	25	6	150	50
10	АБЗ:АГ (1:10)	25	6	150	36
11	АБЗ:АГ (1:20)	25	6	150	25
12	АБЗ	25	3	75	100
13	АБЗ:АГ (1:5)	25	3	75	65
14	АБЗ:АГ (1:10)	25	3	75	51
15	АБЗ:АГ (1:20)	25	3	75	40

Примечание: * количество выживших червей в опыте / количество червей в контроле.

Было показано, что комплексы АБЗ с арабиногалактаном проявляют более высокую противоописторхозную фармакологическую активность по сравнению с исходным АБЗ и препаратом празиквантел. Кроме того, было проведено гистоморфологическое исследование печени животных, которое показало, что комплексы албендазола не вызывают токсического поражения печени, в отличие от АБЗ.

Список литературы

1. Душкин А.В., Метелева Е.С., Чистяченко Ю.С., Халиков С.С. Механохимическое получение и свойства твердых дисперсий, образующих водорастворимые супрамолекулярные системы // Фундаментальные исследования. 2013. №1, ч. 3. С. 741–749.
2. Чистяченко Ю.С., Хвостов М.В., Халиков С.С., Белоусов А.И., Жукова Н.А., Пахарукова М.Ю., Катохин А.В., Толстикова Т.Г., Душкин А.В., Мордвинов В.А., Ляхов Н.З. Физико-химические свойства и противоописторхозное действие механохимически синтезированных супрамолекулярных комплексов албендазола и полисахарида арабиногалактана из лиственниц *Larix sibirica* и *Larix gmelinii* // Доклады Академии наук. 2014. (в печати).

ИССЛЕДОВАНИЕ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ ЛИСТЬЕВ, СТЕБЛЕЙ И СОЦВЕТИЙ *VITEX AGNUS-CASTUS* L.

О.В. Ющишена

Институт фармакологии и токсикологии НАМН Украины, ул. Эжена Потье, 14, Киев, 03057
(Украина), e-mail: yuov@meta.ua

Витекс священный (*Vitex agnus-castus* L.) и витекс коноплевидный (*V. cannabifolia* Sieb.) – лекарственные растения, обладающие гепатопротекторным, противомикробным, противовоспалительным, фунгицидным, дофаминомиметическим и другими действиями [1, 2]. В то время, как плоды и листья этих видов, произрастающих на территории Турции, Индии, Китая и восточных других стран, изучаются давно, соцветия и стебли, а также сырье, выращенное в условиях умеренного климата остаются неисследованными.

Целью нашего исследования было качественное и количественное исследование полифенолов в надземных органах витекса священного и витекса коноплевидного, выращенных в условиях умеренного климата.

Объектом исследования были водно-спиртовые экстракты (1 : 50, 70% спирт этиловый) из листьев, стеблей и соцветий витекса священного и витекса коноплевидного, собранных во время цветения на территории Национального ботанического сада им. Н.Н. Гришко НАН Украины (г. Киев) в августе 2012 г.

Качественное обнаружение полифенолов проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [3], используя стандартные образцы Supelco (Bellefonte, PA, USA).

Количественное определение суммы полифенолов и танинов, не адсорбированных кожным порошком, определяли спектрофотометрическим методом на спектрофотометре Hewlett Packard 8452A (США) по фармакопейной методике [4].

Методом ВЭЖХ в исследуемых образцах найдены 17 веществ, из них идентифицированы катехин, эпикатехин и элаговая кислота.

Результаты количественного определения суммарного содержания полифенолов представлены в таблице.

Количественное содержание суммы дубильных веществ в пересчете на пирогаллол в зависимости от вида сырья

Вид сырья	Процентное содержание в пересчете на абсолютно сухое сырье	
	Таннины, адсорбирующиеся кожным порошком	Сумма полифенолов
Соцветия витекса священного	1,85±0,04	4,61±0,08
Листья витекса священного	1,90±0,03	4,98±0,06
Стебли витекса священного	0,40±0,02	1,54±0,05
Соцветия витекса коноплевидного	2,21±0,08	6,65±0,07
Листья витекса коноплевидного	1,44±0,06	5,75±0,04
Стебли витекса коноплевидного	1,04±0,03	4,10±0,06

Полученные результаты свидетельствуют о наибольшем содержании полифенолов в соцветиях и стеблях растений обоих видов, причем их количество выше в сырье витекса коноплевидного (соответственно на 30,8, 13,4 и 62,3% больше в соцветиях, листьях и стеблях). Но, несмотря на значительное преобладание полифенолов в надземной части витекса коноплевидного, содержание адсорбируемых кожным порошком танинов и обоих видов отличается незначительно. Процентное соотношение танинов в разных видах сырья витекса священного достигает 40,21%, в то время как для витекса коноплевидного этот показатель не превышает 33,26%.

Исходя из сравнительного количественного анализа исследуемой группы соединений и возможности получать большую биомассу, в качестве лекарственного растительного сырья, содержащее гидрокислоты, можно рекомендовать листья витекса коноплевидного.

Список литературы

1. Basavaraju R., Vennel Raj J., Bhiravamurthy P.V. Medicinal plant resources of Puttaparthimandal: Taxonomic overview and need for conservation // *Ethnobotanical Leaflets*. 2009. Vol. 13. Pp. 1382–1400.
2. Zheng C.J., Tang W.Z., Huang B.K. [et al.]. Bioactivity-guided fractionation for analgesic properties and constituents of *Vitex negundo* L. seeds // *Phytomedicine*. 2009. Vol. 16, N6-7. Pp. 560–567.
3. Ющишена О.В., Кораблева О.А. Визначення кастицину у *Vitex agnus-castus* L. та *V. cannabifolia* Sieb., що проростають на території України // Український науково-медичний молодіжний журнал. 2013. Спец. вип. №4 (74). С. 328–329.
4. Державна фармакопея України / Державне підприємство «Науково-експертний фармакопейний центр». 1-е вид. Харків, 2001. 556 с.

СОДЕРЖАНИЕ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ В ЭКСТРАКТАХ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ *JUNIPERUS SIBIRICA* BURGSD

Е.В. Матвеевко, Е.Н. Аёшина, Н.А. Величко

Сибирский государственный технологический университет, ул. Мира, 82, Красноярск, 660049
(Россия), e-mail: vollker@mail.ru

Дубильные вещества широко распространены в природе. Известно, что нет ни одного класса растений, отдельные представители которых не содержали бы дубильных веществ [1]. Дубильные вещества — группа растительных полифенолов, обладают вяжущими, противовоспалительными и бактерицидными свойствами. Благодаря этим свойствам они используют в медицине и косметологии. Зарекомендовав себя как профилактический кровоостанавливающий компонент лекарственных изделий в стоматологии, дубильные вещества являются интересным объектом исследования [2].

В последние годы использование натуральных растительных ингредиентов, обладающих бактерицидной активностью, в разнообразных композициях вызывает несомненный интерес во всем мире. Значительно возрос спрос на препараты растительного происхождения [4].

Можжевельник сибирский (*Juniperus sibirica* B.) — ценное лекарственное растение, преимущественно произрастающее на территории Сибири и Дальнего Востока. Можжевельник как лекарственное растение используется в народной медицине для лечения различных заболеваний. Настои и экстракты из можжевельника и его плодов применяются в качестве отхаркивающих, мочегонных, противогрибковых, дезинфицирующих, противомикробных и желчегонных средств. В народной медицине западных областей России водный отвар и спиртовую настойку корней употребляют при туберкулезе, бронхите, почечнокаменной и кожных заболеваниях. В лечебных целях очень активно используют эфирное масло можжевельника, оно обладает ранозаживляющими, антисептическими и очистительными свойствами. Можжевеловое масло втиралось при параличе конечностей, невралгиях и как добавка в лечебные ароматические ванны [2–4]. В древесную зелень также входят плоды можжевельника, шишкоягоды. Они издавна известны как мочегонное и улучшающие пищеварение средство.

В странах Западной Европы использовались при хронических воспалениях почек и мочевого пузыря, заболеваниях печени, дерматитах и подагре, а также вместе с другими лекарствами при лечении хронических заболеваний дыхательных путей как отхаркивающее средство [3, 4]. Благодаря разнообразию различных биологически активных соединений, входящих в состав древесной зелени, можжевельник является источником ценных компонентов для производства лекарственных препаратов широкого спектра. В настоящее время экстракты, настои из древесной зелени можжевельника обыкновенного широко применяются в фармакологии, парфюмерной и пищевой промышленности.

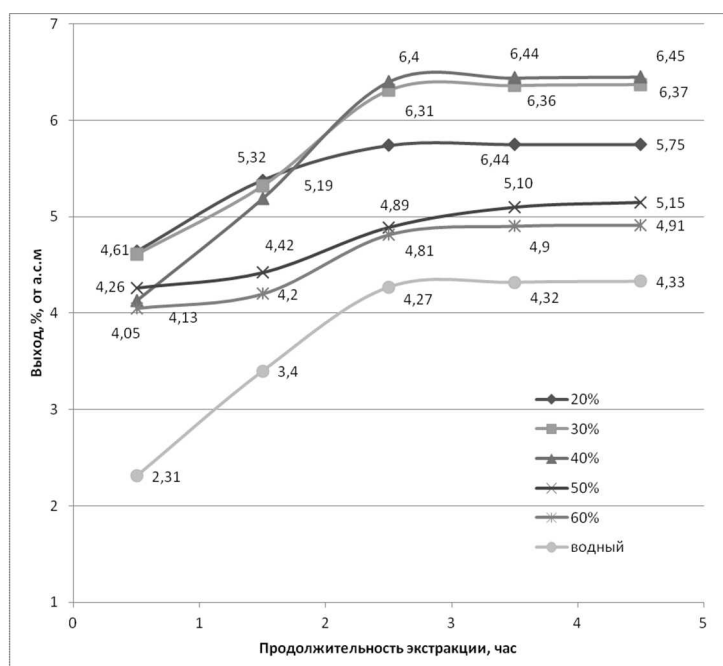
Целью исследования являлось изучение состава экстрактов древесной зелени можжевельника сибирского и выявления экстрагента, позволяющего достичь наибольший выход дубильных веществ, а также дальнейшее широкое научное исследование физиологического и лечебно-профилактического действия этих веществ на организм человека.

Экспериментальная часть. Объектом исследования была свежая древесная зелень *Juniperus sibirica* B, произрастающего на территории Партизанского района Красноярского края. Образцы были собраны с 10–20 кустарников, усреднялись методом квартования. Содержание дубильных веществ в экстрактах определялось по методикам, принятым в биохимии растений [5–7, 11, 12].

Экстракцию древесной зелени *Juniperus sibirica* B. проводили раствором этилового спирта при гидромодуле 1 : 4, продолжительности экстрагирования от 0,5 до 4 ч. На основании предварительно проведенных экспериментов [8–10], был выбран диапазон концентраций этилового спирта 20, 30, 40, 50, 60%. Экстракцию проводили при температуре кипения экстрагента и атмосферном давлении 736–738 мм рт. ст. Выход дубильных веществ из древесной зелени можжевельника сибирского приведен на рисунке.

Обсуждение результатов. Наибольший выход дубильных веществ из древесной зелени можжевельника сибирского наблюдался при продолжительности экстракции 2,5 ч, дальнейшее проведение экстракции незначительно увеличивает выход дубильных веществ. Из рисунка видно, что продолжительность экстракции от 1 до 2 ч приводит к увеличению выхода дубильных веществ, при использовании в качестве экстрагента 40% раствора этилового спирта он составил 2,35%, при использовании же 30% раствора этилового спирта всего 1,7%.

Степень извлечения дубильных веществ водно-спиртовым раствором этилового спирта на 30% выше, чем при экстрагировании водой.



Выход дубильных веществ в зависимости от концентрации экстрагента

Вывод. Таким образом, применение раствора этилового спирта при экстрагировании можжевельника сибирского обеспечивает наибольший выход дубильных веществ. Наибольший выход дубильных веществ наблюдается при использовании 40%-ного раствора этилового спирта, продолжительности экстрагирования 2,5 ч.

Список литературы

1. Гринкевич Н.И., Баландина И.А. Лекарственные растения. М., 1991. 398 с.
2. Настойки, экстракты, эликсиры и их стандартизация / ред. В.Л. Багирова, В.А. Северцев. СПб., 2001. 223 с.
3. Минаева В.Г. Лекарственные растения Сибири. Новосибирск, 1991. 431 с.
4. Хелдт Г.В. Биохимия растений. М., 2011. 471 с.

- ГОСТ 24027.2–80. Сырье лекарственное растительное. М., 1980. С. 284–294.
- Ушанова В.М., Лебедева О.И., Девятловская А.М. Основы научных исследований. Красноярск, 2004. 335 с.
- Понаморов В.Г. Экстрагирование лекарственного сырья. М., 1976. 204 с.
- Левин Э.Д., Миронов П.В. Современные физико-химические методы исследования : методические указания к проведению лабораторных работ для студентов. Красноярск, 1988. 28 с.
- Матвеев Е.В., Аёшина Е.Н. Исследования экстрактивных веществ *Juniperus sibirica* В. // Молодые ученые в решении актуальных проблем науки : Всерос. научно-практич. конференция (с международным участием). Красноярск, 2012. Т. 1. С. 276–277.
- Аёшина Е.Н., Величко Н.А. Экстрактивные вещества *Juniperus sibirica* В. // Химико-лесной комплекс – проблемы решения : матер. Всероссийской конференции. 2004. Т. 3. С. 37–39.
- Зырянова Ю.В., Аёшина Е.Н., Величко Н.А. Химический состав можжевельника сибирского, каллусной ткани и послеэкстрактного остатка // Химия растительного сырья. 2012. №2. С. 145–150.
- Государственная фармакопея РФ. Общие фармакопейные и фармакопейные статьи, включенные в настоящее издание, утверждены приказом Минздравсоцразвития России от 15 октября 2007 г. №641.

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ ПРОДУКТОВ СУЛЬФАТИРОВАНИЯ АРАБИНОГАЛАКТАНА КОМПЛЕКСОМ СЕРНЫЙ АНГИДРИД – ПИРИДИН В СРЕДЕ ПИРИДИНА МЕТОДОМ ^{13}C ЯМР

Н.Ю. Васильева, И.В. Петерсон., А.В. Левданский, Г.П. Скворцова, А.С. Казаченко

*Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036
(Россия), e-mail: inm@icct.ru*

Ранее был разработан способ синтеза сульфатов арабиногалактана, позволяющий получать продукты с высоким содержанием серы и низкой степенью деструкции полимера [1]. Установлено, что предварительная механическая активация арабиногалактана (АГ) позволяет повысить эффективность процесса сульфатирования, сократить его продолжительность и снизить температуру реакции [2].

В развитие работы по исследованию реакции сульфатирования комплексом SO_3 –пиридин в пиридине арабиногалактана, выделенного из древесины лиственницы, изучено строение полученных сульфатов АГ методом ^{13}C ЯМР спектроскопии.

Как следует из химического строения АГ (рис. 1), реакция сульфатирования может протекать по нескольким гидроксильным группам, принадлежащим основным структурным фрагментам макромолекул АГ (рис. 2).

В работе [3] установлено, что преимущественно сульфатируются гидроксильные группы АГ, находящиеся при С2 и С4 углеродных атомах основной галактановой цепи и первичная гидроксильная группа, находящаяся при С6 атоме углерода концевых звеньев галактозы основной и боковой цепи.

Известно [4], что заместители типа сульфатных групп вызывают закономерные смещения в спектре ЯМР ^{13}C сигналов ближайших атомов углерода (как правило, на 6–10 м.д. в слабое поле для атома, несущего заместитель, и на 2–4 м.д. в сильное поле для двух соседних атомов). Это дает возможность установить место локализации таких заместителей по спектрам ЯМР ^{13}C .

Положение сульфатных группировок в полученных нами образцах сульфатированного арабиногалактана установлено с использованием ЯМР ^{13}C спектроскопии на основе сравнительного анализа спектров исходного и сульфатированного АГ.

На рисунке 3 приведены ЯМР ^{13}C спектры исходного и сульфатированных образцов АГ из древесины лиственницы, а в таблице дано отнесение сигналов к соответствующим атомам углерода в звеньях полисахарида.

Как следует из приведенных в таблице данных, в ЯМР ^{13}C спектре сульфата АГ, помимо хорошо идентифицируемых сигналов атомов углерода β -D-галактопиранозных фрагментов исходной макромолекулы АГ появляются дополнительные сигналы углеродных атомов, что свидетельствует о произошедших в макромолекуле полисахарида изменениях в процессе сульфатирования.

Так, сигнал в области 67,24 м.д., отсутствующий в спектре исходного АГ, может быть отнесен к С6 атомам концевых β -D-галактопиранозных фрагментов, связанных с сульфатированными первичными спиртовыми группами. Подтверждением этого предположения служит значительное уменьшение интенсивности сигнала С6 атома при 61,13 м.д., связанного со свободными первичными спиртовыми группами.

Резкое уменьшение интенсивности сигнала атома углерода С5 галактозных фрагментов в области 75,22 м.д., сопровождающееся появлением сигнала малой интенсивности в области 73,69 м.д., может быть объяснено сульфатированием соседних гидроксильных групп, принадлежащих С4 и С6 углеродным атомам. В этом случае сигнал С5 атома претерпевает сдвиг в сильное поле на 2–4 м.д. (β -эффект сульфатирования гидроксильных С4 и С6 атомов), следовательно, к нему может быть отнесен сигнал в области 73,69 м.д.

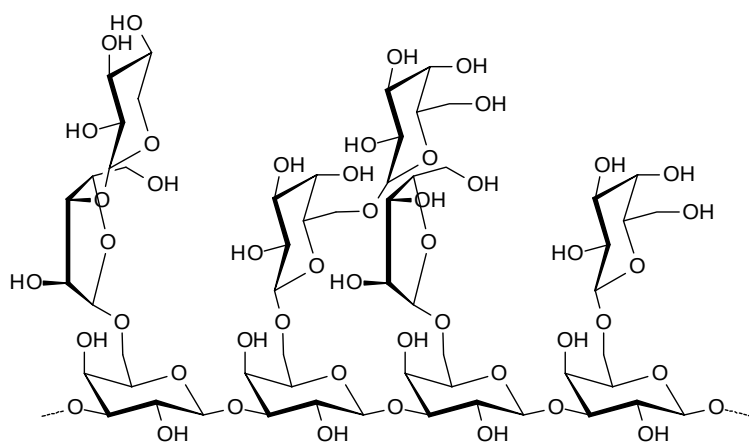


Рис. 1. Часть цепи макромолекулы АГ древесины лиственницы

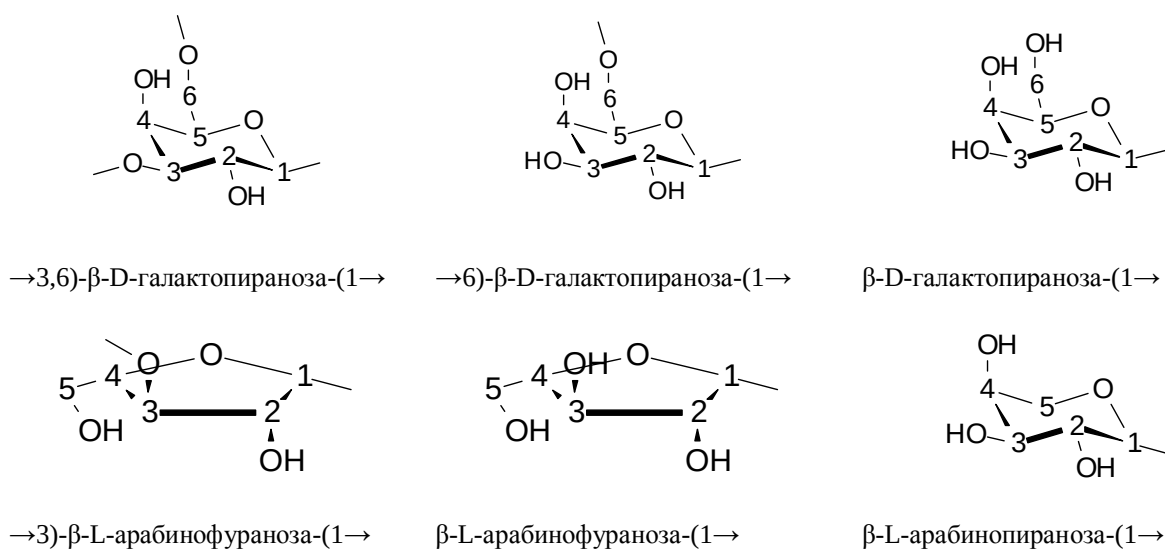


Рис. 2. Основные структурные фрагменты макромолекул АГ

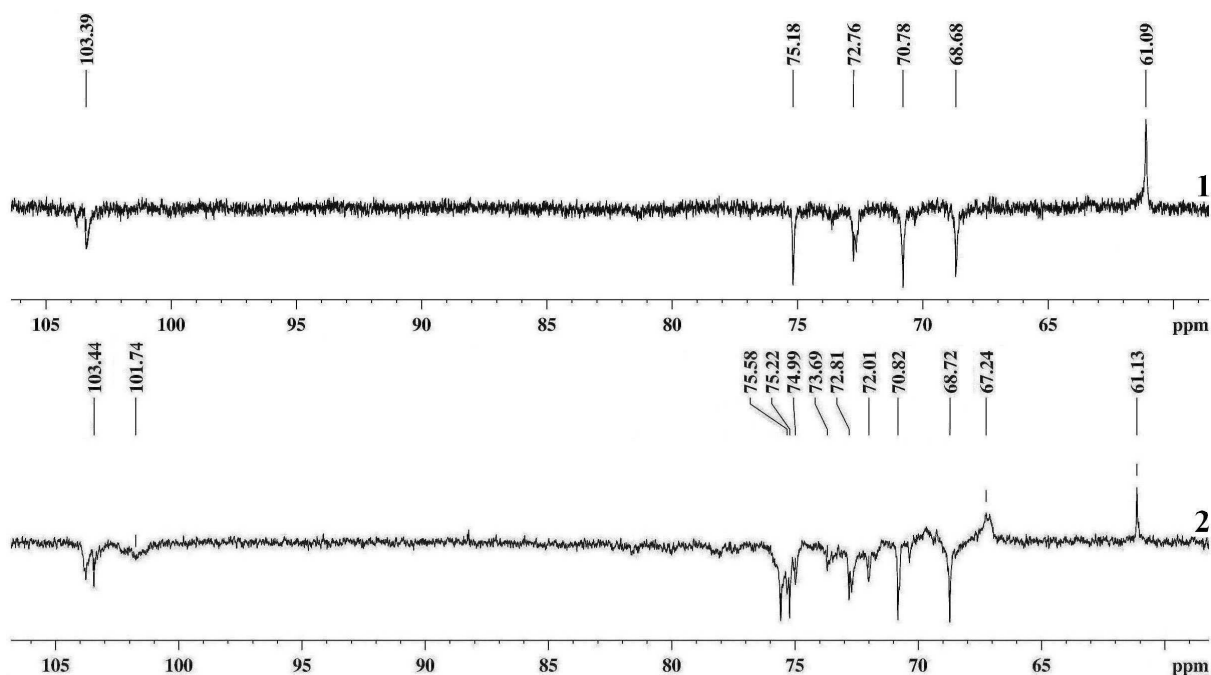


Рис. 3. ЯМР ^{13}C спектры образцов исходного (1) и сульфатированного (2) АГ из древесины лиственницы

Отнесение сигналов в ЯМР ^{13}C спектрах АГ и сульфата АГ к соответствующим С-атомам

№	образец	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
1	АГ	103,39	70,78	72,76	68,68	75,18	61,09
2	Сульфатированный АГ	103,44	70,82	72,81	68,72	75,22	61,13
		101,74	75,58	72,01	74,99	73,69	67,24

Сигнал С4 атома сдвигается в слабое поле примерно на 6 м.д. и идентифицируется в спектре сульфата АГ в области 74,99 м.д.

Аналогичные изменения химических сдвигов, связанных с сульфатированием ближайших атомов углерода, наблюдаются для С2 атома (сдвиг в слабое поле с 70,82 м.д. до 75,58 м.д.) и С3 атома (сдвиг в сильное поле с 72,81 до 72,01 м.д.) β -D-галактопиранозных фрагментов, при их сравнении с соответствующими сигналами в ^{13}C ЯМР-спектре АГ.

Наличие сульфатных групп при С2 атоме у целого ряда β -D-галактопиранозных фрагментов сульфата АГ подтверждается появлением дополнительного сильного сигнала углеродного атома С1 при 101,74 м.д., отсутствующего в спектре исходного АГ. Химический сдвиг С1 атома β -D-галактопиранозных фрагментов исходной макромолекулы АГ составляет 103,39 м.д.

Таким образом, сульфатированный арабиногалактан представляет собой функционализированный полимер, в котором сульфатные группы находятся при С2 и С4 углеродных атомах основной галактановой цепи и при С6 углеродных атомах концевых звеньев галактозы основной и боковой цепей АГ.

Список литературы

1. Патент №2466143 (РФ). Способ получения сульфатированных производных арабиногалактана / Васильева Н.Ю., Кузнецов Б.Н., Скворцова Г.П., Кузнецова С.А. // Оpubл. 10.11.2012.
2. Васильева Н.Ю., Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н., Скворцова Г.П., Маляр Ю.Н. Применение механоактивации арабиногалактана лиственницы сибирской при синтезе сульфата арабиногалактана // Биотехнология: состояние и перспективы развития : матер. VI Московского междун. конгр. М., 2011. С. 75–76.
3. Костыро Я.А., Медведева С.А., Сухов Б.Г. Синтез сульфатированных производных арабиногалактана // Техника машиностроения. 2004. №3. С. 10–12.
4. Усов А.И. Проблемы и достижения в структурном анализе сульфатированных полисахаридов красных водорослей // Химия растительного сырья. 2001. № 2. С. 7–20.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ОСНОВАНИЯ НА СТЕПЕНЬ СУЛЬФАТИРОВАНИЯ АРАБИНОГАЛАКТАНА СУЛЬФАМИНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ДИОКСАНЕ

Н.Ю. Васильева, А.В. Левданский, Г.П. Скворцова, И.В. Петерсон

Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: inm@icct.ru

На сегодняшний день известно, что антикоагулянтными свойствами в большей или меньшей степени обладают различные сульфатированные полисахариды как природного, так и синтетического происхождения [1–5].

Одними из перспективных для практического использования модифицированных полисахаридов растительного происхождения являются сульфатированные производные арабиногалактана (АГ). Сульфатированные производные арабиногалактана сохраняют структурную организацию, водорастворимость и мембранотропность исходного [4], а также проявляют высокую антикоагулянтную и гиполипидемическую активность, что делает перспективным их применение для профилактики и лечения сердечно-сосудистых заболеваний [2, 4].

Известные способы получения сульфатированных производных арабиногалактана так же, как и других полисахаридов, заключаются в его сульфатировании различными комплексами SO_3 в пиридине, диметилформамиде, диметилсульфоксиде [1–6].

Основной недостаток всех способов, где применяются в качестве сульфатирующих агентов серный ангидрид или хлорсульфоновая кислота, – их экологическая опасность.

Сульфатирующим агентом, близко примыкающим к комплексам серного ангидрида с основаниями, является сульфаминовая кислота, которую можно рассматривать как комплекс $\text{SO}_3 \cdot \text{NH}_3$ [5].

Ограниченный интерес к ее применению в качестве сульфатирующего агента в первую очередь объясняется необходимостью проведения процесса при высоких температурах. В промышленности стараются использовать сульфаминовую кислоту, которая реагирует со спиртами в присутствии катализаторов типа морфолина, триэтиламина или мочевины быстрее, полнее и при более низкой температуре, чем другие реагенты [5, 7, 8].

Сульфатирование арабиногалактана сульфаминовой кислотой не известно. Однако этот реагент легко доступен и используется при получении поверхностно-активных веществ [8].

В разработанном ранее нами способе сульфатирования арабиногалактана с использованием в качестве сульфатирующего агента сульфаминовой кислоты процесс сульфатирования проводили в диоксане в присутствии мочевины. Было найдено, что достаточно высокая степень сульфатирования арабиногалактана (11,5–12,0%) достигается при проведении процесса сульфатирования в течение 2,5–3 ч при температуре 85–90 °С при соотношении реагентов (арабиногалактан : сульфатирующий комплекс не менее, чем 1 : 14 (г:ммоль).

В настоящей работе представлены результаты исследования каталитического влияния различных оснований на степень сульфатирования арабиногалактана сульфаминовой кислотой в диоксане.

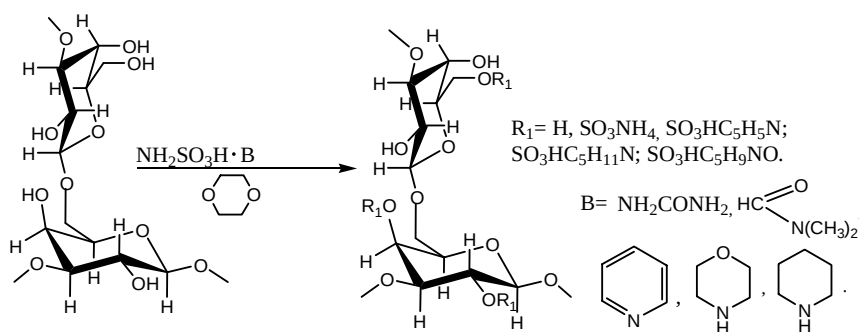
В качестве исходного сырья использовали арабиногалактан (АГ) древесины лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.) производства ООО «Химия древесины» (Иркутск, Россия) под наименованием препарата «ФиброларС».

Сульфатирование исходного арабиногалактана осуществляли сульфаминовой кислотой в диоксане в присутствии мочевины, пиридина, диметилформамида, пиперидина, морфолина и в отсутствие основного катализатора. Процесс сульфатирования осуществляли при условиях разработанного нами ранее способа сульфатирования арабиногалактана сульфаминовой кислотой в диоксане в присутствии мочевины. Очистку целевого продукта проводили путем диализа на целлофане против дистиллированной воды. Результаты сульфатирования представлены в таблице.

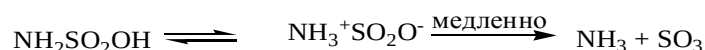
Результаты сульфатирования арабиногалактана сульфаминовой кислотой в среде диоксана в зависимости от природы основания

№ опыта	Основание		Содержание серы, % (масс.)
	наименование	K_{OH}	
1	диоксан	$1,2 \cdot 10^{-17}$	1,07
2	аммиак	$6,35 \cdot 10^{-5}$	
3	диметилформамид	$\sim 10^{-15}$	1,94
4	мочевина	$1,51 \cdot 10^{-14}$	11,80
5	пиридин	$1,51 \cdot 10^{-9}$	3,02
6	морфолин	$2,14 \cdot 10^{-6}$	2,29
7	пиперидин	$1,32 \cdot 10^{-3}$	2,54

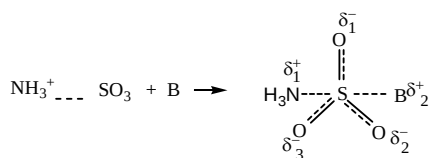
Реакция сульфатирования арабиногалактана сульфаминовой кислотой в диоксане в присутствии основного катализатора и последующее выделение сульфата арабиногалактана в виде аммониевой или соли с основанием, если оно обладает большей основностью, чем аммиак, протекает согласно схеме:



Механизм сульфатирования полисахаридов сульфаминовой кислотой мало изучен. Однако предполагается [8], что при сульфатировании спиртов реакция имеет первый порядок по сульфаминовой кислоте и нулевой по спирту. Это показывает, что лимитирующей стадией является какое-то превращение в молекуле кислоты, возможно, ее разложение на аммиак и триоксид серы:



Увеличение реакционной способности сульфаминовой кислоты в присутствии основных катализаторов объясняется образованием донорно-акцепторного комплекса, обладающего более высокой реакционной способностью к сульфатированию [7]. Скорость прямого взаимодействия спиртов с сульфаминовой кислотой ниже скорости катализируемого сульфатирования, потому что S-N связь в сульфаминовой кислоте прочнее, чем в донорно-акцепторном комплексе:



На основании полученных нами результатов можно предположить, что использование в качестве катализаторов сильных оснований, таких как пиперидин и морфолин, приводит к меньшей степени сульфатирования арабиногалактана, очевидно из-за образования менее реакционно-способных комплексов этих оснований с образующимся на лимитирующей стадии аммиаком, а незначительная степень сульфатирования арабиногалактана при катализе диметилформамидом – менее сильным основанием, чем мочевины, подтверждает высказанное предположение [8] о механизме действия оснований на скорость сульфатирования.

Наличие сульфатных групп в полученных нами образцах сульфатированного арабиногалактана подтверждено данными ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах аммониевой соли сульфатированного арабиногалактана с высоким содержанием серы, в отличие от исходного АГ, присутствует полоса высокой интенсивности при $1221,6 \text{ см}^{-1}$, принадлежащая асимметричным валентным колебаниям $\nu_{\text{as}}(\text{O}=\text{S}=\text{O})$. Полосы поглощения в области $3434\text{--}2925 \text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям $\text{O}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{H}$ связей, уширяются за счет наложения полос поглощения валентных колебаний $\text{N}-\text{H}$ связей в катионе аммония, интенсивная полоса поглощения в области 1450 см^{-1} соответствует также колебаниям $\text{N}-\text{H}$ связей катиона аммония. Интенсивность полосы поглощения, принадлежащая асимметричным валентным колебаниям $\nu_{\text{as}}(\text{O}=\text{S}=\text{O})$, уменьшается с уменьшением содержания серы в целевом продукте.

Таким образом, на основании проведенного исследования показано, что процесс сульфатирования арабиногалактана сульфаминовой кислотой в диоксане целесообразно катализировать мочевиной. Использование более сильных оснований, чем мочевины, не позволяет получать его сульфатированные производные с высоким содержанием серы.

Список литературы

1. Kamitakahara H., Mikawa Y., Hori M., Tsujihata S., Minato K., Nakatsubo F. Syntheses, characterization, and biological activities of sulfated polysaccharides // 10th Int. Symp. on Wood Pulp Chem. Yokohama, Japan. 1999. V. 2. Pp. 238–241.
2. Patent 5478576 (US). Arabinogalactan derivatives and uses thereof / C. Jung, P. Enriquez, S. Palmacci, L. Josephson, J.M. Lewis // Publ. 26.12.1995.
3. Patent 101054420 (CN). Preparation of arabinogalactan sulfate from arabinogalactan / Guizhen Fang, Yanli Ma // Publ. 17.10.2007.
1. Патент 2319707 (РФ). Способ получения сульфатированных производных арабиногалактана, обладающих антикоагулянтной и гиполлипидимической активностью / Я.А. Костыро, Т.В. Ганенко, С.А. Медведева, Б.Г. Сухов, Б.А. Трофимов. Оpubл. 20.03.2008.
4. Джильберт Э.Е. Сульфирование органических соединений. М., 1969. 416 с.
5. Патент 2466143 (РФ). Способ получения сульфатированных производных арабиногалактана / Н.Ю. Васильева, Б.Н. Кузнецов, Г.П. Скворцова, С.А. Кузнецова. Оpubл. 10.11.2012].
6. Волков В.А., Сучков В.В. Сульфатированные неионогенные поверхностно-активные вещества. М., 1976. 65 с.
7. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М., 1988. 592 с.

СУЛЬФАТИРОВАНИЕ БЕТУЛИНА СУЛЬФАМИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

В.А. Левданский, А.В. Левданский, Б.Н. Кузнецов

Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: inm@icct.ru

Синтетические трансформации природных биологически активных соединений стали основой активно развивающегося научного направления тонкого органического синтеза и медицинской химии. Наибольшее внимание исследователей привлекают нативные соединения, о биологической активности которых имеются достоверные данные. Соединениями, сочетающими доступность с ценной биологической активностью, являются тритерпеноиды лупанового ряда – бетулин и многочисленные его производные [1].

В работах [2, 3] показано, что сульфаты тритерпеноидов – бетулина, бетулиновой и олеаноловой кислот проявляют более высокую биологическую активность как ингибиторы комплемента по сравнению с применяемыми в настоящее время медицинскими препаратами.

Известные в настоящее время методы сульфатирования тритерпеноидов – бетулина, бетулиновой кислоты и других основаны на использовании серной кислоты, серного ангидрида и хлорсульфоновой кислоты в присутствии растворителей – пиридина, уксусного ангидрида, диметилсульфоксида, диметилформамида, 1,4-диоксана и других [3–5].

Широко используемые в реакциях сульфатирования органических соединений серный ангидрид, серная и хлорсульфоновая кислоты представляют собой достаточно агрессивные реагенты, использование которых требует специального оборудования, что вызывает затруднения. В отличие от перечисленных выше реагентов, сульфаминовая кислота представляет собой стабильное негигроскопичное кристаллическое вещество. По своей силе, как кислота, она сравнима с серной кислотой. Сульфаминовую кислоту получают в промышленных масштабах при взаимодействии мочевины с олеумом. В работе [6] сообщается, что целлюлоза подвергается деградации при нагревании с сульфаминовой кислотой, однако в присутствии мочевины, играющей роль катализатора, при 140 °С за 30 мин удовлетворительно происходит сульфатирование. Более гладко протекает сульфатирование целлюлозы, предварительно пропитанной раствором сульфаминовой кислоты и мочевины в N,N-диметилформамиде [7].

В настоящей работе впервые предложено сульфатировать бетулин сульфаминовой кислотой в N,N-диметилформамиде и 1,4-диоксане в присутствии мочевины.

Сульфатирование бетулина сульфаминовой кислотой в N,N-диметилформамиде и 1,4-диоксане в присутствии мочевины проводилось при интенсивном перемешивании, температуре 60-75 °С в течение 2-3 часов. Выделение 3,28-дисульфата бетулина проводилось после разбавления реакционной массы водой и последующей ее экстракции бутиловым или изоамиловым спиртом. После упаривания спиртового экстракта получают аммониевую соль 3,28-дисульфата бетулина. Обработывая спиртовый экстракт 10% серной кислотой выделяют кислотную форму 3,28-дисульфата бетулина, а при обработке 3–5% раствором гидроксида натрия или калия выделяют соответственно 3,28-дисульфат бетулина в виде натриевой или калиевой солей (см рис. 1).

Состав 3,28-дисульфата бетулина, полученного в кислой форме ($C_{30}H_{50}O_8S_2$), а также в виде аммониевой, натриевой и калиевой солей, подтвержден элементным анализом.

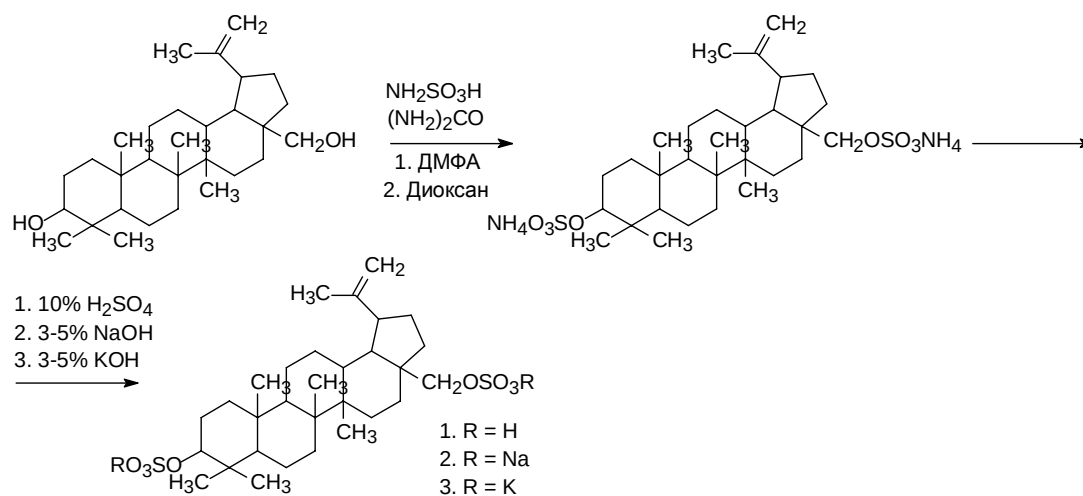


Рис. 1. Схема синтеза 3,28-дисульфата бетулина

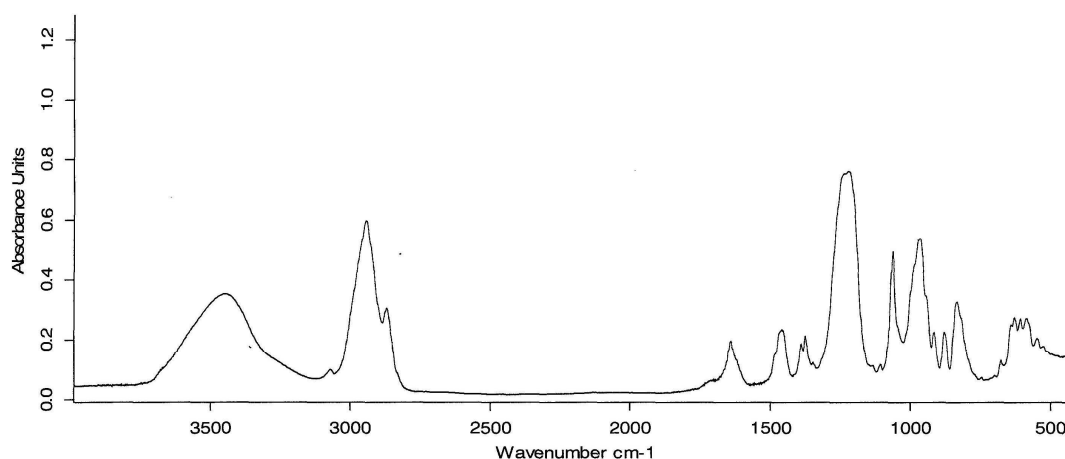


Рис. 2. ИК-спектр 3,28-дисульфата бетулина

Установлено, что 3,28-дисульфат бетулина стабилен в виде натриевой и калиевой солей, его кислая форма нестабильна и на воздухе постепенно темнеет и разрушается. Строение 3,28-дисульфата бетулина подтверждено ИК и ЯМР ^{13}C спектрами.

В ИК-спектре 3,28-дисульфата бетулина (рис. 2) присутствует сильная полоса поглощения в области $1223,6\text{ см}^{-1}$ (SO_2) и полоса поглощения средней силы в области $835,0\text{ см}^{-1}$ (SO), характерная валентным колебаниям связи (SO), которые подтверждают введение сульфатной группы в молекулу бетулина.

Известно, что химический сдвиг у вторичного атома углерода C3, связанного с гидроксильной группой, наблюдается при 78–79 м.д., а у первичного атома углерода C28 при 59–60 м.д. [8].

Анализ ЯМР ^{13}C спектров исходного бетулина и полученного 3,28-дисульфата бетулина (см. рис. 3) показал, что после замещения гидроксильных групп на сульфатные группы химический сдвиг атома углерода C3 полностью сместился в слабое поле к 86,09 м.д., а атома C28 – к 65,79 м.д.

Это доказывает, что сульфатирование бетулина сульфаминовой кислотой в присутствии мочевины в 1,4-диоксане и N,N-диметилформамиде при температуре 60–75 °С в течение 2–3 ч приводит к полному замещению обеих гидроксильных групп в молекуле бетулина на сульфатные группы.

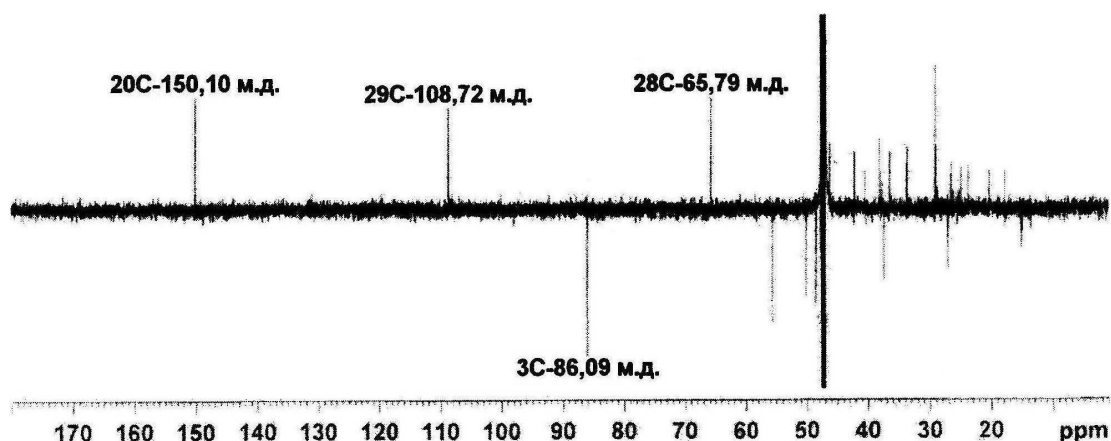


Рис. 3. ЯМР ^{13}C спектр 3,28-дисульфата бетулина

Список литературы

1. Толстиков Г.А., Флехтер О.Б., Шульц Э.Э., Балтина Л.А., Толстиков А.Г. Бетулин и его производные. Химия и биологическая активность // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. № 13. С. 1–30.
2. Bureeva S., Andia-Pravdivy J., Symon A., Bichucher A., Moskaleva V., Popenko V., Shpak A., Shvets V., Kozlov L., Kaplun A. Selective inhibition of the interaction of C1q with immunoglobulins and the classical pathway of the complement activation by steroids and triterpenoids sulfates // J. Bioorganic and medicinal chemistry. 2007. Vol. 15, № 10. Pp. 3489–3498.
3. Патент 2243233 (РФ). Производные бетулина как ингибиторы комплемента / А.П. Каплун, Ю.Э. Андия-Правдивый, С.В. Буреева, Л.В. Козлов, В.И. Швец // Оpubл. 27.12.2004.
4. Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. Сульфатирование бетулина хлорсульфоновой кислотой в диоксане и диметилформамиде // Химия растительного сырья. 2013. №1. С. 107–111.
5. Гришковец В.И. Синтез сульфатов тритерпеноидов с использованием комплекса SO_3 –диметилсульфоксид // Химия природных соединений. 1999. №1. С. 91–93.
6. Джильберт Э.Е. Сульфирование органических соединений. М., 1969. 415 с.
7. Huang X., Zhang W.-D. Preparation of cellulose sulphate and evaluation of its properties // Journal of fiber bioengineering and informatics. 2010. Vol. 3, N1. Pp. 32–39.
8. Одиноква Л.Э., Ошиток Г.И., Денисенко В.А., Ануфриев В.Ф., Толкач А.М., Уварова Н.И. Гликозилирование бетулина и его ацетатов в присутствии карбоната кадмия // Химия природных соединений. 1984. №2. С. 182–187.

СУЛЬФАТИРОВАНИЕ АЛЛОБЕТУЛИНА ХЛОРСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ДИОКСАНЕ И ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

В.А. Левданский, А.В. Левданский, Н.М. Иванченко

Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: inm@icct.ru

Соединениями, сочетающими доступность с ценной биологической активностью, богат класс тритерпеноидов [1]. Наиболее доступным и изученным представителем этого класса соединений является бетулин. При нагревании бетулина в кислой среде он изомеризуется в аллобетулин [2]. На основе бетулина и аллобетулина синтезирована большая группа биологически активных веществ. Однако очень низкая растворимость бетулина, аллобетулина и их производных в воде затрудняет их практическое использование и изучение биологической активности. Простой способ придания водорастворимости бетулину и его производным это их сульфатирование с получением соответствующих сульфатов. Известно, что сернокислотные эфиры тритерпеноидов – бетулина, бетулиновой и олеановой кислот – проявляют высокую биологическую активность, являются ингибиторами комплемента [3]. В работе [4] показано, что они проявляют более высокую биологическую активность как ингибиторы комплемента по сравнению с применяющимися в настоящее время медицинскими препаратами. Предложенные ранее методы сульфатирования тритерпеноидов основаны на использовании серной кислоты и комплексов, полученных при взаимодействии серного ангидрида с пиридином или диметилсульфоксидом [4, 5]. В работе [5] предложено сульфатировать тритерпеноиды – олеаноловую, эхиноцистовую и бетулиновую кислоты – комплексом серный ангидрид – диметилсульфоксид. Сульфатированные тритерпеновые кислоты выделяют экстракцией хлороформом или бутанолом из реакционной массы разбавленной холодной водой. Полученные продукты очищают методом колоночной хроматографии.

В настоящей работе с целью расширения ассортимента сульфатированных тритерпеновых производных, впервые синтезирован 3-сульфат аллобетулина. Аллобетулин сульфатировали комплексами SO_3 -диоксан и SO_3 -диметилформамид, предварительно полученными при взаимодействии хлорсульфоновой кислоты соответственно с 1,4-диоксаном и N,N-диметилформамидом.

Впервые предложено проводить сульфатирование аллобетулина хлорсульфоновой кислотой в 1,4-диоксане или N,N-диметилформамиде. При взаимодействии хлорсульфоновой кислоты с 1,4-диоксаном или N,N-диметилформамидом образуется соответственно комплекс SO_3 – диоксан или SO_3 – диметилформамид и выделяется HCl [6].

Изомеризация бетулина в аллобетулин проведена в бутаноле в присутствии ортофосфорной кислоты [7]. Сульфатирование аллобетулина осуществлено хлорсульфоновой кислотой в 1,4-диоксане и N,N-диметилформамиде. 3-Сульфат аллобетулина выделяют в виде натриевой или калиевой соли. Схема реакции приведена на рисунке 1. Состав натриевой соли 3-сульфата аллобетулина ($\text{C}_{30}\text{H}_{49}\text{O}_5\text{SNa}$) и калиевой соли аллобетулина ($\text{C}_{30}\text{H}_{49}\text{O}_5\text{SK}$) подтвержден элементным анализом, строение – ИК- и ЯМР ^{13}C спектрами.

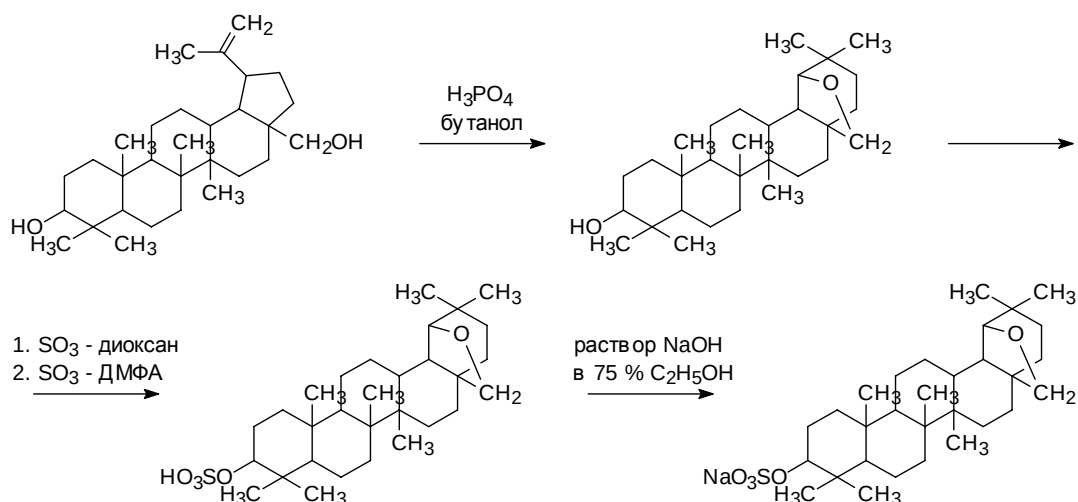


Рис. 1. Схема синтеза натриевой соли 3-сульфата аллобетулина

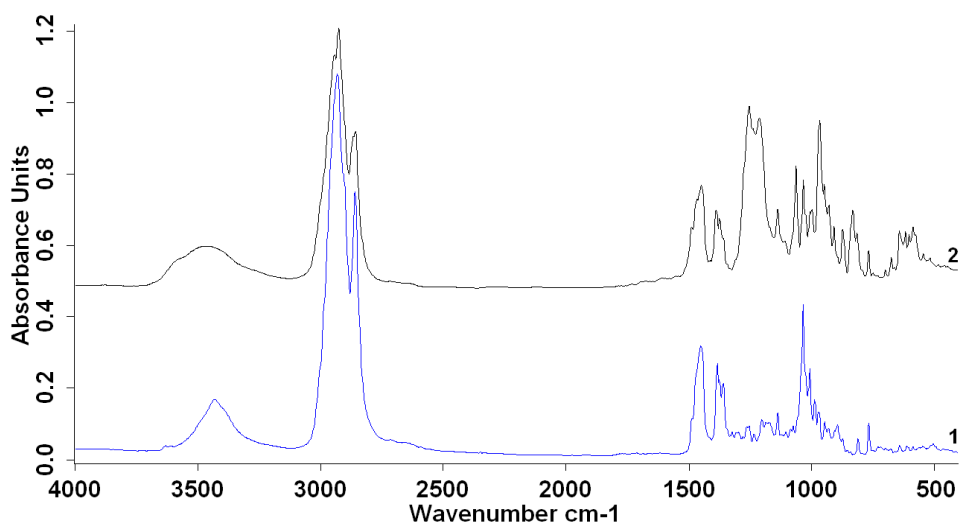


Рис. 2. ИК-спектры аллобетулина (1) и 3-сульфата аллобетулина (2)

В ИК-спектре 3-сульфата аллобетулина, в отличие от ИК-спектра аллобетулина, присутствуют полосы поглощения в области 830 см^{-1} (SO) и интенсивная полоса при $1245\text{--}1255\text{ см}^{-1}$ (SO_2), которые подтверждают наличие сульфатной группы в молекуле 3-сульфата аллобетулина (рис. 2).

Сравнительный анализ ЯМР ^{13}C спектров исходного аллобетулина и 3-сульфата аллобетулина (рис. 3–4) показал, что у аллобетулина химический сдвиг у вторичного атома углерода C3, связанного с гидроксильной группой, наблюдается при 78,99 м.д., а после замещения гидроксильной группы на сульфатную химический сдвиг атома углерода C3 смещается в слабое поле к 86,16 м.д.

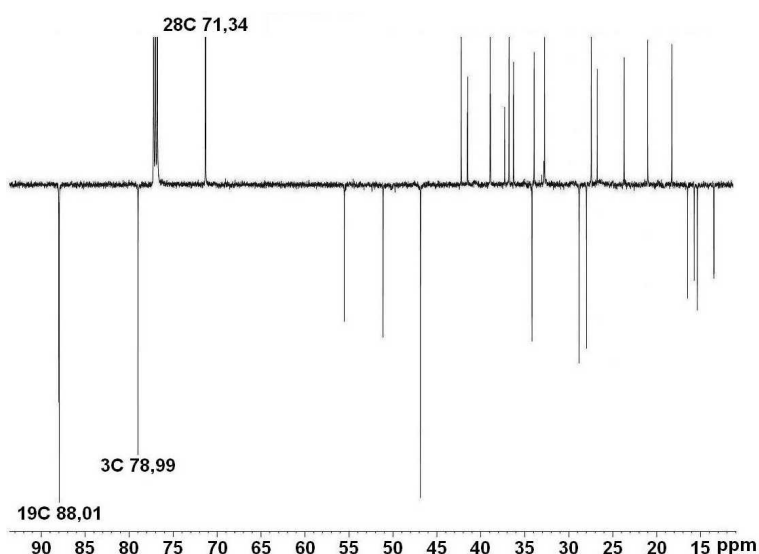


Рис. 3. ЯМР ^{13}C спектр аллобетулина

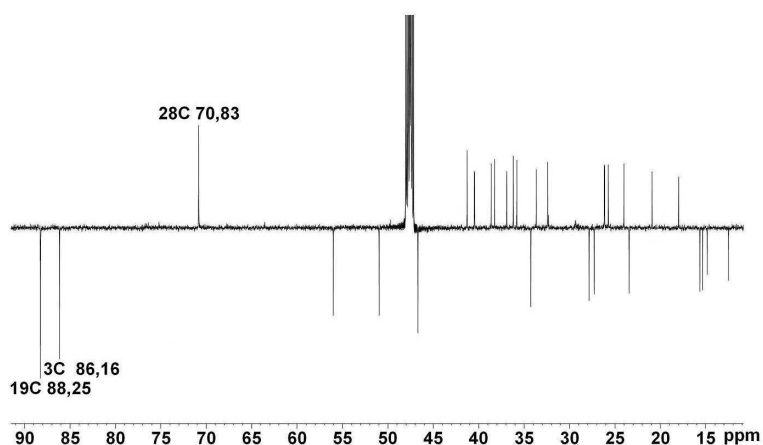


Рис. 4. ЯМР ^{13}C спектр 3-сульфата аллобетулина

Полученные результаты согласуются с данными, приведенными в работе [8]. Отсутствие сигнала в ЯМР ^{13}C спектре 3-сульфата аллобетулина атома углерода C3 в области 78,99 м.д. указывает на полное замещение гидроксильной группы на сульфатную.

Показано, что сульфатирование аллобетулина комплексом SO_3 – диоксан в 1,4-диоксане или комплексом SO_3 – диметилформамид в N,N-диметилформамиде при температуре 40–50 °C протекает за 4–5 часов и приводит к образованию 3-сульфата аллобетулина. 3-Сульфат аллобетулина получен в виде натриевой и калиевой солей.

Список литературы

1. Толстиков Г.А., Флехтер О.Б., Шульц Э.Э., Балтина Л.А., Толстиков А.Г. Бетулин и его производные. Химия и биологическая активность // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. №13. С. 1–30.
2. Barton D.H.R., Holness N.J. Triterpenoids. Part V. Some Relative Configuration in rings C.D. and E. of the β -Amyrin and the Lupeol Group of Triterpenoids // J. Chem. Soc. 1952. Pp. 78–92.
3. Патент 2243233 (РФ). Производные бетулина как ингибиторы комплемента / А.П. Каплун, Ю.Э. Андия-Правдивый, С.В. Буреева, Л.В. Козлов, В.И. Швец // Оpubл. 27.12.2004.
4. Bureeva S., Andia-Pravdivy J., Symon A., Bichucher A., Moskaleva V., Popenko V., Shpak A., Shvets V., Kozlov L., Kaplun A. Selective inhibition of the interaction of C1q with immunoglobulins and the classical pathway of the complement activation by steroids and triterpenoids sulfates // J. Bioorganic and medicinal chemistry. 2007. Vol. 15, N10. Pp. 3489–3498.
5. Гришковец В.И. Синтез сульфатов тритерпеноидов с использованием комплекса SO_3 –диметилсульфоксид // Химия природных соединений. 1999. №1. С. 91–93.
6. Джильберт Э.Е. Сульфирование органических соединений. М., 1969. 415 с.
7. Патент 2174126 (РФ). Способ получения аллобетулина / А.Н. Кислицын, А.Н. Трофимов. 27.09.2001.
8. Одиноква Л.Э., Ошиток Г.И., Денисенко В.А., Ануфриев В.Ф., Толкач А.М., Уварова Н.И. Гликозилирование бетулина и его ацетатов в присутствии карбоната кадмия // Химия природных соединений. 1984. №2. С. 182–187.

РАНОЗАЖИВЛЯЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ ФИТОКОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЭКСТРАКТА *PRUNELLAL*. ПРИ ЛЕЧЕНИИ ТЕРМИЧЕСКИХ ОЖОГОВ

Е.В. Болотник¹, Л.И. Алексеева², Л.П. Ларионов³

¹ Ботанический сад Уральского отделения РАН, ул. 8 Марта, 202-а, 620144, Екатеринбург (Россия), e-mail: LizaVB@yandex.ru

² Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН, ул. Коммунистическая, 28, 167610, Сыктывкар (Россия), e-mail: alexeeva@ib.komisc.ru

³ Уральский государственный медицинский университет, ул. Репина, 3, 620028, Екатеринбург (Россия)

В настоящее время используется множество современных лекарственных средств для лечения ожогов. Синтетические лекарственные препараты имеют определенные недостатки: аллергические реакции, раздражение [1]. Именно этот факт является одной из причин применения лекарственных средств растительного происхождения. Как правило, фитопрепараты более безопасны, поскольку практически не имеют побочных эффектов, и они менее токсичны. В качестве лекарственного растительного сырья широко применяются масло семян расторопши пятнистой, масло облепиховое, масло одуванчика и ромашки. Для лечения ожогов и ран используют экстракты лиственницы сибирской, содержащей 0,002% дигидрокверцетина. Выбор дигидрокверцетина для лечения ожогов связан с его антиоксидантной активностью. Однако, наиболее высокая противовоспалительная и антиоксидантная активность среди натуральных веществ характерна для розмариновой кислоты [2, 3].

Растения, содержащие в своем составе розмариновую кислоту, широко используются в фармакологии, фармацевтической промышленности. Розмариновая кислота обладает противовоспалительной [4], антиаллергенной [5], противовирусной активностью, в том числе против вируса иммунодефицита человека [6]. Розмариновая кислота оказывает значительное ранозаживляющее действие, активизация процессов регенерации происходит за счет более активного появления клеточных элементов в зоне рубцующейся ткани и заполнения дефекта коллагеновыми волокнами [7].

Ранее показано высокое содержание розмариновой кислоты в растениях *Prunella grandiflora* L. (черноголовка крупноцветковая) и *Prunella vulgaris* (черноголовка обыкновенная) [8]. Известно, что экстракт черноголовки способен подавлять аллергические реакции немедленного типа у крыс, обладает антиоксидантной, противовирусной и противогрибковой активностью против вируса герпеса. В лабораторных исследованиях было отмечено ингибирующее влияние водного экстракта черноголовки на развитие острого воспалительного отека у крыс, что свидетельствует об ее эффективности при остром воспалительном процессе [9].

Отбор проб растительного сырья проводили в природных популяциях *Prunella* L. Надземную часть растений черной головки крупноцветковой и черной головки обыкновенной высушивали при комнатной температуре и измельчали, экстрагировали 96% этанолом в течение 24 ч при комнатной температуре. Экстракт фильтровали через бумажный фильтр и высушивали на ротационном испарителе. Сухие пробы (100 мг) экстрагировали 10 мл 96%-ного метанола. ВЭЖХ розмариновой кислоты проводили на оборудовании «Knauer»: насос Smartline 1000, детектор UV-VIS Smartline 2500 с использованием колонки Kromasil 100-5C18 250×4 мм (Eka Nobel, Швеция) при скорости элюирования 0,7 мл/мин, длине волны 310 нм с использованием элюента вода – ацетонитрил – фосфорная кислота (85 : 15 : 0,05). Сухой экстракт, содержащий 60% розмариновой кислоты, добавляли в вазелин-ланолиновую смесь, карбопол и гидрокрем.

Доклинические исследования проводили на 40 белых крысах популяции линии Wistar одного пола одной возрастной группы. Экспериментальных животных распределяли на четыре группы по десять особей в каждой. Три группы были опытными и одна контрольная. Термический ожог крысам, находящимся под эфирным наркозом, был создан металлической пластиной (площадь 6×2 см), разогретой до температуры 100–98 °С. Время контакта пластины с выстриженным от шерсти участком кожи животного – 40 сек. Данный ожог соответствует II–IIIa степени тяжести. Через сутки после ожога крысам опытных групп наносили на пораженные участки кожи фитокомпозиции. Контрольная группа лечения не получала. Исследуемые композиции в лечебных целях наносили на ожоговые поверхности ежедневно один раз в сутки в одно и то же время в дозе 200 мг и стеклянной палочкой, равномерно их распределяя по всей поверхности в течение 21 дня.

Воспалительная реакция любого генеза опосредованно оказывает влияние на центральную нервную систему, что проявляется в изменении поведения экспериментальных животных. Функциональное состояние центральной нервной системы до ожога, после ожога и во время лечения фитокомпозициями оценивали по методике «открытое поле». Оценивали следующие показатели: уход животного с центрального круга (сек.); количество пересеченных квадратов; количество вертикальных стоек; количество приемов груминга; количество обследованных «нор» за трехминутную экспозицию.

Исследуя общефармакологическое действие композиций проводили сравнительную оценку заживления ожоговых ран у экспериментальных животных. После нанесения фитокомпозиций с экстрактом *Prunella* L. признаки воспаления стихали на 3–5-е сутки, уменьшались отек и гиперемия. Было установлено, что в опытных группах на фоне аппликации композициями отмечено более активное заживление термических ожогов, в среднем на 3–7 суток, по отношению к контрольной нелеченой группе.

Оценивая динамику ухода реакции крыс с центрального круга можно отметить, что через сутки после создания ожога у всех групп она преимущественно замедлялась, но имела колебательный характер. К 15 и 21-м суткам этологическая реакция начинает восстанавливаться ближе к результатам до создания ожога. В контрольной группе исследуемая во времени реакция оказалась выше (21,9 с), чем в опытных группах (6,5–10,3 с).

Динамика горизонтальной активности крыс после создания ожога снижается во всех группах. Однако у опытных животных поведенческая реакция начинает восстанавливаться (30,8–37), особенно в сравнении с показателями первых суток после ожога (37,9–46). У контрольной же группы животных исследуемая реакция остается угнетенной (24,9). Подобные изменения показателей были зарегистрированы и в вертикальной активности крыс.

После обработки результатов обследованных «нор» животными установлена незначительная лечебная эффективность при использовании фармацевтической композиции на основе ланолина и вазелина с экстрактом *Prunella* L., которая проявилась в недостаточном восстановлении исследовательской (познавательной) реакции крыс.

При анализе эмоционального процесса чистки (груминга) установлено, что более стабильные показатели оказались групп, леченных на основе карбопола и гидрокрема с экстрактом *Prunella* L. Этот процесс является свидетельством качества здоровья опытных групп, получавших аппликации фармацевтических композиций в мягких лекарственных формах. В то же время у крыс с ожоговой травмой без лечения этот процесс оказался максимально угнетенным.

Используя методику «открытое поле», отмечено угнетение двигательной активности в контрольной группе и ее восстановление в процессе лечения в опытных группах. Опытные группы ведут себя более комфортно по сравнению с нелеченой группой. В экспериментальных группах, получавших лечение аппликациями на основе карбопола и гидрокрема с экстрактом *Prunella* L. отмечена тенденция к увеличению познавательной активности и эмоциональной реакции, что является свидетельством качества здоровья опытных групп.

Таким образом, показано более благоприятное течение ожоговой болезни на фоне исследуемых фитокомпозиций.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Программы интеграционных исследований УрО РАН «Ресурсный и биотехнологический потенциал растений Урала и сопредельной территории европейского северо-востока России – продуцентов важнейших групп биологически активных веществ» № 12-И-4-2072.

Список литературы

1. Кузин М.И., Сологуб В.К., Юденич В.В. Ожоговая болезнь. М., 1982. 160 с
2. Brewer M.S. Natural antioxidants: sources, compounds, mechanisms of action, and potential applications // Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. 2011. V.10. P. 221-247.
3. Tepe B. Antioxidant potentials and rosmarinic acid levels of the methanolic extracts of *Salvia virgata* (Jacq), *Salvia staminea* (Montbret & Aucher ex Benth) and *Salvia verbenaca* (L.) from Turkey // Bioresource Technology. 2008. №99. Pp. 1584–1588.
4. Al-Sereiti M. R., Abu-Amer K. M., Sen P. Pharmacology of rosemary (*Rosmarinus officinalis* Linn.) and its therapeutic potentials. // Indian J. Exper. Biol. 1999. N37. Pp. 124–130.
5. Ito H., Miyazaki T., Ono M., Sakurai H. Antiallergic activities of rosmarinic acid and its related compounds: chemical and biochemical evaluations // Bioorganic and Medicinal Chemistry. 1998. Vol. 6, N7. Pp. 1051–1056.
6. Dimitrova Z., Dimov B., Manolova N., Pancheva S., Ilieva D., Shishkov S. Antiherpes effect of *Melissa officinalis* L. extracts // Acta Microbiol Bulg. 1993. Vol. 29. Pp. 65–72.
7. Oh C.S., Price J., Brindley M.A., Widrechner M.P., Qu L., McCoy J.-A., Murphy P., Hauck C., Maury W. Inhibition of HIV-1 infection by aqueous extracts of *Prunella vulgaris* // Virology J. 2011. Vol. 8. Pp. 188–197.
8. Алексеева Л.И., Болотник Е.В. Розмариновая кислота и антиоксидантная активность *Prunella grandiflora* и *Prunella vulgaris* (Lamiaceae) // Растительный мир Азиатской России. 2013, Т. 11. №1. С. 121–125.
9. Huang N., Huack C., Yum M.-Y., Rizshsky L., Widrechner M.P., McCoy J.-A., Murphy P. A., Dixon P.M., Nikolau B.J., Birt D.F. Rosmarinic acid in *Prunella vulgaris* ethanol extract inhibits lipopolysaccharide-induced prostaglandin E2 and nitric oxide in RAW 264.7 mouse macrophages // J. agric. food chem. 2009. Vol. 57. P. 10579–10589.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ГЕКСАНОВОГО ЭКСТРАКТА УКРОПА

С.Н. Петрова, В.С. Лебедева

*Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7,
Иваново, 153000 (Россия), e-mail: laki@isuct.ru*

Растительное сырье является источником различных биологически активных веществ, в том числе и обладающих антиоксидантными свойствами. Благодаря наличию восстановительных свойств антиоксиданты участвуют в окислительно-восстановительных процессах, ингибируя образование свободных радикалов в организме, а также используются для продления сроков хранения продуктов питания и липосодержащих косметических и фармацевтических продуктов.

В настоящей работе был получен и изучен густой гексановый экстракт листьев укропа. Последние были собраны в г. Кинешма в июне – августе 2012 г. и высушены при комнатной температуре без доступа солнечного света. В качестве экстрагента использовали неполярный растворитель гексан, который затем удаляли с помощью ротационного испарителя. Полученную массу высушивали до постоянного веса. Густой гексановый экстракт листьев укропа после удаления растворителя представлял собой мазеобразную субстанцию темно-зеленого цвета с характерным «укропным» запахом.

Об антиоксидантной активности полученного густого экстракта судили по его способности ингибировать аутоокисление адреналина в щелочной среде *in vitro* и тем самым предотвращать образование активных форм кислорода [1, 2]. Антиоксидантную активность (АА) вычисляли по формуле:

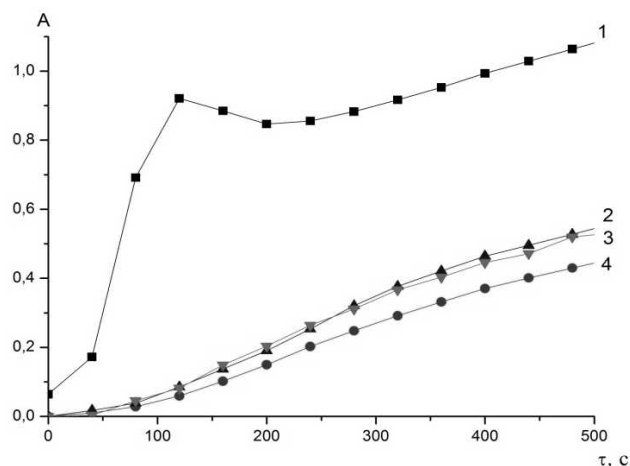
$$AA = \frac{(A_1 - A_2) \cdot 100}{A_1}, \%,$$

где A_1 – оптическая плотность адреналина без добавок в момент времени t ; A_2 – оптическая плотность адреналина в присутствии экстракта в момент времени t . Величина АА более 10% свидетельствует о наличии антиоксидантной активности.

На рисунке представлены кинетические кривые изменения оптической плотности раствора адреналина ($\lambda=347$ нм) как без добавки, так и в присутствии экстракта в различном количестве. При введении в систему гексанового экстракта увеличение оптической плотности раствора адреналина в щелочной среде, которое указывает на появление продуктов окисления, существенно замедляется. Важно отметить, что наибольшее ингибирование окислительного процесса имело место в случае добавки экстракта в наименьшем количестве. Вероятно, это связано с наличием в экстракте комплекса биологически активных веществ, проявляющих антагонистические свойства в случае присутствия их в большом количестве.

По экспериментальным данным рассчитаны значения АА для густого гексанового экстракта укропа, которые представлены в таблице. Во всех случаях АА понижается с течением времени, что связано с расходом антиоксидантных веществ добавки.

Кинетические кривые окисления адреналина в отсутствие (1) и в присутствии добавок гексанового экстракта укропа в количестве $6,7 \cdot 10^{-5}$ г/мл (2); $4,4 \cdot 10^{-5}$ г/мл (3) и $2,2 \cdot 10^{-5}$ г/мл (4)



Антиоксидантная активность гексанового экстракта укропа

Время, с	Концентрация введенной добавки экстракта, г/мл		
	$C=2,2 \cdot 10^{-5}$	$C=4,4 \cdot 10^{-5}$	$C=6,7 \cdot 10^{-5}$
80	95,92	94,50	93,39
160	88,51	84,49	83,15
320	68,23	58,92	60,03
520	58,27	49,00	51,57

Список литературы

1. Рябинина Е.И. Новый подход в оценке антиоксидантной активности растительного сырья при исследовании процесса аутоокисления адреналина // Химия растительного сырья. 2011. №3. С. 117–121.
2. Патент 244674 (РФ). Способ определения антиоксидантной активности супероксиддисмутазы и химических соединений / Т.В. Сирота / 20.01.2000.

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОСУКЦИНАТА ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА В КИСЛЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

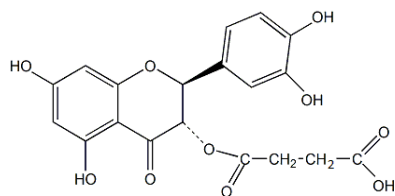
Е.Е. Золотарев, А.Ю. Сафронов, А.В. Кашевский

*Иркутский государственный университет, ул. К. Маркса, 1, Иркутск, 664003 (Россия),
e-mail: Egorzolotarev@yandex.ru*

Ухудшение экологической обстановки и разнообразные стрессовые факторы оказывают негативное влияние на состояние здоровья людей и являются причиной бурного роста так называемых «болезней цивилизации». В связи с этим в наше время возрос интерес к фитотерапии и, соответственно, к фитопрепаратам как наиболее безопасным лекарственным средствам. Действующие вещества в составе препаратов растительного происхождения представлены, как правило, компонентами одного или нескольких крупных семейств природных соединений, таких как терпеноиды, стероиды, алкалоиды, каротиноиды, флавоноиды.

Интерес к флавоноидам очень велик ввиду присущей им антиоксидантной активности и широкого спектра биологического действия. В настоящее время известны такие фармакологические свойства биофлавоноидов, как иммуностимулирующее, противоопухолевое, кардио-, радио-, гепато- и геропротекторные, антитромбоцитарное, противоаллергическое и противовирусное. Широкий спектр фармакологических свойств, присущих широко известному биофлавоноиду диквертина – дигидрокверцетину, обеспечивает ему статус базисной субстанции для создания на ее основе средств, обладающих принципиально новыми фармакологическими свойствами.

Моносукцинат дигидрокверцетина (МСДКВ) – это синтетическое производное известного природного антиоксиданта дигидрокверцетина (ДКВ), широко использующегося при производстве БАД и фармацевтических препаратов. Преимущество МСДКВ перед ДКВ – это более высокая растворимость в воде, что дает возможность более широкого использования МСДКВ в фармакологии.



Моносукцинат дигидрокверцетина

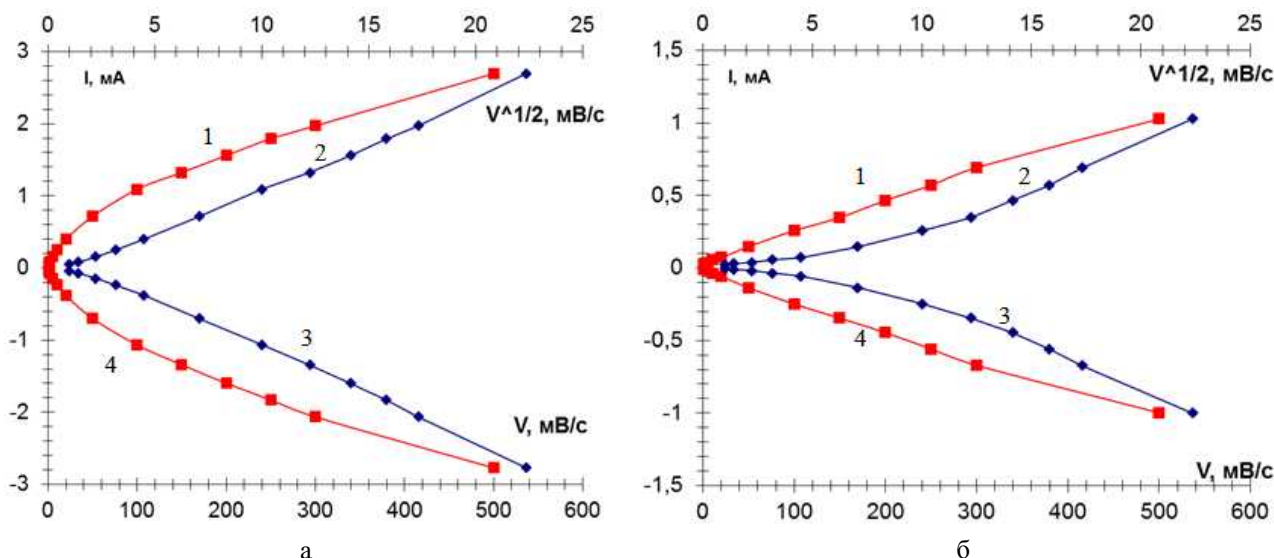
новления МСДКВ не дает возможности отнести эти редокс-процессы ни к диффузионно контролируемым, ни к процессам, происходящим на поверхности рабочего электрода.

На рисунке представлены зависимости величины тока в катодных (3, 4) и анодных (1, 2) пиках от корня квадратного от скорости развертки потенциала (2,3) и от скорости развертки потенциала (1, 4), измеренные в кислых и щелочных растворах.

Из представленных зависимостей хорошо видно, что при pH 3,0 $I_p \sim v^{1/2}$ линейризуется лучше, чем $I_p \sim v$, что характерно для редокс-процессов, контролируемых диффузией. Однако эта ситуация сохраняется не для всех исследованных значений pH: так, для pH 9,0 зависимость силы тока в пиках окисления и восстановления МСДКВ линейризуется от скорости развертки в первой степени, а не в 1/2.

Следовательно, процессы редокс превращений МСДКВ при значении pH 9,0 контролируются диффузией в значительно меньшей степени, чем при pH 3,0, что может быть связано с адсорбцией МСДКВ на поверхности рабочего электрода. Это сказывается и на абсолютных величинах силы тока в пиках окисления и восстановления.

Для установления факта адсорбции МСДКВ на поверхности графитового электрода в данных условиях, в фоновом буферном растворе на графитовом электроде были измерены циклические вольтамперограммы сразу после серии измерений в растворе МСДКВ (рабочий электрод при этом ополаскивался бидистиллированной водой и затем помещался в чистую электрохимическую ячейку с фоновым раствором). Результаты этих экспериментов показывают, что циклические вольтамперограммы, полученные в фоновом растворе и растворе МСДКВ при pH 3,0 и при pH 9,0, очень похожи и имеют близкие значения потенциалов окисления и восстановления, что свидетельствует о присутствии МСДКВ на поверхности электрода после ополаскивания. При этом циклическая вольтамперограмма, измеренная в растворе МСДКВ при pH 3,0, по сравнению с кривой, измеренной в фоновом растворе после серии опытов в растворе МСДКВ, обладает более высокими значениями силы тока в пиках окисления и восстановления МСДКВ, в то время как кривые в фоновом растворе и растворе МСДКВ при pH 9,0 значительно ближе по току, однако существенно уступают по величине тока в пиках кривым для pH 3,0, имея с ними емкостной ток в двойнослойной области потенциалов практически одного порядка. Это не противоречит предположению о том, что МСДКВ адсорбируется на поверхности рабочего электрода во всем диапазоне pH, выбранном для исследования, но влияние адсорбции различно: при pH 9,0 процессы окисления и восстановления МСДКВ контролируются диффузией в меньшей степени, а при pH 3,0 процесс имеет смешанный характер с явно выраженной диффузионной составляющей.



Зависимости величины тока в анодных (1, 2) и катодных (3, 4) пиках от корня квадратного от скорости развертки потенциала (2,3) и от скорости развертки потенциала (1, 4), при pH 3,0 (а) и pH 9,0 (б)

Таким образом, сравнивая электрохимическое поведение МСДКВ при pH 3.0 и 9.0, можно предположить, что в этих условиях процессы окисления МСДКВ на графитовом электроде и последующего восстановления образующихся продуктов происходят по разным схемам. При pH 3.0 началу подъема анодного тока на вольтамперограмме соответствует преимущественно восстановленная форма МСДКВ в растворе. С ростом потенциала часть МСДКВ окисляется, причем этот процесс сопровождается адсорбцией продуктов окисления на поверхности электрода. При последующем повышении потенциала происходит окисление МСДКВ на поверхности электрода, содержащей продукты его окисления, причем процесс окисления МСДКВ преимущественно объемный, о чем свидетельствует линейная зависимость силы тока в пиках окисления от $v^{1/2}$. Следовательно, адсорбция МСДКВ на графитовом электроде не блокирует его рабочую поверхность и не подавляет электрохимическую активность МСДКВ. На катодном ходе вольтамперограммы происходит восстановление продуктов окисления МСДКВ из раствора, а затем восстановление окисленной формы МСДКВ, адсорбированной на поверхности электрода, чем объясняется наличие второй волны тока на катодном ходе вольтамперограммы. При повторном циклировании потенциала этот эффект сохраняется.

При pH 9.0 способность МСДКВ взаимодействовать с поверхностью графитового электрода, очевидно, значительно отличается от таковой при pH 3.0. Вероятно, адсорбции из нейтральных и щелочных растворов подвержены как восстановленная форма МСДКВ, так и продукты его окисления. Как следствие, значения силы тока в пиках окисления и восстановления существенно меньше, чем в кислых растворах, слабые катодные и анодные пики становятся неразличимыми, а зависимость силы тока от скорости развертки потенциала линейаризуется в координатах $I_p \sim v$, что характерно для редокс-превращений адсорбированных на поверхности электрода частиц.

Список литературы

1. Баженов Б.Н., Елисеева Г.Д., Золотарев Е.Е., Кашевский А.В., Сафронов А.Ю., Финкельштейн Б.Л. Антиоксидантные и электрохимические свойства моносукцината дигидрокверцетина – нового водорастворимого производного природного флавоноида // Химия растительного сырья. 2013. №3. С. 107–112.

СОДЕРЖАНИЕ И АКТИВНОСТЬ АНТИОКСИДАНТОВ ЭКСТРАКТА КОРНЯ ИМБИРЯ

Л.Р. Варданян, С.А. Айрапетян, Р.Л. Варданян

*Горисский государственный университет, ул. Авангарда, 4, Горис, 3205 (Армения),
e-mail: vrazmik@rambler.ru*

На примере модельной реакции инициированного окисления кумола исследовано антиоксидантное действие этилацетатного экстракта корня имбиря (*Zingiber officinale* R.). Установлено, что в присутствии экстракта имбиря на кинетических кривых поглощения кислорода обнаруживаются четко выраженные периоды индукции, откуда вычислено суммарное содержание антиоксидантных веществ. Показано, что при растворении 1 мг экстракта имбиря получается раствор, содержащий $8,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л антиоксидантных веществ. Измерена температурная зависимость параметра антиоксидантной активности (эффективную константу скорости линейного обрыва цепей на ингибиторах k_7 , содержащихся в исследованных экстрактах):

$$k_7 = (2,10 \pm 0,1) \cdot 10^{10} \exp \left[\frac{-8100 \pm 50}{RT} \right].$$

Из лекарственных растений большое внимание уделяется корню имбиря (*Zingiber officinale* R.), у которого выявлены антимикробные, пищеварительные, болеутоляющие, спазмолитические, антиоксидантные свойства. Эфирное масло имбиря предотвращает развитие раковых заболеваний прямой и ободочной кишки. Применение имбиря обусловлено присутствием в нем различных классов биологически активных веществ: куркумин, гингерол, зингиберен, фарнезен, бисаболен, витамины, сесквифелландрен и др. [1]. Наличие куркумина и гингерола свидетельствует о высокой антиоксидантной активности экстракта корня имбиря.

Целью данной работы является определение суммарного содержания антиоксидантных веществ и изучение их антиоксидантной активности в этилацетатном экстракте корня имбиря.

Экспериментальная часть. В качестве объекта исследований был выбран корень имбиря (Индия), приобретенный в супермаркете (Ереван). Экспериментальная часть работы выполнена по методике, описанной в работе [2].

Результаты и их обсуждение. При окислении кумола кинетические кривые поглощения кислорода в присутствии исследованного экстракта проходят через четко выраженные периоды индукции. Это свидетельствует, что экстракт имбиря содержит вещества, обладающие антиоксидантными свойствами.

Полученные экспериментальные значения периодов индукции описываются уравнением (рис. 2) (1):

$$\tau = f \cdot \frac{[InH]_0}{V_i}, \quad (1)$$

где $[InH]_0$ – исходная концентрация антиоксидантных веществ в исследованных экстрактах; V_i – скорость иницирования; f – стехиометрический коэффициент ингибирования (число радикалов, обрывающихся на одной молекуле ингибитора), по которому вычисляли содержание антиоксидантных веществ.

Результаты расчетов $f \cdot [InH]_0$ приведены в таблице.

Из таблицы следует, что суммарное количество ($f \cdot [InH]_0$) антиоксидантных веществ с учетом, что 1 мг экстракта растворен в 1 л, составляет $8,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Учитывая, что для фенолов (в том числе и для флавоноидов, где число гидроксильных групп больше двух) стехиометрический коэффициент f близок к двум [3], концентрация антиоксидантных веществ в 1 мг экстракта будет $4,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, и если эту концентрацию приписывать только куркумину ($Mr=368$), то получается, что его содержание в исследованных экстрактах составляет: $w = \frac{g \cdot c \cdot Mr}{m} \cdot 100\% = 77,28\%$,

где g – объем реакционной смеси (мл); c – концентрация антиоксиданта в растворе (моль/л); Mr – молярная масса антиоксиданта; m – масса экстракта в реакционной смеси (мг).

Антиоксидантные свойства веществ в экстрактах лекарственных растений зависят не только от их количественного содержания, но и от активности, которая характеризуется константой скорости реакции радикалов (в нашем случае кумилпероксидных – $RO_2^{\cdot}$) с ингибитором (InH) $RO_2^{\cdot} + InH \xrightarrow{k_7} ROOH + In^{\cdot}$, т.е. линейного обрыва цепей ($k_7 \downarrow$).

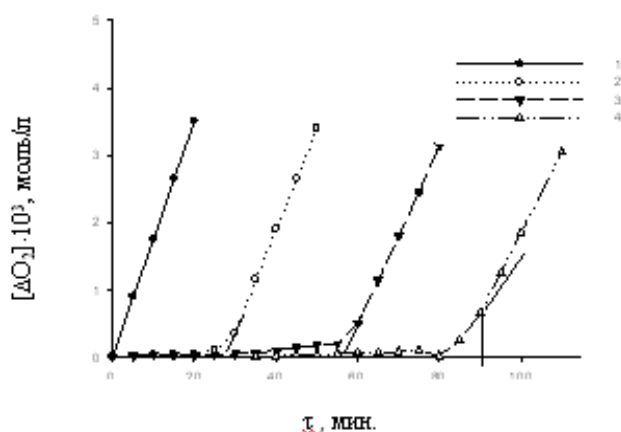


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода при окислении кумола, соответственно в отсутствие (1) и в присутствии 0,25 мг (2), 0,5 мг (3) и 1,0 мг (4) экстракта корня имбиря: $V_i=1,25 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с. $T=348$ К

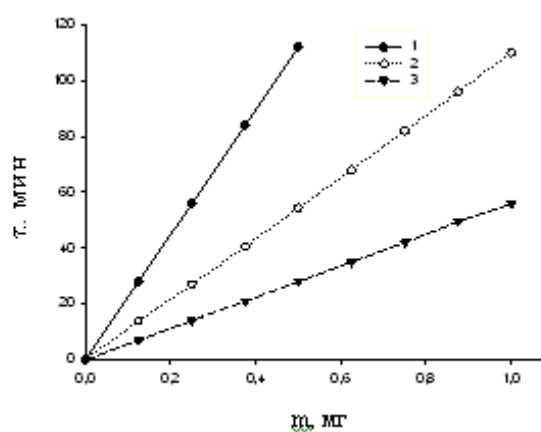


Рис. 2. Зависимость периодов индукции поглощения кислорода при окислении кумола от содержания экстракта корня имбиря: $V_i=0,625 \cdot 10^{-7}$ (1); $1,25 \cdot 10^{-7}$ (2) и $2,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с (3). $T=348$ К

Суммарное содержание антиоксидантов в экстракте корня имбиря (ЭКИ) и параметры их активности k_7 (объем реакционной смеси – 5 мл, $[RH]=2,87$ моль/л)

T_0 , К	$V_i \cdot 10^{-7}$ моль/л	[ЭКИ], г/л	τ , мин	$f \cdot [InH]_0 \cdot 10^4$, моль/л	$k_7 \cdot 10^5$, л/моль·с
348	1,250	0,10	56	4,20	1,70
348	0,625	0,10	112	4,21	1,76
348	1,75	0,15	84	6,28	1,75
348	2,50	0,15	42	6,30	1,71
348	1,250	0,20	112	8,40	1,69
339	0,783	0,10	89	4,18	1,25
339	0,783	0,15	134	6,29	1,16
339	0,783	0,20	179	8,40	1,30
328	0,344	0,03	62	1,28	0,83
328	0,688	0,03	31	1,27	0,88
328	0,688	0,06	62	2,56	0,76
328	0,344	0,06	124	2,55	0,82

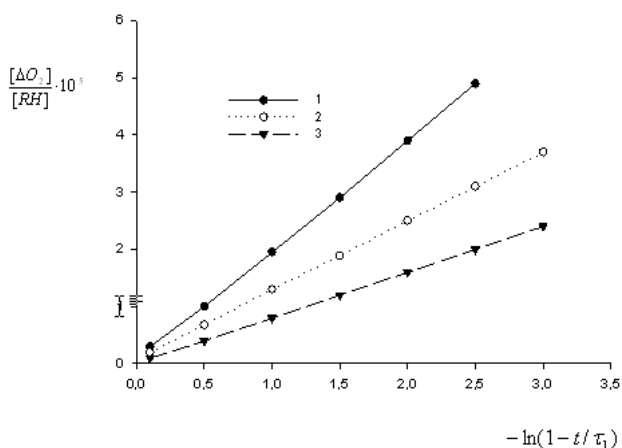
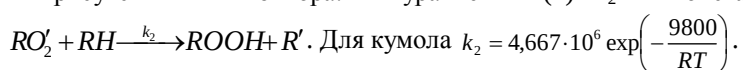


Рис. 3. Зависимость концентрации поглощенного кислорода кумолом в присутствии: 1) 0,15 мг ($V_i=1,25 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с, 348 К), 2) 0,1 мг ($V_i=0,783 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с, 339 К) и 0,06 мг ЭКИ ($V_i=0,688 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с, 328 К) от параметра $-\ln(1-t/\tau_1)$

Значение k_7 определяли по уравнению (2) [4]:

$$\frac{[\Delta O_2]}{[RH]} = -\frac{k_2}{k_7} \ln\left(1 - \frac{t}{\tau}\right), \quad (2)$$

где ΔO_2 – количество поглощенного кислорода за время $t < \tau_1$; $[RH]$ – концентрация кумола (2,87 моль/л); τ_1 – период индукции, который определяется графически на кинетических кривых поглощения кислорода по координате точки пересечения двух прямых (см. рис. 1), для которых тангенсы углов наклона связаны соотношениями $\operatorname{tg} \alpha_1 = 2 \operatorname{tg} \alpha_2$ [4] или $v_0 = 2v$, где v_0 – скорость поглощения кислорода после выхода из периодов индукции, v – в присутствии ингибитора. В уравнении (2) k_2 – константа скорости реакции продолжения цепей:



Из прямолинейной зависимости от $\ln(1-t/\tau)$ по тангенсу угла наклона полученной прямой (рис. 3) были рассчитаны значения k_7 в интервале температур 328–348 К. Результаты этих расчетов приведены в таблице. Пользуясь результатами таблицы и рисунка 4, вычислили температурную зависимость эффективного параметра k_7 . Получено, что:

$$(k_7)_{эф.} = (2,10 \pm 0,1) \cdot 10^{10} \exp\left[\frac{-8100 \pm 50}{RT}\right].$$

Список литературы

1. Feng T., Su J., Ding Z.-H., Zheng Y.-T., Li y., Leng Y., Liu J.-K. Chemical constituents and their bioactivities of Tongling white ginger // J. Agric. Food Chem. 2011. Vol. 59. Pp. 11690–11695.
2. Варданян Р.Л., Варданян Л.Р., Атабекян Л.В. Антиоксидантное действие экстрактов омелы белой, произрастающей на различных деревьях // Химический журнал Армении. 2011. Т. 64, №3. С. 335.
3. Denisov E. T. Handbook of Antioxidants: Bond dissociation energies, Rate constants, activation energies, and enthalpies of reactions, CRC Press, Boca Raton, New York; Tokyo, 1995. 174 p.
4. Денисов Е.Т., Азатян В.В. Ингибирование цепных реакций. Черногловка, 1997. С. 51.

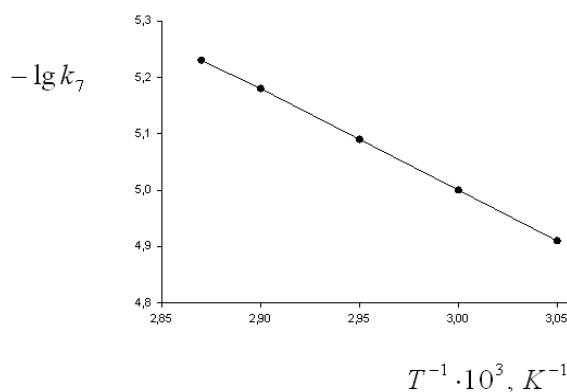


Рис. 4. Зависимость параметра $\lg k_7$ от обратной величины температуры

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПРИРОДНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ ПОЛИФЕНОЛЬНОЙ ПРИРОДЫ

Д.А. Черников, А.Ю. Сафронов, А.В. Кашевский

Иркутский государственный университет, ул. К. Маркса, 1, Иркутск, 664003 (Россия),
e-mail: wi800@mail.ru

Действующие вещества в составе препаратов растительного происхождения представлены, как правило, компонентами одного или нескольких крупных семейств природных соединений, таких как терпеноиды, стероиды, алкалоиды, каротиноиды, флаваноиды. Интерес к флавоноидам очень велик ввиду присущей им антиоксидантной активности и широкого спектра биологического действия. Оценка антиоксидантной активности природных веществ и их синтетических аналогов – весьма актуальная, но очень сложная задача. Антиоксидантную активность трудно измерить по отношению к свободным радикалам непосредственно *in vivo*, поэтому действие антиоксидантов оценивается количеством электронов, участвующих в их окислительно-восстановительных превращениях *in vitro*. При этом единая общепризнанная трактовка механизма окисления и участия в нем тех или иных гидроксильных групп до настоящего времени не выработана. Нами сделана попытка идентифицировать гидроксильные группы, отвечающие за антиоксидантную активность, и оценить их влияние на окисление молекулы в целом.

Для реализации этой попытки был выбран базовый природный антиоксидант – дигидрокверцетин (ДКВ). Известно [1], что в условиях деструктивного окисления дигидрокверцетина конечными продуктами этого процесса является смесь более простых веществ полифенольной природы. Исходя из этого, проведены вольтамперометрические измерения ДКВ (в водно-спиртовых растворах) и веществ, моделирующих структуру отдельных частей молекулы.

Окисление ДКВ может происходить с участием различных фрагментов его молекулы. В первом пике окисления, при относительно низких анодных потенциалах, окислительно-восстановительным превращениям подвергается кольцо В (рис. 1). Молекулу дигидрокверцетина в этом процессе можно рассматривать как пирокатехин, имеющий сложные заместители (кольца А и С). В то же время за анодное окисление при более высоких анодных потенциалах могут отвечать гидроксильные группы колец А и С [2, 3]. Тогда 2-гидроксиацетофенон (2-ГАФ), 2'-гидроксиацетофенон (2'-ГАФ), 2',4'-дигидроксиацетофенон (2',4'-ДГАФ), резорцин и пирокатехин можно рассматривать как относительно простые модели кольца А и сопряженной с ним карбонильной группы кольца С.

В отличие от ДКВ, пику окисления пирокатехина соответствуют более высокие значения потенциалов, а пику восстановления – более низкие. Резорцин при тех же условиях окисляется необратимо, этому процессу на анодном ходе кривой отвечает волна анодного тока при потенциалах положительнее 500 мВ.

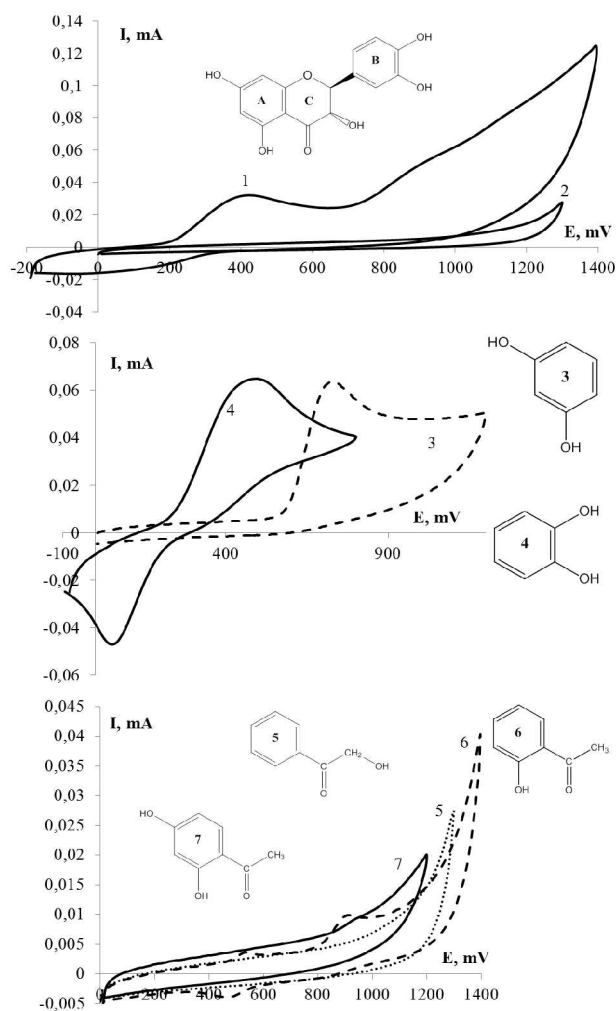
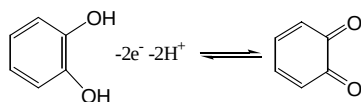


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых веществ и циклические вольтамперограммы, измеренные на графитовом электроде в 10^{-3} М растворе ДКВ, пирокатехина и резорцина (б): рН 8.4, $v=20$ мВ/с: 1 - дигидрокверцетин; 2 – фон; 3 – резорцин; 4 – пирокатехин; 5 – 2-ГАФ; 6 – 2'-ГАФ; 7 – 2',4'-ДГАФ

Полученные данные хорошо согласуются с опубликованными в литературе результатами исследования электрохимического поведения полифенолов. Обратимость процесса окисления пирокатехина обусловлена стабильностью его окисленной формы:



Окисление резорцина не позволяет получить устойчивого хинона, образуются только нестабильные продукты радикального характера.

Результаты вольтамперометрических исследований окисления резорцина и пирокатехина на графитовом электроде в водно-спиртовом буферном растворе позволяют охарактеризовать анодное окисление пирокатехина как квазиобратимый процесс, контролируемый диффузией. Этому не противоречат и зависимости пиковых значений анодного и катодного токов от скорости развертки потенциала, построенные на основе данных циклических вольтамперограмм (рис. 2).

Следует отметить, что простые модели дигидрокверцетина не могут дать полной картины окислительно-восстановительного поведения последнего, поскольку, как любую сложную систему, свойства которой не аддитивны, молекулу дигидрокверцетина нельзя имитировать суммой ее отдельных фрагментов.

Для разрешения данной ситуации и получения более полной картины электрохимического поведения, методом циклической вольтамперометрии на графитовом электроде были изучены флавоноиды – природные аналоги ДКВ: кверцетин, эриодиктиол и нарингенин. Причем формально первый можно рассматривать как продукт окисления, второй – как продукт восстановления ДКВ, а третий отличается от дигидрокверцетина отсутствием одной гидроксильной группы в пирокатехиновом кольце В. У кверцетина молекула плоская из-за наличия цепочки сопряжения по всей молекуле. В связи с этим возможны различные маршруты электрохимического окисления. У молекулы эриодиктиола нет цепочки сопряжения по всей молекуле, так же как и у ДКВ, но на одну гидроксильную группу меньше (у третьего атома углерода в кольце С) (рис. 3).

Вольтамперограммы кверцетина и эриодиктиола в целом аналогичны циклической вольтамперограмме ДКВ, но для них первые пики анодного тока смещены в сторону менее положительных значений потенциала. При потенциалах аноднее 700 мВ виден рост анодного тока с перегибами на кривой. Это говорит о сложном характере анодного процесса. Нарингенин в исследованных условиях под-

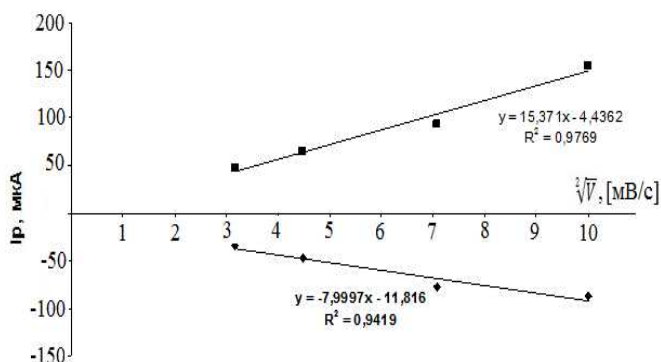


Рис. 2. Зависимость I_{pa} и I_{pk} от корня квадратного от скорости развертки потенциала. Графитовый электрод, 10^{-3} М пирокатехина в 0,1 М водно-спиртовом буферном растворе

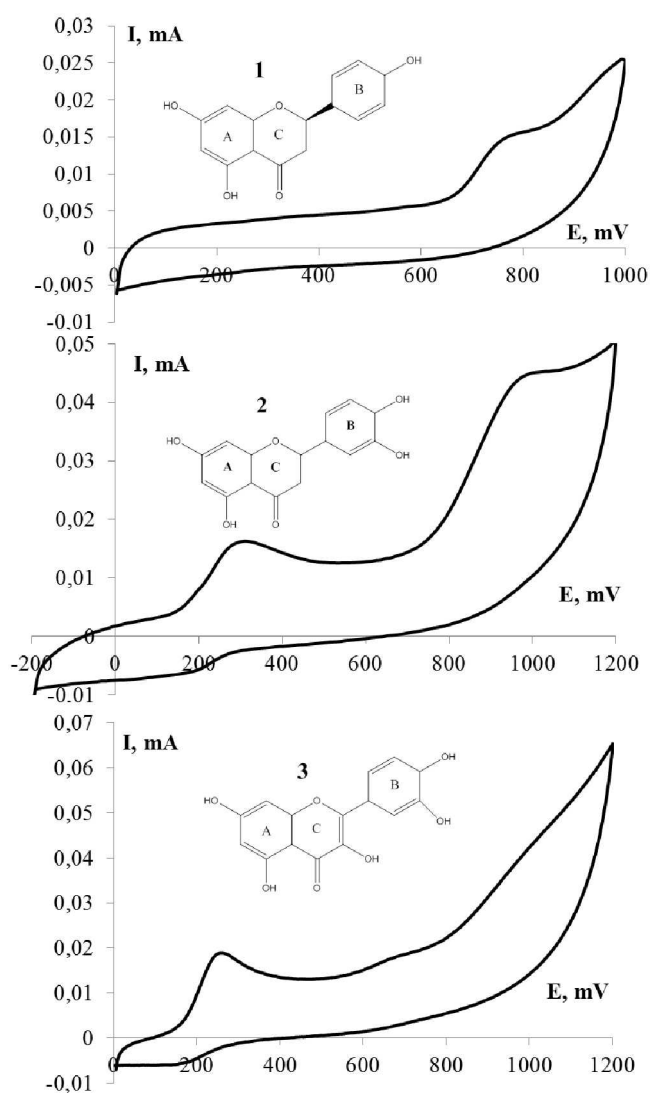


Рис. 3. Структурные формулы исследованных веществ и циклические вольтамперограммы последних, измеренные на графитовом электроде: $v=20$ мВ/с, водно-спиртовый буферный раствор, pH 8.4: 1 – нарингенин; 2 – эриодиктиол; 3 – кверцетин

вергается только необратимому окислению при высоких анодных потенциалах. На вольтамперограмме имеется только один анодный пик при 760 мВ, отвечающий процессу необратимого окисления. Отсутствие на кривой пиков в области 200÷400 мВ, вероятно, связано с отличиями кольца В молекулы нарингенина от других исследованных аналогов и, как следствие, отсутствием в молекуле пирокатехинового фрагмента (рис. 3). Об этом, в частности, свидетельствует то, что эриодиктиол, который отличается от базовой молекулы ДКВ отсутствием только одной гидроксильной группы в положении 3 кольца С, в отличие от нарингенина, в области потенциалов 100÷400 мВ проявляет электрохимическую активность, аналогичную ДКВ.

Полученные результаты позволяют предположить, что в первом пике окисления ДКВ, при относительно низких анодных потенциалах, окислительно-восстановительным превращениям, так же, как и у его аналогов, подвергается кольцо В, а при более высоких анодных потенциалах – гидроксильные группы колец А и С. Эту гипотезу подтверждает электрохимическое поведение более простых веществ, моделирующих структурные фрагменты ДКВ. Различие в значениях потенциалов пиков окисления и восстановления ДКВ и его аналогов, очевидно, обусловлено особенностями структуры этих веществ и способностью к стабилизации продуктов их окисления.

Список литературы

1. Черников Д.А., Пальшин В.А., Баженов Б.Н., Кашевский А.В., Сафронов А.Ю. Гидроксияцетофеноны – новые модели при изучении электроокисления кверцетина // Изв. вузов. Химия и хим.технология. 2012. Т. 55, вып. 8. С. 43–47.
2. Brett A.M.O., Ghica M.E. Electrochemical oxidation of quercetin // Electroanalysis. 2003. Vol. 15, N22. Pp. 1745–1750.
3. Janeiro P., Brett A.M.O. Catechin electrochemical oxidation mechanisms // Anal. Chim. Acta. 2004. Vol. 518. Pp. 109–115.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТОЦИАНОВ В ПЛОДАХ ЧЕРНИКИ ОБЫКНОВЕННОЙ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ МЕТОДОМ ВЭЖХ

С.А. Полина, А.А. Ефремов

*Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия),
e-mail: AEfremov@sfu-kras.ru*

Черника обыкновенная (*Vaccinium myrtillus* L.) – многолетний мелкий полукустарник высотой 15–30 см с ползучим корневищем, семейства брусничных. Ягоды оказывают антисептическое, витаминное, вяжущее, противовоспалительное, противоспазматическое действие. Растет черника в зоне хвойных, преимущественно еловых, реже лиственных лесов, на склонах гор и в заболоченной низменности почти по всей территории европейской части России, в Северной Америке и Восточной Азии [1]. Почти половина ресурсов плодов черники сосредоточена в Сибирском (49% Бз (Биологический запас) и 41% Эз (эксплуатационный)), около четверти – в Уральском (26% и 34% Эз), несколько меньше – в Северо-Западном (20% Бз и 20% Эз) федеральных округах. Минимальные запасы плодов черники выявлены в Центральном и Дальневосточном федеральных округах. Среди отдельных территорий наиболее высокими запасами выделяются Красноярский край (Бз – 400,0 тыс. т, Эз – 80,0 тыс. т), Новосибирская (Бз – 200,0 тыс. т, Эз – 60,0 тыс. т) и Иркутская (Бз – 200,0 тыс. т, Эз – 70,0 тыс. т) области [2].

Постоянно проводятся исследования новых источников сырья, богатых биологически активными веществами. Среди них большой интерес представляет черника обыкновенная, дающая высокие урожаи ягод, обладающих тонким устойчивым ароматом, высокими вкусовыми, диетическими и лечебными свойствами. Пищевая ценность ягод черники определяется наличием в них витаминов и витаминоподобных веществ, макро- и микроэлементов. Плоды черники содержат большое количество антоцианов – гликозидов дельфинидина и мальвидина; дубильные вещества конденсированной природы; сахара; органические кислоты (лимонную, яблочную и др.); аскорбиновую кислоту, каротин, витамины В1, Р, пектиновые вещества, соли марганца и железа [3].

Антоцианы – это гликозилированные формы антоцианидинов, которые представляют собой производные 2-фенилбензопирилия. Для этих соединений выявлена способность ускорять регенерацию родопсина, улучшать кровоснабжение глаза, предотвращать фотоиндуцированное повреждение сетчатки, улучшать функциональное состояние сетчатки глаза при миопии, диабетической ретинопатии. Данное фармакотерапевтическое действие антоцианов реализуется в основном за счёт их антиоксидантной активности [4]. Существует ряд работ, посвященных исследованиям антоцианов черники [4–6]. В основном это работы, в которых используются методы тонкослойной хроматографии и электронной спектроскопии. Среди них отсутствуют работы по исследованию

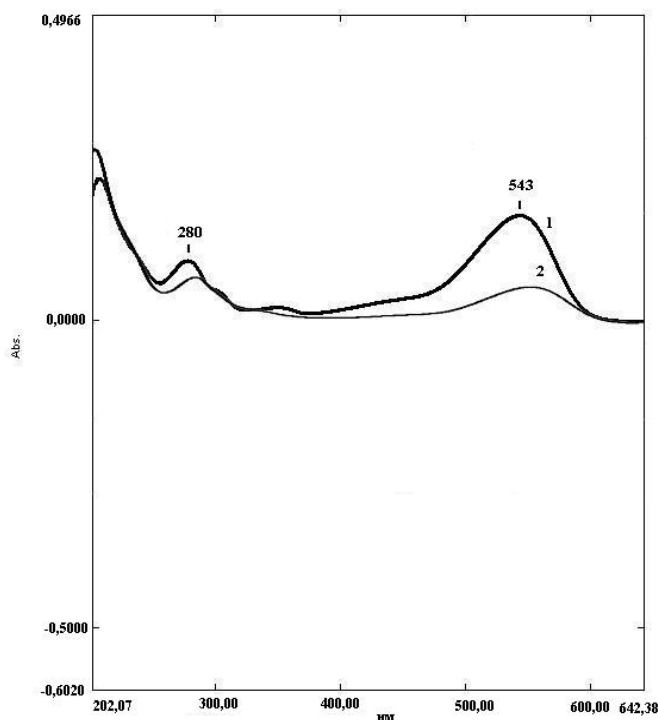


Рис. 1. Спектры поглощения дельфинидина-3-глюкозида в 60% спирте этиловом, содержащего 1% HCl (1), и экстракта черники обыкновенной Красноярского края в аналогичном растворителе (2)

формной кислоты; режим элюирования градиентный. Сбор данных, обработка хроматограмм и спектров поглощения проводили с помощью программы AgilentChemStation. Идентификацию компонентов проводили по литературным данным, сопоставляя времена удерживания и УФ-спектры (табл.).

В экстракте черники обыкновенной Красноярского края обнаружено 17 компонентов, представляющих собой антоцианы, 6 из них идентифицировано. Установлено, что состав антоцианов представлен большим количеством индивидуальных соединений, чем указано в литературе (рис. 2) [4, 6].

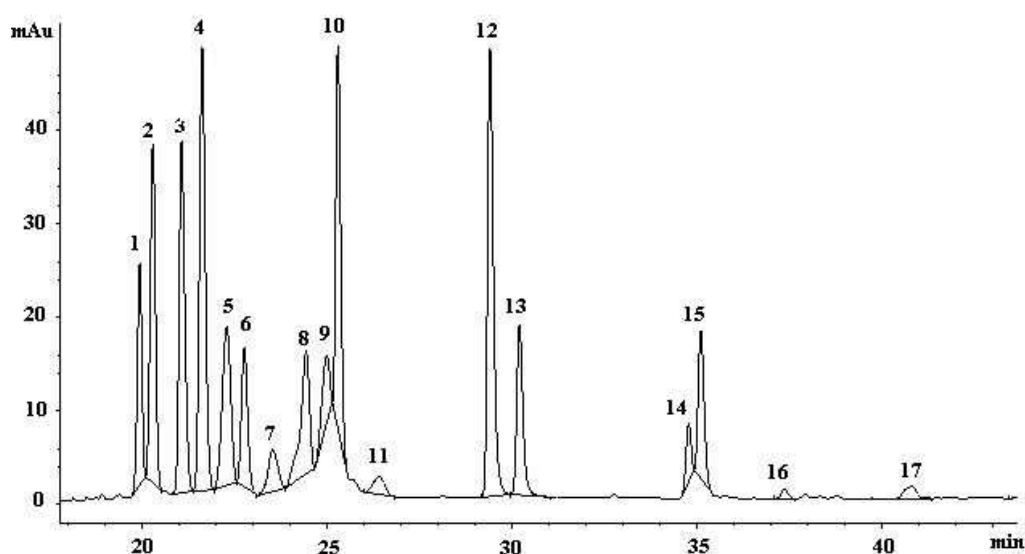


Рис. 2. Хроматограмма антоцианов плодов черники обыкновенной

черники обыкновенной, произрастающей на территории Красноярского края. В связи с этим целью данной работы являлось определить состав антоцианов черники обыкновенной Красноярского края методом ВЭЖХ.

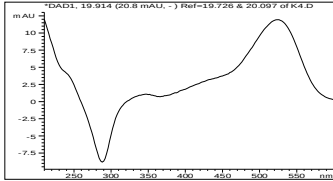
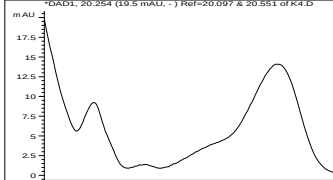
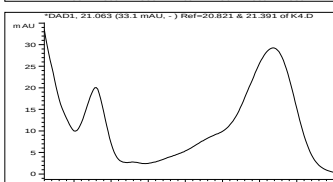
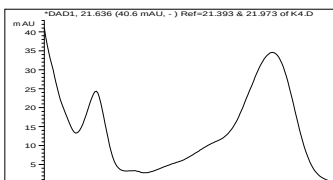
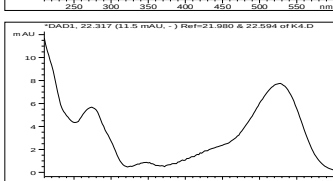
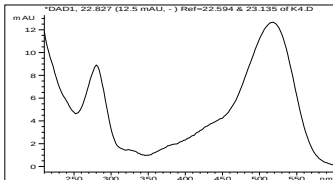
Исследуемые в данной работе ягоды черники обыкновенной были собраны на территории Енисейского района Красноярского края. Сырье собиралось и хранилось по фармакопее и ГОСТу [7, 8].

Согласно данным, приведённым авторами [4], максимальная экстракция антоцианов из плодов черники достигается 60% спиртом, содержащим 1% HCl, при проведении экстракции на кипящей водяной бане в течение 90 мин.

На спектрофотометре UV1700 «Shimadzu-1700» были сняты спектры поглощения спиртового экстракта черники и стандартного образца дельфинидина-3-глюкозида (рис. 1). Кривые поглощения имеют два характерных максимума поглощения в УФ (281 ± 2 нм) и в видимой области (для дельфинидина-3-глюкозида – 543 ± 2 нм).

Спиртовой экстракт плодов черники обыкновенной и стандартный образец дельфинидина-3-глюкозида по отдельности хроматографировали на жидкостном хроматографе Agilent 1200 при следующих условиях: колонка Luna 5u C18(2) 100A ($250 \times 4,6$ мм 5 мкм); температура термостата – 25°C ; длина волны детектирования – 543 нм; подвижная фаза: ацетонитрил; 0,01% раствор фосфорной кислоты; режим элюирования градиентный.

Идентифицированные антоцианы в плодах черники обыкновенной Красноярского края

№ пика на хроматограмме	tr	Название компонента	УФ-спектр	% от суммарного содержания антоцианов
1	19,936	Дельфинидин-3-галактозид		5,3
2	20,287	Дельфинидин-3-глюкозид		9,5
3	21,066	Дельфинидин-3-рутинозид		10,6
4	21,622	Цианидин-3-глюкозид		13,9
5	22,285	Цианидин-3-рутинозид		7,2
6	22,763	Петунидин-3-глюкозид		4,6

Представляет интерес идентифицировать все антоцианы плодов черники обыкновенной Красноярского края и определить их антиоксидантную активность.

Список литературы

1. Мазнев Н.И. Энциклопедия лекарственных растений. М., 2004. 528 с.
2. Кошечев А.К., Смирняков Ю.И. Лесные ягоды: справочник. М., 1986. 260 с.
3. Сергеев В.Н., Кокаев Ю.И. Биологически активное растительное сырье в пищевой промышленности // Пищевая промышленность. 2001. №6. С. 28–30.
4. Куркин В.А., Рязанова Т.К. Определение антоцианов в плодах черники обыкновенной // Фармация. 2012. №2. С. 10–13.
5. Рязанова Т.К. Фармакогностическое исследование плодов и побегов черники обыкновенной // Фундаментальные исследования. 2013. №8. С. 1136–1140.
6. Марсов Н.Г. Фитохимическое изучение и биологическая активность брусники, клюквы и черники : автореф. дис. ... канд. фармацевт. наук. Пермь, 2006. 19 с.
7. Государственная фармакопея СССР / под ред. А.П. Арзамасуев, Н.С. Косырева. М., 1990. 333 с.
8. ГОСТ Р 50521-93. Черника и голубика. Руководство по хранению в холодильных камерах. Введ. 01.01.1994. М., 1994. 4 с.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ПРИРОДНЫХ БЕТАЦИАНИНОВ

И.И. Саенко, Л.А. Дейнека, В.И. Дейнека

Белгородский государственный национальный исследовательский университет, ул. Победы, 85,
Белгород, 308015 (Россия), e-mail: irinasaenko_25@mail.ru

Натуральные красители представляют огромный интерес для исследователей. Среди водорастворимых пигментов, синтезируемых клетками растений, следует выделить бетацианины, относящиеся к классу алкалоидов. Бетацианинам приписываются антиоксидантные, противовоспалительные и антиканцерогенные свойства, что, наряду с красящей способностью, делает их потенциальными колорантами не только для пищевой, но и для фармацевтической промышленности [1].

Основным недостатком натуральных бетацианинов по сравнению с синтетическими колорантами аналогичной цветовой гаммы является неустойчивость при технологической переработке продуктов, возрастающая с ростом температуры. Известно, что бетацианины могут превращаться по нескольким направлениям: окисляться, расщепляться на исходные беталамовую кислоту и дегидроиндолный компонент, подвергаться изомеризации и декарбоксилированию, и даже дегидрированию, что ведет к потере исходной окраски и появлению коричневого оттенка [2].

Для определения влияния предварительной обработки на качество извлекаемого из растительного сырья красителя в настоящей работе исследовали сок из корнеплодов свежей свеклы и из корнеплодов после кулинарной обработки (рис. 1, 2.).



Рис. 1. Содержание бетацианинов в корнеплодах красной столовой свеклы при различной кулинарной обработке: 1 – сырая; 2 – вареная в пресной воде; 3 – вареная в подкисленной воде; 4 – жареная на подсолнечном масле; 5 – высушенная на воздухе; 6 – высушенная при 70 °С; 7 – высушенная методом лиофилизации

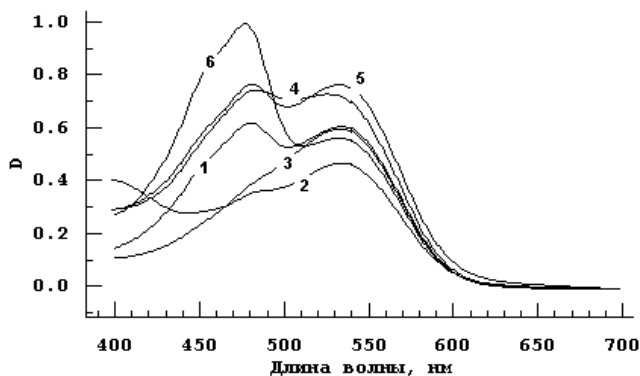


Рис. 2. Спектры экстрактов бетацианинов из корнеплодов красной столовой свеклы после различной кулинарной обработки: 1 – сырая; 2 – вареная в пресной воде; 3 – вареная в подкисленной воде; 4 – жареная на подсолнечном масле; 5 – высушенная на воздухе; 6 – высушенная при 70 °С

Максимальная стабильность бетацианинов была найдена в случае высушивания части корнеплода на воздухе и методом лиофилизации, впрочем, как и при жарке в подсолнечном масле: потери колоранта составили 8–14%. При высушивании в сушильном шкафу при температуре 70 °С при общей потере беталаинов окраска, обусловленная бетаксантинами (460–480 нм), относительно усиливается за счет более быстрого разрушения бетацианинов. Это может быть связано с переконденсацией беталамовой кислоты из бетацианинов с другими аминокислотами внутриклеточной жидкости. Отметим, что при варке в сырой воде на спектрах появляется пик поглощения с максимумом около 400 нм.

Пик, соответствующий этому компоненту, записанный в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ, оказывается очень странным, напоминающим нестабильную систему с необычно размазанным фронтом и нормальным тылом. Соотношение $M/Z = 549.1$ соответствует дегидропроизводному, для которого найден еще один пик также неправильной формы, но при существенно большем удерживании с таким же отношением M/Z при близкой к идеальной форме бетанина и изобетанина на одной и той же хроматограмме, что может быть интерпретировано как образование неустойчивого компонента, скорее всего, радикального характера, превращающегося в масс-спектрометре в молекулярный ион дегидробетанина.

Список литературы

1. Delgado-Vargas F., Paredes-Lopez O. Natural Colorants for Food and Nutraceutical Uses // CRC Press LLC. 2003.
2. Henriette M.C. Betalains: properties, sources, applications, and stability // International Journal of Food Science and Technology. 2009. Vol. 44. Pp. 2365–2376.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ АНТОЦИАНОВ, АЦИЛИРОВАННЫХ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

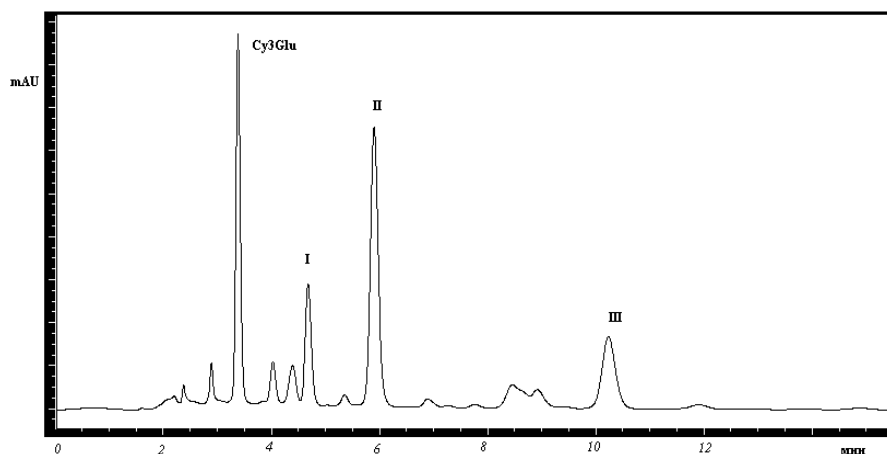
А.Н. Сидоров, В.И. Дейнека

Белгородский государственный национальный исследовательский университет, ул. Победы, 85, Белгород, 308015 (Россия), e-mail: sidorov_3-1@mail.ru

Антоцианы – окрашенные в кислой и щелочной средах водорастворимые соединения класса флавоноидов, ценны не только своей красящей способностью (от бледно-розового до темно-фиолетового цветов), но и высокой антиоксидантной активностью, которая обуславливает множественные варианты проявления биологической активности. Природные антоцианы практически исключительно являются гликозидами антоцианидинов, вероятно, потому, что антоцианидины химически не устойчивы и легко необратимо изомеризуются в дикетосоединения. Но еще одна особенность антоцианов – существование этих соединений в виде продуктов ацилирования рядом органических кислот. При этом ацилированные антоцианы считаются более стабильными по сравнению с неацилированными и поэтому представляют особый практический интерес. Понятно, что в таком случае характер и тип ацилирования (кумаровой, кофейной, феруловой, уксусной, малоновой или другими кислотами) может определить ряд эксплуатационных свойств антоцианов и даже быть использованным при установлении качества продукции, ее подлинности и при установлении фальсификации.

Среди множества ацилированных антоцианов часто выделяются малонированные соединения. К ним можно отнести антоцианы кукурузы, которая при определенных условиях может стать важнейшим источником для промышленного получения антоцианов. Действительно, в настоящее время в Латинской Америке вспомнили знаменитый напиток инков «chicha morada», окраска и важнейшие свойства которого обусловлены именно продуктами ацилирования цианидин-3-глюкозида малоновой кислотой. Наши опыты по интродукции пурпурной кукурузы в условиях Белгорода показали, что выращивание такой кукурузы возможно и в нашем регионе, но результаты ВЭЖХ определения антоцианового состава кукурузы заметно отличались от некоторых литературных данных. С другой стороны, известны публикации, в которых отмечается нестабильность антоцианов, ацилированных малоновой кислотой относительно снятия ацилирующего компонента. Поэтому в настоящей работе мы исследовали стабильность антоцианов, ацилированных малоновой кислотой, при хранении.

Для проведения исследований антоцианы кукурузы разделяли методом полупрепаративной хроматографии (хроматограф Shimadzu, колонка 250×10 мм Supelcosil LC18, 10%об. муравьиной кислоты и 10% об. ацетонитрила в воде) для получения фракций индивидуальных антоцианов: цианидин-3-(3''-малонилглюкозид) (I), цианидин-3-(6''-малонилглюкозид) (II) и цианидин-3-(3'',6''-дималонилглюкозид) (III), см. рисунок. Состав антоцианов был подтвержден записью масс-спектров с использованием хроматографической системы Agilent 1200 Infinity; этот же хроматограф использовали для контроля изменения состава растворов при хранении.



Разделение антоцианов пурпурной кукурузы. Колонка: 250×4.6 мм Symmetry® C18, 5 мкм. Подвижная фаза: 12% об. ацетонитрила и 10% об. муравьиной кислоты в воде, 1 мл/мин, 40 °С, 515 нм

В результате проведенных исследований было установлено, что дималонированный продукт (III) превращается в мономалонированные антоцианы (I) и (II), причем скорость отщепления малоновой кислоты из положения 6'' заметно выше, чем из положения 3''. Превращение проходит с заметной скоростью даже при хранении растворов в бытовом холодильнике – через 3 месяца дималонированный продукт практически полностью разрушается, превращаясь в мономалонированные и немалонированный цианидин-3-глюкозид. При этом скорость реакции существенно возрастает с ростом температуры, и, более того, нагревание при экстракции может привести к получению непредставительного экстракта, включающего даже агликон – цианидин.

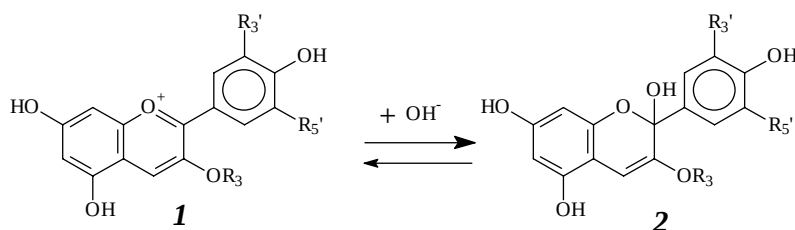
Таким образом, антоциановый состав растительного материала необходимо анализировать сразу после приготовления экстрактов, причем процесс экстракции не должен включать жесткую термическую обработку.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ АНТОЦИАНОВ С ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ

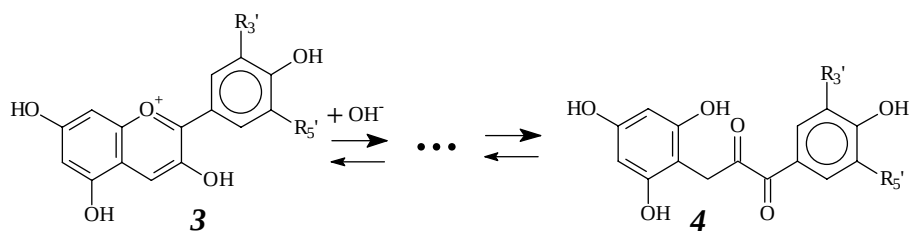
В.И. Дейнека, Ву Тхи Нгок Ань

Белгородский государственный национальный исследовательский университет, ул. Победы, 85, Белгород, 308015 (Россия), e-mail: deineka@bsu.edu.ru

Из литературных данных известно, что антоцианы способны образовывать комплексы включения с производными β -циклодекстрина, но не в окрашенной – флавилиевой форме **1**, а в бесцветной форме полуацетала **2**. По этой причине добавление производных β -циклодекстрина к раствору антоцианов сопровождается ослаблением или исчезновением окраски.



Напротив, на примере пеларгонидина, не отличающегося, как и все агликоны, высокой устойчивостью, было найдено, что циклодекстрины, наоборот, стабилизируют флавилиевую форму, замедляя ее необратимый переход в форму ароматических дикетонов:



Наши исследования показали, что по результатам компьютерного моделирования антоцианы все-таки способны образовывать комплексы включения и во флавилиевой форме, а нестабильность таких структур объясняется их выталкиванием из полости молекулы-хозяина при свободном вращении гликозидного радикала в положении 3. Стерические факторы ослабевают в двух случаях. Первый случай возникает при переходе от флавилиевой формы к форме полуацетала, в которой возможна конформация, при которой возможно свободное вращение гликозидного радикала вокруг гликозидной связи с меньшими энергетическими затратами. Это объясняет эффект обесцвечивания антоцианов при добавлении циклодекстринов при $4,5 < \text{pH} < 1$. Во втором случае достаточно либо удалить гликозидный радикал (перейти к антоцианидинам), либо передвинуть его из положения 3, например, в положение 5.

С использованием разностных электронных спектров было показано, что в системе «антоциан – β -циклодекстрин» при любых pH кроме ослабления окраски появляется вещество с батохромным сдвигом максимума абсорбции. Это согласуется с идеей о частичном образовании комплексов включения антоцианов во флавилиевой форме с β -циклодекстрином, поскольку при переходе антоцианов из водных растворов в водно-

органические (а полость β -циклодекстрина считается гидрофобной) наблюдается bathochromный сдвиг спектральных полос, но интенсивность такого сигнала очень мала, и возможны иные причины изменения спектра, включая образование хиноидной формы в равновесии с полуацетальной и халконными.

Отметим, что количественный анализ комплексообразования в случае 5-глюкозида цианидина и, собственно, самого антоцианидина спектрофотометрическим методом затруднен вследствие нестабильности этих соединений. Но с использованием хроматографического метода с добавками β -циклодекстрина в подвижную фазу в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ было показано уменьшение удерживания цианидин-5-глюкозида с ростом концентрации циклодекстрина в подвижной фазе, в то время как удерживание остальных антоцианов даже незначительно возрастало.

В случае антоцианидинов комплексообразование происходит существенно более полно; комплекс включения имеет максимум абсорбции с заметным bathochromным сдвигом, и на суперпозиции электронных спектров для различных концентраций циклодекстринов обнаруживается характерная изобестическая точка, подтверждающая образование комплекса включения антоцианидина с циклодекстрином с существенным увеличением устойчивости молекулы. Кроме того, включение антоцианидина в полость циклодекстрина действительно увеличило стабильность антоцианидинов, что заметно даже при анализе изменения электронных спектров во времени.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ ГРУПП НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ТЕРПЕНОВЫХ МЕТАБОЛИТОВ В РАСТЕНИЯХ ЮЖНОЙ СИБИРИ

Е.П. Романенко, А.А. Нефедов, Е.В. Карпова, А.В. Ткачев

*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
пр. Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: atkachev@nioch.nsc.ru*

Летучие вещества растительного происхождения играют огромную роль в процессе жизнедеятельности самих растений, влияют на взаимодействие растений друг с другом и с организмами других групп (фитопатогенами, фитофагами), в результате эмиссии растениями (например, хвойными деревьями) попадают в огромном количестве в атмосферу и участвуют в образовании атмосферных аэрозолей.

В ходе комплексного исследования летучих веществ растений проведен сбор образцов эфирных масел в различных регионах Южной Сибири и сопредельных территорий (Новосибирская и Кемеровская области, Алтайский и Красноярский края, Республики Алтай, Тува, Хакасия, Восточно-Казахстанская область Республики Казахстан). Получены и детально исследованы стандартные хроматографические профили – «сесквитерпеновые отпечатки пальцев» в виде смесей высококипящих компонентов эфирных масел – уникальных по составу наборов, позволяющих определять принадлежность и происхождение образцов летучих веществ. Исследовано распределение монотерпеновых углеводов в экстрактах различной природы и в эфирных маслах основных лесобразующих пород хвойных деревьев на территории бывшего СССР (сосна, кедр сибирский, ель, пихта, лиственница) и различных видов можжевельника, а также в образцах эфирных масел растений семейства Зонтичных (Сельдерейных) и Сложноцветных (Астровых). Определены соотношения энантиомеров основных хиральных монотерпеноидов, входящих в состав изученных образцов – альфа- и бета-пиненов, камфена, сабинена, лимонена, бета-фелландрена, камфоры и борнеола. Изучено распространение основных моноциклических сески- и дитерпеновых соединений (гумулена, гермакрена D и цембрена) – предшественников широкого круга би- и трициклических терпеновых метаболитов растительного происхождения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 07-03-00620-а и № 13-03-00600-а).

ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОБНАРУЖЕНИЯ ПРОАЗУЛЕНОВ В РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ

Д.Л. Макарова¹, Д.В. Домрачев², А.В. Ткачев²

¹Новосибирский государственный медицинский университет, Красный пр., 52, Новосибирск, 630091 (Россия)

²Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: atkachev@nioch.nsc.ru

Растительные терпеноиды представляют собой интереснейшую группу природных биологически активных веществ. Однако не меньший интерес представляют собой некоторые *артефакты* – вещества, не содержащиеся в растительном сырье, но легко образующиеся из природных веществ в ходе переработки растительного сырья.

Одним из таких артефактов является хамазулен, который содержится в значительном количестве в эфирных маслах некоторых видов и хеморас тысячелистников, ромашек и полыней и который в решающей степени обуславливает полезные свойства соответствующих экстрактов.

Как артефакт, хамазулен образуется из так называемых проазуленов (или прохамазуленов) – определённых сесквитерпеновых лактонов гвайанового типа (гвайанолидов) – в результате каскада неферментативных превращений, включающих изомеризацию, дегидратацию, деацетилирование, окисление, декарбоксилирование. Проазулены (прохамазулены) имеют разную структуру для различных растительных объектов и зачастую представляют самостоятельный интерес как биологически активные вещества, а не только как предшественники азуленов.

Разработан экспресс-метод обнаружения нативных предшественников хамазулена (прохамазуленовых соединений) в растительном сырье. Метод основан на нестабильности прохамазуленов при нагревании в водной среде в присутствии кислот и включает комплекс экстракционных и хроматографических процедур, позволяющих в экспресс-режиме определить наличие в экстрактах прохамазуленовых соединений.

На примере экстрактов из сибирских хеморас полыни Понтийской (*Artemisia pontica*), полыни якутской (*Artemisia jacutica*) и полыни крупноголовой (*Artemisia macrocephala*) показано, что разработанный метод позволяет, во-первых, анализировать малые количества вещества и, во-вторых, локализовать прохамазулены во фракциях различной полярности и таким образом одновременно определить химическую природу предшественников азулена.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-03-00600-а).

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА *EUPHORBIA VIRGATA* WALDST., ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО В СИБИРИ

И.Д. Зыкова, А.А. Ефремов

Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия),
e-mail: izykova@sfu-kras.ru

Молочай лозный (*Euphorbia virgata* Waldst.) – многолетнее растение-сорняк из семейства молочайных (Euphorbiaceae Juss.). К семейству молочайных относятся не менее 300 родов и по меньшей мере 7500 видов. Они населяют главным образом тропические и субтропические области Африки, Южной Америки, Южной и Юго-Восточной Азии. На территории бывшего СССР вид распространен в южных и средних районах европейской части России и Западной Сибири и в Предкавказье. В настоящее время вид спорадически расселяется также в Восточной Сибири, Средней Азии и на Дальнем Востоке. В арктической зоне молочайные отсутствуют [1].

Химизм веществ, входящих в состав растений семейства, чрезвычайно разнообразен. В них обнаружены и полифенолы, и эфирные масла, и алкалоиды, и терпеновые смолы, и сапонины, и глюкозиды, и даже сенфольглюкозид (глюкозид горчичного масла). Вся наземная зеленая часть растения содержит млечный сок. Благодаря такому химическому разнообразию растения семейства находят разностороннее применение в медицине и технике [2]. Отсутствие в доступной научной литературе сведений о компонентном составе эфирного масла растений семейства Euphorbiaceae Juss. побудило авторов к данному исследованию.

Надземную часть *Euphorbia virgata* собирали в сухую погоду в фазу цветения в июле 2013 г. в окрестностях Красноярска. Заготовленные образцы сушили на воздухе при температуре окружающей среды в затененном месте. Эфирное масло получали методом исчерпывающей гидропародистилляции из предварительно измельченного воздушно-сухого сырья. Продолжительность процесса гидропародистилляции была установлена экспериментально на основании изучения динамики изменения выхода эфирного масла во времени и составила не менее 10 ч.

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на хроматографе Agilent Technologies 7890 А с квадрупольным масс-спектрометром MSD 5975 С в качестве детектора. Колонка кварцевая HP-5 (сополимер 5%-дифенил – 95%-диметилсилоксан) с внутренним диаметром 0,25 мм. Температура испарителя 280 °С, температура источника ионов 173 °С, газ-носитель – гелий, 1 мл/мин. Температура колонки: 50 °С (2 мин), программируемый нагрев 50–270 °С со скоростью 4 °С в минуту, изотермический режим при 270 °С в течение 10 мин.

Содержание отдельных компонентов оценивали по площадям пиков, а их идентификацию производили на основе сравнения времен удерживания и полных масс-спектров с соответствующими данными компонентов эталонных масел и чистых соединений, а также с использованием библиотеки масс-спектров Wiley275 (275 тысяч масс-спектров) [3], а также атласа масс-спектров и линейных индексов удерживания [4].

Эфирное масло надземной части *E. virgata* представляет собой жидкость темно-зеленого цвета со специфическим запахом. Согласно данным хромато-масс-спектрометрического анализа в эфирном масле *E. virgata*, произрастающего в окрестностях г. Красноярск, содержится более 30 индивидуальных компонентов, из которых 30 компонентов являются известными, легко идентифицируются и составляют 94,0% от цельного масла (табл.). Количественное содержание других компонентов не превышает 0,1%.

Из данных таблицы видно, что состав масла представлен в основном терпеноидами и сесквитерпеновыми соединениями – продуктами циклизации фарнезилпирофосфата. Такие масла, как правило, обладают противовоспалительными, седативными и антивирусными свойствами, потенциально могут оказывать противораковое действие. Учитывая то, что основной компонент масла – гермакрен Д – широко используется в производстве косметических средств по уходу за кожей, можно предположить, что эфирное масло молочая лозного (растения-сорняка) займет достойное место в перечне компонентов для создания препаратов для красоты и здоровья.

Таким образом, впервые установлены качественный и количественный составы эфирного масла, полученного из надземной части молочая лозного, произрастающего в Сибири.

Компонентный состав эфирного масла *B. scorzonifolium*

№	Линейный индекс удерживания	Компонент	Содержание, %
1	1033	Бензиловый спирт	0,7
2	1351	α -Кубебен	0,7
3	1392	β -Элемен	3,5
4	1412	Изокариофиллен	4,0
5	1432	β -Копаен	0,5
6	1456	Гумулен	2,1
7	1459	(Z)-Метилизоэвгенол	0,6
8	1484	Гермакрен Д	35,0
9	1500	Бициклогермакрен	4,6
10	1502	α -Мууролен	0,7
11	1510	(E,E)- α -Фарнезен	1,2
12	1517	γ -Кадинен	0,8
13	1520	7-эпи- α -Селинен	2,5
14	1531	Изошиобунон	1,4
15	1546	α -Калакорен	1,0
16	1551	(1E,4Z)-Гермакрен В	0,3
17	1576	γ -Азарон	0,6
18	1580	Спатуленол	0,6
19	1604	(Z)-Изоэлемицин	10,3
20	1631	Дигидроизокаламандиол	1,1
21	1644	τ -Мууролол	1,7
22	1649	δ -Кадинол	0,5
23	1658	α -Кадинол	2,2
24	1684	(E)-Азарон	3,2
25	1686	α -Бизаболол	0,7
26	1712	Пентадеканаль	1,7
27	1730	Хамазулен	0,9
28	1900	Нонадекан	2,0
29	1965	Ди-п-бутил-фталат	0,6
30	2113	Фитол	8,3

Список литературы

1. Ареалы лекарственных и родственных растений СССР. Л., 1983. 208 с.
2. Пастушенков Л.В. Лекарственные растения: использование в народной медицине и быту. Л., 1990. 384 с.
3. McLafferty F.W. The Wiley. NBS Registry of Mass Spectral Data; Wiley. London, 1989. 563 p.
4. Ткачев А.В. Исследование летучих веществ растений. Новосибирск, 2008. 969 с.

ЭФИРНОЕ МАСЛО СЕМЯН *PASTINACA SILVESTRIS*: КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ И АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ

И.Д. Зыкова, А.А. Ефремов

Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660075 (Россия),
e-mail: izykova@sfu-kras.ru

В настоящее время огромное количество микроорганизмов, прежде всего внутрибольничные штаммы, представляют собой угрозу для жизни и здоровья людей в связи с широким распространением мультирезистентности и, как следствие, трудностей подбора адекватной химиотерапии. В связи с этим ведется поиск новых препаратов, обладающих, с одной стороны, противомикробной активностью с отличным от привычных антибиотиков механизмом, и с другой – лишенных побочных эффектов.

Экспериментально доказано, что антимикробное действие эфирных масел распространяется практически на все группы микроорганизмов [1]. Учитывая тот факт, что в Сибири произрастает достаточное количество растений, имеющих в своем составе эфирные масла, представляло интерес исследовать состав эфирного масла из семян пастернака дикого, запасы которого позволяют осуществлять массовые заготовки данного растения.

Семена *P.silvestris* были собраны в местах естественного произрастания растения в окрестностях Красноярска в августе 2012 г. Эфирное масло из семян *P.silvestris* получали методом исчерпывающей гидропародистилляции. Проба воздушно-сухого сырья составляла 1200 г. Продолжительность процесса гидропародистилляции составила 44 ч. Количественно собранное в насадке Клевенджера эфирное масло отстаивалось, а затем было высушено над Na_2SO_4 . В процессе перегонки масло фракционировали в зависимости от времени его выделения. Компонентный состав определяли методом хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе Agilent Technologies 7890 А с квадрупольным масс-спектрометром Agilent Technologies 5975 С в качестве детектора. Содержание компонентов оценивали по площадям пиков, а идентификацию отдельных компонентов производили на основе сравнения времен удерживания и полных масс-спектров с соответствующими данными компонентов эталонных масел и чистых соединений, если они имелись. Для идентификации также использовались данные библиотеки масс-спектров Wiley275 (275 тысяч масс-спектров) [2] и атласа масс-спектров и линейных индексов удерживания [3]. При полном совпадении масс-спектров и линейных индексов удерживания идентификация считалась окончательной. Показатель преломления определяли с использованием высокоточного прибора Mettler Toledo RE 40D Refractometer. Антимикробную активность определяли методом серийных разведений в 0,5 мл питательного бульона [4]. В качестве тест-штаммов были использованы стандартные типовые культуры микроорганизмов: *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae*, *Staphylococcus aureus* 209p, MRSA (метициллин резистентный *Staphylococcus aureus*), *Proteus vulgaris*, предоставленные Красноярской краевой клинической микробиологической лабораторией.

Увеличение показателя преломления по мере выделения масла (табл. 1) свидетельствует о том, что состав эфирного масла изменяется с постоянным увеличением доли компонентов, имеющих более высокое значение показателя преломления. Хромато-масс-спектрометрический анализ показал, что в полученном эфирном масле содержится не менее 30 компонентов, которые легко идентифицируются по линейным индексам удерживания и масс-спектрам отдельных компонентов (табл. 2). Состав масла представлен в основном кислородсодержащими соединениями – эфирами, спиртами и альдегидами. Единственным представителем ациклических монотерпенов является β -мирцен. Основными компонентами масла являются *n*-октилбутаноат (31,93%), октилацетат (26,52%) и *Z*-азарон (13,13%). Анализ компонентов, содержащихся в полученных фракциях, подтверждает изменение состава масла в процессе его выделения. Отмечено уменьшение содержания *n*-октанола (от 3,0% в 1-й фракции до 0,2% – в 6-й), *n*-гексилбутаноата, октилацетата и увеличение количества *n*-гексилбутаноата и азаронов (*Z*- и *E*-). Кетопроизводные элемена (*эпи*-шибунон, шибунон, изо-шибунон), α -калакорен, 3-октен-1-ол-ацетат, γ -азарон и прейсокаламендиол появляются в составе эфирного масла после 40 ч от начала его выделения. Максимальное количество октилацетата (50,8%) сосредоточено в 1-ой фракции эфирного масла. Таким образом, изучив динамику выделения, можно получать эфирное масло с максимальным содержанием того или иного компонента.

Таблица 1. Данные по динамике выделения эфирного масла из семян *P. silvestris*

№ фракции	Время выделения, ч	Выход масла, %	Показатель преломления
1	0,75	15,0	1,4264
2	1,25	15,0	1,4257
3	2,00	17,0	1,4269
4	4,25	18,0	1,4293
5	9,75	20,0	1,4332
6	15,00	11,0	1,4453
7	11,00	4,0	1,4458
общее	44,00	100	1,4360

При определении антимикробной активности эфирного масла из семян *P. silvestris* установлено, что как масло в целом, так и его отдельные фракции обладают антимикробной активностью в отношении всех взятых в опыт микроорганизмов (табл. 3). Причем следует отметить, что изученное эфирное масло проявило антибактериальный эффект, сопоставимый с действием фурацелина и сангвиритрина (стандартные антибиотики). Предельная концентрация препарата фурацелина по отношению к *Escherichia coli* 7,8–15,6 мкг/мл, сангвиритрина – 62,5–125 мкг/мл [5]. Наибольшая антимикробная активность ко всем микроорганизмам отмечалась у первых трех фракций эфирного масла, причем первая фракция масла проявляла заметную активность по отношению к *Pseudomonas aeruginosa* и стафилококкам. Последние фракции масла практически не задерживали рост *Escherichia coli* и *Proteus vulgaris* (грамотрицательных бактерий).

Таблица 2. Компонентный состав эфирного масла семян *P. silvestris*

Линейный индекс удерживания	Компонент	Содержание, % от цельного масла						
		Цельное масло	Фракция 1	Фракция 2	Фракция 3	Фракция 4	Фракция 5	Фракция 6
991	β -мирцен	0,2	0,5	0,3	0,2	–	–	–
1003	окталь	0,1	0,6	0,3	0,2	–	–	–
1032	бензиловый спирт	0,1	0,6	0,8	0,7	0,7	0,7	0,6
1037	<i>цис</i> - β -оцимен	0,3	1,6	0,4	0,2	–	–	–
1047	<i>транс</i> - β -оцимен	0,2	1,1	0,2	–	–	–	–
1072	<i>n</i> -октанол	0,5	3,0	1,7	0,8	0,3	–	0,2
1193	<i>n</i> -гексилбутаноат	4,2	7,6	7,0	6,3	5,4	4,4	2,8
1200	(<i>Z</i>)-окт-2-ен-1-ол ацетат	1,6	4,7	3,2	2,5	1,9	1,3	0,5
1206	деканаль	0,8	–	0,4	0,3	–	–	–
1220	октилацетат	26,5	50,8	48,4	41,3	36,2	27,3	18,6
1285	борнилацетат	0,9	0,3	0,2	0,2	0,4	0,5	0,9
1378	(<i>Z</i>)-окт-2-ен-1-ол бутаноат	1,5	1,2	1,4	1,8	1,7	1,6	1,3
1393	<i>n</i> -октилбутаноат	31,9	17,9	27,6	35,6	39,7	43,7	36,5
1411	<i>n</i> -децилацетат	0,4	–	0,3	0,4	0,5	0,5	0,4
1418	кариофиллен	0,4	0,7	0,6	0,6	0,4	0,3	–
1441	2-фенилэтил бутаноат	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,2
1458	(<i>E</i>)- β -фарнезен	1,4	1,0	1,3	1,6	1,7	1,5	0,9
1493	<i>эпи</i> -шиобунон	0,3	–	–	–	–	–	0,3
1514	шиобунон	0,3	–	–	–	–	–	0,3
1524	β -сесквифелландрен	0,2	–	–	–	–	–	0,2
1530	изо-шиобунон	0,5	–	–	–	–	0,4	0,8
1543	α -калакорен	0,3	–	–	–	–	–	0,3
1572	не идентифицировано	0,1	–	–	–	–	0,2	0,2
1576	γ -азарон	0,4	–	–	–	–	0,3	0,7
1583	<i>n</i> -октанол гексаноат	3,2	0,5	1,3	2,3	3,4	5,2	7,2
1606	прейсокамендиол	0,2	–	–	–	–	–	0,3
1618	α -терпинеол пентаноат	0,5	–	–	–	0,3	0,3	0,6
1625	<i>Z</i> -азарон	13,1	2,6	2,6	3,6	5,3	8,2	18,2
1684	<i>E</i> -азарон	1,7	0,5	0,5	0,8	1,2	2,0	5,0
1965	ди- <i>n</i> -бутилфталат	0,5	–	0,2	–	–	0,2	0,5
2096	метиллинолеат	0,5	–	0,2	0,4	0,6	1,2	2,3

Примечание. Прочерк означает содержание компонента менее 0,1%.

Таблица 3. Антимикробная активность различных фракций эфирного масла семян *P. silvestris* (МПК, мкг/мл)

Эфирное масло	<i>Staphylococcus aureus</i> MRSA	<i>Staphylococcus aureus</i> 209p	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	<i>Proteus vulgaris</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
Цельное масло	1,32*	2,65	5,31	10,62	5,31	1,32
Фракция 1	1,32	1,32	5,31	5,31	5,31	0,66
Фракция 2	2,65	2,65	10,62	21,25	10,62	1,32
Фракция 3	5,31	5,31	10,62	42,50	21,25	2,65
Фракция 4	5,31	10,62	10,62	85,00	42,5	5,31
Фракция 5	10,62	21,25	21,25	85,00	85,00	10,62
Фракция 6	21,25	42,50	42,50	85,00	85,00	21,25

Примечание. * приведены средние значения из трех параллельных измерений.

Таким образом, в результате выполненной работы установлены компонентный состав и наличие антимикробной активности как цельного эфирного масла семян *P. silvestris*, так и отдельных фракций, полученных в процессе его выделения.

Список литературы

1. Burt S.A. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods: a review // Intern. J. Food Microbiol. 2004. Vol. 94. Pp. 223–253.
2. McLafferty F.W. The Wiley. NBS Registry of Mass Spectral Data; Wiley. London, 1989. 563 p.
3. Ткачев А.В. Исследование летучих веществ растений. Новосибирск, 2008. 969 с.
4. Поздеев О.К. Медицинская микробиология. М., 2008. 768 с.
5. Дмитрук С.И. Противовоспалительные свойства, антибактериальная и антифунгальная активности экстракта из надземной части *Prunella vulgaris* L. // Растительные ресурсы. 2001. №4. С. 92–97.

СЕЗОННЫЕ КОЛЕБАНИЯ В СОСТАВЕ ЭФИРНОГО МАСЛА ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ПИХТЫ СИБИРСКОЙ

Е.А. Ефремов, А.А. Ефремов

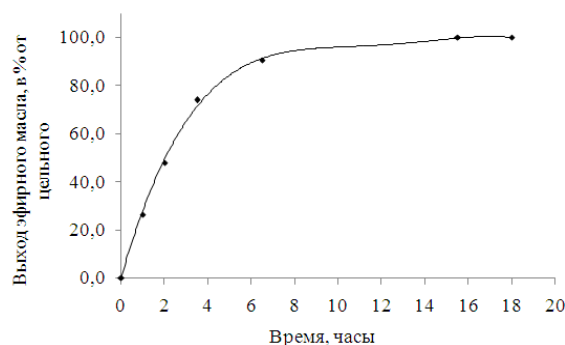
Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия),
e-mail: AEfremov@sfu-kras.ru

Известно, что компонентами эфирных масел являются различные терпеноиды, представляющие собой соединения, кратные по составу изопрену – C_5H_8 . Согласно общепринятым представлениям, источником изопреновых соединений является мевалоновая кислота, образующаяся, в свою очередь, из уксусной кислоты [1]. Очевидно, что фотосинтез уксусной кислоты и трансформация ее в мевалоновую кислоту с дальнейшим превращением ее в различные терпеноиды будет определяться температурным режимом, световым режимом, влажностью окружающей среды и другими факторами. Более того, образовавшееся эфирное масло не остается количественно и качественно неизменным [1], а претерпевает определенные изменения в своем составе, особенно это заметно в случае недревесных растений в различных стадиях его онтогенеза. В случае компонентов может быть также подвержено колебаниям, которые связаны со стадиями онтогенеза. В таком случае для хвойных древесных растений могут наблюдаться сезонные колебания как в составе отдельных терпеноидов, так и в количественном содержании самого масла. Так, в работах [2–5] нами показано, что компонентный состав эфирного масла пихты сибирской в зимний период несколько отличается от состава эфирного масла в летний и осенний период, а содержание масла в летний период максимально и составляет 5,40% от абсолютно сухого сырья. Для более полного описания картины накопления компонентов эфирного масла пихты сибирской в течение годовых сезонов мы получили аналогичные данные в весенний период, когда активно начинается фотосинтез органической массы древесной зелени, и обобщили все полученные данные в данном сообщении.

Характеристика исходного сырья и методика проведения экспериментов подробно описаны в [2–5]; здесь остановимся на общих закономерностях процесса и отличиях в компонентном составе масел.

Динамика выделения эфирного масла в условиях гидропародистилляции имеет продолжительность не менее 16–18 ч как из свежей древесной зелени, так и из предварительно высушенной (рис.). Выход эфирного масла и его основные физико-химические характеристики приведены в таблице 1.

Обращает на себя внимание тот факт, что выход эфирного масла в весенний период, осенний и зимний практически одинаков в пределах ошибки. Отметим также, что ошибка в определении выхода эфирного масла в данном случае минимизирована за счет большой разовой навески исходного сырья, которая составляла более 1,0 кг воздушно сухой навески (в.с.н.). В летний период содержание эфирного масла заметно больше, по всей видимости, за счет интенсивного процесса его образования. Плотность эфирного масла практически остается постоянной в пределах 0,904–0,912 г/см³. Показатель преломления также практически не изменяется в различные сезоны заготовки древесной зелени и составляет 1,470–1,472. Тем не менее компонентный состав масел заметно варьирует в зависимости от сезона (см. табл. 2). Основными компонентами эфирного масла пихты сибирской являются: сантен, альфа-пинен, камфен, бета-фелландрен, и борнилацетат, содержание которых составляет, как правило, от 3 до 37%.



Динамика выделения эфирного масла из летней древесной зелени пихты сибирской в условиях гидропародистилляции

Таблица 1. Выход, плотность и показатель преломления полученного эфирного масла пихты сибирской

№ п/п	Исходное сырье	Выход масла, % от в.с.н.	Плотность эфирного масла, г/см ³	Показатель преломления
1	Весенняя древесная зелень*	3,86±0,08	0,9121	1,4700
2	Летняя древесная зелень	5,40±0,16	0,9085	1,4701
3	Осенняя древесная зелень	3,78±0,22	0,9076	1,4704
4	Зимняя древесная зелень	3,92±0,23	0,9036	1,4720

* Весенняя древесная зелень собрана в мае месяце, летняя – в июле, осенняя – в октябре, зимняя – в январе.

Таблица 2. Компонентный состав эфирного масла древесной зелени пихты сибирской в различных годовых сезон

№ п/п	RI	Компонент	Содержание масла, % от цельного			
			Весеннее	Летнее	Осеннее	Зимнее
1	884	Сантен	4,48	3,33	3,49	3,17
2	920	Трициклен	2,64	2,27	2,41	2,28
3	931	Альфа-пинен	9,62	9,99	10,44	8,42
4	947	Камфен	21,07	19,47	22,71	20,57
5	978	Бета-пинен	1,72	1,02	0,97	1,37
6	992	Бета-мирцен	0,30	0,27	0,37	0,90
7	1004	Альфа-фелландрен	0,11	–	0,13	0,14
8	1010	3-карен	3,03	4,17	7,51	8,65
9	1028	Бета-фелландрен	7,69	8,45	6,65	9,17
10	1034	Бензиловый спирт	1,08	0,18	–	–
11	1087	Терпинолен	0,87	0,90	0,85	1,26
12	1146	Камфора	0,12	–	0,10	0,10
13	1164	Борнеол	1,57	2,97	0,21	6,82
14	1288	Борнилацетат	37,45	36,21	37,58	29,13
15	1386	Нерилацетат	0,22	–	0,16	0,26
16	1403	Лонгифолен	0,23	0,29	0,20	0,20
17	1410	Додеканаль	0,41	–	0,42	0,40
18	1421	Кариофиллен	1,96	3,98	2,02	2,08
19	1454	Гумулен	1,09	–	1,11	1,22
20	1477	Гамма-химахален	0,10	0,18	–	–
21	1496	Альфа-алескен	0,10	–	0,14	–
22	1500	Бета-химахален	0,10	0,15	–	–
23	1510	Бета-бизаболен	0,37	0,51	0,48	0,13
24	1524	Дельта-кадинен	0,10	–	0,13	0,30
25	1533	(Е)-γ-бизаболен	0,19	0,30	0,35	0,12
26	1565	(Е)-неролидол	0,15	0,14	–	0,10
27	1690	Альфа-бизаболол	1,29	2,29	0,54	0,22
28	1729	Хамазулен	0,11	0,02	–	1,40
ИТОГО:			98,17*	96,82	98,97	98,41

* имеются и другие терпеноиды, концентрация которых менее 0,1%.

Все эфирные масла содержат незначительное количество камфоры, а содержание борнилацетата максимально и достигает более 37% в весенний период. В зимний период его содержание заметно уменьшается, по видимому, за счет гидролитического расщепления до борнеола и уксусной кислоты, так как содержание борнеола в этот период достигает 6,8%. Обращает на себя внимание тот факт, что в эфирном масле пихты сибирской обнаруживается хамазулен, причем в летнем и осеннем масле его содержание минимально, а в зимнем масле достигает 1,4%. Этот компонент придает эфирному маслу синюю окраску, что для пихтового масла зафиксировано в наших работах впервые.

Список литературы

- Муравьева Д.А., Самылина И.А., Яковлев Г.П. Фармакогнозия. М., 2002. 654 с.
- Ефремов Е.А., Ефремов А.А. Компонентный состав эфирного масла июльской лапки пихты сибирской Красноярского края // Химия растительного сырья. 2010. №2. С. 135–138.
- Ефремов Е.А., Ефремов А.А. Компонентный состав эфирного масла октябрьской лапки пихты сибирской Красноярского края // Химия растительного сырья. 2010. №3. С. 121–124.
- Ефремов Е.А., Ефремов А.А. Компонентный состав эфирного масла зимней лапки пихты сибирской Красноярского края // Химия растительного сырья. 2012. №4. С. 113–117.
- Ефремов А.А. Метод исчерпывающей гидропародистилляции при получении эфирных масел дикорастущих растений // Успехи современного естествознания. 2013. №7. С. 88–94.

ДИНАМИКА ВЫДЕЛЕНИЯ И ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА СЕМЯН СИБИРСКОГО ВИДА ДУДНИКА ЛЕКАРСТВЕННОГО – ДУДНИКА НИЗБЕГАЮЩЕГО

О.С. Щипицына, А.А. Ефремов

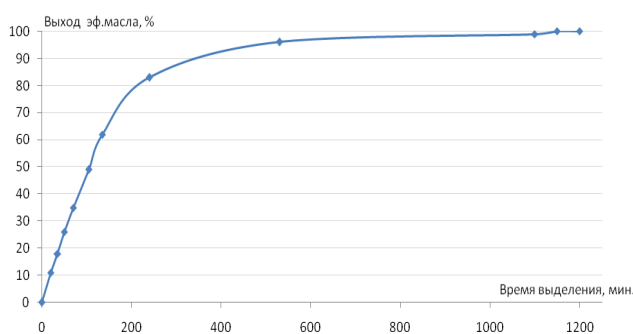
Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия),
e-mail: AEfremov@sfu-kras.ru

Дудник низбегающий (*Angelica decurrens* (Ledeb.) Fedtsch.) – один из многочисленных представителей растений рода дудник (*Angelica*), широко распространенный по всей Сибири и высокогорным областям Кузнецкого Алатау и Горной Шории [1, 2]. С учетом также того, что семена являются оптимальным растительным сырьем с точки зрения легкости заготовок и восполнимости растительных ресурсов, а также того, что в семенах содержание эфирного масла максимально [3, 4], в данной работе мы исследовали динамику выделения масла и компонентный состав отдельных фракций масла, полученных в процессе его выделения.

Заготовка сырья и методика эксперимента описаны в [3, 4]. Компонентный состав отдельных фракций и цельного масла определяли с использованием хромато-масс-спектрометрии.

Выход эфирного масла по данным пяти определений составил $2,55 \pm 0,16\%$ в расчете на абсолютно сухую навеску. Плотность и показатель преломления полученного в данном случае масла составил: $0,8526 \text{ г/см}^3$ и $1,4806$ соответственно. С целью более детального описания процесса выделения эфирного масла из семян дудника низбегающего нами была изучена динамика его выделения (рис.), а полученные фракции масла исследованы на показатель преломления и компонентный состав (табл. 1).

Из полученных данных следует, что процесс исчерпывающей гидропародистилляции эфирного масла из семян дудника низбегающего составляет не менее 20 часов, а состав фракций изменяется, о чем свидетельствуют данные таблицы 2.



Динамика выделения эфирного масла из семян дудника низбегающего в условиях исчерпывающей гидропародистилляции

Таблица 1. Изменение показателя преломления фракций эфирного масла дудника низбегающего в течение процесса его выделения.

№ п/п	Время выделения, мин	Масса фракции, г	Суммарное содержание фракций, % от цельного масла	Показатель преломления
1	20	3,91	11	1,4823
2	15	2,96	18	1,4822
3	15	2,70	26	1,4820
4	20	3,29	35	1,4822
5	35	3,15	49	1,4816
6	30	7,09	62	1,4813
7	105	7,95	83	1,4803
8	860	6,15	96	1,4754
ИТОГО	1200	37,20	100	1,4806

Таблица 2. Компонентный состав эфирного масла дудника низбегающего и его фракций

№ п/п	Линейный индекс удерживания	Компонент	Содержание, % от цельного масла				
			Фракция 1	Фракция 2	Фракция 3	Фракция 4	Цельное
1	2	3	4	5	6	7	8
1	926	3-туйен	0,07	0,08	0,10	0,09	1,91
2	932	α -пинен	12,85	15,71	18,92	22,14	16,91
3	947	Камфен	0,12	0,13	0,13	0,10	0,11
4	973	Сабинен	0,85	0,88	0,84	0,29	0,62
5	975	β -пинен	1,20	1,25	1,36	1,09	1,03
6	991	β -мирцен	1,41	1,41	1,34	0,70	0,98

1	2	3	4	5	6	7	8
7	1004	α -фелландрен	2,83	2,76	2,45	1,41	1,91
8	1010	З-карен	0,12	0,12	0,11	0,07	0,09
9	1024	<i>n</i> -цимен	–	–	–	0,39	0,53
10	1030	β -фелландрен	78,78	75,39	67,70	42,08	60,26
11	1033	бензиловый спирт	–	–	–	0,58	0,40
12	1038	<i>цис</i> - β -оцимен	0,13	0,11	0,10	–	0,08
13	1048	<i>транс</i> - β -оцимен	0,25	0,22	0,19	0,10	0,16
14	1086	Терпинолен	0,08	0,08	0,09	0,27	0,12
15	1177	терпинен-4-ол	–	–	0,11	0,24	0,19
16	1187	Криптон	0,20	0,07	0,26	0,28	0,28
17	1276	Фелландраль	–	0,06	0,19	1,45	0,40
18	1277	(–)-борнилацетат	0,11	0,15	0,26	0,21	0,27
19	1387	β -бурбонен	0,11	0,12	0,36	1,58	0,65
20	1392	β -элемен	0,07	0,10	0,53	3,25	1,22
21	1422	β -иланген	–	–	0,08	0,41	0,18
22	1427	β -копаен	–	–	–	0,24	0,11
23	1428	γ -элемен	–	–	–	0,40	0,15
24	1441	α -гваен	–	–	–	1,40	0,50
25	1456	Гумулен	0,24	0,32	1,01	3,50	1,63
26	1458	β -(Е)-фарнезен	–	–	–	0,35	0,15
27	1476	<i>транс</i> -кадина-1(6),4-диен	–	–	–	0,48	0,16
28	1480	γ -муrolен	–	–	0,80	1,62	1,10
29	1489	γ -гумулен	–	–	0,15	0,69	0,36
30	1494	бициклогермакрен	–	0,07	0,36	1,33	0,63
31	1502	α -муrolен	–	–	–	0,71	0,29
32	1508	α -бульнезен	–	–	0,27	0,93	0,40
33	1510	α -(Е, Е)-фарнезен	0,07	0,08	–	1,76	0,74
34	1517	γ -кадинен	–	–	0,17	0,60	0,25
35	1527	Δ -кадинен	–	–	0,16	1,36	0,48
36	1530	<i>транс</i> -даука-4(11)8-диен	–	–	–	0,30	0,14
37	1534	селина-4(15),7(11)-диен	–	–	0,09	0,86	0,40
38	1543	селина-3,7(11)-диен	0,12	0,14	0,64	2,83	1,33
39	1553	Элемол	–	–	0,16	1,32	0,53
40	1559	Элемицин	–	–	–	0,93	0,50
41	1580	Спауленол	–	–	0,13	0,61	0,33
42	1605	Копаборнеол	–	–	0,16	0,28	0,13
43	1730	Хамазулен	–	–	–	0,35	0,14
44	1817	Гексадеканаль	–	0,06	0,07	0,17	0,17
ИТОГО:			99,61	99,31	99,29	99,75	98,92

Фракция 1 собрана в первые 20 мин, фракция 2 – в период 35–50 мин, фракция 3 – в период 105–135 мин, фракция 4 – в период 210–1070 мин процесса.

Обращает на себя внимание тот факт, что основным компонентом в полученном эфирном масле является бета-фелландрен, содержание которого достигает 60,26%.

Список литературы

1. Пленник Р.Я., Гонтарь Э.М., Тюрина Э.М. Полезные растения Хакасии. Ресурсы и интродукция. Новосибирск, 1989. 271 с.
2. Минаева В.Г. Лекарственные растения Сибири. Новосибирск, 1991. 431 с.
3. Shchipitsyna O.S., Efremov A.A. Composition of Etheral Oil Isolated from Various Vegetative Parts of Angelica from the Siberian Region // Russ. J. of Bioorg. Chem. 2011. Vol. 37, N7. Pp. 888–892.
4. Щипицына О.С., Ефремов А.А. Сравнительный анализ эфирного масла из корней сибирского и европейского подвидов *Angelica archangelica* // Успехи современного естествознания. 2011. Т. 5. С. 126–128.

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА *BUPLEURUM SCORZONERAEOFOLIUM* L.

И.Д. Зыкова, А.А. Ефремов

Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия),

e-mail: izykova@sfu-kras.ru

Володушка козелецелистная (*Bupleurum scorzoneraefolium* L.), получившая в народной медицине название волчьего дуба, – многолетнее полукарпическое травянистое растение семейства Зонтичных высотой до 70 см. Листья темно-зеленые, плоские, ланцетовидные, к обоим концам суженные. Вдоль листовой пластинки проходит 5–7 резко выступающих жилок, придающих листу жесткость. Цветки красновато-коричневые, собраны в мелкие зонтики с малозаметной оберткой. Вид распространен на Алтае, в Туве, а также в степных районах Красноярского края, в Прибайкалье и Зауралье, реже в Приморье и Приамурье. Отдельные фрагменты ареала отмечены в Монголии и Китае [1].

Растение содержит аскорбиновую кислоту, каротин, флавоновые гликозиды и сапонины, дубильные вещества и эфирные масла [2]. Ранее авторами был исследован компонентный состав володушки золотистой сибирского региона [3]. В представленной работе впервые приводятся результаты хромато-масс-спектрометрического анализа эфирного масла надземной части *B. scorzoneraefolium*, произрастающей в Красноярском крае.

Исследования проводили в июле 2013 г. Надземную часть *B. scorzoneraefolium* собирали в сухую погоду в фазу цветения в окрестностях г. Красноярска. Заготовленные образцы сушили на воздухе при температуре окружающей среды в затененном месте. Эфирное масло получали методом исчерпывающей гидропародистилляции из предварительно измельченного воздушно-сухого сырья. Продолжительность процесса гидропародистилляции составила 6 часов.

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на хроматографе Agilent Technologies 7890 А с квадрупольным масс-спектрометром MSD 5975 С в качестве детектора. Колонка кварцевая HP-5 (сополимер 5%-дифенил – 95%-диметилсилоксан) с внутренним диаметром 0,25 мм. Температура испарителя 280 °С, температура источника ионов 173 °С, газ-носитель – гелий, 1 мл/мин. Температура колонки: 50 °С (2 минуты), программируемый нагрев 50–270 °С со скоростью 4 °С в минуту, изотермический режим при 270 °С в течение 10 мин.

Содержание отдельных компонентов оценивали по площадям пиков, а их идентификацию производили на основе сравнения времен удерживания и полных масс-спектров с соответствующими данными компонентов эталонных масел и чистых соединений, а также с использованием библиотеки масс-спектров Wiley275 (275 тысяч масс-спектров) [4], а также атласа масс-спектров и линейных индексов удерживания [5].

Полученный образец эфирного масла представляет собой легко подвижную жидкость светло-зеленого цвета легче воды. В составе масла обнаружено более 40 компонентов, 44 из которых, составляющих 99,9% от суммы всех компонентов масла, являются известными соединениями и легко идентифицируются (табл.)

Компонентный состав эфирного масла *B. scorzoneraefolium*

№	Линейный индекс удерживания	Компонент	Содержание, %
1	2	3	4
1	932	α -Пинен	1,0
2	973	Сабинен	2,9
3	975	β -Пинен	0,9
4	995	β -Мирцен	10,8
5	1010	3-Карен	1,1
6	1017	α -Терпинен	0,9
7	1024	п-Цимол	7,1
8	1028	Лимонен	11,0
9	1033	Бензиловый спирт	1,5
10	1038	<i>cis</i> - β -Оцимен	1,4
11	1041	Салициловый альдегид	0,4
12	1048	<i>trans</i> - β -Оцимен	12,8
13	1058	γ -Терпинен	2,9
14	1088	Терпинолен	0,5
15	1100	Линалоол	2,2
16	1101	Периллен	0,5
17	1177	Терпинен-4-ол	2,0
18	1191	α -Терпинеол	0,4
19	1192	Метилсалицилат	0,6
20	1197	Дигидроцитронеллол	0,6
21	1378	α -Копаен	0,9

1	2	3	4
22	1385	Геранилацетат	0,4
23	1391	<i>n</i> -Октилбутаноат	0,8
24	1392	β -Элемен	1,0
25	1412	Изокариофиллен	1,9
26	1423	Линалилбутаноат	0,6
27	1444	<i>транс</i> - β -Фарнезен	0,6
28	1445	Изогермакрен D	1,7
29	1484	Гермакрен D	12,1
30	1500	Бициклогермакрен	1,6
31	1518	(Z)- γ -Бисаболен	0,8
32	1527	δ -Кадинен	2,0
33	1565	β -Калакорен	0,4
34	1568	Минтоксид	2,0
35	1580	Спатуленол	3,0
36	1586	Кариофиллен оксид	1,6
37	1604	(Z)-Изоэлемицин	0,7
38	1640	Изоспатуленол	0,5
39	1643	τ -Кадиол	1,1
40	1649	δ -Кадиол	0,5
41	1658	α -Кадиол	1,9
42	1684	(E)-Азарон	1,0
43	1686	<i>эти</i> - α -Бизаболол	1,0
44	1712	Пентадеканаль	1,3
ИТОГО			99,9

Основными компонентами масла являются *транс*- β -оцимен (12,8%), гермакрен D (12,1%), лимонен (11,0%) и β -мирцен (10,8%).

Список литературы

1. Ареалы лекарственных и родственных растений СССР. Л., 1983. 208 с.
2. Махов А.А. Зеленая аптека. Красноярск, 1993. 528 с.
3. Зыкова И.Д., Ефремов А.А. Изучение компонентного состава эфирного масла и минерального состава володушки золотистой сибирского региона // Химия растительного сырья, 2013. №1. С. 119–124.
4. McLafferty F.W. The Wiley. NBS Registry of Mass Spectral Data; Wiley. London, 1989. 563 p.
5. Ткачев А.В. Исследование летучих веществ растений. Новосибирск, 2008. 969 с.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА СВЕЖИХ И ВЫСУШЕННЫХ КОРНЕВИЩ ИРИСА БОЛОТНОГО

О.А. Михайленко

Национальный фармацевтический университет, ул. Пушкинская, 53, Харьков, 61002 (Украина),
e-mail: z_ola07@mail.ru

В последнее время современная медицина уделяет большое внимание исследованию биологически активных соединений лекарственного растительного сырья с целью создания высокоэффективных лекарственных препаратов. В связи с этим фармакогностическое изучение перспективных дикорастущих растений флоры Украины с целью расширения ассортимента фитопрепаратов является актуальной задачей.

При стандартизации эфирномасличных растений важно проводить идентификацию компонентного состава эфирного масла. Цель данной работы – проследить степень изменения компонентного состава эфирного масла корневищ ириса болотного при хранении в сравнении с маслом из свежего сырья. При длительном хранении эфирномасличного сырья, помимо изменения компонентного состава, значительно меняется количественный выход масла.

Ирис болотный *Iris pseudacorus* L. (*Iridaceae*) встречается почти по всей территории Европейской России (кроме Крайнего Севера и полупустынных районов), а также на Кавказе и на юге Западной и Восточной Сибири, на Украине [1]. Растет по болотам, заболоченным берегам рек, озер. В народной медицине применяют отвар корневищ ириса при заболеваниях кожи, хронических бронхитах, пневмониях, ангинах, а также как тонизи-

рующее, противовоспалительное и мочегонное средство, в особенности при заболеваниях органов мочевого выделения [2]. Ароматы эфирного масла ириса нормализуют функцию головного мозга, обладают детоксикационным, диуретическим и отхаркивающим действием [3]. «Фиалковый корень» в свежем виде обладает неприятным запахом, но после высушивания в течение трех-четырех месяцев постепенно приобретает аромат фиалки, который сохраняется 2–3 года. Действующими веществами ириса болотного являются: эфирное масло, флавоноиды, сахара, крахмал, слизь, смола, дубильные вещества [3].

Объектом исследования были корневища ириса болотного (Харьковская обл., с. Борщевая, осень 2010), которые хранились в течение трех лет. Полученные результаты сравнивали с данными анализа эфирного масла свежего сырья, которые были проведены ранее [4].

Эфирное масло получали методом гидроdistилляции [5]. Летучие соединения корневищ ириса болотного исследовали хромато-масс-спектрометрическим методом [6] на хроматографе Agilent Technologies 6890N с масс-спектрометрическим детектором 5973 по методике, описанной ранее [4].

Условия анализа: хроматографическая колонка – капиллярная INNOWAX; внутренний диаметр – 0,25 мм; длина – 30 м. Скорость газа-носителя (гелий) 1,2 мл/мин. Температура нагревателя ввода пробы – 250 °С. Температура термостата, программируемая от 50 до 250 °С со скоростью 4 град/мин.

Предыдущие исследования компонентного состава эфирного масла свежих корневищ ириса болотного выявили 29 соединений, из них было идентифицировано 17 веществ. Выход масла составил 0,10%. В составе масла доминировали монотерпеноиды (эвгенол) и сесквитерпеноиды (скален (20,52%), γ -куркумен, α -бисабол, β -бисабол и др.).

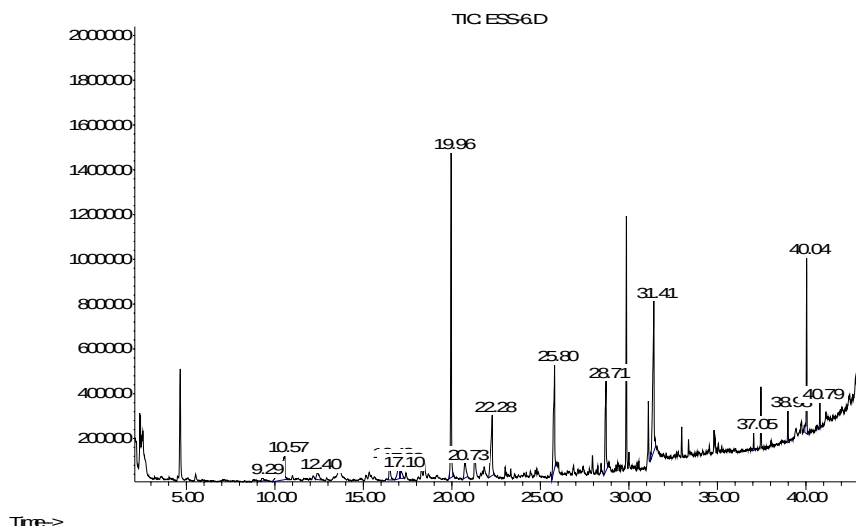
Дополнительно было проведено хромато-масс-спектрометрическое исследование состава эфирного масла корневищ ириса болотного со сроком высушивания 3 года. Выход составил 0,02%. В результате качественно и количественно было установлено наличие 16 компонентов, из них 15 идентифицировано. Установлено наличие тритерпеноида скалена в количестве 11,30%; монотерпеноида терпинен-4-ола (2,84%); ароматического соединения – 2-метокси-4-винилфенола (3,16%). В составе доминируют малолетучие компоненты – жирные кислоты: пальмитиновая (21,49%), каприновая (13,78%), капроновая (12,96%), лауриновая (14,24%), а также миристиновая кислота (10,86%), которая по литературным данным является неотъемлемым компонентом выдержанного эфирного масла ириса.

Сопоставление химического состава эфирного масла, испаряемого живым растением, и эфирного масла, полученного нами из высушенных корневищ ириса болотного методом гидроdistилляции, показывает, что живым растением испаряются легколетучие компоненты монотерпеновой фракции, в том числе сложные эфиры, содержащиеся в небольших количествах, но обуславливающие аромат растения. По качественному составу высушенное сырье отличается от живого растения составом, так как монотерпеноиды, обладая более низкими температурами кипения, при хранении улетучиваются быстрее. Следует отметить, что в составе эфирного масла сохраняется тритерпеноид скален, что в дальнейшем можно использовать в качестве маркера в хемотаксономии и хемосистематике.

Состав летучих компонентов эфирного масла корневищ *Iris pseudacorus* L. (содержание компонентов дано в % по отношению к цельному эфирному маслу)

№	RT, мин	%	Компонент
1	09,28	0,72	6-метил-5-гептен-2-он
2	10,57	12,96	капроновая кислота
3	12,40	2,04	не идентифицирован
4	16,48	2,84	терпинен-4-ол
5	17,02	3,15	каприновая кислота
6	17,10	1,75	деканаль
8	20,73	3,16	2-метокси-4-винилфенол
9	22,28	10,63	каприновая кислота
10	25,80	14,24	лауриновая кислота
11	28,70	10,86	миристиновая кислота
12	31,41	21,49	пальмитиновая кислота
13	37,04	1,01	пентакозан
14	38,98	2,05	гептакозан
15	40,04	11,30	скален
16	40,78	1,80	нонакозан

Abundance



Хроматограмма эфирного масла
высушенных корневищ *Iris*
pseudacorus L.

Список литературы

1. Mosyakin S.L., Fedoranchuk M.M. Vascular plants of Ukraine. A nomenclatural checklist / Editor S.L. Mosyakin, Kiev, 1999, 346 p.
2. Ефремов А.П., Шретер А.И. Травник для мужчин. М., Асада, 1996, 352 с.
3. Khare C.P. Indian medicinal plants. Berlin, Heidelberg, 2007, 836 p.
4. Затыльников О.А., Ковалев В.Н., Ковалев С.В. Исследование компонентов эфирных масел ириса болотного // Растительные ресурсы. 2013. Т. 49, вып. 2. №2, С. 233–240.
5. Черногород Л.Б., Виноградов Б.А. Эфирные масла некоторых видов рода *Achillea* L., содержащие фразгранол // Растительные ресурсы. 2006. Т. 42, Вып. 2. С. 61–68.
6. Bicchi C., Brunelli C., Cordero C., Rubiolo P., Galli M. Direct resistively heated column gas chromatography (Ultra-fast module-GC) for high-speed analysis of essential oils of differing complexities // J. Chromatogr. A., 2004. Vol. 1024, N1–2. С. 195–207.

ПРОТИВОМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ НЕКОТОРЫХ РАСТЕНИЙ АСТРАХАНСКОГО РЕГИОНА

А.Г. Тырков¹, Е.А. Юртаева², Л.Т. Сухенко¹

¹Астраханский государственный университет, пл. Шаумяна, 1, Астрахань, 414000 (Россия),
e-mail: tyrkov@rambler.ru

²Научно-исследовательский институт по изучению лепры, пер. Н. Островского, 3, Астрахань,
414057 (Россия)

Неуклонное расширение спектра внутрибольничных инфекций, рост резистентности болезнетворных микроорганизмов к антибиотикам, высокий уровень заболеваемости населения способствуют поиску альтернативных средств, обладающих широким спектром антимикробного действия. Одним из таких средств являются эфирные масла, представляющие собой многокомпонентные смеси летучих соединений. В Астраханском регионе произрастает большое количество растений, содержащих в своем составе эфирные масла, поэтому определение антимикробной активности ряда эфирных масел представлялось весьма актуальной задачей. Для исследования антимикробной активности эфирных масел были использованы как дикорастущие, так и культурные растения, произрастающие в Астраханском регионе и содержащие в своем составе более 0,5% эфирного масла. В качестве объектов исследования выбраны робиния псевдоакация, софора японская, лофант анисовый, полынь эстрагон, полынь австрийская, чабрец, розмарин лекарственный, мята перечная, базилик благородный и Melissa лекарственная. Эфирные масла этих растений получены методом паровой гидродистилляции из воздушно-сухого сырья, в течение периода, обеспечивающего максимальное количество масла, хранили в темных флаконах при температуре 4–5 °С. Химический состав основных компонентов полученных масел известен в литературе и приведен в ряде работ [1–4].

Антимикробную активность определяли методом серийных разведений в 0,5 мл питательного бульона [5]. В качестве тест-культур использовали штаммы возбудителей госпитальных инфекций: *Escherichia coli* CK, B-1919 *Bacillus mesentericum*-3, *Pseudomonas aeruginosa* 165, *Staphylococcus aureus* 209, *Proteus vulgaris*, *Klebsiella pneumoniae*, *Acinetobacter calcoaceticus*, *Staphylococcus aureus* MRSA. Штаммы тест-культур были предоставлены ГосНИИ генетики РАН. В работе исследовано влияние активных веществ эфирных масел на дыхательную систему изучаемых микроорганизмов. Уровень дыхания или его подавления наблюдали по степени потребления глюкозы с индикатором метиленовой синью. Исследование состояло из 5 серий экспериментов, чистые бактериальные культуры выращивали на питательной агаровой среде, помещенной в термостат при 37 ± 1 °C. Микробные клетки со среды смывали через 18–20 ч 0,89% раствором хлорида натрия, взвесь готовили по стандарту мутности $1 \cdot 10^9$ кл/мл (10 ед. мутности). Для получения соответствующего разведения микробной взвеси готовили ряд последовательных семикратных разведений. После определения «рабочей дозы» тест-культуры титровали эфирное масло путем двукратных разведений в объеме 0,5 мл мясо-пептонного бульона. Последняя пробирка в контрольном ряду не содержала эфирного масла и служила контролем дигидрогеназной активности клеток тест-культуры. В результате микробная нагрузка в пробирке соответствовала «рабочей дозе» тест-культуры. Пробирки с эфирным маслом и тест-культурой ставили на 24 ч на экспозицию при 37 °C, а затем вносили индикатор метиленовой сини с глюкозой и мясо-пептонным агаром, содержимое пробирок перемешивали и инкубировали в течение часа при температуре 37 ± 1 °C. Результат учитывали по цвету питательной среды, если индикатор обесцвечивался, то это свидетельствовало об отсутствии подавления, если цвет не менялся, то это свидетельствовало о блокировании дыхательных ферментов клеток тест-культур активными компонентами эфирных масел. Антимикробная активность эфирных масел по отношению к ряду грамотрицательных бактерий *E.coli* CK, *Pseudomonas aeruginosa* 165, *Proteus vulgaris*, *Klebsiella pneumoniae*, *Acinetobacter calcoaceticus* приведена в таблице 1.

Из данных таблицы следует, что эфирные масла обладают различной антимикробной активностью, которая варьирует в широких пределах. Наибольшую активность эфирные масла проявляют к микроорганизмам *Pseudomonas aeruginosa* 165 и *Acinetobacter calcoaceticus*. Слабее подавляется рост бактерий *E.coli* CK. Наиболее яркой антимикробной активностью по отношению ко всем бактериям обладают эфирные масла лопуха, анисового и мяты перечной. Эфирные масла полыни эстрагон и полыни австрийской, по-видимому, проявляют более слабую антимикробную активность. Антимикробная активность эфирных масел по отношению к грамположительным бактериям B-1919 *Bacillus mesentericum*-3, *St. aureus* 209, *St. aureus* MRSA приведена в таблице 2.

Таблица 1. Антимикробная активность эфирных масел по отношению к штаммам грамотрицательных бактерий

Эфирное масло	МПК (мкг/мл) по отношению к				
	<i>E.coli</i> CK	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> 165	<i>Proteus vulgaris</i>	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	<i>Acinetobacter calcoaceticus</i>
Робиния псевдоакация	20	5*	20	5*	10
Софора японская	10	2,5*	5	10	5
Лопух анисовый	5*	2,5	1,25*	2,5	1,25*
Полынь эстрагон	10	2,5	1,25*	5	1,25*
Полынь австрийская	10	2,5*	1,25	5	1,25
Чабрец	5	10	2,5*	5	5*
Розмарин лекарственный	10	10	10	5*	10
Мята перечная	5	2,5*	2,5	1,25*	5
Базилик благородный	10	5*	10	5	10
Мелисса лекарственная	20	5	1,25	5	2,5*

* Различия между повторами достоверны при $p = 0,95$.

Таблица 2. Антимикробная активность эфирных масел по отношению к штаммам грамположительных бактерий

Эфирное масло	МПК (мкг/мл) по отношению к		
	<i>Bacillus B-1919 mesentericum</i> -3	<i>Staphylococcus aureus</i> 209	<i>Staphylococcus aureus</i> MRSA
Робиния псевдоакация	5*	0,63*	5
Софора японская	20	1,25*	2,5
Лопух анисовый	2,5	0,63*	0,31*
Полынь эстрагон	1,25*	1,25	0,63*
Полынь австрийская	10	0,63*	1,25*
Чабрец	5	1,25*	0,63*
Розмарин лекарственный	10	2,5*	5
Мята перечная	10	2,5	1,25*
Базилик благородный	20	1,25*	2,5
Мелисса лекарственная	40	0,63*	2,5*

* Различия между повторами достоверны при $p = 0,95$.

Из данных таблицы 2 видно, что наибольшую активность по отношению к грамположительным бактериям проявляют эфирные масла лопуха анисового, полыни эстрагон и чабреца.

Таким образом, данные таблиц 1 и 2 свидетельствуют, что эфирные масла наиболее активны по отношению к грамположительным микроорганизмам, причем наибольшую активность проявляют эфирные масла лопуха анисового, чабреца, полыни эстрагон, робинии псевдоакалии.

Список литературы

1. Дудченко Л.Г., Козьяков А.С., Кривенко В.В. Пряно-ароматические и пряно-вкусовые растения. Киев, 1989. С. 10–11.
2. Сокольский И.Н., Самылина И.А., Беспалова Н.В. Фармакогнозия. М., 2003. С. 180–407.
3. Гуринович Л.К., Пучкова Т.В. Эфирные масла: химия, технология, анализ и применение. М., 2005. С. 158–163.
4. Великородов А.В., Ковалев В.Б., Тырков А.Г., Дегтярев О.В. Изучение химического состава и противогрибковой активности эфирного масла *Lophanthus anisatum* Benth. // Химия растительного сырья. 2010. №2. С. 143–146.
5. Герхард Ф. Методы общей бактериологии. М., 1983. С. 29.

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА *THYMUS SERPYLLUM* L.

Г.А. Губаненко

Сибирский федеральный университет, ул. Л. Прушинской, 2, Красноярск, 660075, (Россия),
e-mail: gubanenko@list.ru

Во флоре России род тимьян *Thymus* L. наиболее разнообразно представлен в горах и горно-степных районах юга Западной и Восточной Сибири, и на Дальнем Востоке. Систематика этого крупного в целом рода остается весьма сложной в силу изменчивости не только морфологических, но и химических признаков [1]. Государственная фармакопея СССР включает два вида – тимьян обыкновенный (*Thymus vulgaris* L.) и чабрец (тимьян ползучий *Thymus serpyllum* L.) Как известно, тимьян ползучий относится к числу официальных видов, используется главным образом как отхаркивающее средство [2], а также применяется как пряноароматическое растительное сырье для производства пищевых продуктов.

Эфирное масло чабреца является одним из наиболее важных составляющих комплекса биологически активных веществ, представляющих собой смесь моно- и сесквитерпеновых углеводов и их кислородсодержащих производных – спиртов, фенолов, альдегидов, кетонов, простых и сложных эфиров. Оно обычно характеризуется высоким содержанием тимола, карвакрола и других фенольных компонентов.

Потребительские свойства эфирного масла тимьяна ползучего характеризуются богатой гаммой ароматов: лимонным, тимольным, линалооловым, гераниоловым, камфорным и часто смешанным, их обуславливает наличие гераниола и линалоола, при этом оно имеет терпкий вкус и обладает антисептическими свойствами [3]. Благодаря указанным свойствам эфирное масло тимьяна ползучего используется в пищевой промышленности.

Многими исследователями доказано, что состав эфирных масел и соотношение его компонентов не всегда постоянен и под влиянием различных факторов окружающей среды может существенно меняться [4]. Кроме того, существуют различные хемотипы (хеморасы) одного вида растений, не отличимые по морфологическим признакам, но имеющие значительные отличия в химическом составе эфирных масел, что предопределяет их практическое применение.

Эфирные масла тимьянов делятся по составу основных компонентов на следующие хемотипы:

- тимольный и карвакрольный хемотип, в эфирном масле преобладают соответственно тимол и карвакрол;
- гераниольный хемотип, доминирующими являются гераниол и продукты его изомеризации, этерификации и окисления, обладающие лимонным запахом;
- линалоольный хемотип, характеризуется преобладанием в составе масла линалоола и/или линалилацетата, обладающих запахом цветов ландыша;
- терпинеольный хемотип, содержит главные компоненты эфирного масла лимонен и α -терпинеол.

Наибольший интерес с медицинской точки зрения представляет эфирное масло тимольного и карвакрольного хемотипов, обладающее наиболее высокой биологической активностью. В пищевой и парфюмерной промышленности востребованы эфирные масла линалоольного и гераниольного хемотипов, имеющие специфический ярко выраженный приятный аромат. Эфирное масло тимьяна ползучего, по литературным данным, можно отнести к тимольному, карвакрольному или гераниольному хемотипу, так как в содержании некоторых из них преобладает тимол и карвакрол в пределах от 10 до 80%, или гераниол – почти 60% [5]. Существование указанных хемотипов различных видов тимьянов с разнообразным составом эфирных масел говорит о необходимости их хроматографического анализа для контроля качества растительного сырья.

Цель данной работы – изучение индивидуального компонентного состава тимьяна ползучего, заготовленного на юге Красноярского края.

Сбор материала проводили в местах естественного произрастания в степных условиях Богградского района, в фазе полного цветения растений. Использовали растения, произрастающие на расстоянии 10–15 км от населенных пунктов. Для выбора опытных площадок и модельных растений использовали обычные методы, принятые в ботанических исследованиях. Эфирное масло получали методом гидродистилляции из воздушно-сухого сырья [3]. Исследование качественного состава эфирного масла проводилось на газовом хроматографе с масс-селективным детектором (хромато-масс-спектрометре) Hewlett-Packard G-1801A.

Впервые изучен химический состав и содержание эфирного масла тимьяна ползучего, собранного на юге Красноярского края в фазу цветения, что обусловлено максимальным его выходом 0,55% к а.с.с. в этот период. Полученные результаты согласуются с данными работы Р.Я. Пленник, по количеству 0,6–1,35% эфирного масла разных видов тимьянов в природных популяциях Республики Хакасии [6]. Проведенные нами исследования за несколько лет показывают, что отклонения по количеству и составу эфирного масла тимьяна ползучего незначительны, что свидетельствует о постоянстве его химических соединений.

В результате хромато-масс-спектрометрического исследования определен индивидуальный состав эфирного масла тимьяна ползучего. Доминирующая доля компонентов представлена кислородсодержащими веществами более 64,21% от массы эфирного масла. В этой фракции идентифицированы девять соединений, среди которых преобладающими по количественному содержанию являются борнеол 26,65% и камфора 18,97%, обуславливающие камфорный запах масла, их доля от всей массы фракции составляет более 68% (табл. 1).

Монотерпеновая фракция веществ эфирного масла тимьяна занимает более 33,45 %. Среди летучих соединений преобладают 1,8-цинеол 10,86 % и камфен 8,41 %, придающие маслу камфорный запах. Данная фракция эфирного масла представлена 11 веществами (табл. 2).

Массовая доля сесквитерпеновых компонентов в эфирном масле тимьяна незначительна 2,34%. В этой фракции эфирного масла обнаружены лишь четыре компонента, более 41% от массы масла приходится на кариофиллен – α -оксид (табл. 3).

Тимол и карвакрол, основные действующие вещества тимьянов, в эфирном масле тимьяна ползучего, заготовленного на юге Красноярского края, не обнаружены. Однако, по данным А.Н. Рабжаевой, *Thymus serpyllum* L., собранный в Хакасии, содержит до 50% тимола и 20% карвакрола [7].

Таблица 1. Состав кислородсодержащих компонентов эфирного масла *Thymus serpyllum* L. ($M \pm m$, $n=6$)

Наименование компонента	Содержание, % к эфирному маслу от а.с.с.		
Линалоолоксид	0,39 $\pm$ 0,06	Камфора	18,97 $\pm$ 0,56
<i>транс</i> -линалоолоксид	0,20 $\pm$ 0,03	Борнеол	26,65 $\pm$ 0,89
Линалоол	3,74 $\pm$ 0,12	Терпинеол 4	5,68 $\pm$ 0,26
<i>n</i> -мент-2-ен-1-ол	0,09 $\pm$ 0,01	α -терпинеол	5,39 $\pm$ 0,37
Борнилацетат	5,70 $\pm$ 0,33		

Таблица 2. Состав монотерпенов эфирного масла *Thymus serpyllum* L. ($M \pm m$, $n=6$)

Наименование компонента	Содержание, % к эфирному маслу от а.с.с.		
Трициклен	0,29 $\pm$ 0,04	β -мирцен	1,62 $\pm$ 0,18
α -пинен	2,55 $\pm$ 0,18	α -терпинен	0,49 $\pm$ 0,05
Камфен	8,41 $\pm$ 0,41	П-цимол	1,63 $\pm$ 0,16
Сабинен	0,16 $\pm$ 0,07	Лимонен	1,25 $\pm$ 0,14
β -пинен	1,08 $\pm$ 0,19	1,8-цинеол	10,86 $\pm$ 0,76
γ -терпинен	0,97 $\pm$ 0,12		

Таблица 3. Состав сесквитерпенов эфирного масла *Thymus serpyllum* L. ($M \pm m$, $n=6$)

Наименование компонента	Содержание, % к эфирному маслу		
β -бурбонен	0,39 $\pm$ 0,04	Патчуленол	0,39 $\pm$ 0,08
<i>транс</i> -нералидол	0,75 $\pm$ 0,09	Кариофиллен- α -оксид	1,10 $\pm$ 0,12

Таким образом, полученные впервые результаты индивидуального состава компонентов эфирного масла тимьяна ползучего, произрастающего на юге Красноярского края, в Богградском районе, позволяют сделать вывод, что масло можно отнести к терпинеольному хемотипу. Поскольку содержание лимонена составляет 1,25%, α -терпинеола – 5,39%, а количество линалоола также высоко – 3,74%. Принадлежность полученного эфирного масла тимьяна ползучего к этому хемотипу и изученные потребительские свойства определяют его дальнейшее практическое использование в качестве источника вкусоароматических веществ для пищевых продуктов. Кроме того, в компонентном составе эфирного масла тимьяна ползучего отсутствуют вкусоароматические вещества, запрещенные для производства пищевых продуктов.

Список литературы

1. Сур С.В., Тулюпа Ф.М., Толок А.Я., Пересыпкина Т.Н. Состав эфирных масел травы чабреца // Химико-фармацевтический журнал. 1988. №11. С. 1361–1366.
2. Государственная фармакопея СССР. Вып. 1, 2. 11-е изд. М., 1990. 366 с.
3. Сур С.В. Состав эфирных масел травы чабреца // Растительные ресурсы. 1993. Вып. 1. С. 98–115.
4. Ткачев А.В. Исследование летучих веществ растений. Новосибирск, 2008. 969 с.
5. Сур С.В. Состав эфирных масел травы чабреца // Химико-фармацевтический журнал. 1988. №11. С. 1361–1366.
6. Пленник Р.Я. Полезные растения Хакасии. Ресурсы и интродукция. Новосибирск, 1989. 271 с.
7. Рабжаева А.Н. Особенности накопления биологически активных веществ *Thymus baicalensis* Serg. в зависимости от экологических факторов : автореф. дис. ... канд. биол. наук. Улан-Удэ, 2011. 24 с.

СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА И МИНЕРАЛЬНОГО КОМПЛЕКСА *ARTEMISIA SCOPARIA* L., ПРОИЗРАСТАЮЩЕЙ В ВЫСОКОГОРЬЕ ЮЖНОЙ ФЕРГАНЫ

П.К. Игамбердиева¹, А.А. Ибрагимов², Б.Ё. Абдуганиев³, Н.С. Осинская⁴

¹Ферганский филиал Ташкентской медицинской академии, Фергана, 150100 (Узбекистан),
e-mail: parizod70@mail.ru

²Ферганский государственный университет, Фергана, 150100 (Узбекистан)

³Гостаможенный комитет РУз, экспертная лаборатория, Ташкент, 702102 (Узбекистан)

⁴Институт ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент, 702132 (Узбекистан)

Флора Ферганской долины богата дикорастущими растениями, содержащими большое количество полезных веществ, за счет которых можно значительно обогатить список пригодных для фитотерапии растений. К их числу относится вид *Artemisia scoparia* (полынь метельчатая), широко распространенная не только в Ферганской долине, но и в Центральной Азии [1, 2].

Методом хромато-масс-спектрометрии исследован химический состав эфирного масла, полученного гидродистилляцией из воздушно-сухого сырья лекарственного растения *Artemisia scoparia* L., произрастающей в горных регионах Южной Ферганы. Фракция эфирного масла получена перегонкой с водяным паром. Состав получали методом хромато-масс-спектрометрии на приборе HP-5972 series II с хроматографом HP-5890 series II. Использована капиллярная колонка HP-5 MS, размер 0,25 мм × 30 м, температура колонки 40–270 °C (4 °C/мин), газ – гелий. Библиография масс-спектров NBS 75 K.L. [3]

Основными составляющими эфирного масла являются *camphor* (39%), *eucalyptol* (52%), *benzene* (4%), *camphene* (7%), которые составляют 99,98% массы смеси, а остальные 22 пика – минорные компоненты, их содержание очень мало (в сумме 0,02%).

Вместе с тем, методом нейтронно-активационного анализа в надземной части *Artemisia scoparia* L. было установлено количественное содержание 42 макро- и микроэлементов [4]. Выявлено, что *Artemisia scoparia* L. накапливает в процессе своей жизнедеятельности значительные количества макро- и микроэлементов, таких, как калий – 42600 мкг/г, кальций – 38700 мкг/г, магний – 7640 мкг/г, хлор – 7600 мкг/г, железо – 2970 мкг/г, натрий – 920 мкг/г, марганец – 89 мкг/г и цинк – 35 мкг/г. Колебания остальных макро- и микроэлементов незначительны. Содержание тяжелых металлов в органах *Artemisia scoparia* L. не превышает предельно-допустимой нормы, поэтому растение может быть рекомендовано к медицинскому использованию.

Таким образом, приведенные выше сведения об исследовании эфирномасличного растения *Artemisia scoparia* L. свидетельствуют о перспективности его использования в качестве источников новых эффективных лекарственных средств и биологически активных добавок.

Список литературы

1. Игамбердиева П.К., Осинская Н.С. Исследование минерального комплекса вегетативной части *Stevia rebaudiana* и *Artemisia scoparia* Waldst. et kit // Химия растительного сырья. 2010. №4. С. 121–124
2. Кароматов И.Д. Простые лекарственные средства // Узбекистан. 2012. С. 358–360.
3. Igamberdieva P.K., Ibragimov A.A., Abduganiev B.Y., Structure of essence *Artemisia annua*, Fergana growing in high mountains // X международный симпозиум по химии природных соединений. Ташкент – Бухара, 2013. С. 147.
4. Авцын А.П. и др. Микроэлементозы человека: этиология, классификация, органопатология. М., 1991. 496 с.

СОСТАВ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ШЕЛУХИ ШИШЕК И СКОРЛУПЫ СЕМЯН *PINUS SIBIRICA DU TOUR* И *PINUS KORAIENSIS L.*

В.Г. Ширеторова

Байкальский институт природопользования СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 (Россия),
e-mail: vshiretorova@rambler.ru

Одним из уникальных биологически активных видов сырья для получения продуктов функционального питания, содержащих практически весь спектр функциональных ингредиентов, являются семена кедровых сосен – кедровые орехи, произрастающие в таежных зонах, отдаленных от влияния пылегазовых выбросов промышленных предприятий, на почвах, не обрабатываемых химическими удобрениями, пестицидами и гербицидами. Большие объемы заготовок и повышенный интерес к орехам сосны сибирской обусловлены чрезвычайно емким их энергетическим запасом, питательностью и хорошей усвояемостью.

Кедровые леса произрастают в хвойно-таежной зоне, северной части Евразии, центре Китая, Японии, Северной Кореи, Монголии, а также в Северной Америке. Общая площадь всех кедровых лесов 120 млн га. На территории России произрастает 60% кедровых лесов мира, причем на долю Сибирского региона приходится 80% мировых запасов сосны сибирской. В основном распространены три вида кедровых сосен – сосна сибирская *Pinus sibirica du Tour*, сосна корейская *Pinus koraiensis L.* (широко распространена на Дальнем Востоке) и кедровый стланик *Pinus pumila*.

С древних времен кедровые орехи использовались в пищу, из ядра получали кедровое масло, богатое полиненасыщенными жирными кислотами и витаминами, из скорлупы приготавливали целебные настои и отвары. Ежегодно в Сибири заготавливают более 1 млн. тонн кедровых орехов [1], в местах промышленной переработки которых будет накапливаться большое количество отходов в виде шелухи кедровых шишек (шонора), которая составляет более 50% от массы нешелушенной шишки и скорлупы, составляющей 51–59% от массы орехов. В связи с этим для разработки рациональных способов их переработки необходимо изучение состава и свойств шонора и скорлупы.

С целью исследования состава летучих веществ из скорлупы и шонора кедровых сосен сибирской (Республика Бурятия) и корейской (Хабаровский край), полученных из товарных отходов перерабатывающих предприятий в октябре 2012 г., методом гидродистилляции были получены эфирные масла и определен их компонентный состав. Полученные эфирные масла исследовали методом хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе Agilent Packard HR 6890 N с квадрупольным масс-спектрометром (HP MSD 5973) в качестве детектора. Использовалась 30-метровая кварцевая колонка HP-5 MSD с внутренним диаметром 0,25 мм. Процентный состав эфирного масла вычисляли по площадям газо-хроматографических пиков без использования корректирующих коэффициентов. Качественный анализ основан на сравнении времен удерживания, полных масс-спектров, библиотеки хромато-масс-спектрометрических данных летучих веществ растительного происхождения.

Эфирные масла, полученные из кедровой скорлупы, представляют собой маслянистую жидкость желто-коричневого цвета с резким запахом, выход составил 0,05–0,17%. Эфирные масла, полученные из отходов шишек, – легкоподвижная светло-желтая жидкость с менее резким запахом, выход 0,9–1,5%. Содержание эфирных масел было более высоким (почти в два раза) в образцах скорлупы и шонора сосны корейской. Доминирующими компонентами эфирного масла скорлупы семян сосны сибирской являются, %: гексаналь (9,49), α -пинен (10,70), 2-пентилфуран (5,16), пальмитиновая кислота (4,48), нонаналь (3,55), борнеол (3,13), миртенол (3,15); скорлупы семян сосны корейской – α -пинен (33,14), β -пинен (6,31), лимонен (4,12), камфора (18,33), вербенон (8,12), транс-карвеол (4,56). Доминирующие компоненты эфирных масел шонора сосны сибирской, % – α -пинен (2,02), α -камфоленаль (3,78), транс-пинокарвеол (8,66), борнеол (3,31), вербенон (8,09), борнилацетат (10,04); сосны корейской – α -пинен (8,45), β -пинен (4,52), лимонен (4,74), α -камфоленаль (7,34), транс-пинокарвеол (12,59), вербенон (8,71).

Благодаря своему компонентному составу кедровые эфирные масла обладают широким спектром антимикробного действия, имеют приятный бодрящий аромат, эффективно ионизируют окружающую среду и практически не проявляют аллергенную активность. Данные особенности кедровых эфирных масел могут быть использованы как для получения эфирных масел из отходов шишек, с целью последующего их применения как готового продукта в составе парфюмерно-косметических, биологически активных композиций, так и при изготовлении декоративно-облицовочных плиток [2]. Эти изделия благодаря значительному содержанию в шелухе шишек эфирных масел могут быть использованы для оздоровления воздуха в помещениях. Данная декоративно-облицовочная плитка – композиционный древесный материал, в состав которого входят: скорлупа кедрового ореха, шелуха кедровой шишки, и смола кедра в качестве связующего элемента.

Список литературы

1. Невзоров В.Н. Техника и технология заготовки кедрового ореха. Красноярск, 1996. 116 с.
2. Патент РФ №: 2442697 Способ получения декоративных изделий из отходов хвойных деревьев / Хантургаев А.Г., Ширеторова В.Г., Котова Т.И. и др. Опубл. БИ № 5 от 20.02.2012.

СИСТЕМА ГОРМОНАЛЬНОЙ РЕГУЛЯЦИИ ВТОРИЧНОГО МЕТАБОЛИЗМА ЭФИРОМАСЛИЧНЫХ И ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ

П.Б. Курапов¹, С.С. Шаин²

¹*Российский национальный исследовательский медицинский университет им. Н.И. Пирогова, ул. Островитянова, 1, Москва, 117997 (Россия), e-mail: kurapoff@mail.ru*

²*Всероссийский научно-исследовательский институт лекарственных и ароматических растений, ул. Грина, 7–1, Москва, 117216 (Россия)*

Согласно современным представлениям регуляция роста и развития растений осуществляется комплексом гормонов. Рост растений и формообразовательные процессы регулируются определенным соотношением фитогормонов. Соотношение эндогенных гормонов в растении постоянно меняется, поэтому понятие гормонального баланса (равновесия) включает в себя динамику изменения состава и соотношения фитогормонов в онтогенезе. Характерной особенностью этого равновесия является его чрезвычайная подвижность и чувствительность к внешним воздействиям. Любое росторегулирующее воздействие на растения приводит к изменению его гормонального баланса, что, в свою очередь, вызывает определенные изменения в росте и развитии растений. На содержание фитогормонов могут влиять такие внешние факторы как температура, влажность, освещенность, химические препараты (фиторегуляторы, гербициды, промышленные загрязнения), различные повреждения растений (механические, вредителями и болезнями) и даже электромагнитное излучение. Таким образом, практически любое внешнее воздействие приводит к изменению гормонального баланса растения. Увеличивая или сокращая биосинтез отдельных фитогормонов, растение адаптируется к внешнему воздействию. При этом соотношение фитогормонов может изменяться очень быстро, эти изменения удастся зафиксировать уже через час после воздействия на растение, а иногда и раньше.

Многообразие ответных реакций растений на внешнее воздействие определяется изменением всего фитогормонального комплекса, компоненты которого активно взаимодействуют. Изменение уровня одного гормона приводит к изменению содержания других. Молекулярные механизмы этих взаимодействий в настоящее время не совсем ясны, хотя их важное место в регуляции ростовых процессов не вызывает сомнений. Взаимодействие гормонов может достигаться разными путями, например, за счет влияния на биосинтез другого фитогормона, его инактивацию или распад, транспорт или мобилизацию резервного фонда фитогормонов (переход связанных форм в свободные активные формы).

Гормональная система растений определяет направленность процессов обмена, уровень накопления биомассы и характер ее распределения между различными частями и органами растения. Воздействия на эту регуляторную систему, приводящие к изменению в балансе между фитогормонами, являются эффективными способами регулирования направленности и результативности продукционного процесса в целом. При этом формирование гормонального баланса, как и любого другого многофакторного процесса, определяется лимитирующей стадией. Целенаправленно воздействуя на эту лимитирующую стадию, и таким образом на весь комплекс фитогормонов, можно регулировать в желаемую сторону процессы жизнедеятельности растений. Такое воздействие обеспечивается введением в растение экзогенных регуляторов, подавляющее большинство которых, либо физиологические аналоги эндогенных фитогормонов, либо их антагонисты, которые и изменяют общий гормональный баланс растений. Изменения гормонального баланса оказывают существенное влияние на темпы, направленность и локализацию ростовых функций, а также на качественные и количественные изменения в первичном и вторичном метаболизме.

Изменение гормонального баланса растений может осуществляться за счет экзогенного увеличения концентрации одного или (реже) нескольких синтетических фитогормонов или их аналогов (например, этиленпродуценты). Вторым важным направлением действия фиторегуляторов может быть включение механизма блокировки биосинтеза определенного фитогормона (ретарданты антигиббереллинового типа, некоторые гербициды). И, наконец, возможно опосредованное (косвенное) действие на уровень одного из фитогормонов за счет изменения концентрации другого (например, большие концентрации ИУК увеличивают содержание этилена в растениях).

Одной из важнейших функций, выполняемых вторичными метаболитами в растениях, являются защитные функции. Это позволяет считать, что в ряде случаев пул вторичных метаболитов формируется в растениях как

ответная реакция на различные виды стресс-факторов. При этом формы стресса должны носить экологический (внешний, экзогенный) характер и могут быть выражены в виде изменения влагообеспеченности, освещенности, температурного режима, заражения вредителями или болезнями и другими экзогенными факторами, например, механическими или химическими воздействиями.

Исходя из этого мы предположили, что ростоингибирующее (ретардантное) стрессовое воздействие на культивируемые эфиромасличные растения в предуборочный период увеличивает накопление в лекарственном и эфиромасличном сырье вторичных метаболитов и, в частности, терпенов и терпеноидов.

В наших многолетних опытах, проводимых на базе отдела биотехнологии ВИЛАР, было детально изучено действие различных синтетических фиторегуляторов на урожайность и состав биологически активных компонентов широкого спектра эфиромасличных растений. За 12 лет было изучено влияние фиторегуляторов на такие эфиронсы, как мята перечная (*Menta piperita* L.), змееголовник молдавский (*Dracocephalum moldavica* L.), душица обыкновенная (*Origanum vulgare* L.), монарда двойчатая (*Monarda didyma* L.), эльсгольция реснитчатая (*Elscholtzia ciliate* L.), котовник кошачий (*Nepeta cataria* L.), лофант анисовый (*Agastache foeniculum* (Pursh.) Kuntze) и иссоп лекарственный (*Hyssopus officinalis* L.).

Перечисленные выше растения содержат эфирные масла, как ценные по компонентному составу, так и обладающие широким спектром фармакологического действия. Например, масла душицы и монарды обладают сильным бактерицидным действием из-за содержащегося в них тимола. Ментол – основной компонент масла мяты используется как ароматизатор и болеутоляющее средство. Масло змееголовника, состоящее в основном из гераниола и его производных характеризуется успокаивающим и противовирусным действием, а масло иссопа снимает спазмы при бронхиальной астме и коклюше.

Для обработки растений использовали препараты ретардантного действия: хлорхолинхлорид (ССС), хлормекватхлорид и 2-хлорэтилфосфоновую кислоту (2-ХЭФК). Параллельно в обработанных и контрольных растениях определяли уровень эндогенных фитогормонов (гиббереллинов, абсцизовой кислоты, ауксинов, цитокининов и этилена). Содержание эфирного масла в сырье определяли методом гидродистилляции. Компонентный состав масел анализировали методом ГЖХ и ГЖХ-МС.

Ретарданты ониевого типа, к которым относятся хлорхолинхлорид и хлормекватхлорид, блокируют фермент кауренсинтазу и тормозят свертывание линейного геранилгераниолпирофосфата в копалилдифосфат, из которого и образуется тетрациклический терпеноид каурен – предшественник гиббереллина в многостадийном синтезе. Это, в свою очередь, приводит к накоплению промежуточных продуктов, геранилпирофосфата, который является предшественником в биосинтезе монотерпеноидов, преобладающих в эфирных маслах. Биосинтез этих метаболитов, возможно, направляется по другому пути и переводит их в летучие пирены, которые могут удаляться из растений в результате испарений или при необходимости реутилизироваться для синтеза других терпеноидов более высокого порядка. Максимальное накопление терпеноидов при действии ССС наблюдалось к 10–12-му дню после обработки.

При обработке растений 2-хлорэтилфосфоновая кислота начинает распадаться с выделением этилена, содержание которого в тканях резко увеличивается, вызывая ответный синтез абсцизовой кислоты. Абсцизовая кислота является антагонистом гиббереллинов, подавляя как процессы дыхания, так и фотосинтеза. Биотрансформация излишних продуктов фотосинтеза в низкомолекулярные вторичные метаболиты под влиянием 2-ХЭФК происходит быстрее, чем после действия ССС. Накопление эфирных масел в этом случае активизируется уже к 3–5-м суткам после обработки растений. Однако эффективность действия 2-ХЭФК в большей степени зависит от температуры, т.к. скорость разложения ретарданта и, следовательно, выделения этилена прямо пропорциональна среднесуточным температурам.

Выявлены корреляции между количественным и качественным составом вторичных метаболитов и уровнем эндогенных фитогормонов. Биосинтез терпеноидов – это многостадийный процесс находящийся под гормональным контролем. Ретарданты, блокирующие определенные стадии биосинтеза гиббереллинов, способствуют образованию терпенов и терпеноидов в эфиромасличных растениях, стимулируя, таким образом, биосинтез вторичных метаболитов.

Другой путь подавления биосинтеза эндогенных гиббереллинов – введение в растения избыточного количества синтетических экзогенных гиббереллинов. Опрыскивание растений раствором препарата «Гибберсиб» изменяет состав эфирных масел и снижает содержание в них терпеноидов.

Предуборочное торможение роста ретардантами показало положительные результаты на большинстве исследованных культур. Учитывая небольшой промежуток времени между обработкой и уборкой растений, снижения урожайности надземной массы не наблюдалось и оставалось на уровне контроля. Максимальное увеличение содержания эфирного масла в сырье было у иссопа лекарственного, эльсгольции реснитчатой, змееголовника молдавского, монарды двойчатой и мяты перечной. В зависимости от условий года увеличение содержания эфирных масел составляло от 15 до 60%. У лофанта и душицы положительной динамики в изменении эфиромасличности достичь не удалось.

Таким образом, изучение вторичного метаболизма раскрывает возможности управления биопродуктивностью лекарственных растений, что весьма важно при их возделывании. При выращивании лекарственных растений существенным является не только количество полученного сырья, но и содержание в нем биологически активных веществ. Поэтому агротехника лекарственных растений должна быть направлена как на увеличение урожайности культур по биомассе, так и на повышение содержания биологически активных веществ в этой биомассе. Такой подход позволяет существенно сократить производственные расходы на выделение лекарственных и ароматических веществ из растительного сырья. Таким образом, путем изучения интеграции первичного и вторичного метаболизма на уровне целого растения можно создать систему целенаправленной экзогенной регуляции продукционного процесса и качества сырья лекарственных и эфиромасличных растений.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕРУЛОВОЙ КИСЛОТЫ В РАЗЛИЧНЫХ ВЕГЕТАТИВНЫХ ЧАСТЯХ БОРЩЕВИКА РАССЕЧЕННОГО КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ

А.М. Шушеначева, А.А. Ефремов

Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия),
e-mail: chuchic1@yandex.ru

Борщевик рассеченный (*Heracleum dissectum* Ledeb.) встречается в Западной и Восточной Сибири, Средней Азии, на Дальнем Востоке [1]. Это двулетнее растение высотой 8–15 см с мощным, желтовато-белым (подобным моркови) корнем. Стебель – прямой, ребристый, покрытый жесткими волосками, разветвленный, особенно в верхней части. Для борщевика характерны большие прикорневые листья, хотя и стеблевые довольно большие. Борщевик используется в народной медицине разных стран при фурункулезе, для регуляции пищеварения, возбуждения аппетита и в качестве спазматического средства при поносах, дизентерии, болезнях кишечника, кожных заболеваниях [2, 3].

В борщевике обнаружены флавоноиды, дубильные вещества, витамины С и Р, фолиевая кислота, вещества кумаринового ряда, аминокислоты, макро- и микроэлементы; основными компонентами эфирного масла являются сложные эфиры октилового спирта: октилацетат, октилбутират, октилизобутират, а также α -пинен, β -пинен [3–5].

В растениях часто встречаются оксикоричные кислоты (п-кумаровая, кофейная), а также их метоксилированные производные (феруловая кислота) [6]. Феруловая кислота является антиоксидантом, обладает противовоспалительным, гепатопротекторным, радиопротекторным, противовирусным действиями, благотворно влияет на сердечно-сосудистую систему [7, 8].

В связи с тем, что литературных сведений о количественном содержании феруловой кислоты в различных вегетативных частях борщевика рассеченного нами не обнаружено, представляло интерес изучение их с целью установить качественно и количественно содержание феруловой кислоты методом ВЭЖХ.

Исходное сырье – плоды, листья и корни борщевика рассеченного заготавливали в 2012–2013 гг. в Курагинском районе Красноярского края. Сырье досушили до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре.

Для получения экстракта исходное сырье измельчали до частиц размером 1 мм, после чего экстрагировали 40% этиловым спиртом. Около 2 г (точная навеска) сырья помещали в колбу вместимостью 250 мл, прибавляли 100 мл 40% этилового спирта и нагревали с обратным холодильником на кипящей водяной бане в течение 1 ч с момента закипания жидкости в колбе. Затем охлаждали и фильтровали через бумажный фильтр в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводили до метки 40% этиловым спиртом. Параллельно готовили серию растворов феруловой кислоты в 40 % спирте с концентрацией 0,1; 0,05; 0,01; 0,005 и 0,001 мг/мл.

Анализ проводили с использованием жидкостного хроматографа Agilent Technologies 1200 с диодноматричным детектором. Условия хроматографирования: колонка Kromasil C18 5 μ m 150 $\times$ 2,1; температура термостата – 25 °С, скорость подачи элюента – 0,4 мл/мин, использовалось градиентное элюирование смесью ацетонитрил/бидистиллированная вода, подкисленная фосфорной кислотой. Анализ проводили в течение 50 минут. Детектирование осуществлялось при длине волны 289 нм. Качественный анализ осуществляли путем сравнения УФ-спектра и времени удерживания компонента на хроматограмме и чистого вещества, количественный анализ осуществляли по калибровочному графику

Спектр феруловой кислоты в 40% растворе этилового спирта приведен на рисунке 1.

Хроматограммы экстрактов корней, плодов и листьев борщевика рассеченного приведены на рисунке 2. Как видно на рисунке, наибольшее количество феруловой кислоты находится в корнях борщевика рассеченного. В плодах находится уже меньшее ее количество. В экстракте листьев УФ-спектр пика, соответствующего

времени выхода кислоты отличается от спектра самой кислоты, следовательно, в листьях борщевика рассеченного феруловая кислота отсутствует.

Результаты измерения содержания феруловой кислоты в различных вегетативных частях борщевика рассеченного приведены в таблице.

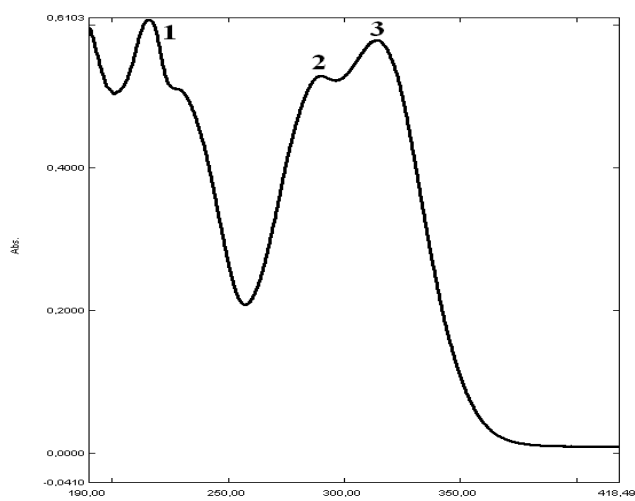


Рис. 1. УФ-спектр феруловой кислоты:
1 – $\lambda=215$ нм, 2 – $\lambda=289$ нм, 3 – $\lambda=314$ нм

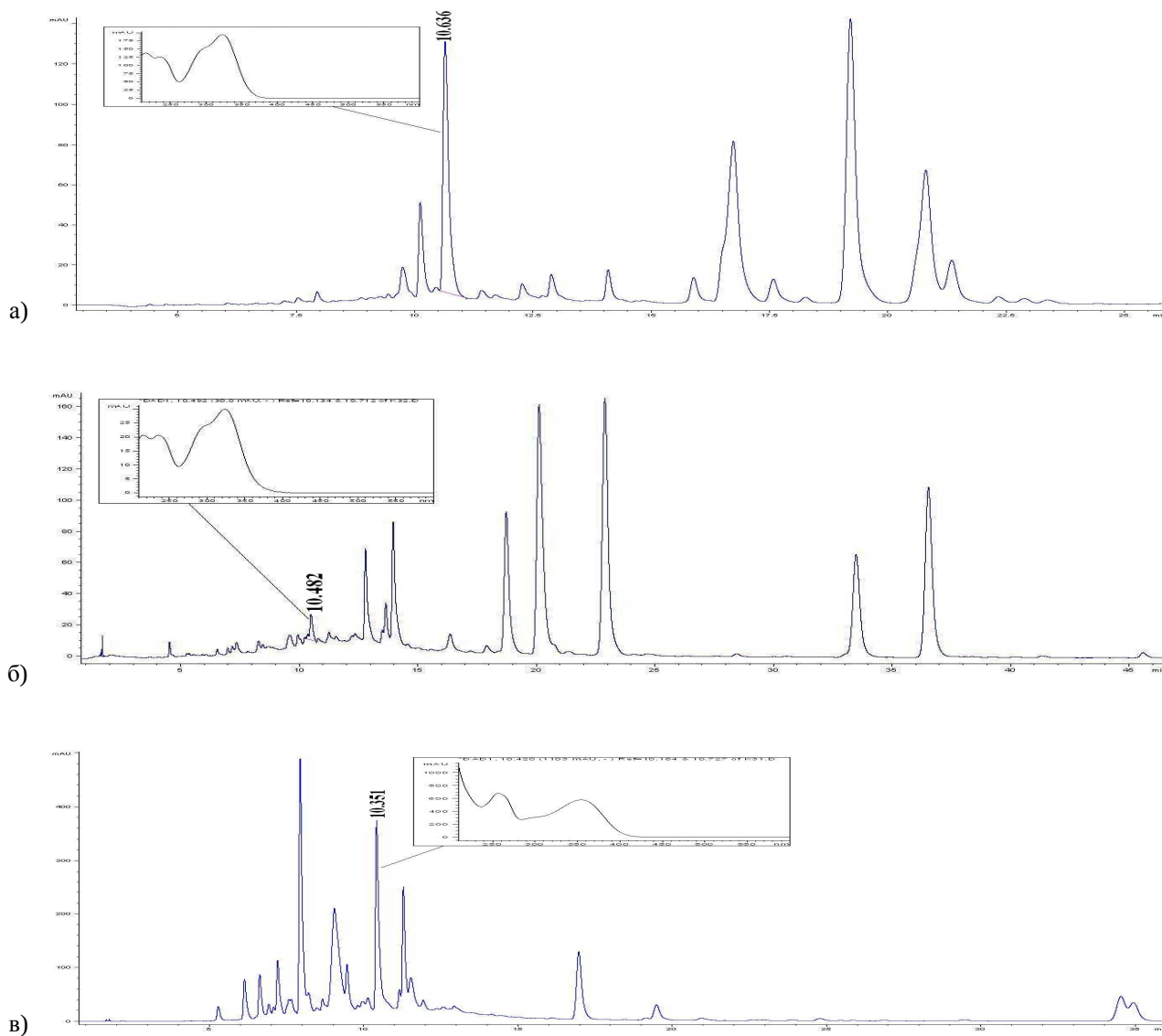


Рис. 2. Хроматограммы экстрактов корней (а), плодов (б) и листьев (в) борщевика рассеченного

Содержание феруловой кислоты в различных вегетативных частях борщевика рассеченного

Вегетативные части борщевика рассеченного	Содержание феруловой кислоты, мг/100г, Δ х
Корни	67,4 ± 0,2
Плоды	5,6 ± 0,3
Листья	не обнаружена

Вывод. Методом ВЭЖХ определено содержание феруловой кислоты в различных вегетативных частях борщевика рассеченного, произрастающего в Красноярском крае. Установлено, что наибольшее количество феруловой кислоты (67,4±0,2 мг/100г) содержится в корнях растения. В листьях борщевика рассеченного феруловая кислота не обнаружена.

Список литературы

1. Николайчук Л.В., Жигар М.П. Целебные растения: Лекарственные свойства, кулинарные рецепты, применение в косметике. Харьков, 1992. 239 с.
2. Дудченко Л.Г. Пряно-ароматические и пряно-вкусовые растения. Киев, 1989. 304 с.
3. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование; семейства Rutaceae – Eleagnaceae / отв. ред. П.Д. Соколов. Л., 1988. 357 с.
4. Орлин Н.А. Об извлечении кумаринов из борщевика // Успехи современного естествознания. 2010. №3. С. 13–14.
5. Parageorgiou V.P. Composition of the essential oil from *Heracleum dissectum* // Journal of Natural Products. 1985. Vol. 48, N5. Pp. 851–853.
6. Блажей А., Шутый Л. Фенольные соединения растительного происхождения. М., 1977. 240 с.
7. Ивашев М.Н., Чуклин Р.Е. Влияние оксикоричных кислот на систему мозгового кровообращения // Фармация и фармакология. 2013. №1. С. 44–48.
8. Марчишин С.М., Козачок С.С. Определение гидроксикоричных кислот в антиаллергическом сборе методом ВЭЖХ // Электронный научный журнал «Медицина и образование в сибире». 2013. №4.

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА *ATRAPHAXIS FRUTESCENS* (L.) С. KOCH, ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО В СИБИРИ

В.А. Костикова, Т.А. Кукушкина, Д.К. Костиков

Центральный сибирский ботанический сад СО РАН, ул. Золотодолинская, 101, Новосибирск, 630090 (Россия); e-mail: serebryakovava@mail.ru

Растения являются уникальным природным источником различных классов соединений, таких как флавоноиды, сапонины, алкалоиды, эфирные масла и т.д. Эти вещества вторичного метаболизма необходимы для профилактики, лечения и поддержания жизнедеятельности человека и животных. Поиск новых источников биологически активных веществ (БАВ) среди представителей местной флоры является важным этапом в исследованиях ресурсного значения.

Цель работы – изучение состава и содержания биологически активных веществ в надземных органах *Atraphaxis frutescens* (L.) С. Koch из природных популяций.

Материалы и методы. Содержание БАВ в листьях, соцветиях и стеблях *A. frutescens* определяли в образцах из природных популяций Западной Сибири, собранных в 2013 г. в фазе конца цветения – начала образования плодов (табл.).

Для хроматографического исследования флавоноидов использовали этанольные извлечения из сырья, полученные экстракцией на водяной бане [1]. Гидролиз этанольных экстрактов проводили 2 н соляной кислотой (1 : 1) в течение 2 ч на кипящей водяной бане. Для анализа проб использовали аналитическую ВЭЖХ-систему, состоящую из жидкостного хроматографа Agilent 1200 с диодноматричным детектором и системы для сбора и обработки хроматографических данных ChemStation. Вещества идентифицировали методом сопоставления времени удерживания пиков веществ на хроматограммах анализируемых образцов со временами удерживания пиков стандартных образцов и УФ-спектров. Количественное определение индивидуальных компонентов в образцах растений проводили по методу внешнего стандарта [2]. Содержание флавонолгликозидов рассчитывали с использованием коэффициентов пересчета по содержанию агликонов, образующихся после кислотного гидролиза экстрактов [3].

Содержание флавонолов [4], катехинов [5], дубильных веществ [6], пектинов и протопектинов [7] определяли спектрофотометрически на приборе СФ-26. Количественное определение сапонинов проводили весовым методом [8].

Результаты и обсуждение. Исследование комплекса БАВ, содержащихся в надземных органах *A. frutescens*, показало неоднородность их распределения (табл.). В листьях обнаружено более высокое содер-

жание дубильных веществ (до 15,3%) флавонолов (до 3,6%), пектинов (до 0,8%) по сравнению с соцветиями и стеблями. Катехинов, наоборот, содержится больше в соцветиях (до 1,1%), чем в листьях. Распределение протопектинов и сапонинов различно: у *A. frutescens* из Новосибирской области их оказалось больше в соцветиях (3,2 и 18,5% соответственно), а из Алтайского края – в листьях (4,7 и 26,4% соответственно). В стеблях содержится меньше веществ, чем в листьях и соцветиях. Однако содержание некоторых веществ достаточно высокое – сапонинов (до 4,6%), протопектинов (до 4,3%), дубильных веществ (до 2,5%), флавонолов (до 2,4%).

По литературным данным? в *A. frutescens* обнаружены следующие флавоноиды: кверцетин, кемпферол, мирицетин и их гликозиды [1, 9]. При изучении состава флавонолов в листьях *A. frutescens* методом ВЭЖХ, идентифицированы 2 агликона – кверцетин и кемпферол (рис. 1).

Анализ содержания кверцетина и кемпферола в листьях *A. frutescens* показал, что кверцетина содержится больше, чем кемпферола, в 4 раза в растениях из Новосибирской области и в 2 раза – в растениях из Алтайского края (рис. 2). Кверцетина и кемпферола в растениях *A. frutescens* из Алтайского края больше, чем из Новосибирской области. Вероятно, условия Алтайского края благоприятствуют накоплению этих ценных веществ.

Содержание основных групп БАВ в *A. frutescens* (% от абсолютно сухой массы)

Место сбора; дата сбора	Орган растения	Флавонолы	Катехины	Дубильные вещества	Пектины	Протопектины	Сапонины
Новосибирская обл., Ордынский р-н, окр. п. Антоново, берег р. Обь, песчаная осыпь; 11.07.13	с	3,02	1,08	9,99	0,45	3,17	18,47
	л	3,63	0,33	13,81	0,53	2,79	5,78
	ст	2,39	0,23	1,47	0,43	2,13	3,81
Алтайский кр., Бурлинский р-н, окр. с. Петровка, на берегу оз. Большое Топольное, степь; 13.07.13.	с	2,63	1,08	9,64	0,59	3,59	4,80
	л	3,60	0,20	15,25	0,82	4,74	26,38
	ст	0,53	0,22	2,45	0,73	4,27	4,61

Примечание: с – соцветие, л – лист, ст – стебель

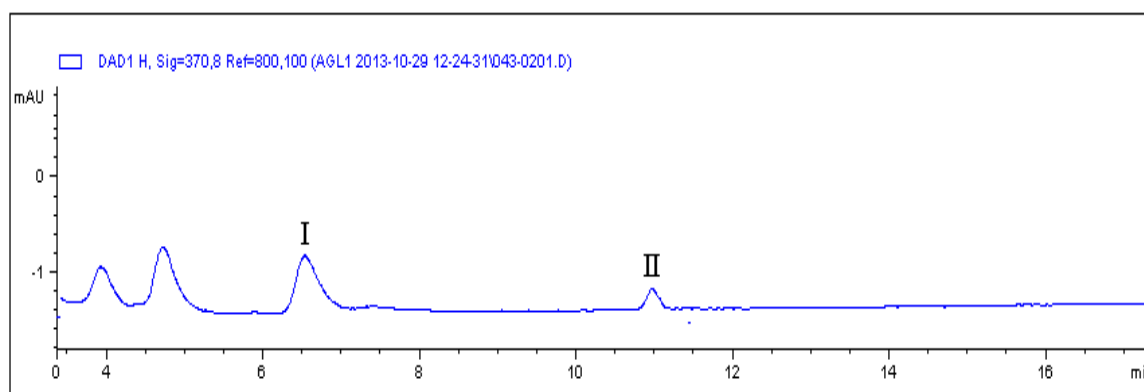


Рис. 1. ВЭЖХ-хроматограмма гидролизата этанольного экстракта листьев *A. frutescens* из Алтайского края. По оси ординат – оптическая плотность. По оси абсцисс – время удерживания, мин. Обозначения: I – кверцетин; II – кемпферол

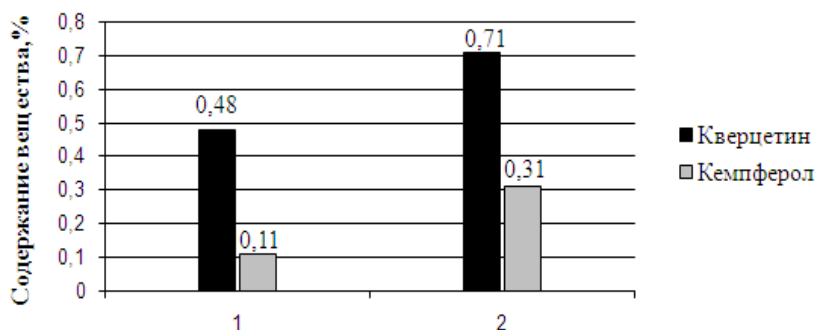


Рис. 2. Содержание кверцетина и кемпферола в экстрактах из листьев *A. frutescens*. По оси ординат – содержание веществ, %. По оси абсцисс – место сбора: 1 – Новосибирская область; 2 – Алтайский край

Выводы. В результате исследований БАВ, содержащихся в надземных органах *A. frutescens* из природных популяций Западной Сибири, выявлено достаточно высокое содержание сапонинов (до 26,4%), дубильных веществ (до 15,3%), протопектинов (до 4,7%), флавонолов (до 3,6%), катехинов (до 1,1%). Пектины содержатся в небольшом количестве.

Методом ВЭЖХ в листьях *A. frutescens* идентифицированы 2 агликона – флавонолы кверцетин и кемпферол, причем кверцетина содержится больше, чем кемпферола, в 4 раза в *A. frutescens* из Новосибирской области и в 2 раза – из Алтайского края.

Список литературы

1. Высочина Г.И. Фенольные соединения в систематике и филогении семейства гречишных. Новосибирск, 2004. 240 с.
2. Храмова Е.П., Комаревцева Е.К. Изменчивость флавоноидного состава листьев *Potentilla fruticosa* (Rosaceae) разных возрастных состояний в условиях Горного Алтая // Растительные ресурсы. 2008. Т. 44, №3. С. 96–102.
3. Beek T.A. Chemical analysis of Ginkgo biloba leaves and extracts // J. of chromatography A. 2002. №967. Pp. 21–35.
4. Беликов В.В. Шрайбер М.С. Методы анализа флавоноидных соединений // Фармация. 1970. №1. С. 66–72.
5. Кукушкина Т.А., Зыков А.А., Обухова Л.А. Манжетка обыкновенная (*Alchemilla vulgaris* L.) как источник лекарственных препаратов природного происхождения // VII международный съезд: Актуальные проблемы создания новых лекарственных препаратов природного происхождения : мат. конф. СПб., 2003. С. 64–69.
6. Федосеева Л.М. Изучение дубильных веществ подземных и надземных вегетативных органов бадана толстолистного (*Bergenia Crassifolia* (L.) Fitch.), произрастающего на Алтае // Химия растительного сырья. 2005. №2. С. 45–50.
7. Ермаков А.И., Арасимович В.В., Ярош Н.П. и др. Методы биохимического исследования растений. Л., 1987. 429 с.
8. Киселёва А.В., Волхонская Т.А., Киселёв В.Е. Биологически активные вещества лекарственных растений Южной Сибири. Новосибирск, 1991. 135 с.
9. Чумбалов Т.К. Полифенолы некоторых растений Казахстана // Фенольные соединения и их физиологические свойства. Алма-Ата, 1973. С. 97–103.

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА, СОДЕРЖАЩИЕСЯ В МАСЛЕ ВИНОГРАДНЫХ КОСТОЧЕК СОРТА «САПЕРАВИ» (*VITIS VINIFERA* L.), И ИХ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ЖИВЫЕ ОРГАНИЗМЫ

Т.Т. Мчедлuri, Д.А. Маргалиташвили, М.Ш. Гаголишвили, Т.В. Хохобашвили

Телавский государственный университет, ул. Картули Университети, 1, Телави, 2200 (Грузия),
e-mail: mchedluri.75@mail.ru

«Саперави» – это широко распространенный в Грузии сорт винограда. Столовое красное вино особенно высокого качества получается на родине Саперави – Кахетии. Из Грузии распространяется в соседние страны: Азербайджан, Армению, Дагестан, Крым, Россию – Краснодарский край, Узбекистан. Цветок Саперави двуполый, с хорошо развитым пестиком и пыльником. Грозди среднего размера, в среднем 100–120 ягод, овальной формы. Кожица ягод тонкая, но плотная, мякоть сочная. Ягоды среднего размера с приятным сладким вкусом. Количество косточек в ягодах составляет от 1 до 4. Длина косточек в среднем 7 мм, а ширина 4 мм, цвет светло-коричневый. [1]

Исходя из свойств вина «Саперави», масло из виноградных косточек также должно иметь уникальные лечебные свойства. Поэтому считаем, что интересно будет изучить химический состав масла, полученного в результате холодного отжима из косточек виноградного сорта «Саперави», и его биологическую активность.

Объект и методы исследования. В качестве объекта исследования было использовано масло светло-жёлтого цвета, зеленоватого мерцания, с приятным запахом, полученное в результате холодного отжима из виноградных косточек сорта «Саперави». Деление содержащихся в масле веществ проводили жидкостным хроматографом высокого давления (Waters HPLC), система (Milford, MA, USA) на аналитическом столбе Nova-Park C-18 (100, 83,2 мм), на флуорографическом детекторе длиной волн 270 нм. Скорость хроматографирования 2,00 мл/мин. Подготовка аналитических образцов осуществлялась согласно государственным стандартам. В частности, для жирных кислот аналитические образцы подготавливались согласно ГОСТ 51486-99, для аминокислот – ГОСТ 17444-70, фенольных соединений – ГОСТ 24027.2-80, а для витаминов – ГОСТ 7047-55.

Полученные результаты и их обсуждение. На основании исследования биологически активных веществ, содержащихся в масле из виноградных косточек сорта «Саперави», были получены важные результаты, которые показали, что виноградное масло, которое является очень распространенным растительным маслом, содержит следующие витамины (мг/100 г): витамин С – аскорбиновую кислоту – 25,1; витамин В1 – тиамин – 1,2; витамин В6 – пиридоксин – 3,2; рибофлавин – В2 – 2,1; витамин А – ретинол – 18,2; витамин РР – никотиновая кислота – 11,7; витамин Р – рутин – 2,1; витамин Е – токоферол – 35,1; витамин Н – биотин – 1,3.

В масле из виноградных косточек сорта «Саперави» в большом количестве оказались жирорастворимые витамины токоферол и ретинол, а также аскорбиновая кислота. Что касается количественного распределения жирных кислот, содержащихся в масле из виноградных косточек сорта «Саперави», оказалось, что в них

в большом количестве содержится (мг/100 г): линоленовая кислота – 51,4 и олеиновая кислота – 21,2; а в малом количестве – арахидоновая кислота – 3,1. Остальные жирные кислоты содержатся в следующем количестве (мг/100 г): лауриновая кислота – 5,4; миристиновая кислота – 6,3; пальмитиновая кислота – 8,1; стеариновая кислота – 4,5.

Масло, выделяемое из виноградных косточек сорта «Саперави», содержит жирные кислоты, которые играют важную роль в физиологических процессах, протекающих в организме человека. Жирные кислоты, содержащиеся в косточках винограда, не имеют побочных действий [2].

Масло из виноградных косточек сорта «Саперави» также содержит фенольные соединения (мг/100 г): резвератрол – 20,4; процианидин – 45,3; катехин – 24,1; эпикатехин – 10,2. Главное действие резвератрола выражается в уменьшении окисления липидов в биологической мембране и предотвращении атеросклерозного повреждения кровеносных сосудов на начальной стадии. На стадии развития опухоли резвератрол ингибирует циклооксигеназу [3].

Обнаруженные в результате исследования масла катехин, эпикатехин, процианидин являются сильнейшими природными антиоксидантами. Они усиливают периферическую циркуляцию крови, защищают клетки организма от повреждений и кожу от старения. Активно защищают клетки кожи от влияния свободных радикалов [4].

Во время изучения биогенных аминов и аминокислот были получены очень важные результаты. В частности, в масле из виноградных косточек сорта «Саперави» оказались такие биологически активные вещества, которые играют важную роль в интегральном действии центральной нервной системы [5]. Это амины (мг/%): серотонин – 38; дофамин – 27; норадреналин – 18,3; адреналин – 6,7.

В масле особенно в большом количестве оказались серотонин и дофамин. Серотонин играет важную роль в интегральном действии головного мозга, и его количественное содержание является показателем эмоционального состояния. Дофамин одновременно является нейромедиатором и гормоном. Норадреналин и адреналин в качестве нейромедиаторов играют активную роль в обмене веществ и функционировании нервной системы. Норадреналин регулирует кровяное давление и ритмичную работу сердца, а адреналин участвует в процессах возбуждения [5, 6].

Интересные результаты получены во время определения количественного содержания аминокислот в масле. В частности, были обнаружены 12 видов аминокислот (мг/100 г): аспарагиновая кислота – 11,65; глутаминовая кислота – 8,05; аспарагин – 5,84; фенилаланин – 8,76; тирозин – 6,0; треонин – 9,77; триптофан – 18,67; лейцин – 5,34; метионин – 6,15; глицин – 7,49; пролин – 4,80; аланин – 7,48.

Масло виноградных косточек имеет высокое содержание (мг/100 г) триптофана – 18,67 и аспарагиновой кислоты – 11,65. Установлено, что под их влиянием улучшается активность центральной нервной системы. Аспарагиновая кислота участвует в синтезе рибонуклеиновой кислоты, ДНК, уксусной кислоты и фумаровой кислоты. Указанные аминокислоты являются аминокислотами цикла Кребса и участвуют в энергетическом обмене. Они также участвуют в производстве глутамина и обезвреживании аммиака [7].

Исследования показали, что такое количественное содержание биологически активных веществ в масле из виноградных косточек сорта «Саперави», дает основание для того, чтобы оно было использовано не только в пищевой промышленности, но и с лечебной целью.

Список литературы

1. Кецховели Н., Рамишвили М., Табидзе Д. Ампелография Грузии. Тбилиси, 1960. 439 р.
2. Петков В. Современная фитотерапия. София, 1988. 503 р.
3. Mchedluri T., Margalishvili D., Nikolashvili M., Gagolishvili M. The study of antioxidant features of Saperavi grapes oil on rats // *Experimental and Clinical Medicine*. 2010. Pp. 17–21.
4. Mchedluri T., Margalishvili D., Nikolaishvili M. About the influence of magnetic fields on the active isolation and about the influence of floral composite on the distribution of biogenic amines and amino acids in the brains of the rats // *Georgian Chemistry Journal*. 2010.
5. Алексидзе Н. Нормальная и патологическая биохимия для медиков. Тбилиси, 2010. 384 р.
6. Davalos A., Shuaib A., Walhgren N.G. Neurotransmitters and path physiology of stroke: evidence for the release of glutamate and other transmitters/mediators in animal and humans // *J. Stroke Cerebrovasc Dis*. 2000. N9. Pp. 2–8.
7. Еремина А.Б. Фитохимическое изучение и стандартизация лекарственных средств и биологически активных добавок из продуктов переработки винограда культурного (*Vitis vinifera* L.): автореф. ... дис. канд. фарм. наук. М., 2005.
8. ГОСТ 51486-99.
9. ГОСТ 17444-70.
10. ГОСТ 24027.2-80
11. ГОСТ 7047-55.
12. Хеншен А., Хупе К.П., Лотшпах Ф., Вельтер В. Высокоэффективная жидкостная хроматография в биохимии / под ред. И.В. Березина. М., 1988. 688 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ НОВЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ НА ОСНОВЕ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ *CAPSICUM ANUUM* L.

Ю.А. Бойко, И.А. Кравченко, Али Мохаммед

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026
(Украина), e-mail: yuriyalexb@gmail.com

Одним из важных источников лекарственных веществ является растительное сырье. Однако подход, когда природные объекты рассматриваются только в качестве основы для получения тех или иных конечных лекарственных соединений, не является верным. В случае многих фармацевтических препаратов, основанных на растительных компонентах, их действие является более эффективным, если используется полный комплекс веществ, полученных из исходного сырья, а не индивидуальное активное соединение. Таким образом, можно говорить не только о росте положительного терапевтического эффекта при применении подобных препаратов, но и о серьезной экономической выгоде, связанной с отсутствием сложного многоступенчатого процесса выделения и очистки индивидуального действующего вещества, либо не менее сложной процедуры химического синтеза. Примером подобной «индивидуализации» могут служить противовоспалительные препараты на основе растительного алколоида капсаицина, в которых сложный по составу растительный экстракт заменен индивидуальным активным соединением. Наши более ранние исследования показали снижение эффективности подобных препаратов по сравнению с аналогами, содержащими полный спектр экстрактивных соединений, полученных из *Capsicum anuum* L. [1, 2]. В то же время описанная в фармакопее спиртовая настойка *Capsicum anuum* L., серьезно уступает в практичности мазевым лекарственным формам. Исходя из вышесказанного, нами была поставлена задача разработки и исследования противовоспалительных свойств мазевой лекарственной формы на основе экстрактивных веществ *Capsicum anuum* L.

В исследовании использовались белые крысы-самцы линии «Вистар», массой 180-220 г, которые содержались на стандартном рационе вивария со свободным доступом к пище и воде. Все исследования соответствовали правилам «Европейской конвенции защиты позвоночных животных, используемых в экспериментальных и других научных целях» (Страсбург, 1986) и принципам Национального конгресса Украины по биоэтике (Киев, 2003 г.) [2].

Все животные были разделены на 4 группы, по 10 животных в группе, после чего у них была вызвана воспалительная реакция путем введения 0,1 мл полного адьюванта Фрейнда под плантарный апоневроз.

Лечение животных первой группы осуществляли за счет нанесения на воспаленный участок конечности мази, содержащей экстракт *Capsicum anuum* L. (сорт «Украинский горький») на 30 минут, один раз в сутки, начиная со следующего дня после введения флогена и до полного выздоровления. Животных второй группы лечили по такому же принципу, в качестве лечебного препарата использовали мазь, содержащую синтетический капсаицин. Третью группу животных лечили аптечным препаратом «Долгит крем», содержащую ибупрофен в дозе 50 мг/г мази. Четвертая группа использовалась в качестве контроля.

Морфологические изменения в области воспаления оценивали с помощью измерения линейных показателей размера отека электронным штангенциркулем. Подсчет лейкоцитов проводили в камере Горяева.

Основу для мази готовили путем смешения 1 части полиэтиленоксида-1500 и 2 частей полиэтиленоксида-400. Затем к полученной основе добавляли спиртовый экстракт перца в соотношении 4 : 1, конечная концентрация капсаицина в полученной мази составляла 0,025%. В случае мази, содержащей синтетический капсаицин к 1 г основы добавляли 0,25 мг капсаицина. Синтетический капсаицин был получен от фирмы Wako Pure Chemical Ind.

Противовоспалительное и обезболивающее действие капсаицина основано на его взаимодействии с капсаицин чувствительными нервными волокнами, которые содержат ванилоидные рецепторы. Оказываемый эффект выражается в нормализации нейротрофической функции и уменьшении активности ноцицепторов, что сопровождается ослаблением болевых ощущений. Расслабление гладкой мускулатуры сосудистых стенок ведет к восстановлению гемодинамики и способствует рассасыванию отека. Отдельного упоминания заслуживает взаимодействие капсаицина с ванилоидными рецепторами мембраны лейкоцитов, являющееся основой повышенного выброса хемокинов, цитокинов и простогландинов [3].

На модели хронического воспаления, вызванного введением полного адьюванта Фрейнда, было установлено противовоспалительное действие препаратов, содержащих капсаицин (рис.).

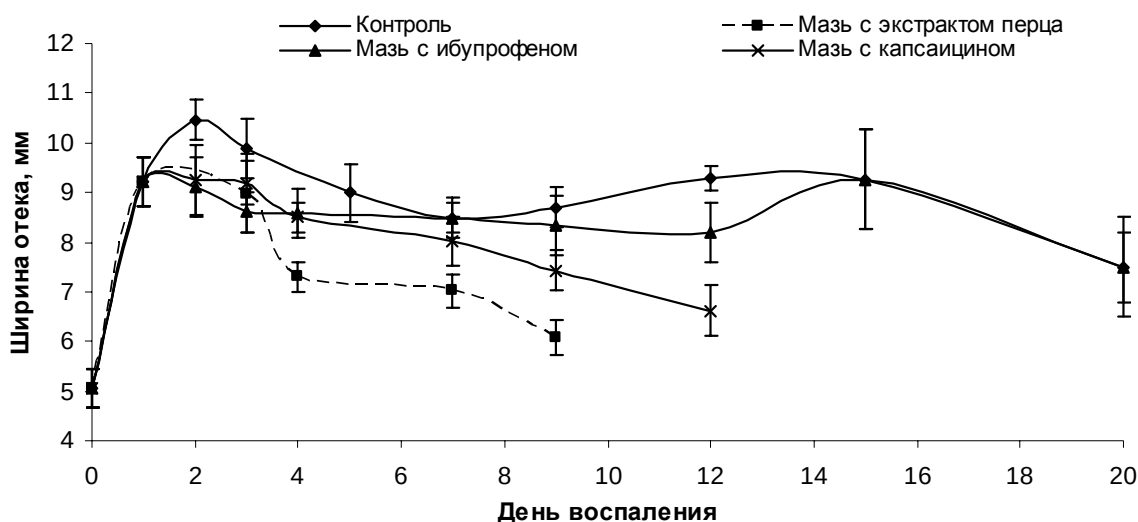


Рис. 1. Динамика изменений ширины воспалительного отека при лечении капсаицинсодержащими препаратами

Тенденции к снижению отечности в области воспаления наблюдается уже после второго дня лечения препаратами, содержащими капсаицин. Необходимо отметить, что мазь, содержащая экстракт горького перца была несколько более эффективной, нежели мазь, содержащая синтетический капсаицин в той же концентрации. В отличие от лекарственных форм с капсаицином, выбранная в качестве препарата сравнения, мазь с ибупрофеном была менее эффективной. Достоверного уменьшения ширины пораженной конечности в группе лечения «Долгит гелем», по сравнению с контрольной группой животных, не наблюдалось.

Для регистрации изменений в общей реакции организма на воспалительный процесс проводили подсчет лейкоцитов крови (табл. 1).

Применение в качестве лекарственного препарата мази, содержащей экстракт горького перца вызывал снижение общего количества лейкоцитов крови уже после третьего дня лечения. На девятый день лечения количество лейкоцитов крови составило 13 Г/л, что близко к соответствующим показателям до индуцирования воспаления. Терапия с использованием мази на основе синтетического капсаицина приводила к уменьшению количества лейкоцитов на 7-й день и по динамике соответствовала аналогичным показателям для мази, содержащей ибупрофен.

Таким образом, мазь, содержащая комплекс экстрактивных веществ горького перца, проявила более выраженный противовоспалительный эффект по сравнению с мазью, содержащей индивидуальное активное вещество капсаицин. В то же время противовоспалительные препараты на основе капсаицина оказались терапевтически эффективней, нежели препарат ибупрофена.

Динамика изменений количества лейкоцитов крови при лечении воспалительного процесса капсаицинсодержащими препаратами (* $P < 0,01$)

Группы	Дни воспаления (кол-во лейкоцитов, Г/л)										
	0	1	2	3	4	5	7	9	12	15	20
Контроль	10,0	21,6	22,0	22,0		24,6	26,6	28,2	34,7	22	16,5
Мазь с экстрактом перца	10,0	21,6	–	24,7	16,3	–	15,5*	13,2*	–	–	–
Мазь с капсаицином	10,0	21,6	20,3	24,0	22,8	21,3	21,1	22,2	18,0*	–	–
Мазь с ибупрофеном	10,0	21,6	34,2	–	31,7	19,2	19,2	20,8	19,6*	–	–

Список литературы

1. Бойко Ю.А., Богомольный Р.Б., Аят М., Кравченко И.А.. Противовоспалительные свойства новых лекарственных форм экстрактов горького перца // Актуальные вопросы биологии, экологии, медицины и фармакологии. Днепрпетровск, 2013. С. 143.
2. Hernandez-Ortega M., Ortiz-Moreno A., Hernandez-Navarro M.D.. Antioxidant, antinociceptive, and anti-inflammatory effects of carotenoids extracted from dried pepper (*Capsicum annuum* L.) // J. Biomed. Biotech. 2012. Vol. 2012. Pp. 1–10.
3. Загально-етичні принципи експериментів на тваринах // Ендокринолог. 2003. Т. 8, №1. С. 142–145.
4. Devesa I., Planells-Cases R., Fernandez-Ballester G., et al. Role of transient receptor potential vanilloid 1 in inflammation and sepsis // J. Inflamm. Res. 2011. Vol. 4. Pp. 67–81.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВОЙ И САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТ С ПОЛИСАХАРИДОМ АРАБИНОГАЛАКТАНОМ ИЗ ЛИСТВЕННИЦ *LARIX SIBIRICA* И *LARIX GMELINII*

Ю.С. Чистяченко¹, А.В. Душкин¹, Н.Э. Поляков², Т.Г. Толстикова³, М. В. Хвостов³

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия), e-mail: j.chistyachenko@gmail.com

²Институт химической кинетики и горения СО РАН, ул. Институтская, 3, Новосибирск, 630090, (Россия)

³Институт органической химии им. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9, 630090 (Россия)

Сердечно-сосудистые заболевания являются основной причиной смертности по всему миру. Отсюда следует важность методов и средств их лечения и профилактики. Известно, что значительная роль в эффективной комплексной терапии сердечно-сосудистых заболеваний отводится антитромбическим лекарственным средствам, среди которых наибольшую популярность получили препараты ацетилсалициловой кислоты (аспирина). Применение ацетилсалициловой кислоты с целью первичной и вторичной профилактики сердечно-сосудистых осложнений является пожизненным и риск развития нежелательных побочных осложнений, присущих практически каждому лекарственному средству, возрастает. Самый частый из клинически значимых побочных эффектов аспирина – раздражение слизистой оболочки желудочно-кишечного тракта, который, как было показано, зависит от дозы ацетилсалициловой кислоты. Поэтому создание низкодозовых антитромбических лекарственных средств повышенной безопасности является актуальной задачей.

Как было показано ранее [1, 2], механохимическое получение комплексов ряда лекарственных веществ с синтетическими и природными полисахаридами позволяет повысить их эффективность и безопасность, уменьшить действующие дозы.

В данной работе для модификации помимо ацетилсалициловой кислоты (АСК) была выбрана салициловая кислота (СК), как ее первичный метаболит. Для получения комплексов АСК и СК был выбран полисахарид арабиногалактан, выделяемый из древесины лиственниц, так как он отличается высокой водорастворимостью, низкой вязкостью растворов, биоразлагаемостью.

Твердые дисперсии АСК/АГ и СК/АГ в массовых соотношениях 1/10 и 1/20 были получены механохимической обработкой смеси исходных веществ в шаровой мельнице. Время обработки составляло от 2 до 24 часов. Далее был проведен их физико-химический анализ. Морфология была исследована с помощью электронной микроскопии. Изменения кристаллической фазы в результате механохимической обработки исследовались методами ДСК и РФА. Отсутствие примесей в полученных дисперсиях и фазовая растворимость АСК и СК определялись методом ВЭЖХ. Изменение молекулярно-массового распределения макромолекул арабиногалактана контролировалось методом гель-проникающей хроматографии.

При механической обработке СК и АСК с арабиногалактаном были получены твердые дисперсии, в которых наблюдается значительная потеря кристалличности фаз СК и АСК, вероятно, за счет диспергирования их молекул в матрицу арабиногалактана. Об этом свидетельствует, например, значительное уменьшение теплоты плавления лекарственных веществ в результате механической обработки (см. рис.1).

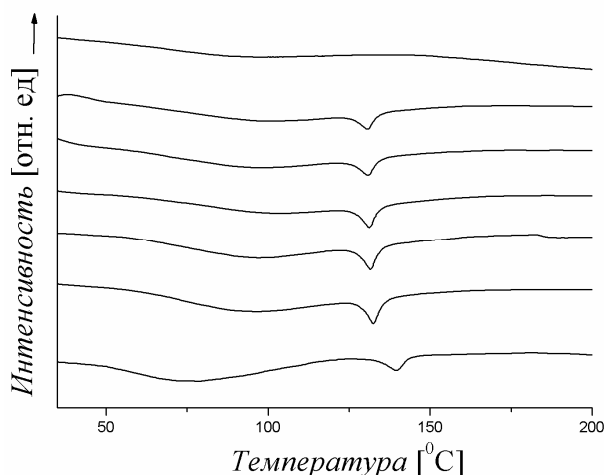


Рис. 1. Термограммы ДСК: арабиногалактан/ацетилсалициловая кислота – 10/1, без обработки – (1), обработанные в мельнице ВМ-1 в течение 2 ч – (2), 4 ч – (3), 8 ч – (4), 16 ч – (5), 24 ч – (6); арабиногалактан исходный – (7)

Полученные методами ВЭЖХ и гель-проникающей хроматографии данные указывают, что в использованных нами условиях механической активации не происходит существенных химических взаимодействий с участием лекарственных веществ, а также значительной деструкции макромолекул арабиногалактана.

Для доказательства образования комплексов в растворе и определения некоторых их количественных характеристик был применен метод ^1H ЯМР-спектроскопии. Известно, что времена спин-решеточной T_1 и спин-спиновой T_2 релаксации очень чувствительны к межмолекулярному взаимодействию и к диффузионной подвижности молекул. При попадании молекулы внутрь комплекса, времена релаксации протонов существенно сокращаются из-за замедления диффузионной и вращательной подвижности.

Были измерены времена релаксации ароматических протонов СК и АСК в водном растворе, а также их комплексов с арабиногалактаном, полученных при совместной механохимической активации и путем смешения компонентов в растворе. Все измеренные кинетики описываются моноэкспоненциальной зависимостью (рис. 2), что в случае комплекса означает наличие быстрого обмена молекулами «гостя» между комплексом и раствором.

Как видно из рисунка 2, кинетика спада сигнала эхо протонов СК существенно укорачивается в присутствии АГ по сравнению с чистым водным раствором. Это указывает на уменьшение подвижности молекулы СК, и может служить доказательством образования комплекса. Аналогичные зависимости были получены и для ацетилсалициловой кислоты в присутствии АГ. Наблюдаемые времена релаксации для СК существенно меньше, чем для АСК при одинаковых концентрациях комплексов. Так, например для раствора механохимически полученного комплекса 1 : 20 (концентрация АГ 1 мМ) $T_2(\text{АСК}) = 435$ мсек, а $T_2(\text{СК}) = 240$ мсек, что указывает на уменьшение времен T_{21} для закомплексованных молекул, т.е. на меньшую их подвижность в составе комплексов и, вероятно, более глубокое их проникновение в структуру макромолекулы арабиногалактана. Также было показано, что комплексы, полученные механохимическим способом, обладают большей стабильностью по сравнению с комплексами, образовавшимися при смешении компонентов в растворе.

Фармакологические испытания полученных композиций *in vivo* были проведены в специализированной лаборатории НИОХ СО РАН. Было показано уменьшение скорости и степени агрегации тромбоцитов в два раза относительно равных доз (рис. 3).

Рис. 2. Зависимости интенсивности сигнала эхо (в логарифмическом масштабе) ароматических протонов СК от времени в водном растворе механохимически полученной твердой дисперсии СК–АГ (1 : 10), в водном растворе исходных компонентов (СК+АГ 1 : 10) и в водном растворе СК без добавления АГ (■ – эксперимент, сплошные линии – расчет)

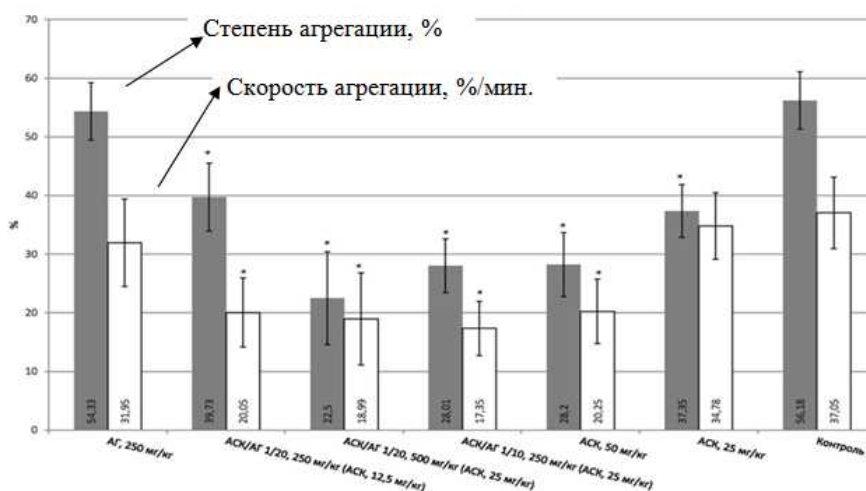
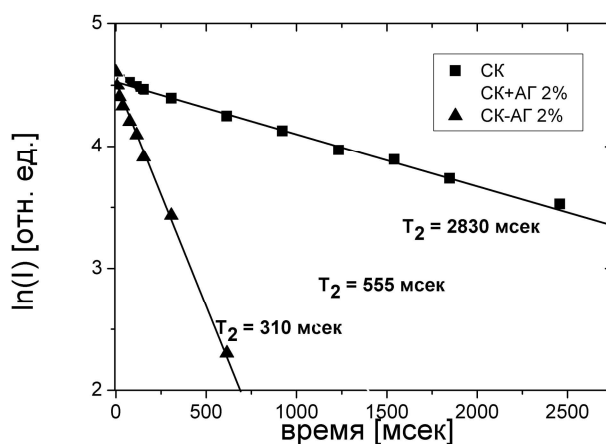


Рис. 3. Степень и скорость агрегации тромбоцитов после внутривенного введения комплексов АСК : АГ 1 : 10/20

Согласно проведенным фармакологическим испытаниям именно ацетилсалициловая кислота отвечает за антиагрегационное действие, поэтому интересен возможный механизм, по которому происходит снижение ее доз в составе комплекса. Можно сделать предположение, что в результате комплексообразования с АГ и благодаря его мембранотропным свойствам, доставка АСК через мембраны желудочно-кишечного тракта происходит быстрее и, соответственно, увеличивается действующая концентрация АСК. Таким образом, показана возможность создания антитромбических лекарственных средств повышенной безопасности на основе АСК.

Список литературы

1. Душкин А.В., Чистяченко Ю.С., Толстикова Т.Г., Хвостов М.В., Поляков Н.Э., Ляхов Н.З., Толстиков Г.А. Фармакологические и физико-химические свойства механохимически синтезированных супрамолекулярных комплексов ацетилсалициловой кислоты и полисахарида арабиногалактана из лиственниц *Larix sibirica* и *Larix gmelinii* // Доклады академии наук. 2013. Т. 451, №1. С. 107–109.
2. Chistyachenko Yu. S., Dushkin A.V., Polyakov N.E., Khvostov M.V., Tolstikova T.G., Tolstikov G.A., Lyakhov N.Z. Polysaccharide arabinogalactan from larch *Larix sibirica* as carrier for molecules of salicylic and acetylsalicylic acid: Preparation, physicochemical and pharmacological study // Drug delivery – in print. doi:10.3109/10717544.2014.884655.

ЛИПОФИЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ *MALUS BACCATA* L.

Т.П. Кукина¹, Т.С. Фролова^{1,2}, О.И. Сальникова¹

¹Новосибирский институт органической химии СО РАН им. Н.Н. Ворожцова,
пр. Акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: kukina@nioch.ncs.ru

²Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 (Россия)

Яблоки – плоды *Malus domestica* наиболее известные и употребляемые фрукты. История культивирования яблони насчитывает около 50 веков. Химический состав плодов *Malus domestica* широко изучается из-за благотворного действия на человеческий организм. Яблоки содержат большое количество углеводов, как простых, так и сложных [1]. Основные виды биоактивности обусловлены наличием биофлавоноидов, фенолокислот, витаминов, микроэлементов [1, 2]. Имеются сведения о высоком содержании в яблочной кожуре тритерпеновых кислот, которые также могут быть ответственны за биоактивность [3, 4]. В кожуре, мякоти и соке яблок обнаружены компоненты с высокой антиоксидантной активностью – антоцианы, процианидины, дигидрохалконы, кверцетин в свободной и гликозидированной форме, эпикатехин, хлорогеновая кислота [1, 5]

В то же время дикие виды и гибридные формы яблони практически не изучены, несмотря на то, что их плоды могут значительно превосходить яблоки культурных сортов по биоактивности [6]. Так, яблочный воск, содержащий связанные алифатические и свободные тритерпеновые кислоты, располагаясь на поверхности плодов, обнаруживается в плодах мелкоплодных растений в большем количестве на единицу веса. Содержание тритерпеновых кислот в яблочной кожуре достигает 4 мг на см² поверхности [3, 7]. В этой связи нас привлекли плоды *Malus baccata* L. – малоизученного по химическому составу вида яблони [6, 8].

Мы провели сравнительный анализ нейтральных и кислых компонентов плодов *Malus baccata* L. в двух вариантах извлечения липофильных компонентов. В первом случае исследовался эпикутикулярный воск плодов, во втором – измельченная мякоть с кожурой (семена не исследовали). Равные навески (100 г свежих плодов) заливали метилтретбутиловым эфиром и экстрагировали при интенсивном перемешивании при температуре 50°C. Процедуру повторяли четырежды, используя каждый раз 150 мл растворителя. При этом выход в первом варианте эксперимента был выше за счет более эффективного массообмена. Также известно, что высокое содержание в сырье сахаров затрудняет экстракцию липофильных компонентов малополярными растворителями. Экстракты разделяли путем омыления на нейтральные и кислые компоненты. Кислые компоненты переводили в метиловые эфиры действием диазометана. Нейтральные компоненты анализировали без дериватизации. В нейтральной части идентифицированы алифатические углеводороды с длиной цепи 10–31, алифатические спирты, стерины, основным из которых был β-ситостерин, тритерпеновые спирты α- и β-амирины и лупеол, метиловые эфиры урсоловой и олеаноловой кислот. Наиболее представительный компонент наонакозанол составляет от четверти суммы нейтральных компонентов для экстракта эпикутикулярного воска до половины для мякоти. При этом в экстракте с поверхности плодов более чем втрое выше содержание предельных углеводородов нормального строения. В кислой части идентифицированы, помимо обнаруженных ранее [8], насыщенные компоненты с длиной цепи 24–30. Их содержание достигало 25% от суммы кислой части. Кроме того, обнаружены тритерпеновые кислоты, выделенные из *Malus domestica*, но не определенные ранее в *Malus baccata* L. Их содержание в сумме составляет 36% в кислотах из мякоти и 46% в кислотах эпикутикулярного

воска. Основными являются урсоловая, олеаноловая, помоловая кислоты. В качестве минорных обнаружены урсеновая, олеанононая, ацетилурсоловая, ацетилолеаноловая, помоновая, коросоловая и маслиновая кислоты. Эти результаты показывают, что *Malus baccata* L. Может служить источником биоактивных компонентов, включая тритерпеновые кислоты, а также служить в качестве составляющей диетического питания благодаря низкому содержанию сахаров.

Список литературы

1. Boyer J., Liu R. Apple phytochemicals and their health benefits // Nutr J. 2004. Vol. 3. Pp. 5–19.
2. Wojdyło A., Oszmianski J., Laskowski P. Polyphenolic compounds and antioxidant activity of new and old apple varieties // J. Agric Food Chem. 2008. Vol. 56. Pp. 6520–6530.
3. Frighetto R.T.S., Welendorf R.M., Nigro E.N., Frighetto N., Siani A.C. Isolation of ursolic acid from apple peels by high speed counter-current chromatography // Food Chem. 2008. Vol. 106. Pp. 767–771.
4. He X., Liu R.H. Triterpenoids isolated from apple peels have potent antiproliferative activity and may be partially responsible for apple's anticancer activity // J. Agric. Food Chem. 2007. Vol. 55. Pp. 4366–4370.
5. Gerhauser C. Cancer Chemopreventive Potential of Apples, Apple Juice, and Apple Components // Planta Med. 2008. Vol. 74, N13. Pp. 1608–1624.
6. Wang L., Wang Zh., Li X. Preliminary phytochemical and biological activities study of solvent extracts from a cold-field fruit—*Malus baccata* (Linn.) Borkh. // Industrial Crops and Products. 2013. Vol. 47. Pp. 20–28.
7. Yamaguchi H., Noshita T., Kidachi Y., Umetsu H., Hayashi M., Komiyama K., Funayama S., Ryoyama K. Isolation of Ursolic Acid from Apple Peels and Its Specific Efficacy as a Potent Antitumor Agent // Journal of Health Science. Vol. 54, I. 6. Pp. 654–660.
8. Rudikovskii A.V., Dudareva L.V., Stolbikova A.V., Rudikovskaya E.G., Potemkin O.N. Effect of Growth Conditions on Lipid and Fatty Acid Composition of Dwarf and Tall Forms of Siberian Crabapple (*Malus baccata* L.) // Contemporary Problems of Ecology. 2013. Vol. 6, N4. Pp. 434–440.

ЛИПОФИЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ ОБЛЕПИХИ

Т.П. Кукина

Новосибирский институт органической химии СО РАН им. Н.Н. Ворожцова, пр. Акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail kukina@nioch.ncs.ru;

В Институте цитологии и генетики СО РАН в содружестве с Новосибирской зональной плодово-ягодной опытной станцией им. И.В. Мичурина СО РАСХН созданы сорта облепихи, которые отвечают основным агротехническим требованиям для ручного и механизированного сбора плодов. В наших экспериментах объектами исследований были сорта с разными сроками созревания, отличающиеся по химическому составу и по ботаническим характеристикам.

Нами исследованы в качестве сырьевого материала для получения облепихового масла шесть сортов облепихи: Зырянка (Z), Золотой каскад (ZK), Подруга (P), Дружина (D), Красный факел (KF) и Сибирский румянец (SR). Базовый сорт Зырянка создан Г.Ф. Приваловым, Н.С. Щаповым, Л.П. Солоненко, Г.М. Воробьевой. Авторы остальных сортов Н.С. Щапов, В.К. Креймер, А.М. Белых, Л.А. Гончарова, Е.А. Карпова. Характеристики сортов суммированы Е.А. Карповой [1].

Целью нашего исследования являлась экстракция липофильных компонентов и анализ кислых составляющих экстрактов, так как кислоты составляют основную массу экстрактивных веществ, входящих в облепиховое масло. Эссенциальные жирные кислоты обладают высокой антиоксидантной активностью. Из литературы известны противораковые и антисклеротические свойства этих соединений [2–4], способность стимулировать иммунитет, сдерживать накопление жира [3, 5]. Наибольшей противораковой активностью обладают вакценовая и пальмитолеиновая кислоты [5]. Соотношение кислых компонентов в экстрактах облепихи широко изучено [6–13], но использование большинством исследователей низкотемпературных условий анализа (190–250 °C) приводит к потере части данных [2, 6–13]. Большинство источников информации ограничиваются 7–10 компонентами облепихового масла: миристиновой, пальмитиновой, пальмитолеиновой, стеариновой, олеиновой, вакценовой, линолевой, α -линоленовой кислотами [14]. Некоторые авторы обнаруживали каприновую, лауриновую, миристолеиновую, маргариновую, гептадеценивую, арахидиновую, гадолеиновую, эйкозодиеновую, бегеновую, эруковую, лигноцериновую, нервоновую, гексакозановую, октакозановую, триаконтановую кислоты [14–15].

При переработке плодов облепихи в масло образуется два типа отходов: отходы сортировки, состоящие в основном из листьев и шрот, содержащий полярные компоненты. Включение этих отходов в технологию переработки снижает себестоимость готового продукта и повышает степень утилизации сырья. Отсюда вытекает необходимость оценки состава экстрактивных веществ листьев и шрота. Листья облепихи издавна использу-

ются в народной медицине для лечения ран и ожогов. Липофильные соединения листьев исследовались ранее, но недостаточно детально [14–19]. Некоторые авторы связывают активность экстрактов листьев с высоким содержанием тритерпеновых кислот (ТТК) [20]. Шрот после отделения облепихового масла также может быть их полноценным источником.

Плоды облепихи собраны с 8–10-летних деревьев на опытном участке ИЦиГ СО РАН вручную в августе-сентябре 2010 г. После ручной сортировки от листьев, веток и поврежденных ягод плоды высушены и освобождены от семян. Экстракцию образцов сырья проводили в аппарате Сокслета гексаном в течение 15 ч.

Липофильные компоненты перикарпия разделены на кислые и нейтральные компоненты. Кислые компоненты анализировали после метилирования диазометаном. Пробоподготовка для анализа липофильных компонентов листьев и шрота включала измельчение сырья и экстракцию образца метил-*трет*-бутиловым эфиром. Этот растворитель обеспечивает практически полную экстракцию тритерпеновых кислот и извлекает из листьев до 5% экстрактивных веществ, а из шрота до 7%.

Анализ метилированных кислот проводили методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС) на приборе Hewlett Packard G 1800 A, состоящем из газового хроматографа HP 5890 серии II и масс-селективного детектора HP 5971. Колонка 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм с сорбентом HP-5MS (5% — дифенил, 95% — диметилсилоксан). Газ-носитель — гелий (1 мл/мин). Температура колонки: повышалась от 50 °С со скоростью 4° в мин до 300 °С, 30 мин при 300 °С. Температура испарителя 280 °С, источника ионов 170 °С. Процентное содержание компонентов рассчитано автоматически по площадям пиков.

Результаты ХМС-анализа некоторых образцов кислых компонентов гексановых экстрактов плодов, свободных кислот листьев женских растений (Красный факел, KFL) и мужских растений (ML) приведены в таблице.

Качественный и количественный состав кислот перикарпия и листьев облепихи

Кислота / образец	KF	SR	SR-2*	Z	P	KFL	ML
Лауриновая C ₁₂	0,16	0,10	—	—	0,30	0,32	1,23
Додецеиновая C _{12:1} **	—	—	—	—	0,20	—	—
Миристилиновая C _{14:1}	—	0,19	—	0,10	0,18	—	—
Миристиновая C ₁₄	1,88	1,29	1,58	0,65	1,34	0,90	1,29
Пентадекановая C ₁₅ **	0,21	—	—	—	0,24	0,30	0,10
Пентадецеиновая C _{15:1} **	0,10	—	—	—	Сл,	—	—
Пальмитиновая C ₁₆	26,91	26,74	25,43	37,60	30,31	14,42	17,67
Гексадекадиовая C ₁₆ **	—	—	—	—	—	0,56	1,32
Пальмитолеиновая C _{16:1}	38,60	43,88	37,08	41,80	28,43	1,22	2,33
Пальмитолинолевая C _{16:2} **	—	0,16	—	—	—	—	—
Стеариновая C ₁₈	1,30	0,96	0,80	1,00	1,17	1,44	2,72
Олеиновая C _{18:1}	3,02	2,27	2,42	3,59	2,15	0,46	1,27
Вакценовая C _{18:1}	7,16	10,07	8,45	7,05	6,11	—	—
Линолевая C _{18:2}	11,08	10,89	9,35	5,18	8,68	7,10	4,19
Линоленовая C _{18:3}	5,79	3,84	7,60	3,61	2,55	19,32	11,46
Октадекадиовая C ₁₈ **	—	—	—	—	—	0,73	2,67
Арахидиновая C ₂₀	0,43	0,28	0,24	0,30	0,32	1,86	1,28
Гадолеиновая C _{20:1}	0,32	0,18	—	0,18	0,17	—	—
Генэйкозановая C ₂₁ **	—	—	—	—	—	0,67	0,11
Бегеновая C ₂₂	0,40	0,19	0,16	0,15	0,50	1,00	2,33
13-Докозеновая C _{22:1}	0,38	0,17	—	0,13	0,28	Сл,	Сл,
Трикозановая C ₂₃ **	0,16	Сл,	—	Сл,	0,11	0,52	Сл,
Тетракозановая C ₂₄	0,65	0,25	0,27	0,17	1,01	0,71	2,13
Нервоиновая C _{24:1}	0,46	0,16	—	0,13	0,70	Сл,	Сл,
Пентакозановая C ₂₅ **	0,10	0,08	—	Сл,	0,12	0,10	0,10
Гексакозеновая C _{26:1} **	—	—	—	—	0,22	—	—
Гексакозановая C ₂₆	0,19	0,24	0,32	0,25	1,42	0,29	0,12
Гептакозановая C ₂₇ **	—	—	—	—	0,11	Сл,	—
Октакозеновая C _{28:1} **	—	—	—	—	0,30	—	—
Октакозановая C ₂₈	0,26	0,41	0,28	0,63	2,52	0,76	0,57
Триаконтеновая C _{30:1} **	—	—	—	—	0,36	—	—
Триаконтановая C ₃₀	0,22	0,22	0,16	0,39	1,15	1,62	1,45
Дотриаконтановая C ₃₂ **	—	—	—	—	0,35	0,10	0,08
Дотриаконтеновая C _{32:1} **	—	—	—	—	0,17	—	—
Олеаноловая	0,98	0,47	0,78	0,53	1,12	9,73	12,47
Урсоловая	1,37	0,57	1,27	0,69	0,67	20,37	28,44
Помоловая	Сл,	Сл,	Сл,	Сл,	Сл,	—	—

Примечание: *Образцы SR и SR-2 отличаются процессом сушки: 1 — высушивали цельные плоды при естественной вентиляции после ферментации при температуре 35 °С, 2 — при 120° С без сбраживания. Сл. — менее 0,1%; — — не обнаружено; ** — обнаружено впервые.

Из таблицы видно, что при помощи ХМС-анализа впервые обнаружено 15 алифатических кислот.

Экстракты шрота после гексановой экстракции содержали по данным ХМС и ВЭЖХ до 87% тритерпеновых кислот с преобладанием урсоловой (до 65% от суммы тритерпеноидов). ХМС-анализ позволил также идентифицировать ацетилурсоловую (до 1,5%), олеаноловую (до 30%), урсоловую (до 1%), маслиновую (до 3%), коросоловую (до 4%), помоловую (до 5%). Урсоловая, ацетилурсоловая и коросоловая кислота обнаружены в плодах облепихи впервые.

Список литературы

1. Карпова Е.А. Изменчивость биохимического состава плодов облепихи крушиновидной при интродукции в лесостепь Западной Сибири : автореф. дис. ... канд. биол. наук. Новосибирск, 2000. 26 с.
2. Yang B., Kallio H. Composition and physiological effects of sea buckthorn (*Hippophaë*) lipids // Trends Food Sci. Technol. 2002. Vol. 13. Pp.160–167.
3. Zeb A. Important therapeutic uses of sea buckthorn (*Hippophae*): a review // J. Biol. Sci. 2004. Vol. 4. Pp. 687–693.
4. Zeb A. Anticarcinogenic potential of lipids from *Hippophae* – evidence from the recent literature // Asian Pac. J. Cancer Prev. 2006. Vol. 7. Pp. 32–35.
5. Ito H., Kasama K., Nasure S., Shimura K. Antitumor effect of palmitoleic acid on Ehrlich ascites tumor // Cancer letter. 1982. Vol. 17, N2. Pp. 197–203.
6. Bekker N.P., Glushenkova A.I. Components of Certain Species of the *Elaeagnaceae* Family // Chemistry of Natural Compounds. 2001. Vol. 37, N2. Pp. 97–116.
7. Cakir A. Essential oil and fatty acid composition of the fruits of *Hippophae rhamnoides* L. (Sea Buckthorn) and *Myrtus communis* L. from Turkey // Biochemical Systematics and Ecology. 2004. Vol. 32, N9. Pp. 809–816.
8. Cenkowski S., Yakimishen R., Przybylski R., Muir W.E. Quality of extracted sea buckthorn seed and pulp oil // Canadian Biosystems Engineering. 2006. Vol. 48, N3. Pp. 9–16.
9. Kaminskas A., Briedis V., Budrioniene R. et al. Fatty acid composition of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) pulp oil of Lithuanian origin stored at different temperatures // Biologia. 2006. Vol. 2. Pp. 36–41.
10. Vereshchagin A. G., Tsydendambaev V.D. Effect of Geographic Origin of Sea Buckthorn on the Triacylglycerol Composition of its Fruits // Bull. Georg. Natl. Acad. Sci. 2010. N1. Pp. 92–100.
11. Yang B, Kallio HP. Fatty acid composition of lipids in sea buckthorn (*Hippophaë rhamnoides* L.) berries of different origins // J. Agric Food Chem. 2001. Vol. 49, N4, Pp. 1939–1947.
12. Salenko V.L., Kukina T.P., Karamyshev V.N. et al. Chemical study of *Hippophae rhamnoides*. Main components of the neutral fraction of saponification products of extracts from sea buckthorn leaves // Chemistry of natural Compounds. 1985. Vol. 21. Pp. 481–485.
13. Лечамо В. Лобачева И.И. О стандартизации облепихового масла // Химия растительного сырья. 1997. №1. С. 22–25.
14. Кошелев Ю.А., Агеева Л.Д. Облепиха. Бийск, 2004. 320 с.
15. Кукина Т.П., Деменкова Л.И., Ралдугин В.А., Максимов Б.И., Чижев О.С., Веселовский В.В. Полипренолы и долихолы листьев облепихи // Сибирский химический журнал. 1991. Вып. 6. С. 89–93.
16. Кукина Т.П. Биологически активные изопреноиды листьев облепихи : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 1992. 26 с.
17. Кукина Т.П., Ралдугин В.А. Маслиновая и гидроксиурсоловая кислоты листьев облепихи // Сибирский химический журнал. 1992. Вып. 2. С. 92–93.
18. Мельников О.М., Верецагин Кошелев Ю.А. Изучение биологически активных компонентов почек и листьев мужских растений облепихи // Химия растительного сырья. 2010. №2, С. 113–116.
19. Goncharova N.P., Glushenkova A.I. Lipids of the leaves of two forms of central Asian sea buckthorn // Chemistry of natural Compounds. 1996. Vol. 32. Pp. 585–586.
20. Grey C., Widen C., Adlercreutz P., Rumpunen K., Duan R.-D. Antiproliferative effects of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) extracts on human colon and liver cancer cell lines // Food Chemistry. 2010. Vol. 20, N1. Pp. 1004–1010.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ЭКСТРАКТОВ ЛАПКИ ОБЛЕПИХИ КРУШИНОВОЙ (*HIPPOPHAË RHAMNOIDES*)

Д.Н. Щербаков, А.Н. Яременко, К.В. Геньш, Н.Г. Базарнова

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия),

e-mail: a.n.yaremenko@mail.ru

Облепиха крушиновидная, или крушиновая (лат. *Hippophaë rhamnoides*), – двудомный кустарник или дерево, вид рода Облепиха (*Hippophaë*) семейства Лоховые (*Elaeagnaceae*). Растение широко распространено в Западной и Восточной Сибири, в южных районах европейской части России, в Средней Азии, реже на Кавказе, в Молдавии.

Облепиха широко применяется в народной медицине. Чаще всего для лечебных целей используется масло, полученное из плодов облепихи. Полезные свойства также имеют настои и отвары из плодов, семян, листьев и

ветвей облепихи. Эти продукты обладают ранозаживляющим, поливитаминным, противовоспалительным, противоатеросклеротическим, слабительным и болеутоляющим действием [1].

Спектр фармакологической активности облепихи обусловлен содержанием комплекса биологически активных веществ. Из литературных источников известно, что биологическая активность облепихового масла определяется веществами неомыляемой фракцией нейтральной части экстракта, и главным образом, стериновой фракцией, обеспечивающей ранозаживляющее, противовоспалительное и антихолестеринемическое действие [2]. Неомыляемый остаток масла плодов облепихи по мимо стеринов включает тритерпеноиды, жирные спирты, полипренолы, углеводороды, токоферолы, каротиноиды и др. [3]. Основным источником биологически активных веществ (БАВ) являются плоды облепихи, в то время как стебли и листья являются крупнотоннажным отходом. Было показано, что эти отходы так же могут являться источником БАВ. Поэтому, изучение состава экстрактивных веществ лапки облепихи актуально для разработки технологии получения БАВ из этого сырья.

В качестве объекта исследований использовались образцы лапки облепихи, произрастающей на территории Алтайского края. Сырье заготавливали в осенний период после сбора плодов, производили естественную сушку, измельчали.

Получение липидной фракции проводили методом непрерывной экстракции гексаном в аппарате Сокслета в течение 7 ч, а также в среде диоксида углерода в сверхкритическом состоянии при 45 МПа и 60 °С в течение 1 ч. При экстрагировании сверхкритическим диоксидом углерода, экстракты собирали в два приемника находящихся под разным давлением: 1 приемник 5 МПа, 2 приемник 2 МПа.

Качественный состав липидной фракции изучали методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинках Sorbfil. В качестве элюентной системы приняли хлороформ – метанол (4 : 1) [4]. Результаты ТСХ показали, что гексаном выделено 3 вещества.

Количество компонентов экстрактов полученных сверхкритическим CO₂, по данным ТСХ, составило:

- экстракт из приемника 1: 3 вещества;
- экстракт из приемника 2 (жидкая фракция): 2 вещества;
- экстракт из приемника 2 (твердая фракция): 2 вещества.

Данные УФ-спектроскопии показывают сходство состава экстракта из приемника 1 с экстрактом, полученным экстрагированием гексаном. Предположительно в них присутствуют хлорофилл, каротиноиды, флавоноиды, стерин. Наличие этих групп веществ подтверждается результатами УФ-спектроскопии. В экстракте из приемника 2 вероятно присутствие жирных кислот и стерин.

Наличие стерин в экстрактах подтверждают положительные качественные именные реакции на стерин – Либермана-Бурхарда, Сальковского, Витби [5].

Характеристика полученных экстрактов

Экстракт		Характеристика				
		Цвет	Внешний вид	Коэффициент подвижности R _f		
				1	2	3
Гексановый		коричневый	воскообразный, вязкий	0,54	0,79	0,93
Полученный сверхкритическим CO ₂ :	приемник 1	зелено-желтый	твердое вещество	0,65	0,92	0,96
	приемник 2	светло желтый	жидкая фракция	0,76	0,89	–
		желтый	(маслянистая жидкость) твердая фракция	0,73	0,93	–

Выводы

1. Полученные результаты свидетельствуют о наличии БАВ в лапке облепихи.
2. Экстрагирование сверхкритическим диоксидом углерода позволяет провести избирательное извлечение путем подбора условий.
3. Для извлечения определенной группы БАВ необходимы более детальное изучение состава экстрактов лапки облепихи и подбор условий их экстрагирования.

Список литературы

1. Мазнев Н.И. Энциклопедия лекарственных растений. 3-е изд., испр. и доп. М., 2004. 496 с.
2. Шевнюк Л.А., Кукина Т.П., Саленко В.Л. и др. Выделение отдельных фракций жомы плодов облепихи и сравнительное изучение их биологической активности // Биол., химия и фармакол. облепихи. Новосибирск, 1983. С. 102–105.
3. Лечамо В., Лобачева И.И. О стандартизации облепихового масла // Химия растительного сырья. 1997. №1. С. 22–25.
4. Мешков А.И., Шейченко В.И., Стихин В.А. и др. Выделение и идентификация фитостерин из корней и корневищ лапчатки белой // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2009. №2. С. 36–37.
5. Шапиро Д.К. Практикум по биологической химии; под ред. академика АН БССР А.С. Вечера. 2-е изд., перераб. и доп. Минск, 1976. 288 с.

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ И ОКСИДЫ НЕЙТРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ КОРЫ ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ

А.В. Трошина, В.И. Рошин

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова,
Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 194021 (Россия), e-mail: aleksandra_troshina@mail.ru

Продолжая исследование нейтральных веществ коры древесной зелени лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ldb.), мы изучили состав фракции сложных эфиров и оксидов.

Нейтральные вещества разделяли методом колоночной хроматографии на ряд фракций с использованием в качестве сорбента силикагеля фирмы Merck, а в качестве элюента петролейный эфир с добавкой от 2 до 50% диэтилового эфира, а затем 100% диэтилового и этанол. Состав первой элюированной из колонки фракции, содержащей углеводороды, представлен в [1]. Использовали: хроматограф Agilent Technologies 6850C с квадрупольным масс-спектрометром Agilent Technologies 5973N, стандартная кварцевая капиллярная колонка HP-5MS длиной 30 м и с внутренним диаметром 0,25 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0,25 мкм. Разделение потока 1 : 100. Температурный режим колонки: программирование температуры от 40 до 260 °C со скоростью 5° в мин, выдержка при температуре 260 °C 10 мин. Идентификацию компонентов фракции сложных эфиров, альдегидов, кетонов и оксидов коры устанавливали сравнением полученных масс-спектров и известных соединений из двух банков данных (WILEY 275L, NIST 05.L). Строение индивидуальных выделенных соединений устанавливали методом ЯМР ^1H и ^{13}C на приборе JEOL JNM-ECX400A 399,78 МГц, в растворе CDCl_3 , δ шкала.

Фракция 2, элюированная из колонки петролейным эфиром с добавкой от 1 до 3% диэтилового эфира, содержала по данным ИК-спектроскопии сложные эфиры и карбонильные соединения, а по данным хромато-масс-спектроскопии, как минимум, 60 соединений с молекулярными массами от 148 до 330 (14,4 г, 16,1% от нейтральных веществ).

Повторной хроматографией на силикагеле фракцию разделили на три подфракции, которые элюированные из колонки последовательно, содержали соединения с молекулярными массами 148 и 164; 286 (два соединения) и подфракцию с соединениями с молекулярными массами гомологов метиловых эфиров высших жирных кислот, пять метиловых эфиров смоляных кислот (314 и 316), ацетатов монотерпеновых спиртов (три соединения с массой 196), два соединения с массами 238, соединения с массами 308 и 322 – этиловый и изопропиловый эфир линолевой кислоты и дитерпеновые трициклические альдегиды и кетоны.

По данным ЯМР ^1H и ^{13}C соединения с массами 164 и 148 идентифицированы как метиловый эфир тимола (0,7%, здесь и далее от массы фракции 2) и эстрагол (0,1%). Соединения с массами 286 разделили на колонке с силикагелем импрегнированным 20% азотнокислого серебра. Последовательно элюировали эпиманоилоксид и маноилоксид (ЯМР ^1H и ^{13}C) в соотношении 2 : 1. Третью фракцию восстановили боргидридом натрия и разделили на колонке с силикагелем на две части: невосстанавливающуюся часть фракции и продуктов восстановления альдегидов и кетонов. Соединения – продукты восстановления содержали только первичные спирты (ЯМР ^1H) и по данным хромато-масс-спектрометрии с подтверждением ЯМР ^1H -спектроскопии идентифицированы как изопимаринол, сандаракопимаринол и дегидроабиетинол. Основные компоненты – изопимаринол и дегидроабиетинол – продукты восстановления соответствующих альдегидов.

Невосстановленную боргидридом натрия часть фракции хроматографировали на колонке с силикагелем импрегнированным 20% азотнокислого серебра и последовательно выделили фракцию (29,6) метиловых эфиров гомологов от C_{22} до C_{32} насыщенных алифатических кислот (ГЖХ-МС), в том числе: докозановая (12), тетракозановая (10,4), гептакозановая (1,8) и нонакозановая (1,6). Остальные метиловые эфиры кислот C_{24} , C_{25} , C_{26} , C_{28} , C_{30} и C_{31} содержались в количестве от 0,1 до 0,5%; эфиры борнеола (ГЖХ-МС) – борнилацетат (4,3), борнилвалериат (0,3) и борнилизовалериат (0,5); фракцию содержащую метиловые эфиры смоляных кислот (4,8) и этиловый (0,1) и изопропиловый (2,0) эфир линолевой кислоты (ГЖХ-МС). Метиловые эфиры смоляных кислот представлены метилизопимаратом (1,2), метилпальмистратом (0,4), метилдегидроабиетатом (0,2), метилабиетатом (0,3) и метилнеоабиетатом (0,2). Последняя элюированная фракция из колонки содержала ацетаты альфа-терпинеола и терпинеола-4 (ГЖХ-МС и ЯМР ^1H) в соотношении 2 : 1.

По результатам исследования одной из основных фракций нейтральной части растворимой в петролейном эфире экстрактивных веществ коры лиственницы сибирской можно сделать следующие выводы:

- впервые идентифицированы метиловые эфиры высших жирных кислот, этиловый и изопропиловый эфиры линолевой кислоты, вероятно, являющиеся компонентами эпидермиса коры ювенильных побегов;
- наряду с известными ацетатами альфа-терпинеола, терпинеола и борнеола в экстракте присутствуют борнилвалериат и борнилизовалериат;

– трициклические дитерпеноиды – предшественники смоляных кислот, углеводороды и альдегиды отличаются по составу компонентов и их количественному соотношению от идентифицированных метиловых эфиров смоляных кислот нейтральной части экстрактивных веществ.

Список литературы

1. Трошина А.В., Роцин В.И. Углеводороды нейтральных веществ коры ветвей лиственницы сибирской // Известия АН. Серия химическая. В печати.

СОСТАВ КИСЛОТ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ РАЗНЫХ ЧАСТЕЙ КРОНЫ ЕЛИ АЯНСКОЙ

О.А. Чернышева, В.И. Роцин

*Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова,
Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 194021 (Россия), e-mail: odav@mail.ru*

Древесина ели аянской нашла свое применение для строительных целей и целлюлозно-бумажной промышленности [1]. Однако переработка отходов лесозаготовок – кроны дерева, составляющая до 40% его биомассы не проводится. Низкая степень использования отходов лесозаготовки ели аянской связана, вероятно, с недостаточной изученностью их химического состава.

Исследовали крону ели аянской. Хвою отделяли от побегов, которые в дальнейшем разделяли на кору и древесину. Различные части кроны (хвоя, кора и древесина) исследовали отдельно. Экстрагировали изопропанолом в аппарате Сокслета. Было получено 37,6, 28,3, 8,9% экстрактивных веществ извлеченных изопропиловым спиртом из хвои, коры и древесины побегов соответственно. Изопропанол отгоняли, а остаток последовательно экстрагировали петролейным эфиром, а затем этилацетатом. В дальнейшем исследовали вещества, растворимые в петролейном эфире, так как эта группа экстрактивных веществ представляет наибольший интерес в промышленной переработки древесной зелени. Их выход составил 4,3, 5,6 и 2,9% от хвои, коры и древесины побегов соответственно.

Вещества, растворимые в петролейном эфире, разделяли на свободные кислоты (они находятся в неэтерифицированном виде) и нейтральные вещества отделением первых водным раствором NaOH (3% масс.), а последние далее обрабатывали спиртовым раствором KOH (0,5 н) с последующим разделением на «связанные» кислоты и неомыляемые вещества [2]. Результаты представлены в таблице 1.

Примерно половину экстрактивных веществ древесины составляют свободные кислоты, и в коре их содержание увеличивается до 54,7%, в то время как в хвое их содержание составляет около трети экстрактивных веществ. Нейтральные вещества в меньшем количестве находятся в коре, а в хвое занимают более 50%. Незначительное количество «связанных» кислот содержится в нейтральных веществах экстракта из коры, в хвое их содержание возрастает, и наибольшее содержание определено в нейтральных веществах экстракта из древесины (50,5%). Определено наибольшее количество неомыляемых веществ, составляющих около половины нейтральных веществ в экстракте из хвои, а наименьшее в древесной части ветвей.

Кислоты метилировали диазометаном, который получали из нитрозометилмочевины, а затем анализировали методом хромато-масс-спектрометрии. Для хроматографического анализа использовали хромато-масс-спектрометр с газовым хроматографом 6850 А, модели – G2629A с селективным масс-спектрометрическим детектором HP5973 Network, модели – G2577A фирмы «Agilent Technologies, Inc.». Энергия ионизации 70 эВ. Температура сепаратора 280 °С, ионного источника 230 °С. Колонка капиллярная кварцевая HP-5MS 30000×0,25 мм со стационарной фазой (5% фенилметилсилоксан) толщиной 0,25 мкм. Анализ кислот – от 150 до 280 °С со скоростью 5 °С в мин и 30 мин изотермы при 280 °С. Температура испарителя 280 °С. Скорость газа-носителя (гелия) 1 см³/мин. Дозируемый объем 0,1 мкл.

Наиболее характерными соединениями среди свободных кислот из хвои являются пальмитиновая и дегидроабетиновая кислоты. Кислотная составляющая сложных эфиров фракции нейтральных веществ хвои на 50% состоит из олеиновой и линолевой кислот. В коре и древесной части побегов наибольшее количество изопимаровой и дегидроабетиновой кислот определено в свободном виде. Основными соединениями кислотной составляющей сложных эфиров коры и древесной части побегов являются линолевая, олеиновая и линоленовая (табл. 2.). Обращает внимание наличие среди компонентов кислотной составляющей сложных эфиров Z-5,11,14,17-арахидоновой кислоты, которая характерна для липидов млекопитающих [3].

Среди компонентов фракций связанных и, особенно, свободных кислот из хвои и коры около 30% соединений не идентифицировано. Об их составе будет сообщено дополнительно после выделения индивидуальных соединений и установления их строения спектральными методами.

Таблица 1. Групповой состав экстрактивных веществ из разных частей древесной зелени ели аянской

Группа экстрактивных веществ	Хвоя	Ветви (побеги)	
		Кора	Древесина
Свободные кислоты	35,5	54,7	51,0
Нейтральные вещества	54,0	38,3	44,5
«Связанные» кислоты	<u>13,6</u>	<u>5,3</u>	<u>22,3*</u>
	25,3	13,0	50,5
Неомыляемые вещества	<u>39,0</u>	<u>27,6</u>	<u>16,0</u>
	72,2	67,1	36,0

*В числителе содержание в % от массы экстрактивных веществ, растворимых в петролейном эфире, в знаменателе – от массы нейтральных компонентов.

Таблица 2. Состав кислот из разных частей древесной зелени ели аянской, % от массы соответствующих групп кислот

Кислоты	Хвоя		Кора		Древесина	
	Свободные	«связанные»	Свободные	«связанные»	Свободные	«связанные»
Высшие жирные:						
Лауриновая	следы	1,1	следы	следы	–	следы
Миристиновая	следы	7,9	следы	следы	следы	следы
Пальмитиновая	19,3	11,3	1,3	4,1	3,0	4,4
14-метил-пальмитиновая	2,3	1,8	следы	1,5	0,7	2,5
Линоленовая	Следы	9,7	следы	12,3	2,1	20,7
Линолевая	следы	19,7	2,3	22,5	6,0	32,0
Олеиновая	0,7	29,4	1,6	17,8	5,1	21,3
Стеариновая	1,4	0,9	следы	0,5	следы	3,0
Арахидиновая (Z 5,11,14,17)	–	1,8	–	0,9	следы	1,4
Арахиновая	следы	0,5	следы	2,5	следы	следы
Бегеновая	2,0	1,0	1,1	5,0	0,7	1,3
Лигноцериновая	1,2	следы	1,0	4,9	следы	0,8
Смоляные:						
Пимаровая	2,0	следы	2,6	0,8	2,1	следы
Изопимаровая	0,5	следы	24,6	6,5	23,5	1,9
Дегидро-абиетиновая	19,7	1,7	20,4	5,8	19,4	1,6
Абиетиновая	следы	2,2	13,3	5,5	18,5	1,5
15-гидрокси-7-оксо-дегидроабиетиновая	0,5	следы	следы	следы	следы	следы
15-гидрокси-дегидроабиетиновая	8,4	следы	2,0	следы	1,3	следы
7-оксодегидро-абиетиновая	3,2	-	2,2	следы	1,6	следы

* следы – менее 0,5%, «–» – не обнаружено

Список литературы

1. Аллахвердиев С.Р., Минькова Н.О., Ярыгин Д.В. Ведущие древесные культуры России, Турции, Азербайджана и их значение // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2013. №10. С. 406–409.
2. Рошин В.И., Баранова Р.А., Белозерских О.А., Соловьёв В.А. Состав экстрактивных веществ хвои и побегов ели европейской // Химия древесины. 1983. №4. С. 56–61.
3. Тютюнников Б.Н. Химия жиров. М., 1992. 448 с.

О СОДЕРЖАНИИ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ И САПОНИНОВ У ДЕКОРАТИВНЫХ РАСТЕНИЙ

Л.Л. Седельникова, Т.А. Кукушкина

Центральный сибирский ботанический сад СО РАН, ул. Золотодолинская, 101, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: lusedelnikova@yandex.ru

Аскорбиновая кислота и сапонины широко распространены среди лекарственных и пищевых растений. Сапонины относятся к ядовитым глюкозидам стероидного и нестероидного типа. Они обладают широким спектром биологического действия, используются в медицине, пищевой и легкой промышленности. Известно, что тритерпеновые сапонины служат факторами невосприимчивости растений к грибковым болезням [1]. Аскорбиновая кислота оказывает иммунное и противовоспалительное действие и является незаменимым продуктом в жизнедеятельности человека и животных. Изучение наличия продуктов метаболита у интродуцируемых в условиях Сибири видов обеспечивает не только возможность их адаптации, но и практические сведения о биохимическом составе.

В ЦСБС СО РАН с 2008 г. начаты совместные работы лаборатории интродукции декоративных растений и фитохимии по определению основных групп соединений в надземных и подземных органах клубнелуковичных,

корневищных и луковичных растений из семейства Ирисовых (*Iridaceae*), Лилейных (*Liliaceae*), Гиацинтовых (*Hyacinthaceae*) [2–6]. Сведений о наличии сапонинов и аскорбиновой кислоты среди декоративных растений недостаточно. Однако из работ [7–8] известно, что в листьях гладиолуса гибридного отмечено высокое содержание витамина С, а в клубнелуковицах сапонинов. Испытание последнего на животных указало на препятствие роста злокачественных опухолей.

В работе использованы объекты – *Scilla sibirica*, *Ornithogalum ponticum*, *Muscari armeniacum*, *Gladiolus hybridus* сорт «Светящийся», *Crocus alata*visus, *Erythronium sibiricum*, *Iris sibirica*, *Colchicum autumnale*. Сапонины и аскорбиновую кислоту определяли в надземных (листья) и подземных органах (луковицы, клубнелуковицы). Сапонины – одна из наиболее перспективных фенольных групп у растений. Их количество определяли весовым методом (сырой сапонин) по методике [9]. Количественное определение аскорбиновой кислоты проводили титрованием краской Тильманса [10] у свежесобранных образцов.

Содержание сапонинов у изученных видов отличалось специфичностью. В клубнелуковицах крокуса ала-тавского отмечено постепенное повышение сапонинов с 0,95 до 4,14% с мая по октябрь. В луковицах птицем-лечника понтийского наблюдали понижение содержания сапонинов в 2,5 раза с мая по октябрь с 8,45 до 3,75% (рис. 1). Высокое содержание сапонинов (14,3%) было у сциллы сибирской в период цветения в мае. Однако в период летнего покоя (июнь-июль) наблюдали их резкое снижение от 1,35 до 3,11% соответственно. Эти показатели варьировали по годам.

Самое высокое содержание сырого сапонины (14,3%) было у сциллы сибирской во время цветения в мае в засушливый 2007 г, в умеренно увлажненный 2008 г. – 12,5% перед зимнем покоем луковиц и формировани-ем ее зачаточных генеративных органов в сентябре, 6,8% в июне (2009 г. – избыточно увлажненный) в период плодоношения и начала заложения побега возобновления. Такая же тенденция содержания сапонинов отмечена у птицемлечника понтийского во все годы наблюдений – 8,5, 17,85, 10,3% соответственно. Высокое содержание сапонинов во все годы наблюдений было в луковицах мускари армянского (22,4–31,5%) и клубнелуковицах гладиолуса гибридного (14–28,4%) (рис. 1, рис. 2а). У гладиолуса гибридного самое высокое содержание сапонинов отмечено в мае – 14%, т.е. после зимнего хранения клубнелуковиц. С июня по октябрь содержание сапонинов в клубнелуковице стабильное – от 6,38 до 6,76%. В луковицах кандыка сибирского сапонины было до 42% в мае, уменьшение его содержания в летний период в 3 раза и осенний в 2 раза связано с биологическими процессами ее ежегодного возобновления (рис. 2б). Таким образом, количество сырого сапонины в луковицах мускари армянского в 1,5–2 раза больше по сравнению с птицемлечником понтийским и сциллой сибирской. В клубнелуковицах гладиолуса гибридного, сорт «Светящийся», его в 2 раза больше, чем у зимующего крокуса ала-тавского.

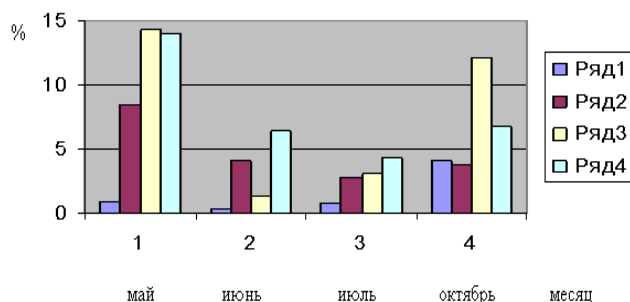


Рис. 1. Содержание сапонинов в луковицах и клубнелуковицах: ряд 1 – крокус ала-тавский, ряд 2 – птицемлечник понтийский, ряд 3 – сцилла сибирская, 4 – гладиолус гибридный

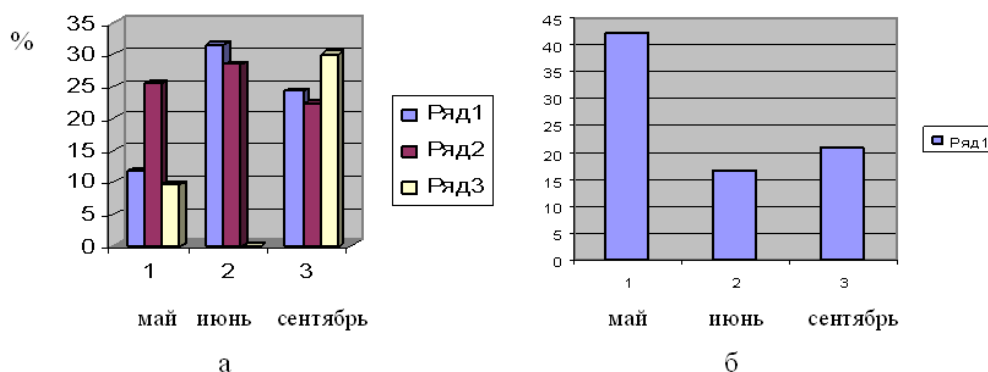


Рис. 2. Содержание сырого сапонины: а – мускари армянского (2008–2009, 2011 гг.), б – кандыка сибирского (2011 г.)

Установлено, что самое высокое содержание аскорбиновой кислоты в луковицах и клубнелуковицах у всех изученных видов наблюдается в мае: крокуса алалавского – 38,85 мг%, сциллы сибирской и птицемлечника понтийского – 24,2–26,4 мг% соответственно, гладиолуса гибридного – 22,2 мг%. У крокуса алалавского наблюдали постепенное снижение аскорбиновой кислоты: в октябре ее в 2 раза меньше (17,24 мг%) в клубнелуковицах, чем в мае. У птицемлечника понтийского самое высокое содержание аскорбиновой кислоты (26,4 мг%) в луковицах было в мае. В период летнего покоя (июнь-июль) луковиц и их предзимний покой содержание аскорбиновой кислоты в них снижалось в 3 раза и составляло 8,1 мг%. У сциллы сибирской также выражено снижение аскорбиновой кислоты в октябре в 2 раза по сравнению с маем. Однако в июне наблюдали максимум ее содержания – 34,2 мг%. Результаты по аскорбиновой кислоте в клубнелуковицах гладиолуса гибридного показали, что в мае ее содержание составляло 22,2%. Высокое наличие аскорбиновой кислоты (26,4 мг%) в луковицах птицемлечника понтийского было тоже в мае. В период летнего покоя (июнь-июль) и предзимья количество аскорбиновой кислоты в луковицах уменьшалось в 3 раза и составляло 8,1 мг%. Ее максимальное количество у сциллы сибирской было в июне – 34,2 мг% (рис. 3).

При сравнительном содержании аскорбиновой кислоты в листьях у ранневесенних эфемероидов в мае установлено, что оно высокое от 68,8 мг% у сциллы сибирской до 135,1 мг% у крокуса алалавского (рис. 4). Причем установлено высокое содержание аскорбиновой кислоты – 181,8 мг% у ириса сибирского в период массового отрастания в мае. В июле оно увеличивалось до 273,8 мг%, а к сентябрю уменьшалось до 172,8 мг%.

Таким образом, у интродуцируемых в условиях лесостепной зоны Западной Сибири установлена видоспецифичность в содержании санонинов и аскорбиновой кислоты в надземных и подземных органах, которая зависит от периода вегетации и погодных условий.

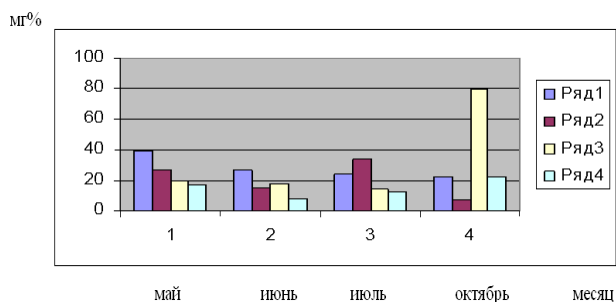


Рис. 3. Содержание аскорбиновой кислоты в луковицах и клубнелуковицах: ряд 1 – крокус алалавский, ряд 2 – птицемлечник понтийский, ряд 3 – сцилла сибирская, 4 – гладиолус гибридный

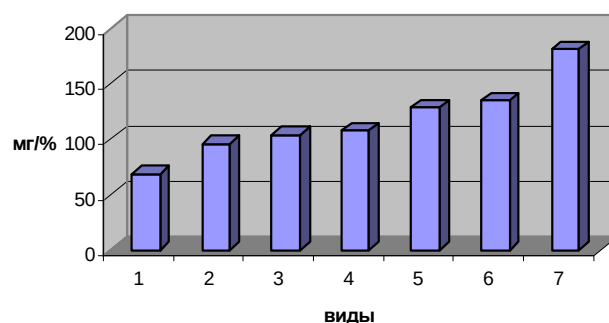


Рис. 4. Содержание аскорбиновой кислоты в листьях сциллы сибирской (1), мускари армянского (2), кандыка сибирского (3), птицемлечника понтийского (4), безвременника осеннего (5), крокуса алалавского (6), ириса сибирского (7) в мае 2011 г.

Список литературы

1. Анисимов М.М., Чирва В.Я. О биологической роли тритерпеновых гликозидов // Успехи современной биологии. 1980. Т. 90, вып. 3 (6). С. 351–364.
2. Седельникова Кукушкина Т.А. Компонентный состав луковиц видов рода *Muscari* (Hyacinthaceae) // Растительные ресурсы. 2009. Вып. 2. С. 77–82.
3. Седельникова Л.Л., Кукушкина Т.А. Сезонная динамика накопления запасных веществ в луковицах *Scilla sibirica* и *Ornithogalum ponticum* // Химия в интересах устойчивого развития. 2009. №17. С. 417–421.
4. Кукушкина Т.А., Седельникова Л.Л. Динамика накопления запасных веществ в клубнелуковицах *Crocus alata* и *Gladiolus hybridus* // Химия растительного сырья. 2010. №2. С. 123–127.
5. Седельникова Л.Л., Кукушкина Т.А. Содержание некоторых групп соединений в подземных органах видов родов *Crocus*, *Gladiolus* (Iridaceae), *Scilla*, *Muscari*, *Ornithogalum* (Hyacinthaceae) // Растительные ресурсы. 2012. Т. 48, вып. 3. С. 383–389.
6. Седельникова Л.Л., Кукушкина Т.А. Запасные вещества в вегетативных органах *Erythronium sibiricum* (Liliaceae) // Растительный мир Азиатской России. 2013. №2(12). С. 115–118.
7. Гершанович М.Л. Конференция по вопросам лекарственной терапии в онкологической клинике // Растительные ресурсы. 1965. Т. 1, вып. 4. С. 606–607.
8. Зоргевиц А.К. Гладиолусы. Рига, 1969. 89 с.
9. Киселева А., Волхонская Т., Киселев В. Биологически активные вещества лекарственных растений Южной Сибири. Новосибирск, 1991. 63 с.
10. Методы биохимического исследования растений / под ред. А. Ермакова. Л., 1987. 430 с.

ИЗУЧЕНИЕ КАЧЕСТВЕННОГО И КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОСТАВОВ ЭКСТРАКТОВ ЛИСТЬЕВ ЧЕРНОЙ СМОРОДИНЫ

А.А. Кузнецова, С.Н. Петрова, Л.С. Одинцова

Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметьевский пр., 7, Иваново, 153000 (Россия), e-mail: AlenaKuznec@yandex.ru, laki@isuct.ru,

Растительное сырье имеет многокомпонентный химический состав и является основным источником биологически активных веществ (БАВ), в том числе антиоксидантов, широко используемых в производстве фармакологических препаратов, биодобавок, косметических средств и пищевых продуктов. Наибольший интерес представляют растения, произрастающие в нашей зоне – центре европейской части России, среди которых достаточно распространенной является смородина. Комплекс БАВ присутствует как в плодах, так и в листьях этого растения.

Целью исследования было получение экстрактов листьев черной смородины с использованием различных растворителей и изучение их состава.

Высушенное растительное сырье было измельчено до размера частиц примерно 1 мм. Экстрагирование проводилось методом мацерации. В качестве растворителей использовали гексан и ацетон [1]. После отгонки растворителей на вакуумном испарителе густые экстракты представляли собой мазеобразную гомогенную систему темно-зеленого цвета с характерным смородиновым запахом.

Для изучения полученных экстрактов использовали спектральные методы. Спектры ацетонового и гексанового экстрактов в УФ и видимой областях представлены на рисунке 1. Наличие пиков в областях 420 нм, 480 нм и 670 нм свидетельствует о присутствии в экстрактах каротиноидов и хлорофиллов *b* и *a*, соответственно [2]. Концентрацию хлорофилла *a* и *b* в вытяжке рассчитывали по формуле Вернона, а для определения концентрации каротиноидов (мг/л) в суммарной вытяжке пигментов использовали формулу Веттштейна [3]. Таким образом, было установлено, что в 1 г ацетонового экстракта содержится 1,849 мг хлорофилла *a*, 0,261 мг хлорофилла *b* и 0,718 мг каротиноидов, а в 1 г гексанового экстракта – 0,628 мг хлорофилла *a*, 0,0315 мг хлорофилла *b* и 0,375 мг каротиноидов. Следует отметить, что спектр ацетонового экстракта лежит значительно выше по сравнению со спектром гексанового экстракта при практически близких концентрациях исследуемых растворов, что указывает на большее суммарное содержание БАВ в ацетоновом экстракте. Эти данные согласуются со значениями выходов экстрактивных извлечений, которые составили 2,06 и 4,55% для гексанового и ацетонового экстрактов соответственно.

Качественный анализ также был проведен при помощи ИК-спектроскопии (рис. 2). Совокупность таких полос поглощений, как ароматические связи ($650\text{--}1000$, $1600\text{--}1620\text{ см}^{-1}$), спиртовые гидроксилы ($1050\text{--}1200\text{ см}^{-1}$), фенольные гидроксилы (1400 см^{-1}), карбонильные группы ($1700\text{--}1720\text{ см}^{-1}$), ассоциированные водородными связями гидроксилы ($2500\text{--}3000\text{ см}^{-1}$), валентные колебания гидроксильных групп ($3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$), однозначно указывает на присутствие в экстрактах фенольных соединений [4].

Для количественного определения содержания веществ фенольной природы в экстрактах использована методика, основанная на их способности образовывать окрашенный комплекс с раствором алюминия хлорида, который вызывает bathochromный сдвиг длинноволновой полосы поглощения и при этом дает основной максимум поглощения при длине волны 400 нм [5]. В качестве стандартного образца использовали раствор рутина. Содержание суммы флавоноидов в экстрактах составило $40,40 \pm 0,02\%$ в ацетоновом и $7,09 \pm 0,03\%$ в гексановом экстрактах.

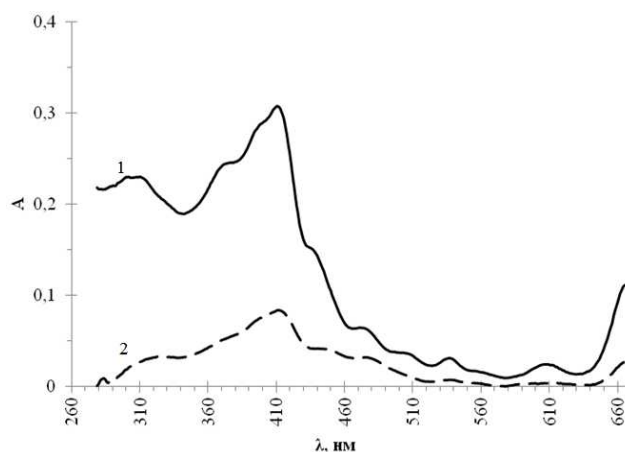


Рис. 1. Спектры экстрактов листьев черной смородины: 1 – ацетонового ($C=6,46 \cdot 10^{-5}$ г/мл); 2 – гексанового ($C=7 \cdot 10^{-5}$ г/мл)

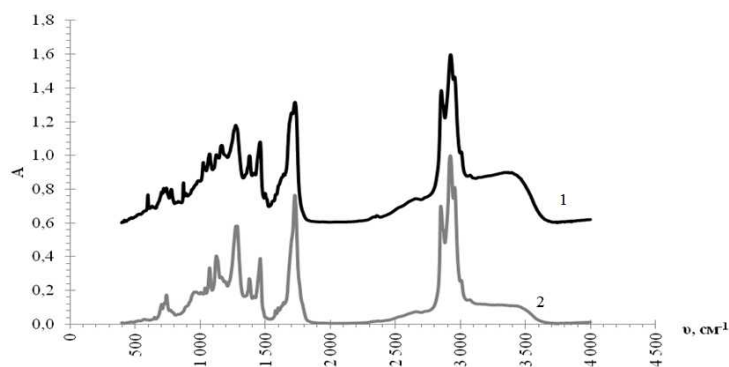


Рис. 2. ИК-спектры экстрактов листьев черной смородины: 1 – гексанового, 2 – ацетонового

Таким образом, в настоящей работе получены густые экстракты листьев черной смородины с использованием в качестве экстрагентов ацетона и гексана. Показано, что в них присутствует комплекс биологически активных веществ, в том числе каротиноиды, хлорофиллы и флавоноиды. Количество БАВ в ацетоновом экстракте превышает их содержание в гексановом.

Список литературы

1. Петрова С.Н. Султанова И.К. Окислительная устойчивость подсолнечного масла в присутствии органических растворителей // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2010. Т. 53, вып. 4. С. 105–107.
2. Сизова Н.В. Сравнение антиоксидантной активности пихтового масла и CO₂ экстракта пихты, подсолнечного масла и CO₂ экстракта семян подсолнечника // Химия растительного сырья. 2004. №3. С. 99–102.
3. Трифонов С.В. Определение содержания основных пигментов фотосинтетического аппарата в листьях высших растений: метод. указания к лабораторной работе. Красноярск, 2011. 15 с.
4. Гаврилин М.В., Гриценко Ю.В., Терехов А.Ю. Определение суммы фенольных соединений в мужских соцветиях каштана посевного и оценка их противовоспалительной активности // Химия растительного сырья. 2011. №3. С. 163–166.
5. Георгиевский В.П., Рыбаченко А.И., Казаков А.Л. Физико-химические и аналитические характеристики флавоноидных соединений. Ростов, 1988. 144 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ЭКСТРАКЦИЮ ХЛОРОФИЛЛОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

В.В. Макаров³, Д.Р. Каримов^{1,2}, С.О. Кручин³, А.В. Кустов^{1,2}, М.Б. Березин¹, Д.Б. Березин³

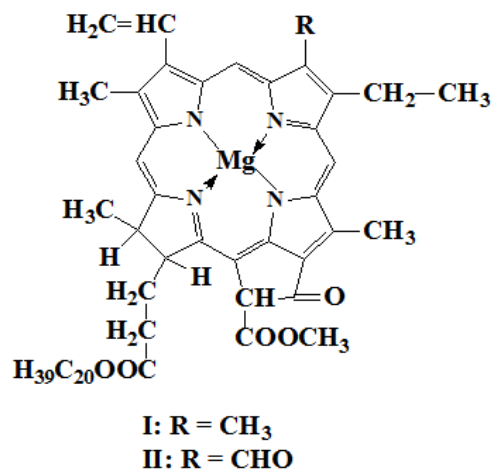
¹Институт химии растворов РАН, ул. Академическая, 1, Иваново (Россия)

²Ивановская государственная медицинская академия Минздрава России, Шереметевский пр., 9, Иваново (Россия)

³Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметьевский пр., 7, Иваново, 153000 (Россия), e-mail: e-mail: berezin@isuct.ru

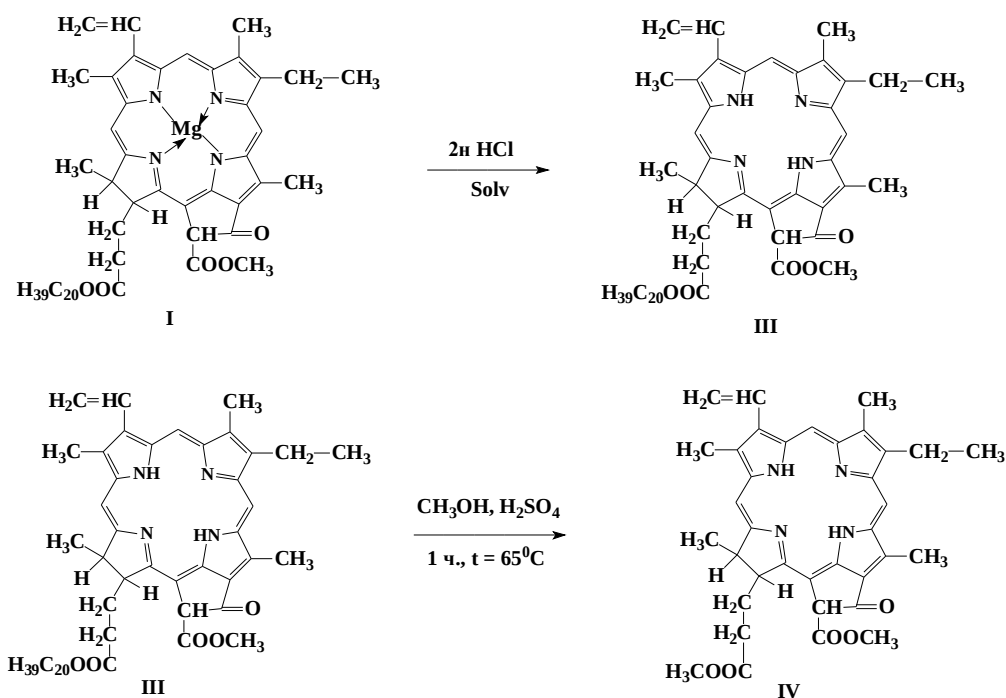
Хлорофиллы являются одними из наиболее распространенных природных пигментов, ежегодное воспроизводство которого в растительной биомассе составляет 10^{12} – 10^{14} тонн в год [1]. Они характеризуются интенсивным поглощением в синей и красной областях видимого спектра, низкой токсичностью, а также полифункциональным замещением макроциклической молекулы как гидрофобными, так и гидрофильными функциональными группами. На основе хлорофиллового сырья возможно создание производства важных лекарственных препаратов, пищевых красителей, катализаторов, фотопреобразователей энергии. В связи с общим развитием биотехнологии и возрастанием интереса к применению малотоксичных пигментов природного происхождения, в частности разработка эффективных методов выделения хлорофиллов, их химическая модификация, а также поиск новых областей использования является весьма перспективным [2].

В основе молекулы хлорофилла лежит магниевый комплекс хлора (β -дигидропорфирина, например, соед. I, II), содержащий дополнительное изоциклическое циклопентановое кольцо, остаток пропионовой кислоты, этерифицированный фитолом (C₂₀H₃₉OH), а также метильные и винильные группы в различных замещаемых положениях макроцикла. Наиболее распространенные в растительном мире хлорофиллы *a* (соед. I) и *b* (соед. II) различаются лишь заместителем R.



В настоящей работе изучено влияние различных факторов, таких как природа растворителя, температура, ультразвуковая обработка, перемешивание, а также их сочетания, на степень извлечения хлорофиллов из растительного сырья (*Urtica dioica L* и *Spirulina platensis*).

Усовершенствование методики экстракции хлорофилловых производных предполагало повышение ее эффективности, проводилось при перемешивании реакционной массы и нагревании ее до 50 °С, а также за счет ультразвукового воздействия с частотой 70–120 Вт, предварительного охлаждения реакционной массы жидким азотом, высаливания конечного продукта из раствора и варьирования жидкой среды.



Показано, что выход хлорофилла *a* (или хлорофиллов *a* и *b* в случае крапивы), целевым образом химически модифицированного в ходе выделения до феофитина *a* **III**, а затем – до метилфеофорбида *a*, диметилового сложного эфира **IV** (или метилфеофорбидов *a* и *b* в случае крапивы) зависит от марки продукта. Так, нами показано, что максимальный достигаемый выход метилфеофорбида из исходного сухого растительного сырья изменяется при экстракции этанолом от 0,84 до 1,28%, т.е. возрастает на 0,44% при замене синезеленой водоросли *Spirulina* производства Китая на продукт, приобретенный в Германии (рис.).

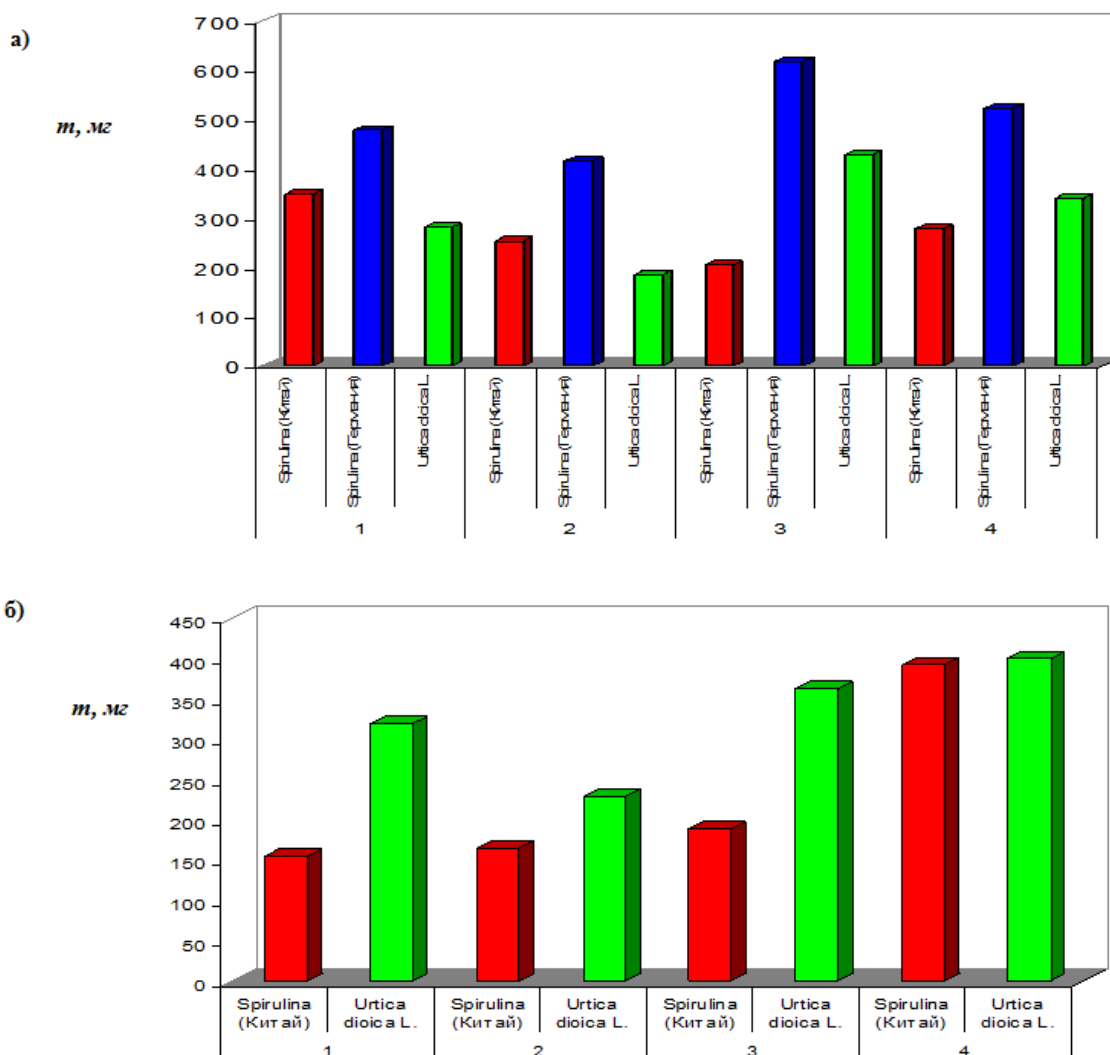
Преимуществом спирта как экстрагента является возможность высаживания из него хлорофилловых производных путем простого разбавления реакционной массы водой в соотношении 1 : 1 и выдерживания ее в холодильнике в течение 12–72 ч. Для того чтобы продукты осаждались и выделялись из реакционной массы с высоким выходом, содержание воды в исходном спирте не должно быть слишком высоким. Так, при содержании воды в системе около 30% хлорофилловые продукты в осадок не выпадают, поскольку их концентрация в рас-

творе в результате слабой степени экстракции сильно снижается. 50 г водоросли *Spirulina* при набухании поглощает до 130 мл воды. По этой причине пришлось исключить из методики фактор предварительного запаривания сухой биомассы в горячей (50 градусов) воде. Из ацетоновых растворов хлорофиллы не выпадают ни при каких условиях, кроме действия на эти растворы фосфатного буфера, поэтому для выделения из реакционной массы чистых индивидуальных пигментов в этом случае необходима стадия хроматографической очистки, снижающая выход и требующая большого расхода материалов. Применение метода высаливания хлорофиллов из раствора NaCl, CH₃COONa, [N(R)₄]Br (R = C₆H₁₃-, C₈H₁₇-) не способствовало осаждению по причине низкой растворимости солей в ацетоне.

Из 2 н этанольного раствора соляной кислоты феофитины выпадают в осадок при использовании экстракта крапивы (*Urtica dioica* L.) полностью через 12 ч; в случае экстракции из синезеленых водорослей дополнительное количество продукта (около 10%) выпадает еще через 2,5 суток.

В ходе проведенных исследований установлено, что совместное действие нескольких факторов на выход экстракции всегда эффективнее действия каждого из них в отдельности (рис.). По эффективности при нагревании реакционной массы при 50 °С в течение 1 ч в зависимости от природы растворителя и сырья они располагаются следующим образом: ультразвук (выход η_0) < перемешивание реакционной массы на ротационном испарителе или на мешалке (η_0 + 40–60%) < ультразвук + перемешивание (η_0 + 50–62%) (рис.).

Предварительная механическая обработка растительного сырья на примере крапивы, т.е. измельчение его при помощи шаровой мельницы непосредственно перед экстракцией и экстракция через 2 недели после измельчения дали одинаковые результаты (выход смеси метилфеофорбидов *a+b* 0,52-0,54%) (рис.). Увеличение времени экстракции хлорофилла из *Spirulina* ацетоном приводит к снижению соед. IV практически вдвое, тогда как в случае ацетона такое время процесса признавалось оптимальным.



Выход экстракции хлорофилловых пигментов из растительного сырья в пересчете на метилфеофорбиды (соед. IV): а) в этаноле; б) в ацетоне под действием внешних факторов: 1 – перемешивание; 2 – ультразвук (УЗ); 3 – перемешивание + УЗ; 4 – перемешивание + УЗ + криообработка

Нами показано, что предварительная обработка растительной массы жидким азотом увеличивает выход экстракции феофорбидов из ацетона – более чем вдвое в случае спирулины и на 10% в случае крапивы – и не благоприятствует экстракции хлорофиллов спиртом – наблюдается снижение выхода на 35–65 и 9% соответственно (рис.), что в настоящее время не находит объяснения.

При замене *Spirulina* на крапиву выход продукта в сравнимых условиях в среде спирта понижается приблизительно на 20–65%, а в ацетоне – повышается вдвое.

Таким образом, полученные в работе результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Спирулина более удобна для получения индивидуальных производных хлорофиллового ряда, поскольку содержит только хлорофилл *a* в отличие от крапивы и других высших растений, содержащих обычно смесь хлорофиллов *a* и *b*.

2. Содержание хлорофилла в спирулине зависит от марки и страны-производителя: спирулина производства Германии даёт большие выходы хлорофилла и его производных по сравнению со спирулиной производства Китая.

3. Предпочтительным растворителем для экстракции хлорофилла из спирулины является этанол, из крапивы – ацетон.

4. Продемонстрировано, что применение дополнительных физических факторов (обработка ультразвуком, перемешивание, предварительное замораживание биомассы жидким азотом с последующим размораживанием) повышает выход хлорофиллов, а сочетание нескольких таких факторов приводит к существенному увеличению выхода продуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 13-03-00557-а).

Список литературы

1. Койфман О.И., Аскаров К.А., Березин Б.Д., Ениколопан Н.С., Природные источники порфиринов. Способы выделения и модификации природных порфиринов // Порфирины. Структура. Свойства. Синтез. М., 1985. С. 175–204.
2. Бельх Д.В., Синтез полифункциональных хлоринов на основе метилфеофорбида *a* и его аналогов. Сыктывкар, 2012. 162 с.

ОБНАРУЖЕНИЕ КАРОТИНОИДОВ И ХЛОРОФИЛЛОВ В СТОЛБИКАХ С РЫЛЬЦАМИ КУКУРУЗЫ МЕТОДОМ ВЭЖХ

Л.Г. Дворникова, Е.В. Прощенко

*Алтайский государственный медицинский университет, пр. Ленина, 40, Барнаул, 656038 (Россия),
e-mail: liubov.dv@mail.ru*

Столбики с рыльцами кукурузы (*Styli cum stigmatidis Zea mays*) – официальный вид лекарственного растительного сырья, используемый в медицине в качестве желчегонного препарата. На наш взгляд, химический состав столбиков с рыльцами кукурузы изучен недостаточно, т.к. большая часть научных работ посвящена изучению фенольных соединений указанного вида лекарственного растительного сырья [3, 4], а информация о присутствии других групп биологически активных веществ носит поверхностный характер. Так, в литературе имеются сведения о наличии в столбиках с рыльцами кукурузы каротиноидов, в частности криптоксантина [4], однако отсутствуют сведения об изучении указанной группы веществ в рассматриваемом виде сырья с применением современных методов анализа. Следует отметить, что каротиноиды, наряду с фенольными соединениями, могут обуславливать желчегонное действие сырья.

Целью исследования являлось изучение состава каротиноидов столбиков с рыльцами кукурузы с применением метода обращенно-фазовой ВЭЖХ.

В качестве объекта исследования использовались образцы столбиков с рыльцами кукурузы, заготовленные на территории Алтайского края в период молочно-восковой спелости початков кукурузы и высушенные в естественных условиях. Пробоподготовка образцов заключалась в следующем: 5,0 г столбиков с рыльцами кукурузы, измельченных до размера частиц 1 мм, экстрагировали 50 мл гексана в течение 2 суток, полученное извлечение фильтровали, упаривали до сухого остатка, который растворяли в 1 мл ацетонитрила.

Эксперименты проводили на высокоэффективном жидкостном хроматографе LC-20 («Shimadzu», Япония) с диодно-матричным детектором SPD-M20A. Сбор и обработку хроматографических данных осуществляли с помощью программы «LC Solution v.1.24». Неподвижная фаза – хроматографическая колонка PerfectChrom 100 C18 (150×4,6 мм, размер частиц сорбента 5 мкм) с предколонкой Orbit 100 C18 (20×4,6 мм, размер частиц сорбента 5 мкм). Подвижная фаза – система растворителей ацетонитрил-изопропанол (50 : 50), используемая нами ранее

для идентификации и количественного определения витамина К₁ в изучаемом виде сырья [5]. Объем пробы составлял 20 мкл, температура колонки – 40 °С, скорость подачи подвижной фазы – 1 мл/мин. Элюирование проводили в изократическом режиме. Детектирование осуществляли при длине волны 450 нм по времени удерживания (τ, мин) и характеру УФ-спектров в интервале длин волн от 190 до 800 нм, полученных в процессе хроматографирования. Все хроматографические параметры рассчитывали как среднее значение пяти определений.

В ходе анализа данных хроматографического разделения липофильных соединений столбиков с рыльцами кукурузы, заготовленных на Алтае (рис. 1, 2), установлено, что четыре соединения, образующие на хроматограмме пики №3, 4, 20, 21 (τ=2,42; 2,62; 7,80; 8,15 мин соответственно), имеют спектры поглощения, характерные для каротиноидов. Согласно данным литературы [2], вещества, образующие на хроматограмме пики №3 и 21, идентифицированы как α-каротин и β-криптоксантин соответственно. Кроме того, в результате анализа данных установлено присутствие хлорофиллов в изучаемом виде сырья. Три соединения, образующие на хроматограмме пики №13, 15 и 16 (τ=5,36; 5,91; 6,44 мин соответственно), на основании полученных спектров поглощения (рис. 2) идентифицированы как производные хлорофилла *a*.

Для оценки пригодности применяемой хроматографической системы для идентификации каротиноидов и производных хлорофилла в столбиках с рыльцами кукурузы проводили анализ полученных хроматограмм по следующим критериям: эффективность разделения, фактор асимметрии пика, коэффициент разрешения пиков, фактор емкости, относительное стандартное отклонение времен удерживания (табл.).

При проверке пригодности хроматографической системы (табл.) установлено, что значения всех критериев для определяемых биологически активных веществ соответствуют рекомендуемым значениям [1].

В результате проведенных исследований предложена методика обращенно-фазовой ВЭЖХ для идентификации каротиноидов в столбиках с рыльцами кукурузы, а также установлена возможность применения метода для обнаружения хлорофиллов в указанном сырье. В химическом составе столбиков с рыльцами кукурузы, заготовленных на Алтае, обнаружено 4 каротиноида, в том числе α-каротин и β-криптоксантин, и 3 соединения – производных хлорофилла *a*.

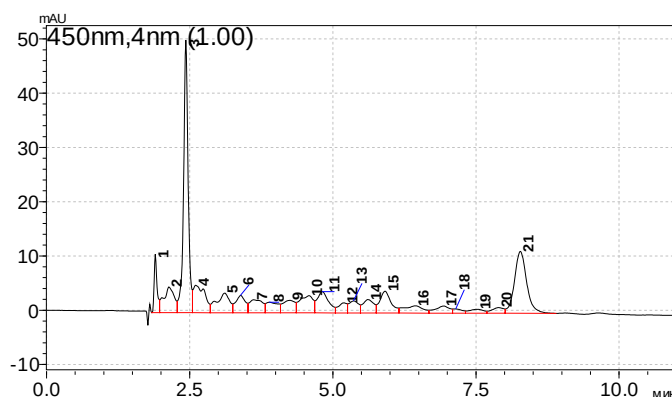
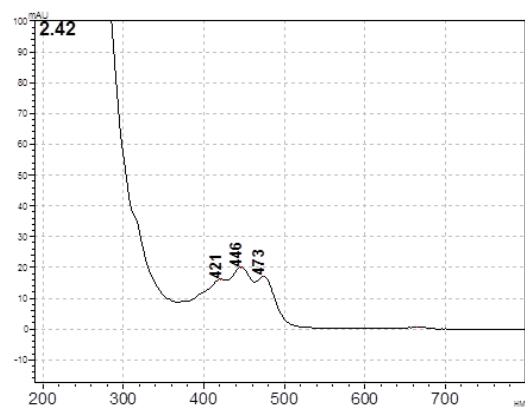


Рис. 1. Хроматограмма образца столбиков с рыльцами кукурузы

Критерии пригодности хроматографической системы

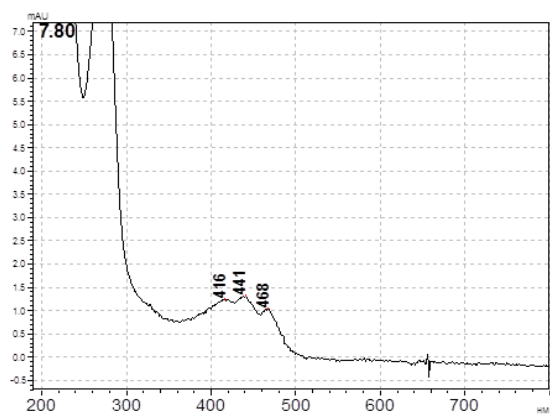
Определяемый компонент	Эффективность разделения, т.т. (N)	Фактор асимметрии пика (T _f)	Коэффициент разрешения пиков (R)	Фактор емкости (k')	Относительное стандартное отклонение, % (RSD)
α-каротин (пик № 3)	1324	1,00	1,76	2,01	0,58
Каротиноид (пик № 4)	1143	0,85	1,50	2,19	1,00
Каротиноид (пик № 20)	9727	0,84	1,57	7,77	0,88
β-криптоксантин (пик № 21)	1324	1,98	1,63	8,06	0,70
Хлорофилл (пик № 13)	9161	1,14	1,80	4,96	0,93
Хлорофилл (пик № 15)	3582	1,46	1,87	5,57	0,74
Хлорофилл (пик № 16)	2435	0,96	1,74	6,15	1,09
Рекомендуемое значение [1]	≥ 1000	≤ 2,00	> 1,50	≥ 2,00	≤ 2,00



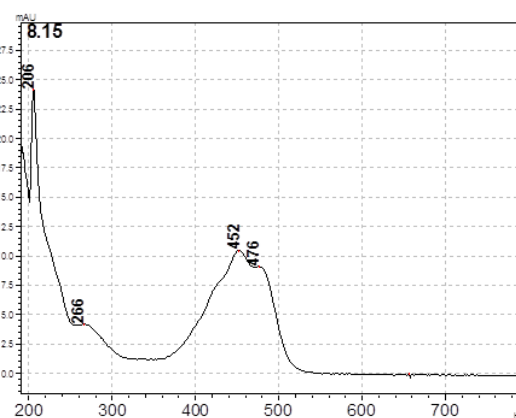
А



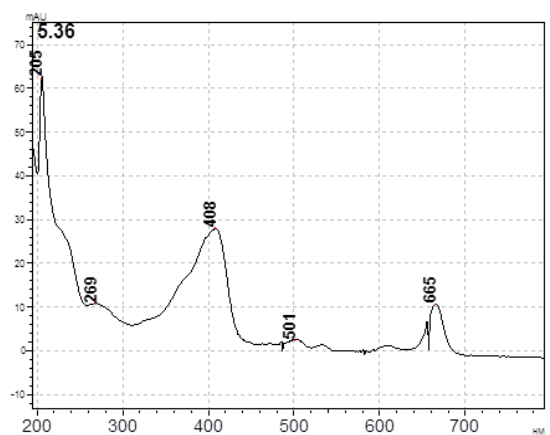
Б



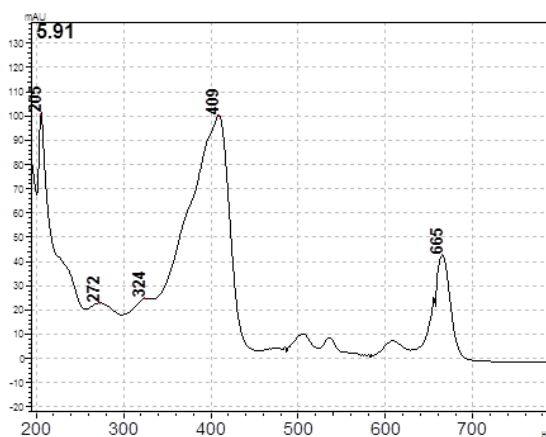
В



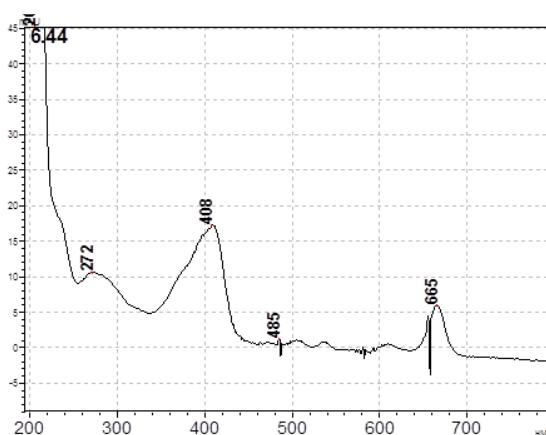
Г



Д



Е



Ж

Рис. 2. Спектры поглощения каротиноидов (А-Г, пики №3, 4, 20, 21 соответственно) и хлорофиллов (Д-Ж, пики №13, 15, 16 соответственно) столбиков с рыльцами кукурузы

Список литературы

1. Аладышева Ж.И., Беляев В.В., Береговых В.В. Практические аспекты работ по валидации аналитических методик // Фармация. 2008. №7. С. 9–14.
2. Бриттон Г. Биохимия природных пигментов : пер. с англ. М., 1986. 422 с.
3. Дворникова Л.Г., Турецкова В.Ф. Изучение состава фенольных соединений столбиков с рыльцами кукурузы, заготовленных на Алтае // Химия растительного сырья. 2013. №2. С. 127–134.
4. Монографии ВОЗ о лекарственных растениях, широко используемых в Новых независимых государствах (ННГ). ВОЗ. Женева. 2010. 453 с.
5. Проценко Е.В., Дворникова Л.Г. Идентификация и количественное определение витамина К₁ в кукурузы столбиках с рыльцами // Актуальные проблемы фармакологии и фармации : сб. науч. статей. Барнаул, 2013. С. 99–105.

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОВ ЛИСТЬЕВ ТОПОЛЯ БАЛЬЗАМИЧЕСКОГО

Е.А. Найденко, О.В. Шепелева, Е.В. Исаева

Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049, (Россия), e-mail: isaevaelena08@mail.ru

В Сибирском государственном технологическом университете проводятся работы по изучению химического состава и возможностей комплексного использования вегетативной части тополя бальзамического. В зависимости от сроков заготовки сырья вегетативная часть может быть представлена как побегами с почками, так и облиственными побегами. В этой связи интерес представляют запасные и подвижные углеводы, так как изучение динамики этих соединений позволит подойти к утилизации древесной зелени тополя.

Углеводы имеют большое значение для растений. Являясь прямыми продуктами фотосинтеза, они играют роль первичных запасующих энергию соединений и исходных органических веществ, из которых синтезируются большинство других соединений (белки, липиды и др.). Известно, что в количественном отношении углеводы являются наиболее важной составной частью древесных растений [1]. При исследовании почек тополя установлено, что на долю углеводов приходится от 22,7 до 26,2% от абсолютно сухого сырья (а.с.с.). В побегах с почками общее содержание углеводов в 1,5–2 раза выше, чем в почках. Исследование углеводного состава показало, что в них больше растворимых углеводов (26–29%), чем в почках (17–23% от суммы углеводов). На долю структурных полисахаридов приходится более 70% [2].

В задачу настоящего исследования входило определение форм углеводов листьев. Объектом исследования служили листья тополя бальзамического (*Populus balsamifera* L.), произрастающего на территории Красноярска. Отбор проб проводили с деревьев в 2013 г. каждую декаду вегетационного периода, сырье высушивали и хранили при комнатной температуре.

Для листьев тополя было изучено содержание водоэкстрактивных веществ, и определено количество редуцирующих веществ (РВ) в экстрактах. Данные представлены в таблице 1.

Из приведенных в таблице 1 данных видно, что на долю водорастворимых веществ в листьях тополя приходится до 40% от массы абсолютно сухого сырья, в составе которых вещества сахарной природы составляют 31–41% веществ экстракта. В почках и побегах тополя содержание этой группы веществ соответственно в 3–4 раза меньше [3].

Для определения форм углеводов, содержащихся в листьях тополя, пользовались схемой анализа, предложенной А.Р. Кизелем [4]. Фракционирование углеводов, находящихся в растительном материале, основано на способности отдельных групп растворяться в различных растворителях, в частности спирте и воде. При обработке материала 82%-м спиртом в раствор переходят кристаллизующие моно-, ди- и трисахариды, которые при фракционном определении углеводов относятся к первой группе (I). При последующем извлечении углеводов холодной водой в раствор переходят коллоидные полисахариды, растворимые в воде (декстрины, инулин и другие легкогидролизуемые полисахариды, слизи и часть пектиновых веществ). Это вторая группа углеводов (II). К нерастворимым подвижным углеводам относится главным образом крахмал, который может быть извлечен из растительного материала водой после предварительного ферментативного гидролиза (группа углеводов III). К малоподвижным углеводам относятся гемицеллюлозы и пектиновые вещества. Эта группа углеводов довольно разнообразная и трудно дифференцируемая. Поэтому обычно определяют содержание углеводов этого типа суммарно по их восстанавливающей способности после гидролиза материала 2%-й HCl (группа углеводов IV).

Из листьев сначала выделили отдельные группы углеводов: спирторастворимые, водорастворимые, крахмал, гемицеллюлозы, затем провели гидролиз отдельных групп до моносахаридов, содержание последних определили эбулиостатическим методом [3]. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Как свидетельствуют результаты таблицы 2, содержание первой группы углеводов в ходе развития листьев тополя изменяется от 18 до 35%. Доля коллоидных полисахаридов изменяется в среднем с 15% в июне до 10% в августе от суммы углеводов. Максимум содержания отмечен в июле (26%). Количество крахмала в листьях невелико, минимальное содержание его отмечено в июле. Доля структурных углеводов в листьях тополя составляет 2–4% от а.с.с.

Внутри первой группы сахара подразделяли на основании их химических свойств, а также способности к гидролизу. Определение непосредственной восстанавливающей способности спиртового раствора листьев тополя, показало наличие в нем свободных моноз (А). По результатам гидролиза различной силы (2 и 25% HCl) устанавливали в исходном спиртовом экстракте листьев присутствие сахарозы (Б) и затем более трудногидролизуемых дисахаридов типа мальтозы (В). Результаты исследования внутригруппового состава углеводов первой группы приведены в таблице 3.

Таблица 1. Содержание водорастворимых веществ в листьях тополя бальзамического

Показатель	Содержание, % а.с.с.								
	01.06	10.06	20.06	30.06	10.07	20.07	30.07	10.08	20.08
Вещества, экстрагируемые горячей водой, из них РВ	30,25	29,12	31,12	38,31	35,23	33,52	32,41	39,42	34,73
	12,37	11,87	12,37	11,86	11,40	10,78	11,85	12,17	11,24

Таблица 2. Групповой состав углеводов листьев тополя бальзамического

Дата отбора пробы	Содержание углеводов по группам, % от а.с.с.			
	I	II	III	IV
01.06	4,03	1,77	1,75	1,94
10.06	4,04	1,80	1,77	1,94
20.06	4,08	1,71	1,67	4,03
10.07	3,16	2,89	0,57	4,38
01.08	2,20	1,21	1,76	2,92
20.08	4,04	1,23	1,79	3,10

Таблица 3. Состав первой группы углеводов листьев тополя

Дата отбора пробы	Содержание углеводов, % а.с.с.		
	А	Б	В
01.06	3,85	0,18	отсутствует
10.06	3,90	0,14	отсутствует
20.06	4,05	0,08	0,06
10.07	1,54	1,62	отсутствует
01.08	2,18	1,80	0,04
20.08	3,92	0,39	0,23

Как свидетельствуют результаты таблицы 3, содержание свободных моносахаридов изменяется в процессе развития листьев тополя. Их доля в составе углеводов первой группы составляет в июне 90–99%, июле ~ 50% и августе 97–99%. Резкое снижение в содержании может свидетельствовать о быстром включении простых сахаров в процессы биосинтеза в связи с активным ростом листа. Сахароза является наиболее легкоусвояемым растением сахаром, поэтому содержание ее в листьях не велико и составляет в исследуемый период 0,1–1,8% от а.с.с.

Дальнейшие исследования будут направлены на изучение неподвижных углеводов листьев тополя, а также установление индивидуального состава отдельных групп углеводов.

Список литературы

1. Крамер П.Д., Козловский Т.Т. Физиология древесных растений. М., 1983. 464 с.
2. Исаева Е.В., Рязанова Т.В. Групповой состав углеводов почек тополя // Химия растительного сырья. 2006. №1. С. 33–36.
3. Худорожкова О.А., Ложкина Г.А., Исаева Е.В. Исследование химического состава листьев тополя бальзамического // Лесной и химический комплексы. Проблемы и решения: сб.ст. всерос. науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых. Красноярск, 2007.Т. 2.С. 39–42.
4. Плешков Б.П. Практикум по биохимии растений. М., 1985. 255 с.

ГЕЛЕОБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ КАРМЕЛЛОЗЫ КАК ВАЖНЫЙ ФАКТОР СОЗДАНИЯ СОВРЕМЕННЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ

В.М. Воробьева, О.Г. Макарова

*Алтайский государственный медицинский университет, пр. Ленина, 40, Барнаул, 656038 (Россия),
e-mail: vmv@agtu.ru*

Современное развитие фармацевтической технологии невозможно представить без широкого использования в составе лекарственных препаратов высокомолекулярных соединений, которые могут являться биологически активными компонентами, а также выполнять роль технологических компонентов (связывающих, разрыхляющих, скользящих и т.д.), корректоров биофармацевтических функций (пролонгаторов в составе жидких лекарственных форм, основ для мазей, гелей, пленкообразователей и т.д.), систем доставки лекарственных средств в лекарственных формах III поколения: каркасов твердых лекарственных форм, включений лекарственных веществ в гель, соединений – включения, гастроретентивных таблеток и т.д. [1, 2].

Среди большого числа высокомолекулярных соединений особый интерес для использования в качестве вспомогательного вещества в производстве готовых лекарственных средств представляет кармеллоза (МНН), Е 466, более известная как натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) [3, 4]. В настоящее время на фармацевтическом рынке представлено большое количество торговых марок кармеллозы, имеющих различные степени полимеризации и замещения по карбоксиметильным группам, отвечающих требованиям фармацевтического производства по показателям химической и микробиологической чистоты [5, 6]. В эксперименте установлено, что натрий-карбоксиметилцеллюлоза в качестве вспомогательного вещества в лекарственных препаратах не представляет мутагенной опасности [7].

Методология разработки лекарственных препаратов с использованием высокомолекулярных соединений базируется на изучении физико-химических и технологических свойств полимеров и на основании специфических функциональных характеристик определение области их применения [1, 8]. Основопологающими свойствами полимеров для их применения в фармацевтической технологии являются сыпучесть, прессуемость, осмотическая активность, сорбционные свойства, способность к геле- и пленкообразованию, антимикробная активность. Физико-химические и технологические свойства были нами ранее исследованы и опубликованы [9]. Для применения высокомолекулярных веществ в качестве вспомогательных веществ в каркасных и плавающих таблетках, основ для гелей и мазей, пролонгаторов в составе суспензий и эмульсий, важное значение имеет способность к гелеобразованию, одной из характеристик которой являются реологические показатели при различных концентрациях высокомолекулярного соединения в составе раствора.

Цель настоящей работы – на основании изучения вязкости водных растворов различных концентраций кармеллозы торговых марок аквасорб и бланозе выбрать полимеры с высокими гелеобразующими свойствами.

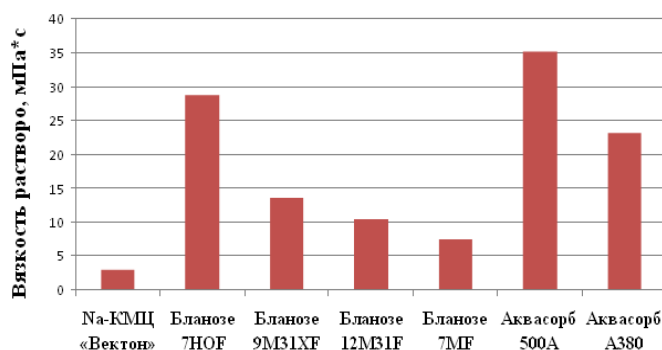
Экспериментальная часть. В качестве объектов исследования выбраны рекомендованные для применения в фармацевтической промышленности торговые марки кармеллозы, которые отличаются степенью замещения и полимеризации: бланозеTM CG фарм: 7HOF, 7MF, 12M31F, 9M31XF; аквасорбTM A380 и A500 (Hercules, Франция), Na-КМЦ ИМП (ЗАО «Вектон», Россия).

Навески исследуемых образцов растворяли в воде очищенной, растворы выдерживали в течении 24 ч при температуре 25 °С для равномерного гелеобразования [10]. Вязкость растворов измеряли на ротационном вискозиметре марки NDJ-1, со шпинделем №1, скорость вращения 60 об/мин, температура 25 °С.

Согласно данным литературы растворы полимеров, имеющие вязкость менее 175 мПа·с (2,6%-ной водной дисперсии при 25 °С), являются «слабым гелеобразующим средством», а «сильное гелеобразующее средство» представляет собой соединение, имеющее вязкость, по меньшей мере, 600 мПа·с (1%-ного водного раствора при 25 °С) [11]. Данные определения вязкости растворов кармеллозы торговых марок аквасорб и бланозе (табл.) позволяют рассматривать исследуемые полимеры как сильные гелеобразователи, способные формировать каркас таблеток, основы для гелей, набухающую платформу для твердых лекарственных форм.

Вязкость растворов торговых марок кармеллозы

№ опыта	Наименование полимеров	Вязкость растворов, мПа·с		
		0,1% раствор	1% раствор	2,6% раствор
1	Na-КМЦ «Вектон»	3,0	455,0	–
2	Бланозе 7HOF	28,7	1387,5	–
3	Бланозе 9M31XF	13,5	131,0	1648,5
4	Бланозе 12M31F	10,5	102,0	1562,5
5	Бланозе 7MF	7,5	59,0	730,0
6	Аквасорб 500А	35,2	8900,0	–
7	Аквасорб А380	23,2	3950,0	–



Вязкость 0,1% водных растворов торговых марок кармеллозы

Наиболее выраженные гелеобразующие свойства проявляют аквасорб 500А, бланозе 7НОФ и аквасорб А380 (рис). Названные полимеры являются наиболее перспективными в качестве корректоров биофармацевтических функций при разработке лекарственных форм и создания систем доставки лекарственных средств в лекарственных формах III поколения.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов установлено, что растворы кармеллозы торговых марок аквасорб и бланозе отличаются друг от друга по реологическим показателям, при этом наиболее выраженными гелеобразующими свойствами обладает Na-КМЦ марок аквасорб 500А, бланозе 7НОФ и аквасорб А380, что позволяет их рассматривать как перспективные носители для создания лекарственных форм с модифицированным высвобождением.

Список литературы

1. Демина Н.Б. Разработка научных и экспериментальных основ получения лекарственных препаратов с использованием высокомолекулярных соединений : дис. ... д-р фармац. наук. М., 2003. 288 с.
2. Титова А.В. Вспомогательные вещества, используемые в производстве лекарственных препаратов. Стандартизация и методы контроля : дис. ... д-р фарм. наук. М., 2006. 412 с.
3. Воробьева В.М. Аквасорб А380/А500 – перспективные вспомогательные вещества в фармацевтической технологии // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : материалы III Всероссийской конференции. Барнаул, 2007. Кн. 3. С. 283–284.
4. Жиликова Е.Т., Попов Н.Н., Новикова М.Ю. и др. Изучение физико-химических и технологических характеристик натрий карбоксиметилцеллюлозы с целью создания пролонгированных лекарственных форм с жидкой дисперсионной средой // Научные ведомости БелГУ. Серия Медицина. Фармация. 2011. №4 (99). Выпуск 13/2. С. 146–153.
5. Аквасорб™, натрий-карбоксиметилцеллюлоза суперабсорбент // Характеристика продукта Hercules. Франция. 37.013-R10. 2001. 2 с.
6. Бланозе™ CG Фарм, особо очищенная натрий- карбоксиметилцеллюлоза для применения в фармацевтической промышленности. Характеристика продукта Hercules. Франция. 87.510-R5. 2005. 2 с.
7. Стрижельчик Н.Г. Оценка мутагенной активности новых вспомогательных фармацевтических веществ на млекопитающих // Вестник Харьковского университета. 2000. №1. С. 54–57.
8. Воробьева В.М., Турецкова В.Ф. Методологические основы разработки лекарственных препаратов на основе полимеров // Фундаментальные исследования. 2004. №2. С. 45–46.
9. Воробьева В.М., Макарова О.Г. Изучение физико-химических и технологических свойств различных марок кроскармеллозы (Na-КМЦ) // Научные ведомости БелГУ. Серия Медицина. Фармация. 2013. № 4 (147). Вып. 21. С. 219–225.
10. Хойман Д., Громова Л.И., Сэла Й. Исследование синергического гелеобразования композиции гуар-геллан в водных растворах // Химико-фармацевтический журнал. 2004. Т. 41. №5. С. 42–45.
11. Патент 2376983 (РФ). Гастроретентивные композиции и способ их изготовления / Чаудхари Махендра, Чандвани Омпракаш Д., Йелегаонкар Раджашри С. 27.12.2009.

СОСТАВ И СОДЕРЖАНИЕ НЕКОТОРЫХ ГЛИКОЗИДОВ КВЕРЦЕТИНА В РАСТЕНИЯХ *ASTRAGALUS MELILOTOIDES* PALLAS И *A. TENUIS* TURCZ.

О.В. Коцупий

Центральный сибирский ботанический сад СО РАН, ул. Золотодолинская, 101, Новосибирск,
630090 (Россия), e-mail: olnevaster@gmail.com

Богатство флавоноидного состава представителей многочисленного рода *Astragalus* L. открывает широкие возможности для биохимического изучения таксона с целью поиска новых видов лекарственных растений.

Водные извлечения из надземной части *A. melilotoides* в эксперименте обнаружили протистотоксичную и антибактериальную активность, водный настой из корней – антибактериальную активность. Надземная часть *A. melilotoides* в тибетской медицине используется при отеках, асците, гастроэнтеритах, болезнях селезенки, желудка, суставном ревматизме, нарушениях обмена веществ. В монгольской медицине надземную часть *A. melilotoides* употребляют при инфицированных ранах, в Сибири – как диуретическое и при нервных болезнях. Густой экстракт *A. tenuis* в эксперименте проявляет гипотензивные свойства [1].

В надземной части *A. melilotoides* в составе флавоноидов обнаружены кемпферол, кверцетин, лютеолин, рутин, 3-О-β-L-рамнопиранозид кверцетина, 3-рутинозид кемпферола [2, 3], изокверцитрин, лютеолин-рутинозид [2], 3-О-β-D-диглюкопиранозид кемпферола, биокверцетин, сколиmozид [3]. В надземной части *A. tenuis* обнаружены изокверцитрин, 3-О-β-глюкобиозид кверцетина [4].

Задачей данного исследования является изучение методами высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) состава и содержания некоторых гликозидов кверцетина в экстрактах листьев растений сибирских видов *A. melilotoides* и *A. tenuis* из секции *Melilotopsis* Gontsch.

Для изучения состава и содержания флавоноидов обозначенных таксонов были взяты образцы листьев растений пяти ценопопуляций для *A. melilotoides* и четырех – для *A. tenuis*. Использовали как собственные сборы 2000–2001 гг., так и материал Гербариев ЦСБС СО РАН г. Новосибирска (NS, NSK). Для извлечения суммы флавоноидов проводили исчерпывающую экстракцию 70% этанолом при нагревании на водяной бане. Анализ флавоноидов проводили методом ВЭЖХ на жидкостном хроматографе «Agilent 1200» с диодноматричным детектором и системой для сбора и обработки хроматографических данных ChemStation. Разделение проводили на колонке Zorbax SB-C18, размером 4,6×150 мм, с диаметром частиц 5 мкм, применив градиентный режим элюирования. В подвижной фазе содержание метанола в водном растворе ортофосфорной кислоты (0,1 %) изменялось от 32 до 33% за 27 мин, далее до 46% к 38 мин, до 56% – к 50 мин. Скорость потока элюента 1 мл/мин. Температура колонки 26 °С. Объем вводимой пробы 5 мкл. Детектирование осуществляли при λ = 255, 270, 290, 340, 350, 360, 370 нм. Для приготовления подвижных фаз использовали метиловый спирт (ос. ч.), ортофосфорную кислоту (ос. ч.), бидистиллированную воду. Стандартные растворы готовили в концентрации 10 мкг/мл в этиловом спирте. Анализируемые соединения идентифицировали сравнением со стандартными образцами. Анализ каждого образца проводили в 2-кратной повторности.

Содержание индивидуальных компонентов (C_x) в процентах в пересчете на абсолютно-сухое сырье вычисляли по формуле:

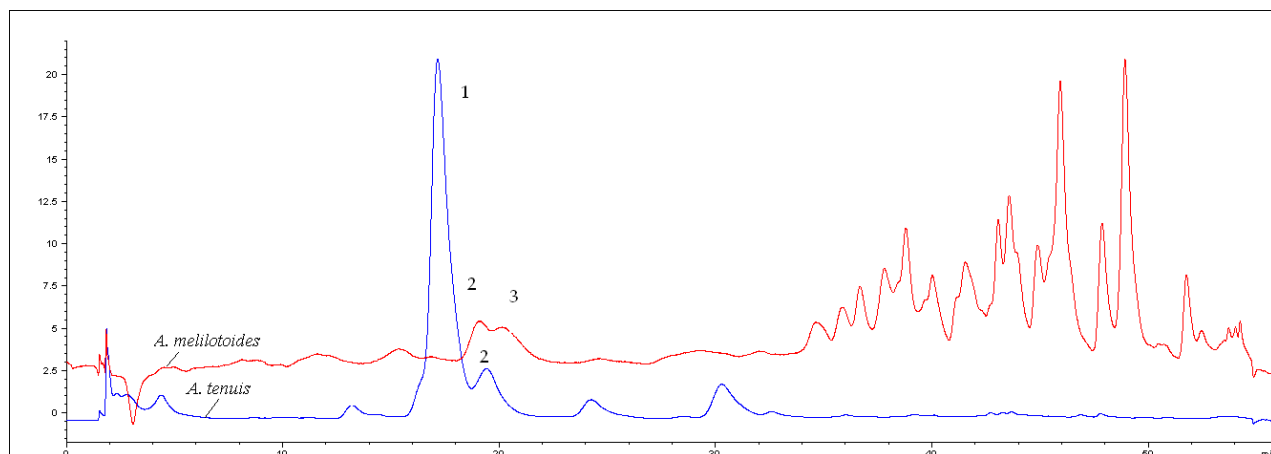
$$C_x = \frac{C_{cm} \cdot S_1 \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot 100}{S_2 \cdot M \cdot (100 - B)},$$

где $C_{ст}$ – концентрация соответствующего стандартного раствора флавоноида, мкг/мл; S_1 – площадь пика флавоноида в анализируемой пробе, е.о.п.; S_2 – площадь пика стандартного флавоноида, е.о.п.; V_1 – объем элюата после вымывания флавоноидов с концентрирующего патрона, мл; V_2 – общий объем экстракта, мл; M – масса навески, мг; B – влажность сырья, %.

Расчет содержания рутина производили по стандартной площади пика рутина, изокверцитрина и 3-О-гликозида кверцетина – по стандартной площади пика изокверцитрина.

В этанольных экстрактах *A. melilotoides* обнаружено от 25 до 33 компонентов (флавоногликозидов и фенол-карбоновых кислот), в экстрактах *A. tenuis* – 10–12 веществ. Флавоноиды *A. melilotoides* поглощают УФ-излучение преимущественно в области 350 и 360 нм, флавоноиды *A. tenuis* – в пределах 340–350 нм. Идентифицированы два гликозида кверцетина – изокверцитрин ($t_r=18,8$ мин., $\lambda=255, 360$) и рутин ($t_r=20$ мин., $\lambda=260, 360$). В растениях *A. melilotoides* содержатся оба компонента, в растениях *A. tenuis* отсутствует рутин. Главным компонентом *A. tenuis* является, предположительно, 3-О-глюкобиозид кверцетина со временем удерживания $t_r=16,7$ мин и максимумом поглощения на $\lambda=255, 350$ нм (рис.).

В растениях *A. melilotoides* обнаружен рутин в количестве 0,03–0,26%, изокверцитрин найден в малом количестве (0,01%). В изученных образцах растений *A. tenuis* из Забайкальского края содержание изокверцитрина не более 0,04%, содержание 3-О-глюкобиозид кверцетина находится в пределах 0,01–0,21% (табл.).



Хроматограмма экстрактов листьев *A. melilotoides* (Хакасия, Бейский р-н, окр. д. Дмитриевка) и *A. tenuis* (Забайкальский край, окр. с. Цырик-Нарасун). По оси абсцисс – время удерживания, мин., по оси ординат – оптическая плотность, е.о.п. 1 – 3-О-глюкобиозид кверцетина, 2 – изокверцитрин, 3 – рутин

Содержание некоторых главных гликозидов кверцетина в экстрактах листьев растений сибирских видов *A. melilotoides* и *A. tenuis*, в % от массы абсолютно сухого сырья

Место и дата сбора, откуда получен		Рутин	Изокверцитрин	3-О-глюкобиозид кверцетина
<i>A. melilotoides</i>				
Республика Бурятия, окр. п. Усть-Кяхта, г. Черная. NSK		0,26	0,01	
Красноярский край, окр. с. Николаевка, степь. 25.06.1965. NS		0,07	0,01	
Республика Бурятия, окр. с. Поселье, степь. 23.07.2001. Личные сборы		0,23	0,01	
Хакасия, Бейский р-н, окр. с. Буденовка, степь. 12.08.1969. NS		0,03	0,004	
Хакасия, Бейский р-н, окр. д. Дмитриевка, залежь. 22.07.1968. NS		0,15	0,01	
<i>A. tenuis</i>				
Забайкальский край	Калганский р-н, окр. с. Чупрово, степь. 23.07.2000. Личные сборы		0,01	0,16
	Окр. г. Борзя, степь. 14.07.2001. Личные сборы		0,002	0,01
	Окр. г. Нерчинск, степь. 7.07.2001. Личные сборы			0,10
	Окр. с. Цырик-Нарасун, степь. 9.07.2007. Селютина И. Ю.		0,04	0,21

Таким образом, в образцах листьев растений *A. melilotoides* обнаружен рутин (до 0,23%), у *A. tenuis* главным компонентом, предположительно, является 3-О-глюкобиозид кверцетина (до 0,21%). В обоих видах идентифицирован изокверцитрин, содержание его составило не более 0,04%.

Список литературы

1. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование: семейства *Hydrangeaceae* – *Haloragaceae*. Л., 1987. Т. 3. 326 с.
2. Киселёва А.В., Волхонская Т.А., Киселёв В.Е. Биологически активные вещества лекарственных растений Южной Сибири. Новосибирск, 1991. 136 с.
3. Макбуль М.А. Фармакогностическое изучение некоторых видов астрагал, произрастающих в Забайкалье : автореф. дис. ... канд. фарм. наук. Л., 1980. 20 с.
4. Шатохина Р. К., Зозуля Р. Н. Изучение флавоноидов астрагалов тонкого и холодного // Материалы 3-го Всерос. съезда фармацевтов. Свердловск, 1975. С. 294–295.

ФИТОХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕКОТОРЫХ КАЗАХСТАНСКИХ ВИДОВ РАСТЕНИЙ СЕМЕЙСТВА МАРЕВЫХ (*CHENOPODIACEAE*) РОДА СВЕДА (*SUAEDA*).

Д.А. Раимбаева, Д.А. Попова, Е.С. Ихсанов, Ю.А. Литвиненко, Г.Ш. Бурашева, Ж.А. Абилов

Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, пр. Аль-Фараби, 71, Алматы, 050038
(Казахстан), e-mail: erbol.ih@gmail.com

В статье представлены результаты изучения фитохимического состава растений семейства Маревые (*chenopodiaceae*) рода Сведы (*suaeda*), а именно сведы заостренной (*Suaeda acuminata*) и сведы мелколистной (*Suaeda microphylla*), которые, несмотря на свою распространенность, на территории Средней Азии и Казахстана, являются сравнительно малоизученными [1]. В частности, практически не изученным является фитохимический состав надземной части данных представителей семейства Маревых [2].

Кроме того, в ходе изучения биологической активности спиртового извлечения из надземной части сведы мелколистной было обнаружено, что данное извлечение обладает высокой иммуностимулирующей активностью, что позволяет предположить сходный тип биологической активности и у сведы заостренной.

В связи с вышеперечисленным изучение сведы заостренной и сведы мелколистной представляет значительный научный и практический интерес.

Целью исследования являлось определение фитохимического состава надземной части сведы заостренной и сведы мелколистной, а также определение возможности их практического применения в медицинской практике [3].

Объектами исследования являлись надземные части растений сведы заостренной (*Suaeda acuminata*) и сведы мелколистной (*Suaeda microphylla*) семейства Маревых (*Chenopodiaceae*), собранные в период цветения в Илийском районе Алматинской области в 2013 г.

В рамках исследования был определен минеральный, аминокислотный, жирнокислотный, витаминный составы надземной части сведы мелколистной (*Suaeda microphylla*) и качественный и количественный состав основных групп БАВ в свезде заостренной (*Suaeda acuminata*) и свезде мелколистной (*Suaeda microphylla*) [4–9].

В надземной части сведы заостренной (*Suaeda acuminata*) и сведы мелколистной (*Suaeda microphylla*) было идентифицировано: 20 аминокислот (аланин, глицин, лейцин, изолейцин, валин, треонин, пролин, метионин, серин, цистин, оксипропин, фенилаланин, тирозин, гистидин, орнитин, аргинин, лизин, триптофан, глутаминовая и аспарагиновая кислоты), 3 углевода (фруктоза, галактоза, рамноза), 2 фенола (резорцин, гидрохинон) и 2 флавоноида (рутин, кверцетин).

Содержание основных групп БАВ в надземной части сведы заостренной (*Suaeda acuminata*) и сведы мелколистной (*Suaeda microphylla*) было определено по общепринятым методикам Государственной фармакопеи СССР и Государственной фармакопеи Казахстана: флавоноиды (0,9 и 1,9%), свободные органические кислоты (3,05 и 5,2%), аминокислоты (6,5 и 5,03%), алкалоиды (5,4 и 5,5%), сапонины (1,2 и 0,42%), дубильные вещества (5,3 и 2,29%), полисахариды (3,54 и 4,2%), углеводы (0,75 и 0,8%), кумарины (0,13 и 0,1%), рибофлавин (1,1 и 1%), каротиноиды (8,3 и 20,66%).

Таким образом, по количественному содержанию, и в свезде мелколистной и свезде заостренной доминируют каротиноиды, полисахариды, алкалоиды, дубильные вещества, что и позволяет предполагать иммуностимулирующее действие у сведы заостренной.

Список литературы

1. Флора СССР / под ред. В.А. Комарова/ М.; Л., 1936. Т. 6. С. 169–170.
2. Задорожный А.М., Кошкин А.Г., Соколов С.Я., Шретер А.И. Справочник по лекарственным растениям. М., 1989. С. 4–8.
3. Беклемишев Н.Д. Руководство по работе с лекарственными растениями. Алматы, 1999. 231 с.
4. Ушбаев К.У., Курамысова И.И., Аксенова В.Ф. Целебные травы. Алматы, 1976. С. 3–7.
5. Флора Казахстана / под ред. Н.В. Павлова. Алматы, 1960. Т. 4. С. 182–183.
6. Растительные ресурсы СССР / под ред. А.А. Федорова. Л., 1985. С. 232.
7. Кьосев А. Полный справочник лекарственных растений. М., 2000. 992 с.
8. Государственная фармакопея СССР. Вып. 1. Методы анализа лекарственного растительного сырья. М., 1987. 387 с.
9. Государственная фармакопея СССР. Вып. 2. Общие методы анализа. М., 1990. 387 с.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФИТОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СОЛЯНОКОЛОСНИКА ПРИКАСПИЙСКОГО (*HALOSTACHYS CASPICA*) СЕМЕЙСТВА МАРЕВЫХ (*CHENOPODIACEAE*)

П. Визуэтэ Кастро, Е.С. Ихсанов, Ю.А. Литвиненко, Г.Ш. Бурашева

Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, пр. Аль-Фараби, 71, Алматы, 050038
(Казахстан), e-mail: erbol.ih@gmail.com

Соляноколосник прикаспийской (*Halostachys caspica*) семейства Маревых (*Chenopodiaceae*), несмотря на свою распространенность на территории Средней Азии и Казахстана, является сравнительно малоизученным [1].

В частности, практически не изученным является фитохимический состав надземной части Соляноколосника прикаспийского (*Halostachys caspica*).

Кроме того, в ходе изучения биологической активности спиртового извлечения из надземной части соляноколосника прикаспийского было обнаружено, что данное извлечение обладает высокой иммуностимулирующей активностью.

В связи с вышеперечисленным, изучение соляноколосника прикаспийского представляет значительный научный и практический интерес.

Целью исследования являлся сравнительный анализ фитохимического состава надземной части соляноколосника прикаспийского, а также определение возможности его практического применения в медицинской практике. С этой целью были исследованы образцы надземной части соляноколосника прикаспийского, собранные в разные годы.

Объектом исследования являлась надземная часть соляноколосника прикаспийского (*Halostachys caspica*) семейства Маревых (*Chenopodiaceae*), собранная в период цветения в Илийском районе Алматинской области в 2012 и 2013 гг.

В рамках исследования был определен минеральный, качественный и количественный составы основных групп БАВ соляноколосника прикаспийского 2012 и 2013 гг. заготовки, также была определена доброкачественность растительного сырья.

Показатели доброкачественности позволяют судить о стабильности условий заготовки растительного сырья, что, в свою очередь, является необходимым условием для разработки технологической схемы промышленного способа получения фитопрепаратов из соляноколосника прикаспийского.

На начальном этапе исследований определено качество сырья в соответствии с методиками, описанными в Государственной фармакопее СССР XI издания, определены показатели доброкачественности сырья: влажность, общая зола, зола нерастворимая в 10% хлороводородной кислоте и сульфатная зола [2–6]. Данные по определению доброкачественности надземной части соляноколосника прикаспийского 2012 и 2013 гг. заготовки, представлены в таблице 1.

Таким образом определены показатели доброкачественности соляноколосника прикаспийского за два года: влажность, общая, сульфатная зола и зола не растворимая в 10% хлороводородной кислоте подтверждают устойчивость минерального состава соляноколосника прикаспийского.

Результаты микроэлементного анализа позволяют утверждать, что сырье пригодно для переработки без дополнительной стадии очистки от солей тяжелых металлов. В зольном остатке надземной части соляноколосника обнаружено высокое содержание соединений натрия и калия, что типично для растений, произрастающих на засоленных почвах [7, 8].

Методами одномерной и двумерной бумажной хроматографии в сравнении с аутентичными образцами и специфическими проявителями в надземной части соляноколосника прикаспийского (*Halostachys caspica*) было идентифицировано: 20 аминокислот (аланин, глицин, лейцин, изолейцин, валин, треонин, пролин, метионин, серин, цистеин, оксипропин, фенилаланин, тирозин, гистидин, орнитин, аргинин, лизин, триптофан, глутаминовая и аспарагиновая кислоты), 3 углевода (фруктоза, галактоза, рамноза), 2 фенола (резорцин, гидрохинон), 1 алкалоид (галостехин) и 2 флавоноида (рутин, кверцетин) [2–6].

Содержание основных групп БАВ в надземной части соляноколосника прикаспийского (*Halostachys caspica*), собранного в 2012 и 2013 гг. было определено по методикам, описанным в Государственной фармакопее СССР XI издания, методами высоко-эффективной жидкостной хроматографии и УФ-спектрометрии.

Данные результатов определений представлены в таблице 2.

Таблица 1. Сравнительная таблица данных по доброкачественности надземной части солянокососника прикаспийского 2012 и 2013 гг. сбора

Показатель	Содержание %	
	2012 г	2013 г
Влажность	4,97	4,14
Общая зола	28,29	30,24
Зола нерастворимая в 10% хлороводородной кислоте	26,42	30,34
Сульфатная зола	28,69	35,41
Экстрактивные (вода)	48	53,76
Экстрактивные (50% пропиловый спирт)	33	31,51
Экстрактивные (50% этанол)	40,5	41,98

Таблица 2. Содержание основных групп БАВ в надземной части солянокососника прикаспийского 2012 и 2013 гг. сбора

Группа БАВ	Содержание %	
	2012	2013
Флаваноиды	4,24	2,63
Свободные органические кислоты	3,13	4,95
Аминокислоты	9,07	10,56
Алкалоиды	0,73	1,3
Сапонины	1,59	4,23
Дубильные вещества	6,98	2,4
Углеводы	0,79	0,4

Из полученных данных можно сделать вывод, что солянокососник прикаспийский, заготавливаемый в Илийском районе в Алматинской области, в фитохимическом плане довольно нестабилен. Причиной этого могут являться погодные условия, например, по данным Казгидромета лето 2012 года было значительно суше и жарче лета 2013 г., чем и объясняется более высокое содержание алкалоидов, сапонинов, амино- и свободных органических кислот и меньшее содержание флаваноидов и дубильных веществ. Для более точных данных по изменениям фитохимического состава солянокососника прикаспийского необходимы значительно более продолжительные наблюдения [9–11].

Список литературы

1. Флора СССР / под ред. В.А. Комарова. М.; Л., 1936. Т. 6. С. 169–170.
2. Государственная фармакопея СССР: вып. 2. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье. М., 1968. 759 с.
3. Государственная фармакопея СССР: вып. 2. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье. М., 1968. 815 с.
4. Государственная фармакопея СССР: вып. 1. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье. 11 изд. М., 1987. 285 с.
5. Государственная фармакопея РФ: вып. 1. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье. 12 изд. М., 2007. 101с.
6. Бердимуратова Г.Д., Музычкина Р.А., Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А., Тулегенова А.У. Биологически активные вещества растений, выделение, разделение, анализ. Алматы, 2006. 133 с.
7. Боровский В.М. Микроэлементы в биосфере Казахстана. Алма-Ата, 1981. С. 3–96.
8. Гринкевич Н.И., Сорокина А.А. Роль геохимических факторов среды в продуцировании растениями биологически активных веществ // Биологическая роль микроэлементов. М., 1983. 283 с.
9. Орехов А.П. Химия алкалоидов. М., 1955. 687 с.
10. Минаева В.Г. Флавоноиды в онтогенезе растений и их практическое использование. Новосибирск, 1978. С. 68–70.
11. Бурашева Г.Ш. Химическое исследование некоторых галофитов Казахстана, разработка фитопрепаратов и создание лекарственных средств на их основе : автореф. ... док. дис. хим. наук. Алматы, 2003. С. 23–26.

КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗЫ ТРАВЫ И КОРНЕЙ *POLYGONUM AMHIBIVUM*

А.Ю. Корнева, Р.А. Музычкина, Д.Ю. Корулькин

*Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, пр. Аль-Фараби, 71, Алматы, 050038
(Казахстан), e-mail: aleshka_1603@mail.ru*

Развитие синтетической химии предоставляет возможность получения тысячи новых, не существующих в природе органических веществ, применяемых в официальной медицине. Это служит основой поиска и внедрения в медицинскую практику высокоэффективных лекарственных средств синтетического происхождения,

которые обладают широким спектром биологической активности. Но, несмотря на свои «магические» свойства, синтетические препараты не смогли вытеснить лекарства на основе трав, из-за большого количества побочных эффектов. Это послужило интенсивному развитию фитотерапии, выделению и получению биологически активных веществ из лекарственных растений. Фитопрепараты занимают 50% от общего объема мирового фармацевтического производства. Одной из главных задач является обеспечение населения эффективными и безопасными лекарственными средствами. С учётом богатых сырьевых ресурсов Казахстана (более 6000 видов), основные усилия направлены на изучение этих ресурсов, создание новых эффективных фитопрепаратов. Приоритетным направлением производства препаратов высокой биологической ценности является использование самовозобновляемого дикорастущего сырья или его биологически активных компонентов.

Объектом наших исследований является вид *Polygonum*, полезные свойства которого очень разнообразны (вяжущее, мочегонное, кровоостанавливающее свойства, применяется при мочекаменной болезни, и геморрое и т.д.).

Нами изучается отдельный вид семейства *Polygonaceae* – *Polygonum amphibium*, (водная разновидность, река Весновка). Изучены следующие экстрагенты: вода, 30%, 50%, 70% водно-спиртовые растворы, 50% ацетон, этилацетат, 50% диоксан. Проведен качественный групповой фитоанализ в присутствии специфических реагентов на каждую группу БАВ. Фитоанализ в корнях и траве позволил обнаружить флавоноиды, катехины, дубильные вещества, фенолы, феноло- и аминокислоты, полисахариды, сапонины, следовые количества терпеноидов и алкалоидов.

Количественно определены следующие биологически активные вещества (данные представлены в таблице 1).

Качественный и количественный анализ указывает на высокую биологическую активность Горца земноводного. Его исследование продолжается.

Биологически активные вещества травы и корней *Polygonum amphibium*

БАВ	Корни, %	Трава, %
Дубильные вещества:		
метод перманганатометрии	5,08	4,50
метод комплексонометрии	8,42	4,30
Полисахариды	25,75	29,01
Флавоноиды	3,27	5,90
Сапонины	6,13	4,59
Кумарины	0,04	0,09
Сумма фенолов и фенолокислот	6,09	7,14

АМИНО- И ЖИРНОКИСЛОТНЫЙ СОСТАВ КОРНЕЙ САКСАУЛА БЕЛОГО

Н. Мапалхан, А.Е. Касымова, А.К. Умбетова, Ж. Женис, Г.Ш. Бурашева, Ж.А. Абилов, Н.А. Султанова

*Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, пр. Аль-Фараби, 71, Алматы, 050038
(Казахстан), e-mail: kaznu@mail.ru, kasymova_ardak@mail.ru*

Семейство маревые (*Chenopodiaceae*) представлено многолетними и однолетними травами, полукустарниками, реже кустарниками и небольшими деревьями. На территории СНГ произрастает 348 видов; распространены они главным образом в лесостепи, сухой степи, полупустыне и пустыне на засоленных и песчаных почвах, на залежах и сорных местах. Наибольший процент (35–40%) составляют маревые в кормовом балансе пустынной зоны Южного Казахстана и Средней Азии.

Питательная ценность маревых высокая; они содержат в фазу цветения в среднем 13,5% протеина, 2,3% жира, 23% клетчатки и 40,2% безазотистых экстрактивных веществ.

Около одной трети растений данного семейства хорошо и удовлетворительно поедается животными, причем лучше всего они поедаются верблюдами, несколько хуже – овцами и козами и плохо – лошадьми и крупным рогатым скотом. Поедаемость растений, произрастающих на солончаках и солонках, улучшается поздней осенью вследствие снижения содержания солей в результате вымывания дождями или после заморозков.

Маревые – в основном пастбищные растения, хотя некоторые из них скашивают на сено или используют для приготовления силоса. Ввиду различия кормовых свойств и химического состава маревые делят на три группы: сухие, сочные и полусухие [1].

Саксаул белый (*Haloxylon persicum* Bunge ex Boiss. et Buhse.) – кустарник высотой от 1,5 до 5 м. Произрастает на песчаных почвах в пустынной зоне, где является основным кормовым растением. Считается наживочным кормом для овец, коз и верблюдов, которые в осенне-зимний период охотно поедают однолетние побеги, листья и плоды. Надземная часть используют как дубильное на топливо, а молодые ветки – для получения

сода и поташа, пескоукрепитель на барханных и слабо закрепленных песках. Саксаул белый широко распространен в Средней Азии.

Химический состав саксаула белого имеет следующий состав: алкалоиды 0–5,4% и другие азотсодержащие соединения: анабазин, никотин, бетаинхлорид; дубильные вещества. В корнях найдены сапонины, а в надземной части растения органические кислоты 9,8–27,8%; (щавелевая 4,72–17, лимонная 0,83–2,55); сапонины, алкалоиды, кумарины, флавоноиды и антрохиноны в следах [2].

Данное исследования является продолжением ранее изучаемой надземной части растения. В данной работе исследованы amino- и жирнокислотный составы корней саксаула белого.

Экспериментальная часть. Исследование аминокислотного состава проведено на аминокислотном анализаторе «Карло Эрба» (Италия) по известной методике [3]. По времени удерживания стандартных образцов было проведено качественное и количественное определение. Данные аминокислотного состава приведены в таблице 1.

Данные таблицы 1 свидетельствуют о том, что в корнях исследуемого вида растения определено 20 свободных аминокислот. В наибольших количествах содержатся глутамат, аспарагиновая кислота, аланин, в меньшем количестве – орнитин и оксипролин.

Состав высших предельных и непредельных карбоновых кислот (жирные кислоты) также определен газожидкостной хроматографией на приборе «CARLO-ERBA-420» по известной методике [4]. Идентификация компонентов высших предельных и непредельных карбоновых кислот проведена по стандартным растворам метиловых эфиров высших предельных и непредельных карбоновых кислот по относительным временам удерживания. Количественное определение состава анализируемой смеси осуществлено методом нормализации по площадям пиков [5]. Данные представлены в таблице 2.

Таблица 1. Аминокислотный состав корней саксаула белого, %

№	Аминокислоты	Количество	№	Аминокислоты	Количество
1	Глицин	3,1235	11	Цистеин	0,4285
2	Аланин	9,0086	12	Тирозин	3,2568
3	Ванилин	2,8759	13	Триптофан	1,5713
4	Лейцин	3,9805	14	Оксипролин	0,0381
5	Изолейцин	3,6758	15	Аспарагиновая кислота	17,198
6	Метионин	1,9046	16	Фенилаланин	3,0283
7	Глутамат	27,864	17	Аргинин	4,2663
8	Пролин	6,9136	18	Гистидин	2,7236
9	Серин	3,3235	19	Орнитин	0,0286
10	Треонин	2,7426	20	Лизин	2,0474

Таблица 2. Состав высших предельных и непредельных карбоновых кислот корней саксаула белого, %

Индекс	Название кислоты	Количество, %
C _{14:0}	Миристиновая	1,5
C _{15:0}	Пентадекановая	2,2
C _{16:0}	Пальмитиновая	14,3
C _{18:0}	Стеариновая	5,4
C _{18:1}	Олеиновая	58,4
C _{18:2}	Линолевая	14,6
C _{18:3}	Линоленовая	1,7

Из приведенных данных таблицы 2 следует, что идентифицировано 7 компонентов. Предельные высшие карбоновые кислоты были представлены пальмитиновой (C_{16:0}), стеариновой (C_{18:0}) кислотами, а непредельные высшие карбоновые кислоты - олеиновой (C_{18:1}) и линолевой (C_{18:2}) кислотами. В наибольших количествах содержатся олеиновая, пальмитиновая и линолевая кислоты.

Список литературы

1. Флора СССР / под ред. В.Л. Комарова. М., 1995. Т. 6. С. 117–119.
2. Соколов Л.Д. Растительные ресурсы СССР. Л., 1985. 450 с.
3. Adams R. Determination of aminoacid profiles biological samples by gas chromatography // J. of Chromatography. 1974. Vol. 95, N2. Pp. 188–212.
4. Кейт С.М. Техника липидологии. М., 1975. 300 с.
5. Горяев М.И., Евдакова Н.А. Справочник по ГЖХ органических кислот. Алма-Аты, 1997. 550 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ *POTENTILLA ANSERINA* L.

Е.А. Краснов¹, Е.Е. Савельева², А.А. Ефремов³

¹Сибирский государственный медицинский университет, ул. Московский тракт, 2, Томск, 634050 (Россия), e-mail: krasnov.37@mail.ru

²Красноярский государственный медицинский университет, ул. Партизана Железняка, 1, Красноярск, 660022 (Россия)

³Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)

В последнее десятилетие во всех странах мира наблюдается повышенный интерес к препаратам растительного происхождения, что обусловлено их малой токсичностью, возможностью длительного применения без опасности побочных эффектов, поливалентностью действия БАВ растения, высокой эффективностью при функциональных расстройствах организма. Одним из направлений выявления новых возможностей использования лекарственных растений является изучение их химического состава.

К числу видов, которым уделяется пристальное внимание в связи с широким спектром фармакологической активности (противовирусной, спазмолитической, противовоспалительной, желчегонной, ранозаживляющей) [1–4], относится лапчатка гусиная (*Potentilla anserina* L.) – многолетнее травянистое растение сем. *Rosaceae*, широко распространенное в лесной, лесостепной и степной зонах Сибири и Дальнего Востока.

В надземной части *P.anserina* установлено содержание флавоноидов – гликозидов кемпферола, кверцетина и мирицетина, кумаринов, фенолкарбоновых кислот [5]. Целью данной работы явилось изучение химического состава надземной части *P.anserina*.

Определение состава этанольных и водных экстрактов л. гусиной проводили методом ВЭЖХ на приборе Agilent 1200 в следующих условиях: колонка Kromosil C18 (150×2,1 мм, 5 мкм), температура термостата 25 °С, детектор – диодная матрица, ПФ – ацетонитрил-0,01% раствор фосфорной кислоты с градиентным элюированием, детектирование при длинах волн от 205 до 309 нм.

Идентификацию компонентов осуществляли по временам удерживания и сопоставлением полученных УФ-спектров с УФ-спектрами стандартных образцов. В результате выявлены три фенольных соединения: рутин, коричная и кофейная кислоты.

В лапчатке гусиной установлено наличие водорастворимых полисахаридов, дубильных веществ, количественное содержание последних, определенное модифицированным методом Левенталя, составило 2,5%±0,8%, а общее содержания полифенольных соединений, окисляемых раствором перманганата калия, достигло 13,5±0,6%.

Из надземной части растения методом гидропародистилляции получено эфирное масло (ЭМ), состав которого исследовали методом хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе Agilent Technologies 7890A с квадрупольным масс-спектрометром Agilent Technologies 5975C в качестве детектора с использованием капиллярной колонки длиной 30 м с фазой 5% дифенила – 95% диметилсилоксана и внутренним диаметром 0,25 мм. Идентификацию компонентов проводили по временам их удерживания и линейным индексам удерживания, а также по данным электронных библиотек масс-спектров NIST 05. Wiley 07 с применением компьютерных программ AgilentChemStation и Amdis.

В составе ЭМ *P.anserina* идентифицирован 51 компонент, основными из которых являются гексадекановая кислота (21,82%), фитол (21,59%) и неидентифицированное вещество (11,44%) с линейным индексом удерживания 2147. Кроме того, ЭМ насчитывает 12 компонентов, содержание которых превышает 1% от цельного масла. Исследование ЭМ показало его высокую антибактериальную активность в отношении основных тестовых микроорганизмов.

Таким образом, в связи с разнообразным химическим составом (содержанием флавонольных гликозидов, фенолкарбоновых кислот, кумаринов, танинов, полимерных углеводов и других групп БАВ) и значительными промышленными ресурсами, *Potentilla anserina* может быть перспективным растительным источником получения фитопрепаратов антибактериального, противовоспалительного, ранозаживляющего, гепатопротективного, иммуностропного действия.

Список литературы

1. Xu J. F., Zheng X. P., Liu W. D., Du R. F., Bi L. F., Zhang P. C. Flavonol glycosides and monoterpenoids from *Potentilla anserina* // J. Asian Natural Prod. Res. 2010. Vol. 12, N6. Pp. 529–534.
2. Zhao Y. L., Cai G. M., Hong X., Shan L. M., Xiao X. H. Anti-hepatitis B virus activities of triterpenoid saponin compound from *Potentilla anserina* L. // Phytomedicine. 2008. Vol. 15, N4. Pp. 253–258.
3. Youngken, jr. H. W., Neva A. C., Dauben, jr. H. J., Chang Y. W., Wenkert E. The muscle relaxant effects. I. Fractionation studies // J. Amer. Pharm. Assoc. 1949. Vol. 38, N8. Pp. 448–451.
4. Jain S. K., De Filippis R. A. Medicinal plants of India. 1991. Vol. 1. 510 p.
5. Tomczyk M., Latte K. P. *Potentilla* – a review of its phytochemical and pharmacological profile // J. of Ethnopharmac. 2009. Vol. 122, N2. Pp. 184–204.

ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ РАСТЕНИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ ВОЗРАСТА

Н.А. Артемкина

Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского НЦ РАН, ул. Академгородок, 14^а,
Апатиты, Мурманская обл., 184209 (Россия), e-mail: artemkina@inep.ksc.ru

Разновидности растений и их типы существенно влияют на цикл углерода и элементов питания в наземных экосистемах. Они играют ключевую роль в положительной обратной связи между темпом роста растений и производительностью экосистемы, с одной стороны, и темпом разложения органического вещества и его минерализации – с другой [4, 6]. Некоторые исследования показали, что есть значительные изменения в химическом составе хвои/листьев в пределах одной и той же разновидности дерева [13], а также между различными видами [4, 9, 10], которые могут повлиять на процессы почвы (в частности, скорость разложения опада), а следовательно, на функционирование экосистемы. Скорость разложения опада определяется в основном показателями C:N и лигнин:N, содержанием лигнина и минеральных элементов [2, 3, 16], однако в последнее время все большее внимание в экологических исследованиях уделяется фенольным соединениям, в том числе таннинам [7, 9, 14].

Химический состав растений зависит от многих факторов: стадии онтогенеза (молодое или зрелое растение), типа ткани (листья, хвоя, стебли, корни, кора, древесина), фенотипичной пластичности растений в ответ на воздействие окружающей среды и т.д. Во многих исследованиях были найдены значительные изменения в химическом составе хвои/листьев растений в зависимости от их возраста [1, 5, 8].

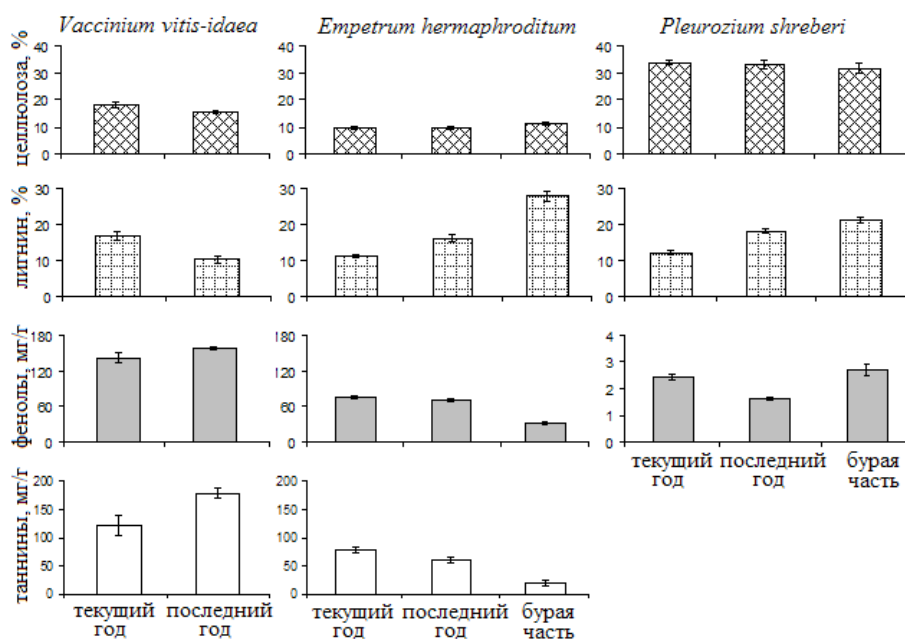
Целью данной работы стало выявление особенностей изменения содержания фенольных соединений, в том числе таннинов, а также целлюлозы и лигнина в тканях различного возраста некоторых доминирующих многолетних видов напочвенного покрова ельника кустарничково-зеленомошного (окрестности оз. Умбозеро; Кольский п-ов).

Объектами исследования послужили листья следующих растений: *Vaccinium vitis-idaea* L., *Empetrum hermaphroditum* Hager., *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt., входящие в состав видов напочвенного покрова в ельнике кустарничково-зеленомошном, произрастающем в окрестностях оз. Умбозеро, Кольский п-ов (67°29'N 34°32'E). Главная лесообразующая порода на выбранной площадке *Picea obovata* Ledeb. Отбор проб производился в трёхкратной повторности в конце августа (конец периода вегетации) 2011 г. Для кустарничков отделяли листья от побегов, а мох – на различные вегетативные части. Разделение производили на текущий прирост (текущий год), частично зеленую часть (последний год) и отмирающую часть (бурая часть), заготовленные элементы высушивали при комнатной температуре. Определение проводили в тканях разного возраста. Измельченное сырье экстрагировали 80%-ным этанолом. Для удаления сопутствующих веществ (смолы, воска, пигменты и др.), мешающих анализу, этанольный экстракт обрабатывали гексаном. Количественное определение суммы фенольных соединений в образцах проводили фотоколориметрическим методом с реактивом Фолина-Чокальтеу (Sigma, Steinheim, Switzerland) на спектрофотометре КФК-3 (730 нм) [15]. Количественное определение растворимых конденсированных таннинов (проантоцианидинов) в образцах проводили фотоколориметрическим методом (555 нм) после реакции полученного извлечения с раствором *n*-бутанол : HCl (95 : 5 v/v) [11]. Расчет количества фенольных соединений и таннинов производили по калибровочным графикам, построенным по галловой кислоте и конденсированным таннинам листьев *Betula pubescens* ssp. *czerepanovii* соответственно. Содержание лигнина и целлюлозы определяли путем обработки пробы 72%-ной серной кислотой, после предварительного кипячения в растворе ЦТАБ (10 грамм цетилтриметиламмония бромид в 1 л 0,5 М H₂SO₄) [12].

Результаты исследований представлены на рисунке. Установили, что максимальное содержание целлюлозы характерно для *P. schreberi*, а минимальное для *E. hermaphroditum*. Незначительное снижение концентрации целлюлозы с возрастом происходит только в листьях *V. vitis-idaea* ($p=0,12$), в остальных видах количество целлюлозы практически не изменяется (коэффициент вариации (Cv) составляет 8,3 и 3,5% для *E. hermaphroditum* и *P. schreberi* соответственно).

Концентраций лигнина в многолетних листьях *V. vitis-idaea* заметно снижаются по сравнению с листьями текущего года ($p<0,05$). Для *E. hermaphroditum* и *P. schreberi* наблюдается противоположная зависимость: содержание лигнина с увеличением возраста органов растений повышается ($p<0,01$ для обоих видов). В результате чего, по уровню содержания лигнина в многолетних и отмерших частях растений, можно предложить следующий ряд: *E. hermaphroditum* (27,8%) > *P. schreberi* (21,0%) > *V. vitis-idaea* (10,3%).

Максимальные концентрации фенольных соединений были определены для *V. vitis-idaea* (158,4 мг/г), минимальные для *P. schreberi* (2,7 мг/г). Фенольные соединения немного накапливаются с возрастом в листьях *V. vitis-idaea* ($p=0,09$), и, напротив, их концентрации значительно падают в отмерших листьях *E. hermaphroditum* по сравнению с листьями текущего года ($p<0,001$). Во мхе *P. schreberi* фенольные соединения имеют наибольшие показатели для частей растения текущего года и отмершей части, а в многолетней части количество фенольных соединений снижается.



Химический состав листьев/тканей *V. vitis-idaea*, *E. hermaphroditum* и *P. schreberi* в зависимости от их возраста

В ходе исследования мы не установили наличие конденсированных таннинов для *P. schreberi*. Динамика накопления проантоцианидинов была аналогична динамике фенольных соединений, т.е. концентрации таннинов повышались с возрастом в листьях *V. vitis-idaea* ($p=0,05$). В листьях *E. hermaphroditum* происходило значительное снижение содержания таннинов в отмерших листьях относительно листьев текущего года ($p<0,001$). Если сравнивать кустарнички, то таннинов намного больше в листьях брусники (более чем в 2 раза).

Таким образом, было установлено, что содержание фенольных соединений, в том числе таннинов, а также лигнина и целлюлозы значительно изменяется среди видов растений и зависит от возраста исследуемых органов. В растениях различных видов прослеживаются разнонаправленные изменения в химическом составе листьев в процессе старения. В частности, концентрация лигнина в листьях *V. vitis-idaea* уменьшается, а в *E. hermaphroditum* и *P. schreberi* увеличивается. Содержание же фенольных соединений и таннинов повышается в листьях *V. vitis-idaea*, а в листьях *E. hermaphroditum* наоборот происходит значительное уменьшение этих веществ с возрастом. Есть растения с существенным содержанием лигнина в отмерших частях, это *E. hermaphroditum* и *P. schreberi*. Другие разновидности накапливают в листьях старших возрастных классов большое количество фенольных соединений, это *V. vitis-idaea*. Кроме того, брусника отличается значительными концентрациями таннинов. Из чего следует, что каждая из исследуемых разновидностей, формируя опад различного качества, по-своему может влиять на процессы почвообразования в местах своего произрастания.

Список литературы

1. Юдина В.Ф., Колупаева К.Г., Белоногова Т.В., Муратов Ю.М., Богданова Г.А. Брусника. М., 1986. 80 с.
2. Aerts R. Climate, leaf litter chemistry and leaf litter decomposition in terrestrial ecosystems: a triangular relationship // *Oikos*. 1997. Vol. 79. Pp. 439–449.
3. Berg B. Litter decomposition and organic matter turnover in northern forest soils // *Forest Ecology and Management*. 2000. Vol. 133. Pp. 13–22.
4. Cornelissen J.H.C., Qested H.M., Gwynn-Jones D., van Logtestijn R.S.P., De Beus M.A.H., Kondratchuk A., Callaghan T.V., Aerts R. Leaf digestibility and litter decomposability are related in a wide range of subarctic plant species and types // *Functional Ecology*. 2004. Vol. 18, N6. P. 779–786.
5. Gallet, C., Nilsson, M.-C., Zackrisson, O. Phenolic metabolites of ecological significance in *Empetrum hermaphroditum* leaves and associated humus // *Plant and Soil*. 1999. Vol. 210. Pp. 1–9.
6. Hättenschwiler S., Tiunov A.V., Scheu S. Biodiversity and litter decomposition in terrestrial ecosystems // *Annual Review of Ecology Evolution and Systematics*. 2005. Vol. 36. Pp. 191–218.
7. Hättenschwiler S., Vitousek P.M. The role of polyphenols in terrestrial ecosystem nutrient cycling // *Trends in Ecology and Evolution*. 2000. Vol. 15, N6. Pp. 238–243.
8. Horner J.D., Cates R.G., Gosz J.R. Tannin, nitrogen, and cell wall composition of green vs. senescent Douglas-fir foliage // *Oecologia*. 1987. Vol. 72, N4. Pp. 515–519.
9. Kanerva S., Kitunen V., Lõpõnen J., Smolander A. Phenolic compounds and terpenes in soil organic horizon layers under silver birch, Norway spruce and Scots pine // *Biology and Fertility of Soils*. 2008. Vol. 44, N4. Pp. 547–556.
10. Lang S.I., Cornelissen J.H.C., Klahn T., van Logtestijn R.S.P., Broekman R., Schweikert W., Aerts R. An experimental comparison of chemical traits and litter decomposition rates in a diverse range of subarctic bryophyte, lichen and vascular plant species // *Journal of Ecology*. 2009. Vol. 97, N 5. Pp. 886–900.
11. Ossipova S., Ossipov V., Haukioja E., Lõpõnen J., Pihlaja K. Proanthocyanidins of mountain birch leaves: quantification and properties // *Phytochemical Analysis*. 2001. Vol. 12, N2. Pp. 128–133.

- Rowland A.P., Roberts J.D. Lignin and cellulose fractionation in decomposition studies using acid-detergent fibre methods // Communications in Soil Science and Plant Analysis. 1994. Vol. 25, N3-4. Pp. 269–277.
- Schweitzer J.A., Bailey J.K., Rehill B.J., Martinsen G.D., Hart S.C., Lindroth R.L., Keim P., Whitham T.G. Genetically based trait in a dominant tree affects ecosystem processes // Ecology Letters. 2004. Vol. 7, N2. Pp. 127–134.
- Sundqvist M.K., Wardle D.A., Olofsson E., Giesler R., Gundale M.J. Chemical properties of plant litter in response to elevation: subarctic vegetation challenges phenolic allocation theories // Functional Ecology. 2012. Vol. 26, N3. Pp. 1090–1099.
- Swain J., Hillis W.E. The phenolic constituents of *Prunus domestica*. I. The quantitative analysis of phenolic constituents // Journal of the Science of Food and Agriculture. 1959. Vol. 10, N1. Pp. 63–68.
- Zhang D.Q., Hui D., Luo Y., Zhou G. Rates of litter decomposition in terrestrial ecosystems: global patterns and controlling factors // Journal of Plant Ecology. 2008. Vol. 1, N2. Pp. 85–93.

НЕПРОТЕИНОГЕННЫЕ АМИНОКИСЛОТЫ ВЕГЕТАТИВНЫХ ОРГАНОВ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ

Е.В. Алаудинова, П.В. Миронов

Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: alaudinovaev@yandex.ru

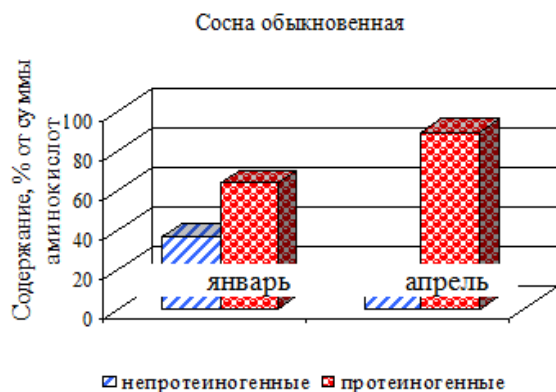
Физиологически важной группой водорастворимых соединений растений являются свободные аминокислоты (САК). Роль САК, поддерживающих синтез белка в клетках, переоценить невозможно. Вместе с тем эти азотсодержащие соединения нельзя рассматривать только как обменный фонд небелкового азота, куда возвращаются продукты распада белков и берутся компоненты для образования разнообразных азотсодержащих веществ, в том числе и небелковой природы. В живых тканях растений эти низкомолекулярные соединения содержатся в таком количестве, что, безусловно, могут оказывать влияние на физико-химические свойства внутриклеточных цитоплазматических растворов. В нашем случае необходимость исследования состава САК меристем почек *Pinus sylvestris* L. обусловлена в первую очередь отсутствием в литературе сведений по данному вопросу. Сравнение состава САК меристем зимующих и набухающих почек позволит оценить роль индивидуальных аминокислот как соединений связывающих избыток азота, поступающего в растение и не используемого для синтеза стрессовых белков.

Свободные аминокислоты выделяли из суммы водорастворимых соединений меристематических тканей вегетативных почек сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) методом ионообменной хроматографии, используя в качестве ионообменника смолу КУ-2 [1]. Состав аминокислот анализировали на автоматическом анализаторе аминокислот ААА-339 М.

Существенную часть пула САК набухающих и зимующих почек составляли непротеиногенные аминокислоты (НАК) – 10,25–36,31% от суммы САК (рис.). Как видно из данных рисунка, доля НАК в составе САК зимой в 3,5 раза превышала их уровень весной в набухающих почках. Вероятно, столь значительное накопление НАК в зимний период способствует устранению избытка аммиачного азота в тканях. Другим объяснением повышенной доли этих компонентов является высокое общее содержание белков, включающих протеиногенные аминокислоты, в тканях [2]. Необходимо отметить, что максимальный уровень НАК у сосны почти вдвое превышал уровень у ели [3], т.е. значительная часть аминного азота у сосны, для которой зимой характерно низкое содержание водорастворимых белков [4], запасалась в форме НАК.

В группе НАК идентифицированы: цистотионин, орнитин, β-аминомасляная, γ-аминомасляная и β-аланин (табл.). В их составе доминировали γ-аминомасляная – 19,29% и орнитин – 15,21% от суммы САК (или 53,13 и 41,89% от суммы НАК соответственно).

При переходе дерева от состояния покоя к вегетации происходили существенные изменения содержания и соотношения индивидуальных компонентов НАК. Исчезали цистотионин, β-аминомасляная, β-аланин. Доля орнитина снижалась до 33,76% от суммы НАК, а γ-аминомасляной, напротив, увеличивалась до 66,24%. При этом в меристемах содержание и орнитина, и γ-аминомасляной снижалось примерно в 2–3 раза.



Изменение содержания протеиногенных и непротеиногенных аминокислот в меристемах зимующих и набухающих почек

Состав непротеиногенных аминокислот сосны обыкновенной

Наименование аминокислоты	Зимующие почки (январь)			Набухающие почки (апрель)		
	% от суммы САК	% от а.с.м. ткани	% от суммы НАК	% от суммы САК	% от а.с.м. ткани	% от суммы НАК
Цистатинин	0,51	0,04	1,40	—	—	—
β-аланин	0,73	0,05	2,02	следы	следы	следы
β-аминомасляная	0,57	0,04	1,56	следы	следы	следы
γ-аминомасляная	19,29	1,35	53,13	6,79	0,71	66,24
Орнитин	15,21	1,06	41,89	3,46	0,36	33,76
Σ НАК	36,31	2,51	100	10,25	1,07	100

Наиболее часто в литературе обсуждается роль γ-аминомасляной кислоты в связи с особенностями метаболизма растений в условиях действия низкотемпературного стрессового фактора. Показано, что, аккумулируясь в клетках, γ-аминомасляная оказывает на клеточные мембраны такое же защитное действие, как и пролин – известный стресс-протектор. Это явление зафиксировано исследователями у многих растений при различных видах стрессов [5-7]. Предполагается, что ГАМК накапливается в тех растениях, у которых синтез белка замедлен, т.е. её протеиногенный предшественник – глутаминовая кислота – активно не используется. Вероятно, этим и объясняется повышенный уровень γ-аминомасляной у сосны – породы, для которой в зимний период характерно более низкое содержание общего белка за счет минимального уровня его содержания в цитозоле меристематических клеток.

В настоящее время γ-аминомасляной кислоте отводится и роль донора аминокислот и углеродного скелета при синтезе белка. Вследствие этого у пород, накапливающих в цитоплазме меристематических клеток водорастворимый белок при формировании криозащищенного состояния, γ-аминомасляная кислота расходуется, что и подтверждают наши предыдущие исследования: у ели в зимующих почках уровень содержания γ-аминомасляной кислоты был в три раза ниже, чем у сосны [3].

Итак, очевидно, что при смене фенологической фазы развития дерева, связанной с утратой низкотемпературной устойчивости и наступлением вегетационного периода, в меристемах вегетативных почек сосны обыкновенной происходят существенные изменения состава и соотношения непротеиногенных аминокислот:

– зимой вдвое по сравнению с весной повышен уровень непротеиногенных аминокислот, запас азота в составе свободных аминокислот находится в основном в виде орнитина – 15,21% и γ-аминомасляной кислоты – 19,3%; при набухании почек содержание орнитина и γ-аминомасляной кислоты снижается до 3,46 и 6,79% соответственно;

– в качестве надежного стрессового метаболита можно рассматривать орнитин, содержание которого в меристемах зимой в состоянии низкотемпературной устойчивости в 3 раз выше, чем весной в меристемах набухающих почек.

Список литературы

1. Кочетов Г.А. Практическое руководство по энзимологии. М., 1980. 272 с.
2. Алаудинова Е.В., Миронов П.В., Шимова Ю.С. Характеристика белков меристем почек *Pinus sylvestris* L. // Химия растительного сырья. 2002. №4. С. 25–29.
3. Алаудинова Е.В. Непротеиногенные аминокислоты вегетативных органов ели сибирской // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : матер. V Всерос. конф. Барнаул, 2012. С. 292.
4. Alaudinova E.V., Simkina S.Yu., Mironov P.V. Water-Soluble Substances in Meristematic Bud of *Picea obovata* L. and *Pinus sylvestris* L.: Concentrations, Composition and Properties during the Development of Freezing Tolerance // Siberian Journal of Ecology. 2010. Vol. 17, N2. Pp. 327–333.
5. Satya N.V., Narayan V. Metabolism, enzymology and possible roles of 4-aminobutyrate in higher plants // Phytochemistry. 1990. Vol. 29, N2. Pp. 367–375.
6. Хавкин З.Е. Возрастные изменения свободных аминокислот и накопление в листьях бобовых растений // Физиология растений. 1964. Т. 11, вып. 5. С. 862–866.
7. Wallace W., Secor J., Schrader L. Rapid accumulation of gamma-aminobutyric acid and alanine in soybean leaves in response to an abrupt transfer to lower temperature, darkness, or mechanical manipulation // Plant Physiol. 1984. Vol. 75. Pp. 170–175.

К ВОПРОСУ О РАЦИОНАЛЬНОМ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СЫРЬЯ ВИДОВ РОДА *FILIPENDULA* MILL. – ЛАБАЗНИК

Г.И. Высочина¹, Т.А. Кукушкина¹, Е.С. Васфилова², Т.М. Шалдаева¹

¹Центральный сибирский ботанический сад СО РАН, ул. Золотодолинская, 101, Новосибирск 630090 (Россия), e-mail: vysochina_galina@mail.ru

²Ботанический сад УрО РАН, ул. 8 Марта, 202а, Екатеринбург 620144 (Россия)

В Северном полушарии широко распространены виды рода *Filipendula* Mill. (Rosaceae): *F. ulmaria* (L.) Maxim. – лабазник вязолистный, *F. stepposa* Juz. – лабазник степной и *F. vulgaris* Moench – лабазник обыкновенный. Наиболее популярен в народной медицине России и ряда европейских стран *F. ulmaria*, который используется как общеукрепляющее, противовоспалительное, диуретическое, противоязвенное, гипогликемическое, седативное, противогеморройное, антиспастическое и вяжущее средство [1, 2]. В официальной медицине России применяют цветки лабазника вязолистного как противовоспалительное и ранозаживляющее средство [3]. Томским ученым выдано 6 патентов РФ на использование лабазников.

Другие виды рода *Filipendula* так же, как *F. ulmaria*, интенсивно применяются местным населением и представляют определенный сырьевой резерв. Активное изучение химического состава лабазников связано с возможностью создания на их основе лечебно-профилактических препаратов, обладающих разнообразной биологической активностью.

Широкое использование лабазников при лечении различных патологических состояний связано с разнообразным химическим составом этих растений. В надземной и подземной частях растений рода лабазник обнаружены простые фенолы, фенолокислоты, флавоноиды, кумарины, танины, тритерпены, витамины, аминокислоты и пр. [4]. Кроме того, важно отметить, что существует определенная органоспецифичность в их накоплении, и этот факт необходимо учитывать при освоении ресурсов того или иного вида растений. Экономически обоснованное использование всех частей растения связано с преимущественным содержанием в них действующих веществ, а также сопутствующих соединений.

Цель настоящего исследования – на примере трех видов рода *Filipendula* дать биохимическое обоснование рационального их использования в качестве источников лекарственного сырья, заготавливаемого в природных условиях.

Экспериментальная часть. Объекты исследования – дикорастущие растения трех видов рода *Filipendula*, собранные в разные годы в фазе массового цветения на территории Среднего Урала (Свердловская область) и Западной Сибири (Новосибирская область).

Количественное определение флавонолов проводили по методике, основанной на методе В.В. Беликова и М.С. Шрайбер [5]. Концентрацию флавонолов находили по калибровочному графику, построенному по рутину.

Содержание катехинов определяли на спектрофотометре СФ-26 при длине волны 504 нм. Пересчетный коэффициент рассчитан по (±)–катехину «Sigma» [6].

Для определения танинов (гидролизующих дубильных веществ) применяли реакцию с 2% водным раствором аммония молибденово-кислого. Интенсивность образовавшейся окраски измеряли при длине волны 420 нм. Расчет танинов производили по стандартному образцу ГСО танина [7]. Количественное определение каротиноидов проводили в ацетоново-этанольном экстракте при длинах волн 450 и 550 нм [8].

Результаты и обсуждение. В народной медицине применяют все части растений лабазников (цветки, листья, корни) в виде отваров, настоев, настоек и мазей. Часто рекомендуют использовать отдельные органы или их сочетания, что, несомненно, обусловлено отличиями в химическом составе действующих веществ, находящихся в различных частях растений [2]. Настой цветков используют для лечения ревматизма, астмы, язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки. Настойка листьев применяется при трофических язвах нижних конечностей, ранах и ожогах, отвар корней – при нервных расстройствах, гипертонической болезни, как антигельминтное средство и для снятия спазма внутренних органов [1, 2].

При исследовании содержания биологически активных веществ в цветках и листьях трех видов лабазника *F. ulmaria*, *F. stepposa* и *F. vulgaris* – в природных условиях выявлено, что во всех образцах цветков очень высокое содержание флавонолов (до 12,9%) и танинов (до 56,8%) (табл.). Вероятно, именно этими двумя группами веществ обусловлены противовоспалительные и ранозаживляющие свойства цветков, признанные официальной медициной. При сборе надземной части растений с целью использования цветков масса листьев остается невостребованной. Нами установлено, что это сопутствующее сырье может быть использовано рационально, так как оно содержит большое количество катехинов (до 1631,6 мг%) и каротиноидов (до 157,1 мг%). Листья лабазников являются уникальными накопителями каротиноидов; в соцветиях их втрое меньше (до 52,7 мг%). Высокое содержание каротиноидов в листьях лабазников отмечается нами впервые. Полученные данные позволяют сделать предварительный вывод о том, что листья *F. stepposa* богаче каротиноидами, чем листья офици-

нального вида *F. ulmaria* (соответственно 140,8–154,8 мг% и 75,4–140,1 мг%), что говорит о целесообразности более детального изучения первого вида как потенциального источника ценного сырья.

На основании органоспецифичности накопления БАВ в растениях изученных видов лабазников следует, что к эксплуатации их сырьевых ресурсов следует подходить комплексно: цветки использовать для получения флавонолов и танинов, а листья – катехинов и каротиноидов.

Содержание биологически активных веществ в цветках и листьях растений рода *Filipendula*, произрастающих на Среднем Урале и в Западной Сибири

Место сбора образцов	Органы	Флавонолы, %	Танины, %	Катехины, мг%	Каротиноиды, мг%
<i>F. ulmaria</i> , Свердловская область					
Камышловский р-н, окр. с. Обухово; пойма р. Пышмы; 2010 г.	Цв.*	11,8	48,1	170,6	20,6
	Л.*	4,5	22,0	592,4	134,3
Ачитский р-н, окр. пос. Ялым; берег ручья; 2011 г.	Цв.	11,7	53,7	104,3	17,8
	Л.	4,1	23,3	631,4	140,1
К югу от г. Ревда, берег р. Большая Пузаниха; 2012 г.	Цв.	12,9	56,8	149,6	15,2
	Л.	5,5	28,1	1399,9	121,2
Территория, подчиненная г. Полевскому, окр. с. Курганово, низина; 2012 г.	Цв.	8,7	43,0	129,8	23,4
	Л.	4,3	24,2	1631,6	130,0
Пышминский р-н, окр. пос. Черемыш, опушка леса; 2012 г.	Цв.	8,5	43,2	161,2	13,9
	Л.	3,9	23,8	1329,7	75,4
Алапаевский р-н, окр. с. Арамаше-во, низина; 2012 г.	Цв.	9,6	46,7	141,2	16,6
	Л.	4,9	23,6	1498,5	129,9
Территория, подчиненная г. Березовскому, около пос. Ключевск, опушка леса; 2012 г.	Цв.	9,9	51,2	139,9	18,9
	Л.	3,6	21,7	1951,1	123,0
<i>F. ulmaria</i> , Новосибирская область					
Тогучинский р-н, 86 км по трассе к п. Горный, луг; 2005 г.	Цв	8,5	45,6	250,7	27,1
	Л	5,0	33,7	681,2	92,0
Искитимский р-н, окр. с. Бурмистрово, березовый колос; 2010 г.	Цв	9,7	50,5	253,3	20,1
	Л	5,2	28,9	353,4	104,6
<i>F. stepposa</i> , Новосибирская область					
Каргатский р-н, окр. с. Филино, разнотравный луг; 2005 г.	Цв	4,5	31,2	356,3	24,8
	Л	3,5	27,6	981,9	140,8
Кочковский р-н, окр. с. Решеты, злаково-попынная степь; 2005 г.	Цв	7,4	38,8	127,3	21,1
	Л	3,4	26,6	727,5	151,8
Барабинский р-н, окр. с. Песчанка, злаково-попынная степь; 2005 г.	Цв	11,3	51,6	211,8	16,2
	Л	3,5	24,4	1219,8	150,1
Татарский р-н, с.Новомихайловка, злаково-разнотравный луг, 2005 г.	Цв	8,6	47,4	172,0	15,2
	Л	2,5	18,8	320,1	154,8
<i>F. vulgaris</i> , Новосибирская область					
Искитимский р-он, окр.с. Бурмистрово, березовый колос; 2010 г.	Цв	9,1	44,8	173,2	11,0
	Л	2,8	18,0	440,1	157,1
Кочковский р-он, окр.с. Решеты, Карасук, злаково-попынная степь; 2005 г.	Цв	3,2	35,8	104,4	38,5
	Л	1,6	17,9	721,2	84,8

Примечание. Цв. – цветки, Л. – листья, Ст. – стебли; жирным шрифтом отмечено более высокое содержание веществ при сравнении цветков и листьев

Работа выполнена при поддержке Интеграционных проектов СО РАН № 20 и Уральского отделения РАН № 12-С-4-1028.

Список литературы

1. Растительные ресурсы России: Дикорастущие цветковые растения, их компонентный состав и биологическая активность. СПб., 2009. Т. 2.
2. Горбачева А.В., Аксиненко С.Г., Пашинский В.Г. Лабазник вязолистный в фитотерапии воспалительных процессов. Томск, 2005.
3. Решение Фармакологического комитета Упр. по внедрению новых лек. средств и медтехники МЗ СССР от 14 декабря 1984 г., протокол №24 по препарату цветки лабазника вязолистного.
4. Краснов Е.А., Авдеева Е.Ю. Химический состав растений рода *Filipendula* (обзор) // Химия растительного сырья. 2012. №4. С. 5–12
5. Беликов В.В., Шрайбер М.С. Методы анализа флавоноидных соединений // Фармация. 1970. №1. С. 66–72.
6. Кукушкина Т.А., Зыков А.А., Обухова Л.А. Манжетка обыкновенная (*Alchemilla vulgaris* L.) как источник лекарственных средств // Актуальные проблемы создания новых лекарственных препаратов природного происхождения : Материалы VII Междунар. съезда. СПб.; Пушкин, 2003. С. 64–69
7. Хворост О.П., Беликов В.В., Сербин А.Г., Комиссаренко Н.Ф. Сравнительная количественная оценка содержания дубильных веществ у *Alnus glutinosa* (L.) Gaertn. // Растительные ресурсы. 1986. Т. 22, вып. 2. С. 258–262.
8. Кривенцов В.И. Методические рекомендации по анализу плодов на биохимический состав. Ялта, 1982.
9. Пастушенков Л.В., Пастушенков А.Л., Пастушенков В.Л. Лекарственные растения: Использование в народной медицине и быту. Л., 1990.

КАЧЕСТВО ЛЕКАРСТВЕННОГО СЫРЬЯ *ARTEMISIA SIEVERSIANA* WILLD, ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО НА ТЕРРИТОРИИ НОВОСИБИРСКА

Т.И. Сиромля¹, О.Л. Рогачева², К.В. Качкин²

¹Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, пр. ак. Лаврентьева, 8/2, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: tatiana@issa.nsc.ru

²Новосибирский государственный медицинский университет, Красный пр., 52, Новосибирск, 630091 (Россия)

В настоящее время в условиях неблагоприятной экологической обстановки возрастающим спросом у населения пользуется растительная продукция, обладающая лечебно-профилактическим действием. Полынь горькая *Artemisia absinthium* L. относится к числу широко известных традиционной и народной медицине лекарственных растений, но при этом более распространена в европейской части России, в то время как в Сибири ее запасы ограничены. Для территории Сибири более типична полынь Сиверса *Artemisia sieversiana* Willd, которая является викариантом полыни горькой. Широкое распространение *A. sieversiana* Willd на антропогенно нарушенных территориях выводит на передний план вопрос о влиянии техногенного воздействия на качественный и количественный химический состав растения.

Исследуемые образцы сырья (надземная часть) *A. sieversiana* Willd были собраны в Дзержинском районе Новосибирска на различном расстоянии от автомагистрали.

Общую зольность и количество золы, нерастворимой в 10% HCl, определяли общепринятыми методами ГФ XI [1]. Химические элементы (ХЭ) извлекали из золы методом мокрой минерализации по Г.Я. Ринькису [2]. Содержание ХЭ определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (прибор Квант-2А).

Количественное содержание эфирных масел определяли методом гидродистилляции [1]. Время перегонки составляло 6 часов. Содержание эфирного масла рассчитывали на абсолютно сухое сырье.

Полученные образцы эфирного масла исследовали методом хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе Agilent 5890N с квадрупольным масс-спектрометром (Agilent MSD 5973N) в качестве детектора и системой автоматического ввода Agilent 7673. Использовалась 30 м кварцевая колонка HP-5ms с внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0,25 мкм. Содержание компонентов вычислялось по площадям газо-хроматографических пиков без использования корректирующих коэффициентов. Качественный анализ основан на сравнении индексов удерживания и полных масс-спектров анализируемых компонентов с данными специализированной библиотеки [3].

По общей зольности и содержанию золы, не растворимой в 10% HCl, все растительное сырье соответствует нормам ГФ XI [1]. Содержание нормируемых ХЭ во всех исследованных образцах не превышает значений ПДК для биологически активных добавок на сухой растительной основе, нормируемых СанПиН 2.3.2.1078-01 [4].

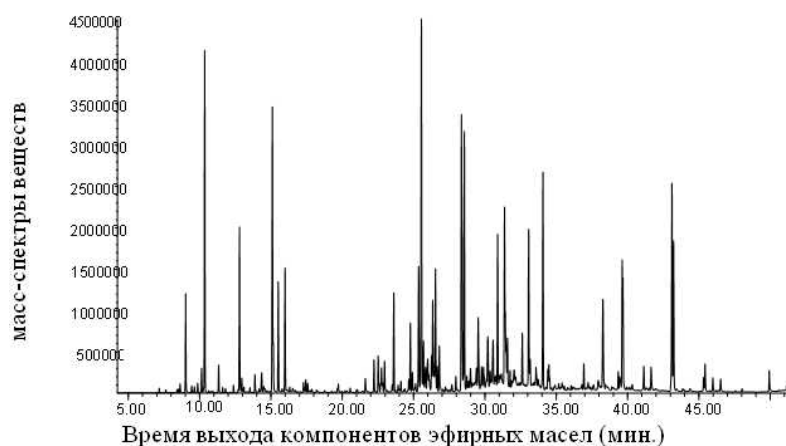
Эти факты позволяют сделать вывод об экологической безопасности исследуемого лекарственного сырья *A. sieversiana* Willd. В литературе часто отмечается способность растений ограничивать накопление ХЭ в продуктивных органах при выращивании на техногенно загрязненных почвах. Это связано с барьерным типом накопления ХЭ различными видами, частями и тканями растений [5]. Вероятно, это характерно и для *A. sieversiana* Willd, что позволяет отнести данный вид к растениям с высоким экологическим потенциалом и предположить возможное расширение его ресурсной базы за счет получения гигиенически чистой продукции на антропогенно загрязненных территориях.

Установлено, что из травы извлекается от 0,53 до 0,69% эфирного масла в пересчете на абсолютно сухое сырье в зависимости от места произрастания. Согласно литературным данным, содержание эфирного масла в надземной части *A. sieversiana* Willd колеблется в пределах 0,17–0,80% [6]. Таким образом, воздействие городской среды не вызывает достоверного снижения содержания данного компонента в исследуемых растениях.

Процентный состав эфирных масел вычислялся по площадям газохроматографических пиков (рис.).

В образцах, произрастающих на расстоянии 10 м от автотрассы, обнаружено свыше 90 компонентов, из них идентифицировано 53 компонента. В растениях, произрастающих на расстоянии 250 метров от автотрассы, обнаружено свыше 70 компонентов, из них идентифицировано 48 компонентов (табл.). Доминирующими компонентами исследованных образцов эфирного масла являются монотерпеноиды, в основном за счет высокого содержания 1,8-цинеола, борнеола, линалоола, α -терпинеола.

В исследуемом сырье эфирные масла несколько отличаются как по количественному, так и по качественному составу. Так, при удалении от автотрассы значительно увеличивается содержание β -мирцена, 1,8-цинеола, α -терпинеола, но при этом в 3 раза снижается количество борнеола и нерил-2-метилбутаноата.



Хроматограмма эфирного масла
A. sieversiana Willd

Основные компоненты эфирного масла надземной части *A. sieversiana Willd*

Компоненты эфирного масла	Выход эфирных масел (в % от цельного масла)	
	10 м от дороги	250 м от дороги
β-мирцен	1,37	5,47
1,8-цинеол	4,87	6,23
линалоол	2,51	2,34
борнеол	4,86	1,41
α-терпинеол	1,96	2,71
кариофиллен	1,64	1,80
лавандулол	–	2,27
Е-β-фарнезен	1,05	–
селина-4,11-диен	2,29	2,70
гермакрен Д	6,81	5,71
(Е,Е)-α-фарнезен	1,75	2,23
нерил-2-метилбутаноат	6,64	1,90
нерил-3-метилбутаноат	4,38	–
нерилпентаноат	–	2,86
спатуленол	–	3,06
Т-кадиол	1,35	–
α-кадиол	1,38	1,23
α-бисаболол	3,17	–
хамазулен	0,94	0,63
γ-костол	2,86	3,79

Исследования состава эфирного масла сибирских популяций *A. sieversiana Willd* показали, что данный вид полыни – перспективный источник для получения эфирного масла, так как в сырье обнаружены β-мирцен и гермакрен Д, обладающие обезболивающим, противовоспалительным, антибиотическим, антимуtagenным действием. 1,8-цинеол применяется в медицине как антисептическое вещество, спатуленол используют как муколитическое и противовирусное средство. Также в составе эфирного масла отмечены компоненты, которые используют для составления парфюмерных композиций, отдушек для мыла и косметических изделий.

Обобщая вышеприведенные данные, можно сделать следующее заключение. *A. sieversiana Willd* относится к растениям с высоким экологическим потенциалом, что позволяет получать гигиенически чистое сырье даже на территориях, подвергающихся значительной антропогенной нагрузке. Изменения в количественном содержании эфирного масла (0,53–0,69%) не отражают влияния городской среды и находятся в пределах естественного для данного вида варьирования. По качественному составу эфирное масло *A. sieversiana Willd* весьма перспективно для возможного применения в медицине и композиционного использования в парфюмерной промышленности.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 14-05-31211.

Список литературы

1. Государственная фармакопея СССР: Вып. 2. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье. 11-е изд. М., 1990. 400 с.
2. Ринькис Г.Я., Ноллендорф В.Ф. Сбалансированное питание растений макро- и микроэлементами. Рига, 1982. 304 с.
3. Ткачев А.В. Исследование летучих веществ растений. Новосибирск, 2008. 969 с.
4. СанПиН 2.3.2.1078-01. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов.
5. Ковалевский А.Л. Биогеохимия растений. Новосибирск, 1991. 296 с.
6. Жигжитжапова С.В. Полыни Бурятии: анализ видового разнообразия и состав эфирных масел в зависимости от экологических факторов : автореф. дис. ... канд. биол. наук. Улан-Удэ, 2004. 25 с.

ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОЛЫНИ СИВЕРСА

О.Г. Рязанцев, Б.С. Темиргазиев, Г.А. Атажанова, С.М. Адекенов

АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», Караганда, 100009,
(Республика Казахстан), e-mail: phyto_pio@mail.ru

Комплексная переработка лекарственного растительного сырья является одним из рациональных путей его использования. Это особенно целесообразно для эфиромасличных культур. Эфирные масла обычно составляют небольшое количество от суммы биологически активных веществ, содержащихся в растении, и после отгонки масла в сырье остаются сесквитерпеновые лактоны, фенольные соединения, полисахариды и другие полифункциональные соединения.

Artemisia sieversiana Willd. (полынь Сиверса) широко распространена на всей территории Казахстана, образуя огромные заросли особенно на бросовых землях, залежах и пашнях. По литературным данным [1], в надземной части полыни Сиверса содержание эфирного масла колеблется в пределах 0,17–0,80%. В его составе идентифицированы: α , β -пинены, 1,8-цинеол, мирцен, фелландрен, хамазуленоген, хамазулен, муравьиная, н-масляная и изовалериановая кислоты. В надземной части полыни Сиверса, по данным К.С. Рыбалко [2] обнаружены сесквитерпеновые лактоны гваянового ряда: абсинтин, арборесцин, артабсин. Исследователями из Пакистана [3] установлено наличие абсинтина и артабсина. Имеются данные о выделении из полыни Сиверса лигнанов артемолина и абсинтина [4], трех гвайанолидов [5] и пяти димерных сесквитерпеновых лактонов [6].

Нами изучен компонентный состав эфирного масла полыни Сиверса, собранной в фазу вегетации в мае в ботаническом саду холдинга «Фитохимия». Эфирное масло представляло собой светло-коричневую жидкость с выходом 0,5%. Всего обнаружен 31 компонент. Из них идентифицировано 18. Основными идентифицированными компонентами являются (в %): борнеол L (6,79), гермакрен D (7,27).

Проведен также анализ эфирного масла полыни Сиверса, собранной в августе в фазу цветения в ботаническом саду холдинга «Фитохимия». Масло представляло собой подвижную жидкость светло-коричневого цвета с выходом 0,17%. Всего обнаружено 25 компонентов. Основными компонентами являются (в %): 1,8-цинеол (41,90), гермакрен D (8,97), β -мирцен (5,70).

Установлено, что качественный состав и количественное содержание компонентов эфирных масел полыни Сиверса, собранной в различные фазы вегетации отличается. Так, содержание 1,8-цинеола в эфирном масле полыни Сиверса, собранной в фазу вегетации составляет 2,17%, а в фазу цветения 41,90%. Сравнительный состав эфирных масел приведен в таблице 1.

Таблица 1. Сравнительный компонентный состав эфирного масла полыни Сиверса, собранной в разных фазах развития

Компонент	Содержание в образце 1 (фаза вегетации), %	Содержание в образце 2 (фаза цветения), %
β -мирцен	–	5,70
о-димол	–	5,11
1,8-цинеол	2,17	41,90
α -терпинолен	–	1,13
эндо-борнеол	–	1,74
α -копаен	–	0,97
β -бурбонен	0,92	1,47
β -элемен	1,51	2,18
кариофиллен	2,40	2,64
транс- β -фарнезен	2,24	1,31
гермакрен D	7,27	8,97
β -селинен	2,82	2,44
Е,Е- α -фарнезен	0,74	1,90
δ -кадинен	0,60	1,08
3-(2',4'-диметилпента-1',4'-диен-3'-илиден)-6,6-диметилциклогекс-1-ен	–	3,62
(+)-эпи-бициклосесквицелландрен	–	0,88
Виддрен	–	2,59
нонадекан	–	0,89
Энейкосан	–	1,00
цис-сабинен гидрат	0,78	–
линалоол	3,18	–
борнеол L	6,79	–
терпинен-4-ол	2,82	–
α -терпинеол	3,65	–
нерил (S)-2-метилбутаноат	3,49	–
(+)-спатуленол	1,11	–
β -куббен	2,63	–
α -бисаболол	1,18	–

Изучен компонентный состав эфирного масла, полученного из CO₂-экстракта полыни Сиверса. Масло представляет собой подвижную жидкость темно-зеленого цвета с характерным запахом. Выход – 4%. Всего обнаружено 46 компонентов, из них идентифицировано 25. Основными компонентами являются (в %): 9,10-дегидро-изолонгифолен (10,19), гермакрен D (6,19), β-селинен (3,98).

Сверхкритическая флюидная экстракция цельного сырья (цветочных корзинок и листьев) полыни Сиверса проведена на лабораторном углекислотном экстракторе УСФЭ-5/2 с изменением давления на 10 МПа на каждый шаг экстракции, но без изменения рабочей температуры в экстракторе (табл. 2).

Количественное содержание полифенольного соединения артемизетина в CO₂-экстрактах полыни Сиверса определяли методом ВЭЖХ. Результаты количественного содержания артемизетина в экстрактах полыни Сиверса приведены в таблице 3.

Таблица 2. Выход CO₂-экстракта полыни Сиверса в зависимости от давления экстракции

№ эксперимента	Параметры экстрагирования			Выход экстракта	
	давление, МПа	температура, °С	время, мин	г	%
1	15	60	180	5,65	3,76
2	25	60	180	5,06	3,37
3	35	60	180	4,79	3,19

Таблица 3. Количественное содержание артемизетина в экстрактах полыни Сиверса.

Образец	Содержание, %
Экстракт полыни Сиверса, полученный при 15 МПа	0,16
Экстракт полыни Сиверса, полученный при 25 МПа	0,20
Экстракт полыни Сиверса, полученный при 35 МПа	0,42

Таким образом, изучен компонентный состав эфирного масла полыни Сиверса (*Artemisia sieversiana* Willd.), собранной в разных фазах развития и масла, полученного из CO₂-экстракта. Изучено влияние таких технологических параметров, как давление, температура и продолжительность экстракции на выход CO₂-экстрактов из надземной части полыни Сиверса и количественное содержание полифенольного соединения артемизетина. Установлено, что при увеличении давления в экстракторе выход CO₂-экстракта снижается, а содержание артемизетина в экстракте повышается.

Список литературы

1. Маркова Л.П., Назаренко М.В., Сенченко Г.Г., Шаварда А.Л., Зананьянц В.Р. Эфирное масло хемоформ полыни Сиверса // Актуальн. вопр. изуч. и использ. эфирномасл. раст. и эфир. масел. : тезисы докл. 3-го симпози. Симферополь, 1980. С. 236.
2. Рыбалко К.С. Природные сесквитерпеновые лактоны. М., 1978. 320 с.
3. Ahmad Y., Hasan S.K. Chemical constituents of *Artemisia* species occurring in Pakistan // J. Chem. Soc. Pak. 1986. Vol. 8, N2. Pp. 277–296.
4. Убаев Х., Касымов Ш.З., Мухаметжанов М.Н. Компоненты *Artemisia sieversiana* // Химия природных соединений. 1982. №5. Р. 656.
5. Tan R.X., Tang H.Q. Lignans and sesquiterpene lactones from *Artemisia sieversiana* and *Inula racemosa* // Phytochemistry. 1998. Vol. 49, N1. Pp. 157–161.
6. Bohlmann F., Ang W., Trinks C., Jakupovic J., Hunesk S. Dimeric guaianolides from *Artemisia sieversiana* // Phytochemistry. 1985. Vol. 24, N5. Pp. 1009–1015.

МИКРОВОЛНОВАЯ ЭКСТРАКЦИЯ *AJANIA FRUTICULOSA* (LEDEB.) POLJAK

Н.Д. Кушекова, О.Г. Рязанцев, Г.А. Атажанова, С.М. Адекенов

АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», Караганда, 100009,
(Республика Казахстан), e-mail: phyto_pio@mail.ru

Микроволновая экстракция растительного сырья с помощью СВЧ-энергии позволяет повысить выход ценных веществ и получить продукцию высокого качества. При этом способ достаточно простой, эффективный и пригодный в промышленных условиях [1]. Микроволновая экстракция эфирного масла имеет ряд преимуществ по сравнению с гидродистилляцией, в том числе короткое время для выделения, экологическая безопасность, повышение антимикробной и антиоксидантной активности за счет высокого содержания кислородсодержащих соединений [2].

Нами изучены условия выделения эфирного масла из цветочных корзинок *Ajania fruticulosa* (Ledeb.) Poljak, собранных в фазу цветения в ботаническом саду холдинга «Фитохимия» в августе 2013 года, на микроволновом экстракторе NEOS Milleston при различных значениях микроволнового излучения и при постоянной температуре 100 °С, сравнительно с традиционным методом гидродистилляции. Выходы эфирных масел составили 0.2%, 0.26%, 0.25% и 0.3% для образцов, полученных микроволновой экстракцией при мощности 500 Вт, 600 Вт, 650 Вт и гидродистилляцией соответственно. Сравнительный анализ составов эфирных масел приведен в таблице.

Сравнительный анализ составов эфирных масел, полученных методом микроволновой экстракции и гидродистилляции

Компонент	Содержание, %			
	СВЧ-экстракция при мощности 500 Вт	СВЧ-экстракция при мощности 600 Вт	СВЧ-экстракция при мощности 650 Вт	Извлечение эфирного масла методом гидро-дистилляция
β-мирцен	5,04	–	–	15,51
l-фелландрен	2,36	–	–	3,55
1,8-цинеол	3,97	–	–	30,38
терпинен-4-ол	1,35	–	–	–
β-кубобен	1,92	–	–	–
спатуленол	1,45	–	–	–
α-бисаболол	2,09	–	2,54	–
хамазулен	67,06	72,95	77,20	45,97
3,4'-диметилбифенил	4,82	5,14	4,73	–
геранил- α-терпинен	4,48	6,26	6,24	–
гермакрен D	–	2,29	2,31	–
спатуленол	–	1,61	–	–
фарнезол	–	4,10	3,86	–
левоменол	–	2,82	–	–

Таким образом, установлено, что при СВЧ-экстракции *Ajania fruticulosa* (Ledeb.) Poljak основными компонентами эфирного масла являются хамазулен (67,06–77,20%) и геранил-α-терпинен (4,48–6,26%), а при гидродистилляции – хамазулен – 45,97%, 1,8-цинеол – 30,38%.

Список литературы

1. Filly A., Fernandez X., Minuti M., Visinoni F., Cravotto G., Chemat F. Solvent-free microwave extraction of essential oil from aromatic herbs: From laboratory to pilot and industrial scale // Food Chemistry. 2013. Vol. 150. Pp. 193–198.
2. Bousbia N., Vian M. A., Ferhat M.A, Petitcolas E., Meklati B. Y., Chemat F. Comparison of two isolation methods for essential oil from rosemary leaves: Hydrodistillation and microwave hydrodiffusion and gravity // Food Chemistry. 2009. Vol. 114. Pp. 355–362.

СЕСКВИТЕРПЕНОВЫЕ ЛАКТОНЫ ИЗ *ARTEMISIA SEMIARIDA* (KRASCH. ET LAVR.) FILAT

А.С. Кишкентаева, Е.Н. Канафин, Д.Т. Алибеков, С.А. Ивасенко, Г.А. Атажанова, С.М. Адекенов

АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», Караганда, 100009, (Республика Казахстан), e-mail: phyto_pio@mail.ru

Artemisia semiarida (Krasch. et Lavr.) Filat (полынь полусухая) – эндемичное растение, произрастающее на территории Республики Казахстан. Растет на сероземах, светлокаштановых засоленных почвах и солонцах [1].

Ранее из данного растения, собранного в фазу вегетации в Жанааркинском районе Карагандинской области Республики Казахстан, были выделены и идентифицированы сесквитерпеновые лактоны: таурин, 8α-ацетокситаурин и 8α-гидрокситаурин [2].

В продолжение работ по химическому изучению сесквитерпеновых лактонов полыни полусухой (*Artemisia semiarida* (Krasch. et Lavr.) Filat.), надземную часть (листья, цветочные корзинки, бутоны), собранную в фазе цветения – начала плодоношения в Жанааркинском районе Карагандинской области Республики Казахстан, экстрагировали хлороформом, полученную сумму веществ после обработки смесью спирт – вода (2 : 1) и извлечения хлороформом из фильтрата, хроматографировали на колонке с силикагелем.

При элюировании колонки смесью петролейный эфир:этилацетат (95 : 5) выделено бесцветное кристаллическое вещество (4) состава C₁₅H₂₀O₂ с т.пл. 106–109 °С (петролейный эфир : этилацетат). Выход составил 0,315 г (0,032% в расчете на воздушно-сухое сырье).

На основании физико-химических констант и спектральных данных (ИК-, УФ-, ^1H и ^{13}C ЯМР), а также сравнением с достоверным образцом вещество (4) идентифицировали как костунолид, ранее выделенный из *Artemisia balchanorum* H. Krasch [3].

При элюировании колонки смесью петролейный эфир:этилацетат (95 : 5) выделено бесцветное кристаллическое вещество (5) состава $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$ с т.пл. 76–78 °С (петролейный эфир:этилацетат). Выход составил 0,155 г (0,016% в расчете на воздушно-сухое сырье).

При сравнении физико-химических констант и спектральных данных (ИК-, УФ-, ЯМР ^1H и ^{13}C) с литературными вещество (5) оказалось сесквитерпеновым лактоном дигидрокостунолидом, ранее выделенным из *Saussurea lappa* [4].

Элюированием колонки смесью петролейный эфир:этилацетат (17 : 3) выделено бесцветное кристаллическое вещество (6) состава $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$ с т. пл. 171–173 °С (петролейный эфир:этилацетат) и массой 0,135 г (выход 0,013% в расчете на вес воздушно-сухого сырья).

По данным ИК-, УФ-, ^1H и ^{13}C ЯМР-спектров, а также двумерных спектров (^1H - ^1H , ^1H - ^{13}C COSY, COLOC) вещество (6) идентифицировано как сесквитерпеновый лактон эвдесманового типа артезин. Артезин ранее выделен из *Artemisia granatensis* Boiss. и *Artemisia santolina* [5, 6].

Таким образом, в результате химического изучения из наземной части *Artemisia semiarida* (Krasch. et Lavr.) Filat выделены и идентифицированы шесть сесквитерпеновых лактонов, при этом из данного вида впервые обнаружены костунолид, дигидрокостунолид и артезин.

Список литературы

1. Павлов Н. В. Флора Казахстана. Алма-Ата, 1966. Том IX. 639 с.
2. Смаилова Ж.Р., Рахимова Б.Б., Турдыбеков К.М., Адекенов С.М. Сесквитерпеновые лактоны полыни полусухой // Материалы II Международной Казахстанско-Российской конференции по химии и химической технологии. Караганда. 2012. Т.2. С. 395–399.
3. Herout V., Suchy M., Sorm F. On terpenes. CXXXI. Isolation and structure of costunolide, balchanolide, isobalchanolide, hydroxybalchanolide, sesquiterpenic lactones of germacrane type from *Artemisia balchanorum* H. Krasch. // Coll. Czech. Chem. Comm. 1961. Vol. 26. Pp. 2612.
4. Robinson A., Vijay Kumar T., Sreedhar E., Naidub V.G.M., Krishna Sistla Rama, Suresh Babua K., Srinivas P.V., Madhusudana Rao J. A new sesquiterpene lactone from the roots of *Saussurea lappa*: Structure–anticancer activity study // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters 2008. Vol. 18. Pp. 4015–4017.
5. Gonzalez A.G., Breton J. L., Stockel J. Quimica de las compuestas. XXII. Lactonas sesquiterpenicas de la *Artemisia granatensis* Boiss. // Ann. quim. Real. soc. esp. fis. y quim. 1970. Vol. 70, N3. Pp. 231.
6. Акыев Б., Касымов Ш.З., Сидякин Г.П. Артезин – новый сесквитерпеновый лактон из *Artemisia santolina* // Химия природн. соедин. 1972. №6. С. 733.

О СОСТАВЕ CO_2 -ЭКСТРАКТА БЕРЕЗЫ ПОВИСЛОЙ

**Б.С. Темиргазиев¹, Б.С. Боханов¹, М.Ю. Лежнева², М.И. Ромашкина², А.Р. Кажмуканова²,
В.В. Поляков², С.М. Адекенов¹**

АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», Караганда, 100009,
(Республика Казахстан), e-mail: phyto_pio@mail.ru

²Северо-Казахстанский государственный университет им. М. Козыбаева, Петропавловск, 150000
(Республика Казахстан), e-mail: mail@nkzu.kz

Кора, листья и почки березы являются потенциальными источниками биологически активных веществ. При этом преобладают пентациклические тритерпеноиды ряда лупана и β-амирин, а основным компонентом является бетулин [1]. Бетулин в основном содержится в коре березы, в которой достигает от 10 до 40% в зависимости от вида березы, возраста дерева, места и условий её произрастания.

Бетулин является тритерпеновым спиртом, в молекуле которого содержатся две гидроксильные группы. Доступность и биологическая активность тритерпенового спирта бетулин ставят его в ряд ценных природных соединений. Бетулин и его производные обладают широким спектром биологической активности, в частности, антисептическим, гастро- и гепатопротекторными свойствами, противоопухолевой и анти ВИЧ-активностью, и представляют большой интерес в плане получения на его основе новых лекарственных веществ [2].

Для экспериментальных работ использованы предварительно высушенные листья березы повислой (*Betula pendula* Roth.), собранные в Северо-Казахстанской области Республики Казахстан в 2013 г.

Сверхкритическая флюидная экстракция выполнена на лабораторной установке УЭСФ-5/2, изготовленной в научно-исследовательском центре экологических ресурсов «Горо» (Ростов-на-Дону, РФ). Для экстракции ли-

ствьев березы повислой использовано 150 г сухого сырья для каждого эксперимента. В ходе работы варьировали параметры давления экстракции с 15–35 МПа (шаг 10 МПа), температура и время экстракции оставались неизменными, а также в ходе одного опыта был применен со-растворитель (96,2% этиловый спирт) результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Полученные экстракты из березы повислой проанализированы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения количественного содержания бетулина.

Количественный анализ исследуемых образцов проведен методом обращенно-фазовой ВЭЖХ на приборе HEWLETT PACKARD Agilent 1100 Series в изократическом режиме. Обработку данных производили с использованием программного обеспечения ChemStation. Количественное содержание бетулина в исследуемых образцах определяли методом сравнения с внешним стандартом. Результаты количественного содержания бетулина в экстрактах приведены в таблице 2.

Таблица 1. Выход CO₂-экстракта из листьев березы повислой в зависимости от давления экстракции

№ эксперимента	Параметры экстрагирования			Выход экстракта (в пересчете на воздушно-сухое сырье)	
	давление, МПа	температура, °С	время, мин	г	%
1	15	60	180	10	6,6
2	25	60	180	10,2	6,8
3	35	60	180	8	5,3
4	35 (96,2 % этанол)	60	180	13	8,6

Таблица 2. Количественное содержание бетулина в CO₂-экстрактах листьев березы повислой

№ п/п	Образец	Количественное содержание бетулина, %
1	CO ₂ -экстракт листьев березы повислой, полученный при давлении 15 МПа	6,45
2	CO ₂ -экстракт листьев березы повислой, полученный при давлении 25 МПа	1,82
3	CO ₂ -экстракт листьев березы повислой, полученный при давлении 35 МПа	1,20
4	CO ₂ -экстракт листьев березы повислой, полученный при давлении 35 МПа и с добавлением со-растворителя (96,2% этанол)	2,49

В результате проведенных исследований показана возможность выделения ценного биологически активного вещества бетулин из возобновляемого сырья листьев березы повислой с применением сверхкритической флюидной экстракции.

Определено влияние давления сверхкритического диоксида углерода на количественный выход бетулина. В качестве оптимального условия проведения процесса экстракции листьев березы повислой можно рекомендовать давление 15 МПа при температуре 60 °С, и выход бетулина при данных параметрах составляет до 6,45% в расчете на полученный экстракт. Экстракция с применением соразтворителя (96,2% этиловый спирт) для извлечения бетулина из листьев березы оказался малоэффективным.

Список литературы

1. Ilyin S.G., Malinovskaya G.V., Uvarova N.I., Elyakov G.B., Antipin M.Y., Struchkov Y.T. X-ray analysis of betulafolienetetraol oxide, a triterpene isolated from *Betula costata* Trautv. // Tetrahedron Letters. 1982. Vol. 23, N48. Pp. 5067–5070.
2. Толстикова Г.А. Бетулин: химия и биологическая активность // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. С. 1–30.

ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РОМАШКИ АПТЕЧНОЙ

А.Д. Ибраева, Б.С. Темиргазиев, Г.А. Атажанова, С.М. Адекенов

АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», Караганда, 100009,
(Республика Казахстан), e-mail: phyto_pio@mail.ru

Комплексная переработка растительного сырья как возобновляемого материала является одним из рациональных подходов при химическом изучении растений в плане получения практически ценных веществ.

Ромашка аптечная (*Matricaria chamomilla* L.) – однолетнее травянистое растение, широко используется в научной и народной медицине и является одним из самых востребованных лекарственных растений. Из данного вида получено эфирное масло, обладающее противовоспалительными, седативными и местноанестезирующими свойствами. Всего в составе ромашки аптечной насчитывается более 120 химических компонентов, в том числе 28 терпеноидов, 36 флавоноидов [1]. Ранее из ромашки аптечной были выделены природные азулены (хамазулен и

гвайазулен) и их предшественники терпеновые лактоны – матрицин и матрикарин [2]. Подробное изучение химического состава ромашки аптечной, а также установление биологически активных соединений в составных частях сырья, как правило, приводит к созданию суммарных препаратов с постоянным содержанием действующих веществ. Такие стандартизованные препараты ромашки аптечной в виде жидких спиртовых экстрактов широко используются в медицинской практике для лечения воспалительных процессов при различных заболеваниях. В ряде стран препараты ромашки аптечной являются постоянной составной частью ассортимента лекарственных средств, таких как «Камиллозан», «Перкамилон», «Камиллол», «Ромазулан», «Камилка масло» и др.

Нами изучен компонентный состав эфирного масла ромашки аптечной, собранной в июне 2013 года в фазу цветения в ботаническом саду холдинга «Фитохимия». Эфирное масло выделено методом гидродистилляции на лабораторной установке Клевенджера и представляет собой подвижную жидкость синего цвета с выходом 0,5%. Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа представлены в таблице 1.

При этом установлено, что основными компонентами эфирного масла ромашки аптечной являются хамазулен (14,22%), бисаболол оксид А (25,31%) и 2-(2,4-гексадиинилиден)-1,6-диоксоспиро[4.4]нон-3-ен (25,54%).

Проведена хлороформная экстракция цельного сырья и шрота ромашки аптечной (*Matricaria chamomilla* L.) после выделения эфирного масла. Сравнительные результаты хромато-масс-спектрометрического анализа хлороформного экстракта цельного сырья и шрота ромашки аптечной приведены в таблице 2.

Как видно из таблицы 2, основными компонентами хлороформного экстракта цельного сырья и шрота ромашки аптечной являются: 2-(2,4-гексадиинилиден)-1,6-диоксоспиро[4.4]нон-3-ен (22,52–30,02%), бисаболол оксид А (24,64–30,36%), а 1,8-цинеол обнаружено только в хлороформном экстракте цельного сырья (20,61%).

При хроматографическом разделении хлороформного экстракта шрота ромашки аптечной на колонке с силикагелем и элюировании колонки смесью петролейный эфир – этилацетат (98 : 2) выделено бесцветное кристаллическое вещество состава $C_{10}H_{16}O_3$ с т.пл. 116–119 °С. По данным спектров (ИК-, ПМР-) и хромато-масс-спектрометрического анализа выделенное вещество является 7-метоксикумарином.

Проведена этанольная экстракция цельного сырья и шрота ромашки аптечной (*Matricaria chamomilla* L.) после выделения эфирного масла. Сравнительные результаты хромато-масс-спектрометрического анализа приведены в таблице 3.

Установлено, что основными компонентами этанольного экстракта цельного сырья ромашки аптечной являются (в %): 2-(2,4-гексадиинилиден)-1,6-диоксоспиро[4.4]нон-3-ен (59,36), бисаболол оксид А (16,35). В этанольном экстракте шрота ромашки аптечной содержатся следующие основные компоненты (в %): 1,8-цинеол (51,68), 2-(2,4-гексадиинилиден)-1,6-диоксоспиро[4.4]нон-3-ен (13,10).

Проведена CO_2 -экстракция цельного сырья ромашки аптечной при различных условиях: 1-я серия – давление и температура в экстракторе 60 бар и 31 °С; 2-я серия – 160 бар и 41 °С; 3-я серия – 250 бар и 44 °С; 4-я серия – 35 бар и 42 °С (табл. 4).

Таблица 1. Химический состав эфирного масла ромашки аптечной

Компонент	Содержание, %
1,5,5-триметил-6-метилен-циклогексен	1,00
транс-β-фарнезен	5,55
Гермакрен D	2,73
бициклогермакрен	2,77
Е,Е-α-фарнезен	3,45
Бисаболол оксид B	6,60
Хамазулен	14,22
Бисаболол оксид A	25,31
2-(2,4-гексадиинилиден)-1,6-диоксоспиро[4.4]нон-3-ен	25,54

Таблица 2. Химический состав хлороформного экстракта цельного сырья и шрота после выделения эфирного масла ромашки аптечной

Компонент	Содержание в хлороформном экстракте цельного сырья, %	Содержание в хлороформном экстракте шрота, %
1,8-цинеол	20,61	–
камфора	0,66	–
7-метокси-2Н-1-бензопиран-2-он	5,27	–
бисаболол оксид A	24,64	30,36
2-(2,4-гексадиинилиден)-1,6-диоксоспиро[4.4]нон-3-ен	22,52	30,02
транс-β-фарнезен	–	3,44
бисаболол оксид B	–	15,37
бисаболол оксид	–	7,59
7- метоксикумарин	–	11,03
хамазулен	–	0,85

Таблица 3. Химический состав этанольного экстракта цельного сырья и шрота после выделения эфирного масла ромашки аптечной

Компонент	Содержание в этанольном экстракте цельного сырья, %	Содержание в этанольном экстракте шрота, %
1,8-цинеол	6,38	51,68
бисаболол оксид В	6,62	–
бисаболол оксид	3,54	–
2Н-1-бензопиран-2-он, 7-метокси-	4,38	3,54
бисаболол оксид А	16,35	–
2-(2,4-гексадиинилиден)-1,6-диоксоспиро[4.4]нон-3-ен	59,36	13,10

Таблица 4. Химический состав 1-4 серии CO₂-экстракта ромашки аптечной

Компонент	Содержание, %			
	1серия	2серия	3серия	4серия
бисаболол оксид Б	10,50	–	–	4,34
бисаболол оксид	9,08	–	–	3,16
эрниарин	5,63	–	–	12,17
бисаболол оксид А	21,07	–	–	6,22
2-(2,4-гексадиинилиден)-1,6-диоксоспиро[4.4]нон-3-ен	39,35	57,41	78,15	42,12
спатуленол	–	–	2,62	3,15
аяпанин	–	–	10,95	–
β-фарнезен	–	–	–	2,55
этиловый эфир гексадекановой кислоты	–	–	–	4,91
15-гептадеканаль	–	–	–	1,32
этил линолеат	–	–	–	1,56
этиловый эфир 9,12,15-октадекатриеновой кислоты	–	–	–	5,68
этиловый эфир октадекановой кислоты	–	–	–	1,56
этиловый эфир гептадекановой кислоты	–	–	–	7,08

Из таблицы 4 видно, что 2-(2,4-гексадиинилиден)-1,6-диоксоспиро[4.4]нон-3-ен присутствует во всех изученных CO₂-экстрактах (39,35–78,15%), а качественный состав и количественное содержание компонентов CO₂-экстрактов различаются.

Таким образом, изучен компонентный состав хлороформного, этанольного экстракта из сырья и шрота после гидродистилляции ромашки аптечной. Из хлороформного экстракта шрота ромашки аптечной выделен 7-метоксикумарин. Впервые установлено, что 2-(2,4-гексадиинилиден)-1,6-диоксоспиро[4.4]нон-3-ен присутствует во всех изученных CO₂-экстрактах, хлороформном и этанольном экстрактах и в эфирном масле полученном методом гидродистилляции.

Список литературы

1. Pirzad A., Alyari M.R., Shaliba S., Moammadi A. Essential oil content and composition of German chamomile (*Matricaria chamomilla* L.) at different irrigation regimes // J. Agron. 2006. N5. Pp. 451–455.
2. Коновалов Д.А. Природные азулены // Растительные ресурсы. 1995. Т. 31, вып. 1. С. 101–132.

СОДЕРЖАНИЕ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В СЫРЬЕ ЛОПУХА БОЛЬШОГО В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РЕЖИМОВ СУШКИ

А.И. Ворошилов, Е.Ю. Бабаева, А.Е. Бурова

Всероссийский научно-исследовательский институт лекарственных и ароматических растений,
ул. Грина, 7, Москва, 117216 (Россия), e-mail: babaevaelena@mail.ru

В последнее время лопух большой *Arctium lappa* L. введен в культуру и возделывается с целью получения корней для фасовки в потребительскую упаковку. В корнях содержатся инулин (до 45%), танины, стерины, дубильные вещества. В народной медицине используются все части растения, однако наибольшее применение находят корни. Отвар их используется как гипогликемическое, диуретическое, желчегонное, антигипоксическое и потогонное средство [1, 2]. В ГНУ ВИЛАР ведутся исследования по агротехнологии лопуха большого на основе конкурентоспособных и экологически безопасных приемов выращивания с минимальными затратами ручного труда и денежных средств. Создана ВФС 42-2878-97 [3]. В связи с высокой влажностью отмытых корней и большой потребностью в сырье возникла необходимость в разработке режимов сушки и подборе подходящего сушильного оборудования.

Материалы и методы. Использовали опытные партии корней лопуха, заготовленных в фазу окончания вегетации от растений первого года жизни на территории опытного севооборота ВИЛАР в 2006–2008 гг. и отмытых вручную. Посевной материал – семена лопуха большого репродукции ГНУ ВИЛАР. Для лабораторных опытов по определению оптимальной температуры сушки был взят свежесобраный материал. Лабораторные опыты по сушке проводили в лабораторных сушильных установках «камера сушильная» КС-100/200 с принудительной вентиляцией при температуре 50, 60 70 и 80 °С и при постоянной удельной нагрузке на сушильную решетку 5 кг/м². В качестве контроля использовали корни лопуха, разложенные тонким слоем на сетчатых решетках и высушенные в естественных условиях в тени при температуре 17–26 °С. Образцы корней лопуха, высушенные в различных условиях, были проанализированы в лабораториях ГНУ ВИЛАР. Определение содержания экстрактивных веществ, извлекаемых водой, а также золы общей проводили согласно методике, описанной в ГФ XI изд. в трехкратной повторности [4].

Результаты и их обсуждение. Нами определены основные показатели качества корней лопуха большого в зависимости от температуры сушки за три года проведения исследований. Изучена динамика обезвоживания корней лопуха при сушке. Начальная влажность корней в течение всех лет проведения исследований была одинаковой (72–73%). Длительность сушки с увеличением температуры резко сокращалась. Известно, что сушка идет тем интенсивнее, чем выше температура нагрева сырья, однако она не должна превышать тех значений, при которых может снизиться его качество.

Поскольку содержание экстрактивных веществ, извлекаемых водой, в ВФС нормируется не менее 35%, все сырье соответствует требованиям нормативной документации (66,3–82,6%). Максимальное содержание данных веществ в 2006 и 2008 гг. отмечено в контроле по сравнению с искусственной сушкой. Однако длительность воздушно-теновой сушки не приемлема для промышленного получения сырья от культивируемого растения, каким в последнее время становится лопух большой.

Следует отметить, что сушка корней лопуха с использованием других температурных режимов в 2006 г. давала существенно более высокое содержание в них экстрактивных веществ, извлекаемых водой, по сравнению с результатами 2007 и 2008 гг. Превышение в среднем составило 2,8 и 10,0% соответственно. Причиной этого являются оптимальные для развития растений лопуха по температуре и влажности погодные условия вегетационного сезона 2006 г. по сравнению с двумя другими годами проведения опыта.

Что же касается влияния температуры искусственной сушки на содержание биологически активных веществ в корнях лопуха, то можно отметить, что существенных отличий в зависимости от температурных режимов не обнаружено. Содержание биологически активных веществ с увеличением температуры сушки в сырье несущественно уменьшалось, однако оставалось примерно в 2 раза выше нормируемого. В итоге оптимальным температурным режимом следует признать 70–80 °С, что обеспечивает минимальный расход времени без снижения качества сырья. Аналогичную и даже еще более высокую температуру рекомендует для сушки корней цикория, относящегося, как и лопух большой, к семейству Asteraceae, О.А. Богатырева [5].

Содержание в корнях лопуха золы общей по всем опытным вариантам достоверно не менялось и составило в среднем 9,61%.

Список литературы

1. Атлас лекарственных растений России. М., 2006. 183 с.
2. Семенихин В.И. Введение в культуру золотарника канадского (*Solidago canadensis* L.) и лопуха большого (*Arctium lappa* L.) и разработка технологий их возделывания : автореф. дис. ... канд. с-х. наук. М., 2009. 20 с.
3. ВФС 42-2878-97. М., 1997. 6 с.
4. Государственная фармакопея СССР. XI изд.: 2 вып. М., 1989. 400 с.
5. Богатырева О.А. Биоресурсы цикория обыкновенного в условиях Кабардино-Балкарии и его хозяйственное использование : автореф. дис. ... канд. биол. наук. Владикавказ, 2010. 21 с.

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПЛОДОВ НЕКОТОРЫХ РАСТЕНИЙ СЕМЕЙСТВА ASTERACEAE

Ю.О. Бычкова, Е.Ю. Бабаева, В.В. Вандышев

Российский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая, 8/2, Москва, 117198 (Россия),
e-mail: babaevaelena@mail.ru

У плодов растений семейства *Asteraceae* запасным питательным веществом является жирное масло. Таким образом, при культивировании невостребованный страховой фонд семян может выступать как жирномасличное лекарственное растительное сырье (ЛРС). Это масло получают из плодов некоторых растений (из семян

расторопши пятнистой). С остальными плодами культивируемых растений семейства *Asteraceae* эта работа не проводилась или только начинается [1].

Материалы и методы. Изучали плоды *Arctium lappa* L., *Leuzea carthamoides* (Willd.) DC, *Echinacea purpurea* Moench., *Calendula officinalis* L., *Tanacetum vulgare* L. урожая 2012 г. Биологически активные вещества (БАВ) извлекали из навески предварительно измельченных и просеянных сквозь сито с диаметром отверстий 1 мм плодов. Экстрагировали липидный комплекс хлороформом марки ХЧ, спирторастворимый комплекс – 95% этанолом, гидрофильный комплекс – водой очищенной. Для определения групп БАВ, содержащихся в водном экстракте из шрота плодов, проводили качественные реакции на присутствие сапонинов, полисахаридов, флавоноидов, антрахинонгликозидов, танинов. Реактивы: 95% этанол, 2,5% раствор NaOH, HCl конц., порошок цинка, 3% раствор FeCl₃.

Результаты. Изучение БАВ, извлекаемых из плодов некоторых растений семейства *Asteraceae*, показало, что существенно более низким показателем содержания хлороформного экстракта характеризовались плоды эхинацеи пурпурной (4,4±1,09%). Максимальное содержание липофильных веществ отмечено в плодах календулы лекарственной и пижмы обыкновенной, что в среднем составило 13,62%. В противоположность, в этанольном экстракте из шрота плодов календулы содержание БАВ было достоверно меньше (в среднем на 8,09%) по сравнению с шротами других плодов. Сумма гидрофильных веществ в шротах всех изученных плодов была примерно одинаковой, в среднем водный экстракт присутствовал в количестве 3,03%.

Определение наличия групп БАВ, содержащихся в водном экстракте из шрота плодов некоторых растений семейства *Asteraceae*, показало, что наибольшее разнообразие наблюдалось в варианте с плодами календулы лекарственной. В нем отмечено присутствие полисахаридов, сапонинов, флавоноидов, танинов и антрахинонгликозидов. В водном экстракте из шрота плодов эхинацеи пурпурной регистрировали наличие сапонинов, флавоноидов и антрахинонгликозидов; плодов пижмы обыкновенной – сапонинов и танинов; плодов рапontiкума сафлоровидного – сапонинов. В водном экстракте из шрота плодов лопуха все вышеназванные соединения отсутствовали.

Выводы. Извлечение и изучение БАВ из плодов календулы лекарственной, эхинацеи пурпурной, лопуха большого, рапontiкума сафлоровидного и пижмы обыкновенной показало, что максимальным содержанием липофильного экстракта характеризовались плоды календулы лекарственной и пижмы обыкновенной, что в среднем составило 13,62%, спирторастворимого экстракта – плоды лопуха большого и рапontiкума сафлоровидного (в среднем 12,30%). Сумма гидрофильных веществ в шротах всех изученных плодов была примерно одинаковой.

Определение наличия групп БАВ, содержащихся в водном экстракте из шрота плодов некоторых растений семейства *Asteraceae*, выявило, что наибольшее их разнообразие наблюдалось в экстракте плодов календулы лекарственной.

Список литературы

1. Демин М.С. Разработка технологии получения и изучение состава липофильных метаболитов плодов *Calendula officinalis* L. и *Echinacea purpurea* L. : дисс. ... канд. фарм. наук. М., 2010. 159 с.

ДИНАМИКА НАКОПЛЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДОННИКА ЛЕКАРСТВЕННОГО ТРАВЫ (*MELILOTUS OFFICINALIS* L.), ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО НА ТЕРРИТОРИИ АЛТАЙСКОГО КРАЯ

Л.М. Федосеева, Т.А. Харлампович

Алтайский государственный медицинский университет, пр. Ленина, 40, Барнаул, 656038 (Россия),
e-mail: hta@evalar.ru

Донник лекарственный – двулетнее травянистое растение, широко применяется в народной медицине и сельском хозяйстве. В естественном растительном покрове встречается рассеянно, чаще на нарушенных участках суходольных и степных лугах (иногда солонцеватых). Рассеянно растет в степях, разреженных светлых лесах, по лесным опушкам, сухим склонам балок и оврагов. Часто встречается в лесополосах, особенно молодых, на пустырях и по обочинам дорог. Хорошее развитие донника наблюдается при достаточном количестве весенних осадков, способствующих прорастанию его семян и укоренению всходов. В первый год жизни развивает лишь зеленую массу и корневую систему, отмирающую осенью. На второй год отрастание донника лекарственного начинается рано весной. Цветение растянуто, продолжается от начала лета до поздней осени [1].

Известно, что содержание биологически активных соединений в растениях в значительной мере зависит от времени заготовки и условий произрастания: состав почв, влажность, температура и другие экологические факторы.

Целью данной работы являлась оценка зависимости накопления основных групп биологически активных соединений от места произрастания и времени сбора донника лекарственного травы.

Растительное сырье заготавливали в фазу цветения (с начала июня до конца августа) в районах Алтайского края, различающихся по климатическим условиям. В Бийском и Завьяловском районах сбор проводили с периодичностью 1–2 недели с одной и той же плантации. В Красногорском, Алтайском, Зональном, Мамонтовском районах заготовку проводили спонтанно.

Содержание суммы флавоноидов в пересчете на рутин в образцах растительного сырья определяли методом дифференциальной спектрофотометрии по модифицированной методике [2]. Результаты представлены в таблице 1.

Содержание свободного кумарина определяли методом ВЭЖХ в водно-спиртовых извлечениях растительного сырья. После солянокислого гидролиза извлечений определяли содержание общего кумарина. По разнице общего и свободного кумарина находили содержание в донника лекарственного траве связанного кумарина. Расчет проводили методом внешнего стандарта с использованием СО кумарина [3]. Результаты определения представлены в таблице 2.

Исследование зависимости содержания БАС от срока сбора и места произрастания выявило, что содержание флавоноидов в донника лекарственного траве в границах одной местности в течение периода цветения меняется незначительно. В то же время наблюдается четкая зависимость от места произрастания (рис. 1).

Содержание кумарина в растительном сырье зависит от места произрастания. В районах с достаточной влажностью кумарин содержится преимущественно в виде гликозида, в засушливом районе со скудными почвами большая часть кумарина находится в свободном виде. Содержание общего кумарина существенно не изменяется за период цветения, но зависит от места произрастания (рис. 2).

Таблица 1. Содержание суммы флавоноидов в донника лекарственного траве, собранной в разных районах Алтайского края

Место сбора	Время сбора	Сумма флавоноидов в пересчете на рутин, %
Бийский район	20.06.10	1,37 ± 0,04
Бийский район	06.07.10	1,53 ± 0,03
Бийский район	16.07.10	1,34 ± 0,03
Бийский район	03.08.10	1,56 ± 0,04
Красногорский район	11.07.10	1,68 ± 0,04
Алтайский район	08.07.10	1,91 ± 0,05
Зональный район	02.08.10	1,73 ± 0,04
Завьяловский район	10.06.10	1,24 ± 0,02
Завьяловский район	11.07.10	1,18 ± 0,03
Завьяловский район	24.07.10	1,30 ± 0,03
Завьяловский район	15.08.10	1,33 ± 0,03
Завьяловский район	29.08.10	1,12 ± 0,02
Мамонтовский район	17.08.10	1,29 ± 0,04

Таблица 2. Содержание кумарина в донника лекарственного траве, собранной в разных районах Алтайского края

Место сбора	Время сбора	Общий кумарин, %	Свободный кумарин, %	Связанный кумарин, %
Бийский район	20.06.10	1,38 ± 0,04	0,61 ± 0,01	0,77
Бийский район	06.07.10	1,48 ± 0,04	0,40 ± 0,01	1,08
Бийский район	16.07.10	1,17 ± 0,02	0,25 ± 0,01	0,92
Бийский район	03.08.10	1,00 ± 0,03	0,31 ± 0,01	0,69
Красногорский район	11.07.10	1,23 ± 0,02	0,50 ± 0,02	0,73
Алтайский район	08.07.10	1,09 ± 0,02	0,25 ± 0,01	0,84
Зональный район	02.08.10	0,40 ± 0,01	0,28 ± 0,01	0,12
Завьяловский район	10.06.10	0,97 ± 0,03	0,33 ± 0,01	0,64
Завьяловский район	11.07.10	1,00 ± 0,02	0,70 ± 0,02	0,30
Завьяловский район	24.07.10	1,02 ± 0,02	0,63 ± 0,02	0,39
Завьяловский район	15.08.10	0,91 ± 0,03	0,55 ± 0,01	0,36
Завьяловский район	29.08.10	0,99 ± 0,03	0,45 ± 0,02	0,54
Мамонтовский район	17.08.10	0,84 ± 0,02	0,56 ± 0,02	0,28

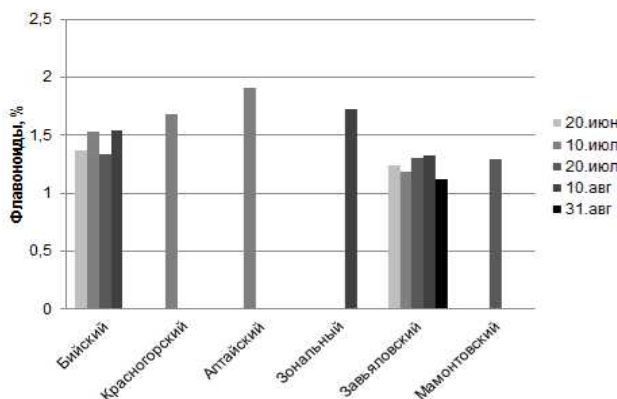


Рис. 1. Зависимость содержания суммы флавоноидов от места и времени сбора донника лекарственного травы

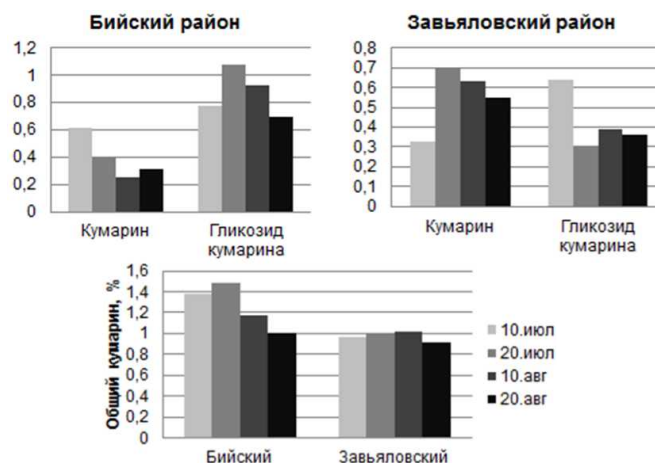


Рис. 2. Зависимость содержания кумарина от места и времени сбора донника лекарственного травы

Список литературы

1. Растительные ресурсы СССР. Цветковые растения, их химический состав, использование. Семейство Бобовые / отв. ред. П.Д. Соколов. Л., 1985. 336 с.
2. Федосеева Л.М., Харлампович Т.А. Изучение флавоноидов донника лекарственного травы, произрастающего на территории Алтайского края // Разработка, исследование и маркетинг новой фармацевтической продукции. 2011. Вып. 66. С. 202–205.
3. Федосеева Л.М., Харлампович Т.А. Разработка методики количественного определения суммы кумаринов в донника лекарственного траве (*Melilotus Officinalis* L.) // Химия растительного сырья. 2012. №3. С. 135–141.

НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА ИЗ ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК ПОДСОЛНЕЧНИКА

А.В. Ковехова¹, В.Г. Рыбин², Л.А. Земнухова³

¹Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова, 8, Владивосток (Россия),
e-mail: kovekhova@mail.ru

²Институт биологии моря им. А.В. Жирмунского ДВО РАН, ул. Пальчевского, 17, Владивосток,
690059 (Россия)

³Институт химии ДВО РАН, пр. 100-летия Владивостоку, 159, Владивосток

Подсолнечник (*Helianthus Annuus* L.) является одной из наиболее важных масличных культур. В процессе его переработки в качестве побочного продукта образуется многотоннажный отход – плодовые оболочки (шелуха, лузга). В настоящее время лузга в основном сжигается, но в перспективе может стать источником соединений с широким спектром биологической активности. В настоящее время приоритетными являются следующие направления ее использования: получение древесного угля карбонизацией при давлении около 2 МПа [1]; получение нанопористого углерода как материала электродов для двухслойного электрохимического конденсатора [2]; получение золы как одного из компонентов сырья в изготовлении керамики для строительной отрасли [3]; получение сорбентов для очистки от нефтяных загрязнений, как с водной поверхности, так и с почвенного покрова [4].

Целью настоящей работы является поиск биологически активных веществ среди компонентов водно-этанольного экстракта из лузги подсолнечника.

В качестве объекта исследования использовали образцы лузги подсолнечника, отобранные в 2012 г. в Ростовской области.

Образец измельчали в жидком азоте в мельнице-ступке Pulverisette 2 (FRITSCH, Германия), фракционировали с помощью набора сит и использовали фракцию с размером частиц 0,16–0,71 мм. Для получения экстракта использовали смесь этилового спирта с водой в объемном соотношении 3 : 7 и ультразвуковую водяную баню.

Полученный экстракт изучали с использованием электронной спектрофотометрии в ультрафиолетовой и видимой областях, а также высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофотометрическим и масс-селективным детектированием.

Электронные спектры поглощения анализируемых экстрактов регистрировали в 1 см кювете спектрофотометра Cintra 5 GBC (Scientific Equipment, Австралия) в интервале 190–900 нм. Оптическую плотность измеряли при длине волны максимума поглощения.

Анализ экстракта проводили на колонке Ascentis® C18 (100 мм, 2,1 мм вн. диаметр, 3 мкм размер частиц, Supelco, США) с использованием жидкостного хроматографа LC-20AD Prominence (Shimadzu, Япония) при температуре 40 °С в режиме градиентного элюирования (вода→метанол, 50 мин). Расход элюента 0,25 мл/мин. В качестве спектрофотометрического детектора использовали SPD-M20A (Shimadzu, Япония). Для регистрации хроматографического сигнала в режиме масс-селективного детектирования использовали времяпролетный масс-спектрометр высокого разрешения LCMS-IT-TOF (Shimadzu, Япония). Все масс-спектры записывались в режиме химической ионизации при атмосферном давлении (регистрация положительных и отрицательных ионов). Диапазон регистрируемых масс составил 200–1500 а.е.м. Потенциал ионного источника ±4,5 кВ, давление газа-осушителя (азот) 25 кПа, поток газа-распылителя (азот) 2 л/мин. Температура источника 350 °С.

Исследуемый экстракт представлял собой сложную мелкодисперсную полупрозрачную систему. Для растворения высокомолекулярных углеводных компонентов экстракт был обработан концентрированной соляной кислотой.

Хромато-масс-спектрометрический анализ полученного экстракта показал наличие около 200 компонентов. Для всех из них были установлены точные значения моноизотопных (^{12}C , ^1H , ^{16}O) молекулярных масс. На основании результатов сравнения полученных значений со значениями моноизотопных молекулярных масс некоторых описанных в литературе вторичных метаболитов подсолнечника были идентифицированы 22 компонента исследуемого экстракта. Данные компоненты были отнесены к классу терпеноидов.

Результаты спектрофотометрического исследования водно-этанольного экстракта из подсолнечной шелухи после хранения в течение 30 суток (в темноте при 0–5 °С) показали отсутствие существенных изменений в составе экстракта.

Таким образом, в исследуемом экстракте были обнаружены 22 соединения терпеноидной природы. Некоторые из них, например, гелианнуолы способны проявлять аллелопатическую активность [5].

Список литературы

1. Antal J.M., Wade S.R., Nunoura T. Biocarbon production from Hungarian sunflower shell // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2007. № 79. Pp. 86–90.
2. Li X., Xing W., Zhuo S., Zhuo J., Li F., Qiang S. Preparation of capacitor's electrode from sunflower seed shell // Bioresource Technology. 2011. N102. Pp. 1118–1123.
3. Quaranta N., Unsen M., Lopez H., Giansiracusa C., Roether J.A., Boccaccini A.R. Ash from sunflower husk as raw material for ceramic products. // Ceramics International. 2011. N37. Pp. 377–385.
4. Долгих О.Г., Овчаров С.Н. Получение нефтесорбентов карбонизацией лузги подсолнечника // Экология и промышленность России. 2009. №11. С. 4–7.
5. Macias F.A., Varela R.M., Torres A., Molinillo Jose. M. G. New Bioactive Plant Heliannuols from Cultivar Sunflower Leaves // J. Nat. Prod. 1999. N62. Pp. 1636–1639.

АНАЛИЗ ЭКСТРАКТОВ И РАСТВОРОВ АЛОКАЗИИ КРУПНОКОРНЕВОЙ

Е.А. Антипова, В.В. Леонов, Е.А. Лейтес

*Алтайский государственный медицинский университет, 656000, пр. Ленина, 40, Барнаул (Россия),
e-mail: vtby@mail.ru*

Целью данной работы является анализ растворов и экстрактов алоказии крупнокорневой, которые применяются в народной медицине для лечения заболеваний верхних дыхательных путей, туберкулеза, остеохондроза, в качестве ранозаживляющего и противовоспалительного средства. Лекарственные растения являются ценным природным источником лекарственного сырья. Из-за невысокого содержания веществ в природных источниках анализ растворов и экстрактов затруднителен.

Алоказия крупнокорневая (*Alocasia makrorrhiza* (L.) G. Don [1]) широко используется в народной медицине. Во Всесоюзном институте лекарственных растений изучалось наружное применение 40%-ной спиртовой настойки алоказии крупнокорневой. Отмечено положительное обезболивающее действие настойки при сустав-

ных болях, остеохондрозе, миозитах и улучшение подвижности суставов. Химический состав растения практически не изучен.

Сок листьев, черешков, корней алоказии вызывает ожоги, ядовит. При отравлении наблюдаются тошнота, рвота, судороги, раздражение слизистых оболочек [1]. В обращении с ней надо быть очень осторожным. Известно, что в растении содержатся цианиды [2], а если оно произрастает неподалеку от промышленных зон, также некоторые тяжелые металлы.

Для исследований использовали листья и черешки (надземную часть) алоказии. Проводили анализ свежего и сухого сырья. Сырье сушили в темном месте со свободным доступом воздуха. Пробоподготовку высушенной надземной части алоказии проводили следующим образом: в коническую колбу помещали навеску средней пробы массой 5,0000 г. Последовательно вносили 1,0 мл этилового спирта, 20,0 мл дистиллированной воды, 10,0 мл азотной кислоты. Колбу закрывали стеклянной воронкой диаметром 25 мм. Содержимое перемешивали и выдерживали при комнатной температуре 30 мин. Далее добавляли 5,0 мл серной кислоты, не допуская бурного выделения оксидов азота, с которыми возможны потери некоторых веществ. После добавления серной кислоты колбу оставляли в вытяжном шкафу до прекращения выделения бурых паров оксидов азота. Затем колбу ставили на водяную баню и проводили нагревание в течение 5 мин. Горячий деструктат фильтровали через увлажненный водой фильтр. Объем деструктата доводили в мерной колбе до 100,0 мл дистиллированной водой. Далее проводили качественное и количественное определение деструктата.

Экстракт надземной части *Alocasia makrorrhiza* для качественного анализа получали настаиванием в течение месяца 1 листа средних размеров в 0,5 л 40% (или 70%) раствора спирта (по аналогии с приготавливаемыми в народной медицине настойками).

В [3] изучен состав биологически активных соединений, содержащихся в лекарственном растении *Alocasia makrorrhiza*. Установлено наличие алкалоидов, флавоноидов и кумаринов. Содержащийся в *Alocasia makrorrhiza* алкалоид близок по структуре к хинину и аймалину. Идентифицированы флавоноиды – гиперозид, ликурозид и кверцетин.

В данной работе качественный анализ проводили классическими методами, используя сероводородный метод анализа, метод экстракции и хроматографии на бумаге.

Цвет экстрактов светло-желтый, среда слабокислая (рН =6), при добавлении кислот и щелочей реакций не происходит.

В надземной части алоказии с использованием систематического качественного анализа обнаружены ионы ртути (II), железа (II), калия, аммония, а также нитрат-ионы, сульфат-ионы, бромид-ионы.

В хроматографическом анализе в качестве носителя использовали обыкновенную фильтровальную бумагу, на стартовую линию которой с помощью капилляра наносили исследуемый экстракт. После непродолжительной сушки хроматограммы помещали в камеры с ацетоном на 1 час. При прохождении фронта растворителя больше половины намеченного расстояния хроматограммы извлекали из камеры и высушивали. По рассчитанным коэффициентам R_f определяли ионы с помощью традиционных качественных реакций. Хроматограммы проверяли на содержание ионов Al^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} и т.д. Положительный результат получен при идентификации хроматограмм на содержание Hg^{2+} , в частности в присутствии раствора иодида калия наблюдали темно-красный цвет за счет образования иодида ртути (II).

Экстракционный анализ проводили, создавая требуемый рН раствора, а затем водный раствор реагента, образующего комплексное соединение и органический растворитель. Ионы никеля, кобальта, меди, цинка и др. не обнаружены. Присутствие иона железа подтверждалось красным окрашиванием органической фазы при добавлении 15% раствора NH_4CNS (реагент) в амиловом спирте, в среде, полученной добавлением 1–2 капель раствора H_2SO_4 и 3–4 капель H_2O . Ион ртути (II) обнаружен с помощью насыщенного раствора дитизона в CCl_4 (реагент) в CCl_4 (растворитель), в среде, полученной добавлением 1–2 капель 2 М раствора H_2SO_4 .

Количественное содержание железа определяли фотометрическим методом с образованием комплекса с сульфосалициловой кислотой и потенциометрическим титрованием с этилендиаминтетраацетатом натрия.

Для спектрофотометрического определения готовили несколько серий стандартных растворов, добавляя к каждому раствору ацетатную буферную смесь и сульфосалициловую кислоту. Измерения проводили при длине волны 492 нм. Содержание железа в деструктате составило $0,62 \pm 0,05$ г/кг, в экстракте – $0,40 \pm 0,03$ г/кг.

Список литературы

1. Гортинский Г.Б., Яковлев Г.П. Целебные растения в комнате. М., 1993.
2. Jones D.A. Why are so many food plants cyanogenic // *Phytochemistry*. 1998. Vol. 47, N2.
3. Антипова Е.А., Юдина С.М., Тимофеева Л.Е., Лейтес Е.А. Определение биологически активных веществ в *Alocasia Macrorrhiza* // *Химия растительного сырья*. 2004. №3. С. 103–107.

СТАНДАРТИЗАЦИЯ СУБСТАНЦИИ ГРЕБЕНЩИКА ЩЕТИНИСТОВОЛОСОГО

Ж.М. Жумаганбетова¹, Ж.А. Абилов¹, Н.Г. Гемеджиева², Н.А. Султанова¹, А.К. Умбетова¹

¹Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, пр. Аль-Фараби 71, Алматы, 050040
(Казахстан), e-mail: nureu@mail.ru

²РГП «Институт ботаники и фитоинтродукции», КН МОН, ул. Тимирязева, 36, Алматы, 050040
(Казахстан)

На сегодняшний день доля растительных препаратов на фармацевтическом рынке возрастает, поскольку они обладают такими преимуществами, как малая токсичность при длительном применении, усвояемость человеком, мягкое терапевтическое действие и доступность. В связи с этим существует необходимость расширения ассортимента новых эффективных фитопрепаратов на основе доступного промышленно значимого растительного сырья. Одним из таких растений является широко распространенный на территории Республики Казахстан гребенщик щетинистоволосый (*Tamarix hispida*) семейства гребенниковые (Tamaricaceae). В народной медицине растение используется при ревматизме, сифилисе, язве полости рта, как вяжущее средство при кровотечениях и желудочно-кишечных заболеваниях [1]. Химический состав и биологическая активность растения нами широко исследованы [2, 3].

Из надземной массы гребенщика щетинистоволосого получена субстанция с учетом следующих показателей: природа экстрагента, соотношение сырье : экстрагент, температурный режим, время экстракции, кратность экстракции. Субстанция получена в виде сухого экстракта, хорошо растворимая в водно-этиловом спирте.

Одним из важных вопросов при создании фитопрепаратов является их стандартизация, поэтому для полученной растительной субстанции определены показатели потеря массы при высушивании (0,25%), зольность (27,01%), зола нерастворимая в 10%-ной кислоте хлороводородной (0,18%).

Методом атомно-адсорбционной спектроскопией определены макро- и микроэлементы. Содержание тяжелых металлов не превышает допустимых норм для субстанции, а жизненно важные элементы калий, натрий, кальций, железо и магний находятся в достаточном количестве.

Результаты радионуклеидного контроля свидетельствуют о том, что содержание радионуклеидов не превышает ПДК. Для субстанции удельная активность Cs-137 составляет около 7 Бк/кг, а Sr-90 – менее 3 Бк/кг, в то время как допустимое содержание составляет 400 и 200 Бк/кг соответственно.

Испытание на микробиологическую чистоту включало количественное определение жизнеспособных бактерий и грибов, а также выявление определенных видов микроорганизмов, наличие которых недопустимо в нестерильных лекарственных средствах (табл.). Из полученных данных следует, что субстанция соответствует санитарно-гигиеническим нормам.

Микробиологические показатели субстанции

Наименование образца	Микробиологические показатели			
	КМАФАнМ/КОЕ в /г	<i>Escherichia coli</i> в 1,0 г (см ³)	Энтеробактерий в 1,0 г (см ³)	<i>Candida albicans</i>
ТН-50	менее 10 Норма по НД не более 1×10 ⁴	отсутствует Норма по НД отсутствие	отсутствует Норма по НД отсутствие	отсутствует Норма по НД 3×10 ²

Для установления подлинности субстанции определили качественный и количественный анализ биологически активных веществ. Идентификацию проводили с помощью хроматографии на бумаге в системах растворителей: бутанол – уксусная кислота – вода (40 : 12,5 : 29), 6% уксусная кислота; в качестве проявителей использовали 1%-ный водный раствор FeCl₃ и 2%-ный этанольный раствор AlCl₃. В результате выявили, что основными группами биологически активных веществ являются гидролизуемые дубильные вещества (черно-синее окрашивание), агликоны и гликозиды флавоноидов (желтое окрашивание).

На хроматограмме также обнаружили ряд веществ, которые идентифицировали как кверцетин, изорамнетин и тамариксэллаговая кислота.

Анализ на содержание действующих биологически активных веществ проводили по методикам излагаемых в ГФ РК и ГФ СССР [3, 4]. Для определения дубильных веществ использовали метод перманганатометрии, а флавоноидов – спектрофотометрический. Содержание дубильных веществ составило около 19%, а флавоноидов – 3%.

Таким образом, нами впервые проведена стандартизация субстанции, полученной из местного лекарственного растительного сырья – гребенщика щетинистоволосого.

Список литературы

1. Растительные ресурсы СССР / под ред. Л.Д. Соколова. Л., 1986. С. 100–105.
2. Султанова Н.А., Умбетова А.К., Абилов Ж.А. Изучение химического состава казахстанских видов эугалофитов *T. hispida*, *T. ramosissima*, *T. laxa*, *T. elongata* рода *Tamarix* // Известия НТО «Кахак». 2007. №17. С. 225–227.
3. Султанова Н.А. Фенольные соединения растений рода *Tamarix* и их биологическая активность // Актуальные проблемы химии природных соединений : тезисы Междунар. конф. Ташкент. 2009. С. 198.
4. Государственная фармакопея. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье. 11-е изд., М., 1991. 400 с.
5. Государственная фармакопея Республики Казахстан. Вып. 1. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье. Астана, 2009. 25 с.

МИКРОВОДОРОСЛИ ЕВРОПЕЙСКОГО СЕВЕРО-ВОСТОКА РОССИИ КАК ПРОДУЦЕНТЫ ЛИПИДОВ И БИОГЛИКАНОВ

А.А. Шубаков¹, О.В. Попейко¹, Е.А. Михайлова¹, Е.Н. Патова², И.Э. Шарапова², В.В. Володин²

¹Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 50, Сыктывкар, 167982 (Россия),
e-mail: shubakov@physiol.komisc.ru

²Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, ул. Коммунистическая, 28, Сыктывкар, 167982 (Россия)

Поиск и изучение новых нетрадиционных источников биологически активных веществ (БАВ) являются одним из актуальных направлений развития биотехнологии в развитых странах мира. В качестве продуцентов этих веществ с успехом используются микроводоросли [1, 2]. Многие виды микроводорослей могут синтезировать и накапливать в коммерчески значимых количествах широкий спектр БАВ, включая липиды и полисахариды, обладающих выраженным положительным действием на организм человека и животных [3, 4]. В условиях Севера микроводоросли в ответ на резкие изменения температуры, повышенный уровень радиации и дефицит элементов питания трансформируют и адаптируют свой фотосинтетический аппарат и метаболизм, что может отразиться на своеобразии липидов, полисахаридов и других веществ у них в отличие от микроводорослей умеренных и южных широт. Между тем биохимический скрининг водорослей, обитающих на северо-востоке европейской части России, на содержание БАВ не проводился.

Для нескольких видов водорослей получены первые сведения по накоплению жирных кислот и общих липидов (ОЛ). Массовая доля общих липидов в них варьировала от 3,07 до 21,6%. Наибольшее количество общих липидов при заданных условиях культивирования накапливала желто-зеленая нитчатая водоросль *Tribonema vulgare* (21,6%), которая в качестве основных запасных веществ использует липиды, наименьшее – *Eustigmatos magnus* (3,07%). Зеленые водоросли (*Pseudococcomyxa simplex*, *Scotiellopsis terrestris*, *Hallochlorella*, *Dictyococcus varians*, *Klebsormidium flaccidum*) содержали от 3,85 до 8,5% общих липидов. Согласно результатам ТСХ-анализа основными компонентами общих липидов водорослей являются стерины (Rf=0,30) и их эфиры (Rf=0,7), свободные жирные кислоты (Rf=0,47) и их эфиры (Rf=0,68), моноацилглицерины (Rf=0,03), диацилглицерины (Rf=0,25), триацилглицерины (Rf=0,63).

Комплексное изучение липидного состава микроводорослей показало, что наиболее перспективной для целей биотехнологии по содержанию липидов и жирных кислот является желто-зеленая водоросль *Tribonema vulgare* как источник миристиновой кислоты, массовая доля которой достигает 22,5%, а виды *Pseudococcomyxa simplex*, *Scotiellopsis terrestris*, *Klebsormidium flaccidum*, *Bumilleria sicula* – линоленовой (39–40%).

По результатам анализа для водорослей, собранных в природных экосистемах, наибольшее количество ОЛ обнаружено в видах *Tetraspora lacustris* (33,57%), *Batrachospermum moliniforme* (35,2%), *Draparnaldia glomerata* (38,33%). Наименьшее количество ОЛ наблюдалось для цианопрокариот *Nostoc coeruleum* (1,94%) и *Nostoc commune* (2,64–3,72%).

Данные ВЭЖХ показали, что выделенные внеклеточные биогликаны цианопрокариоты *Nostoc muscorum* и зеленой микроводоросли *Scotiellopsis terrestris* имеют полидисперсный характер и степень дисперсности составляет соответственно 5,4 и 8,9. Среднечисловая и средневесовая молекулярная масса внеклеточных биогликанов *Nostoc muscorum* составляет 19,8 и 107,5 кДа, у *Scotiellopsis terrestris* – 8,7 и 78,3 кДа. Содержание гликуроновых кислот во внеклеточных биогликанах *Nostoc muscorum* и *Scotiellopsis terrestris* равно соответственно 22,1 и 18,1%, содержание белка – 7,3 и 5,8%. В составе внеклеточных биогликанов *Nostoc muscorum* доминируют манноза (7,2%), галактоза (6,7%) и глюкоза (5,1%), В составе внеклеточных биогликанов *Scotiellopsis terrestris* доминирует манноза (34,2%).

Таким образом, дана общая химическая характеристика липидов и внеклеточных биогликанов ряда микроводорослей европейского северо-востока России.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН, проект № 12-И-4-2007 «Биоресурсный потенциал и биохимическая оценка микроводорослей европейского северо-востока России в качестве объектов биотехнологии».

Список литературы

1. Котинский А.В., Чернухина Л.А., Донченко Г.В., Паливода О.М., Костенко Ю.В., Степаненко С.П., Паливода К.О. Влияние солей йода и кобальта на содержание биологически активных веществ в биомассе спирулины // Укр. біохім. журн. 2004. Т. 76, №2. С. 112–116.
2. Spolaore P., Joannis-Cassan C., Duran E. Commercial applications of microalgae (Review) // J. Biosci. Bioeng. 2006. Vol. 101, N2. Pp. 87–96.
3. Макарова Е.И., Огурина И.П., Сидякин А.И. Прикладные аспекты применения микроводорослей – обитателей водных экосистем // Экосистемы, их оптимизация и охрана. 2009. Вып. 20. С. 120–133.
4. Минюк Г.С., Дробецкая И.В., Чубчикова И.Н., Терентьева Н.В. Одноклеточные водоросли как возобновляемый биологический ресурс: обзор // Морський екологічний журнал. 2008. Т. VII, №2. С. 5–23.

ПОЛУЧЕНИЕ ЛИШАЙНИКОВЫХ КИСЛОТ ИЗ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ АРКТИЧЕСКИХ ТЕРРИТОРИЙ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

О.С. Бровко¹, А.Д. Ивахнов², Т.А. Бойцова¹, И.А. Паламарчук¹, К.Г. Боголицын^{1,2}

¹Институт экологических проблем Севера УрО РАН, наб. Северной Двины, 23, Архангельск, 163000 (Россия), e-mail: Irpalamarchuk@mail.ru

²Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, 17, Архангельск, 163000 (Россия)

Известно, что лишайники природных территорий являются источниками ценных биологически активных соединений (БАВ), в том числе усниновой кислоты, и используются как лечебное средство. Лишайники (*Lichens*) относятся к царству грибы (*Fungi*), классу *Lecanoromycetes* (лихенизированные грибы). Они представляют собой особую группу симбиотических организмов, тело которых состоит из двух компонентов: грибного (микобионта) и водорослевого (фикобионта). В роли фикобионта могут выступать и цианобактерии. По различным литературным данным конечным продуктом переработки грибов является комплекс биополимеров клеточной стенки, основным структурным компонентом которого является хитин, связанный ионными и ковалентными связями с α - и β -глюканами, пигментами, белками, липидами и микроэлементами. Причем эти комплексы являются более прочными и специфичными, чем природные белковые комплексы хитина в кутикуле беспозвоночных. Состав биоконплекса зависит от источника происхождения [1]. Кроме того, биохимия лишайников весьма специфична и характеризуется наличием в них твердых лишайниковых кислот, главным образом, кислот полифенольного ряда (усниновой, леканоровой, физодовой и др.), не встречающихся в других группах организмов и имеющих антимикробные, антиоксидантные, противоопухолевые и иммуностимулирующие свойства. Наиболее распространены лишайники в суровых климатических зонах в районах с сухим арктическим и субарктическим климатом. Потребность в растительном сырье в последние годы значительно возросла. Это связано с повышением интереса производителей фармацевтической продукции к лекарственным растениям, содержащим биологически активные вещества. Особый интерес среди лишайниковых кислот представляет усниновая кислота.

Усниновая кислота – желтое кристаллическое вещество, по структуре относящееся к дибензофуранам. Она обладает высокой активностью по отношению ко многим патогенным организмам вирусной, бактериальной и грибковой природы, благодаря своим свойствам используется в косметике, фармацевтике, стоматологии и других областях медицины [2] Хорошим источником усниновой кислоты является лишайник рода *Cladonia*, в котором это соединение является основным метаболитом.

В последнее время отмечается повышенный интерес к получению лишайниковых экстрактов с применением методов сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ) и механохимических технологий. Подобные методы позволяют выделять биологически активные вещества различной природы без применения органических растворителей и кислотно-щелочных реагентов в одну технологическую стадию. При этом отпадает необходимость очистки БАВ от следов растворителей, что положительно сказывается на применении подобных экстрактов в фармацевтической промышленности. Таким образом, целью данной работы являлось изучение возможности выделения комплексов биологически активных веществ из лишайникового сырья методом СКФЭ с использованием сверхкритического диоксида углерода и выявление влияния параметров процесса на выход БАВ. Объектами исследования являлись слоевища лишайников рода *Cladonia*, произрастающие на территории Арктики (о. Русский Кузов, Белое море). Перед проведением экстракции растительный материал тщательно очищали от механических включений (почвы, коры, игл и т. д.), высушивали и измельчали.

Количественное содержание усниновой кислоты в экстракте, проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. В условиях эксперимента СКФЭ варьировались давление, температура, удельный

расход экстрагента и время экстракции. Показано, что увеличение температуры с 40 до 80 °С приводит к увеличению выхода экстракта с 1 до 3% от массы сухого сырья при одновременном его обогащении усниновой кислотой до 98%. Фактор избыточного давления оказывает более существенное влияние на выход валового экстракта, чем на содержание целевого компонента: повышение давления от 100 до 350 атм. приводит к увеличению выхода экстракта в 3 раза.

Список литературы

1. Унрод В.И., Солодовник Т.В. Хитин- и хитозансодержащие комплексы из мицелиарных грибов: получение, свойства, применение (обзор) // Біополімери і клітина. 2001. Т. 17, №6. С. 526–533.
2. Кершенгольц Б.М., Ремигайло П.А., Шеин А.А., Кершенгольц Е.Б. Природные биологически активные вещества из тканей растений и животных Якутии: особенности состава, новые технологии, достижения и перспективы использования в медицине // Дальневосточный медицинский журнал. Приложение №1. 2004. С. 25–29.
3. Работа выполнена на оборудовании ЦКП НО «Арктика» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова).

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-КОЛЛОИДНЫХ СВОЙСТВ ИЗОПРОПИЛОВОГО ЭКСТРАКТА КОРЫ СОСНЫ

Н.В. Гончарова, Н.В. Сячинова, Т.Б. Тумурова, А.А. Андрухович

*Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, ул. Ключевская,
40в, Улан-Удэ, 670013 (Россия), e-mail: natvic@list.ru*

Природа растворителя во многом влияет на степень извлечения экстрактивных веществ из растительного сырья. Формирование уникального химического состава таннидных растворов связано с селективной способностью растворителя, применяемого в процессе экстракции. Меняя природу растворителя можно значительно увеличить выход веществ из коры и получить экстракты с определенными технологическими свойствами. Задачей наших исследований являлось изучение влияния изопропанола на качественные характеристики получаемого экстракта коры сосны.

Кору сосны предварительно измельчили с помощью мельницы до размеров 1–3 мм. Далее провели экстракцию изопропиловым спиртом при жидкостном модуле 7, температуре 70 °С в течение часа методом настаивания. Полученный изопропиловый экстракт отделили от одубины и проанализировали в соответствии с ГОСТ [1]. Полученные результаты представлены в таблице.

Из таблицы видно, что использование в качестве экстрагента изопропилового спирта увеличивает выход веществ по сравнению с водной экстракцией в ~1,9 раза. При экстракции изопропиловым спиртом выход веществ из растительного сырья составляет ~ 7,4%. Следовательно, можно говорить о перспективах применения изопропила в экстрактовом производстве для увеличения выхода конечного продукта при переработке низкосортного растительного сырья, где рентабельным признается производство с выходом экстрактивных веществ не ниже ~ 5%.

Сравнивая качественные показатели спиртового экстракта с водным, можно заметить, что вода обладает меньшим сродством к дубящим соединениям, содержащимся в коре сосны, по сравнению с изопропиловым спиртом, на это указывает показатель доброкачественности, который у водного сосны составил 35,5%, что в ~1,5 ниже по сравнению с аналогичным показателем изопропилового экстракта (52,4%). По содержанию активных веществ изопропиловый экстракт коры сосны превосходит хромовый дубитель, у которого данный показатель колеблется в пределах 25–28%, следовательно, его можно рассматривать как потенциальный дубящий агент. Спирт благодаря своей полярности в большей степени обладает сродством к экстрактивным веществам, которое препятствует образованию осадков. В водном экстракте сосны доля нерастворимых веществ доходит до 12,8%, возможно, вода провоцирует течение процессов гидролиза и колоидообразования.

Таким образом, при проведении процесса экстракции сосновой коры с целью получения дубильного раствора целесообразно использовать изопропиловый спирт.

Важной характеристикой растительных экстрактов является их способность модифицировать коллаген в процессе дубления. В зависимости от состава экстракта характер взаимодействия таннидов с коллагеном может быть различным. Изучение взаимодействия полученного изопропилового экстракта сосны с кожной тканью проводили методом потенциометрического титрования с использованием модельных растворов желатина [3]. Результаты исследования показали, что вещества, содержащиеся в изопропиловом экстракте сосны, преимущественно связываются боковыми карбоксильными группами, присутствующими в коллагене в свободном состоянии, ε-аминогруппами, а фенольными гидроксильными группами в меньшей степени взаимодействие идет по амидному азоту.

Показатели	Природа растворителя	
	H ₂ O [2]	C ₃ H ₇ OH
Выход экстрактивных веществ из растительного сырья, % (в н.а.с.в.)	3,7	7,4
pH	3,3	3,1
Концентрация полученного экстракта, г/л	7,0	16,2
Сухой остаток экстракта (СО), %	100,0	100,0
в том числе: нерастворимые вещества, (НР), %	12,8	-
растворимые вещества (ВР), %	87,2	100,0
в том числе: танины, %	30,9	52,4
нетанины, %	56,3	47,6
Доброкачественность (Д), %	35,4	52,4

Список литературы

1. ГОСТ 28508-90. Экстракты дубильные растительные. Методы определения.
2. Гончарова Н.В., Сячинова Н.В., Думнова Е.А. Изучение влияния природы экстрагента на качественные характеристики сосновых экстрактов // Кожа и мех в XXI веке: технология, качество, экология образование : материалы V Международной научно-практической конференции. Улан-Удэ, 2009. С. 68–73.
3. Аналитические методы белковой химии. М., 1963. 643 с.

ЭКСТРАКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА ЗДОРОВОЙ И ФАУТНОЙ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ (*POPULUS TREMULA*)

А.А. Слобода¹, М.А. Гусакова¹, К.Г. Боголицын^{1,2}, С.А. Покрышкин²

¹Институт экологических проблем Севера УрО РАН, наб. Северной Двины, 23, Архангельск, 163000 (Россия), e-mail: sloboda.iepn@yandex.ru

²Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, 17, Архангельск, 163000 (Россия)

В настоящее время спрос на волокнистые полуфабрикаты для изготовления бумаги и картона существенно возрастает в результате увеличения доли их потребления. В связи с этим для поддержания устойчивого развития целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП) необходимо принять меры для сохранения стабильной поставки сырья и учитывать мнение природоохранного законодательства, оказывающего давление на промышленность с целью сохранения леса [1, 2]. Выходом из сложившейся ситуации может послужить совершенствование структуры потребления древесного сырья, предусматривающего увеличение доли быстрорастущей лиственной древесины, в частности осины, направляемой на выработку химико-термомеханической массы и ряда других волокнистых материалов [3, 4]. Однако использование осинового сырья затруднено следующими причинами.

1. На предприятиях производства сульфатной целлюлозы из осинового сырья периодически наблюдаются отложения смолы на БДМ и смоляные пятна, которые снижают качество выпускаемой продукции. Причиной этого являются экстрактивные вещества (липиды и неомыляемые вещества), которые заключены в мелких клетках лучевой паренхимы и при сульфатной варке не извлекаются из древесины [4].

2. В составе осинового леса преобладают перестойные древостои, которые в сильной степени подвержены стволовой гнили, вызываемой в основном грибом *Phellinus tremulae* (ложный осиновый трутовик), что затрудняет их сбыт [4].

В связи с разнообразным компонентным составом и различной химической природой экстрактивных веществ возникает задача более полного их извлечения из древесной матрицы с использованием растворителей различной полярности и последующим изучением химического состава экстрактов.

Цель данной работы – оценка содержания липидного комплекса в фаутной древесине осины.

Отбор исследуемой древесины проводился на территории Архангельской области в месте сплошных рубок для заготовки сырья для ЦБП. Древесина (возраст 70 лет) имеет участки, поврежденные действием ложного осинового трутовика (степень поражения древесины составляет более 50%). В образце древесины выделялись однородные по составу здоровые и пораженные участки, которые измельчали на ротационной мельнице с водяным охлаждением на фракции, размер которых не превышал 2 мм, и экстрагировали в аппарате Сокслета до полного извлечения веществ, переходящих в растворитель. В качестве растворителей использовали петролейный и диэтиловый эфир, ацетон и этанол. Органические экстракты сушили безводным сульфатом натрия, растворитель отгоняли на водяной бане, остаток высушивали до постоянного веса при температуре 40 °С. Полу-

ченные экстракты растворяли в безводном диметилформамиде, прибавляли дериватизационный реагент – N,O-бис(триметилсилил)трифторацетамид (BSTFA) и выдерживали в течение часа при комнатной температуре. Качественный состав экстрактов проведен методом газовой хроматографии с масс-детектированием. Для этого 5 мкл полученного раствора вводили в петлю инжектора газового хроматографа Shimadzu QP2010S (капиллярная колонка HP-1ms (100% диметилполисилоксан) длиной 30 м, диаметром 0,25 мм и толщиной неподвижной фазы 0,25 мкм). Газ-носитель – гелий (1 см³/мин). Начальная температура термостата колонки 50 °С; выдержка при начальной температуре – 3 мин; программирование температуры от 30 до 250 °С со скоростью 10 °С в мин. Выдержка при конечной температуре – 10 мин. Качественный анализ образцов проведен по полному ионному току сравнением полученных масс-спектров с библиотекой спектров фирмы MS08.

Оценка содержания экстрактивных веществ в здоровой и фаутной древесине позволяет отметить следующую тенденцию (табл.): чем больше полярность растворителя, тем больше извлекается экстрактивных веществ. Так, применение наиболее полярного этанола позволяет получить до 2,6 и 4,3 вес.% экстрактивных веществ из здоровой и фаутной древесины соответственно, в то время как наименее полярный петролейный эфир извлекает экстрактивные вещества соответственно в 6,5 и 14 раз меньше.

На рисунках 1 и 2 представлены хроматограммы экстрактов, выделенные этанолом из здоровой и фаутной осиновой древесины (показано соответствие пиков соединениям с относительно высоким содержанием в образце, в %).

Содержание экстрактивных веществ древесины осины в зависимости от полярности растворителя

Растворитель	Полярность растворителя, оцениваемая параметром E_T^N [5]	Содержание экстрактивных веществ (в % к а.с.д.)	
		Здоровая древесина	Фаутная древесина
Этанол	0,654	2,6	4,3
Ацетон	0,355	2,1	1,8
Диэтиловый эфир	0,117	1,6	1,9
Петролейный эфир	–	0,4	0,3

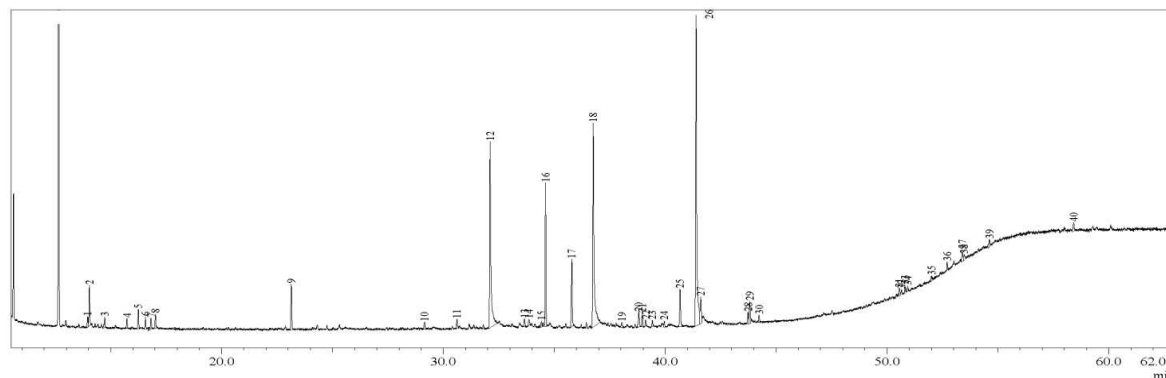


Рис. 1. Хроматограмма экстракта здоровой осиновой древесины (этанол): 2 – этиленгликоль (2,27); 9 – глицерин (2,51); 12 – *n*-оксибензойная кислота (16,53); 16 – рибитол (7,99); 17 – азелаиновая кислота (1,73); 25 – пальмитиновая кислота (2,45); 28 – линолевая кислота (0,72); 29 – элаидиновая кислота (1,53); 30 – стеариновая кислота (0,43); 37 – лигноцериновая кислота (0,79)

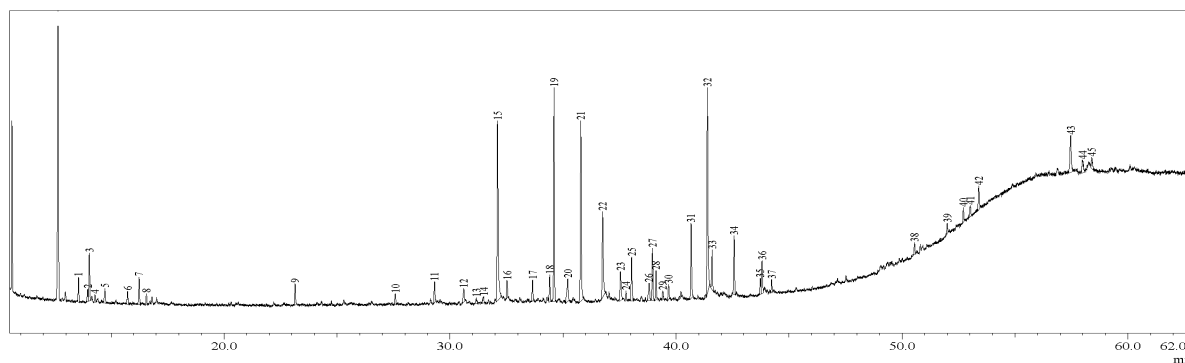


Рис. 2. Хроматограмма экстракта фаутной осиновой древесины (этанол): 3 – этиленгликоль (2,41); 9 – глицерин (1,09); 15 – *n*-оксибензойная кислота (11,47); 19 – рибитол (10,24); 20 – азелаиновая кислота (4,14); 28 – пальмитиновая кислота (1,41); 34 – линолевая кислота (3,03); 35 – элаидиновая кислота (0,81); 36 – стеариновая кислота (2,03); 41 – лигноцериновая кислота (0,58)

Опираясь на полученные результаты, можно сказать, что фаутная осина в виду разрушения трутовиком клеточных стенок древесины делает экстрактивные вещества доступными для извлечения растворителем. Однако экспериментальные данные свидетельствуют о низком разнообразии компонентного состава экстрактивных веществ фаутной древесины. Наблюдается относительно низкое содержание низкомолекулярных жирных кислот (капроновая и каприловая кислоты) и повышенное высших жирных кислот (стеариновая и пальмитиновая кислоты) и многоатомных спиртов (глицерина), что может свидетельствовать о гидролизующем воздействии ферментных комплексов трутовика на липидный комплекс древесины, либо о протекании процессов окислительной полимеризации низкомолекулярных жирных кислот. Подтверждением этому может служить повышенное содержание двухосновных карбоновых кислот (щавелевая, пробковая, азелаиновая, субериновая кислоты) и оксикислот (молочная и гликолевая кислоты). Наличие ксилозы и маннозы в этаноловом и ацетоновых экстрактах древесины связано с разрушением трутовиком углеводной составляющей древесины. Во всех экстрактах отмечается присутствие продуктов распада лигнина (*n*-оксибензойная, сирингиловая и циннамиковая кислоты), что связано с доступностью лигнина лигноуглеводного комплекса и активизацией процессов ферментативной деструкции химических связей.

Исследования выполнены при поддержке программы Президиума РАН «Биогеохимические исследования состояния и эволюции экосистем западного сегмента Арктики в условиях изменяющегося климата» (проект № 12-П-5-1021) и научного проекта молодых ученых УрО РАН № 14-5-НП-156 «Влияние биотического стресса на формирование лигноуглеводной матрицы листовенных пород древесины на примере осины (Populus tremula)»; на оборудовании ЦКП КТ РФ-Арктика, (ИЭПС, ИФПА УрО РАН) и ЦКП НО «Арктика» (С(А)ФУ имени М.В. Ломоносова) при финансовой поддержке Минобрнауки России.

Список литературы

1. Желдак В. Вопросы совершенствования нормативно-методического регламентирования лесоводственных мероприятий, сохранения и усиления экологической, природоохранной роли лесов // Устойчивое лесопользование. 2013. №1. С. 45–52.
2. Чуйко В.А. Тенденции развития российской ЦБП // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2012. №1. С. 3–7.
3. Аким Э.Л., Молотков Л.К. Проект «Лиственница». Биорефайнинг осины // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2011. №8. С. 26–31.
4. Бучельникова Я.В. Особенности использования осиновой древесины при производстве химико-термомеханической массы: дис. ... канд. техн. наук. М., 2011. 146 с.
5. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М., 1991. 678 с.

ДИНАМИКА НАКОПЛЕНИЯ ФЕНОЛОГЛИКОЗИДОВ В ЛИСТЬЯХ ОСИНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ

И.Ю. Лобанова, В.Ф. Турецкова

*Алтайский государственный медицинский университет Минздрава России, пр. Ленина, 40,
Барнаул, 656038 (Россия), e-mail: liu86@mail.ru*

Осина обыкновенная *Populus tremula* L., относящаяся к семейству ивовых (Salicaceae), род тополь (*Populus*), является одним из интересных растительных источников биологически активных веществ фенольного характера, имеющая широкий ареал произрастания (европейская часть России, Сибирь, Дальний Восток и т.д.) и, следовательно, большие сырьевые запасы [1, 2].

Фенологликозиды – одна из наиболее характерных групп природных соединений растений семейства ивовых, которая обладает различными видами фармакологической активности, в том числе противовоспалительной [3, 4]. По данным литературы, листья осины обыкновенной содержат такие фенологликозиды, как салицин, тремулацин, салицилоилтремулоидин, популин, тремулоидин и саликортин, из которых в листьях осины Сибирского региона нами доказано наличие салицина и тремулацина [2, 5–7].

На качество получаемых экстракционных препаратов большое влияние оказывает период заготовки используемого лекарственного растительного сырья, так как содержание различных групп фенольных соединений может варьировать в течение вегетационного периода. В связи с этим, исследования по изучению динамики накопления основных биологически активных веществ в листьях осины обыкновенной следует считать актуальными.

Целью настоящего исследования является изучение депонирования фенологликозидов в листьях осины обыкновенной в различные фазы развития растения.

В качестве объекта исследования использовали листья осины обыкновенной с одного дерева, заготовленные в ленточном бору с. Борзовая заимка Алтайского края в период с мая по октябрь, высушенные в естественных условиях.

Для сравнительной оценки качественного состава фенольных соединений водных извлечений, и в частности фенологликозидов, из листьев осины обыкновенной нами были получены извлечения в следующих условиях: соотношение сырье – экстрагент – 1 : 100; температура – 97–100 °С; время экстрагирования – 30 мин.

Разделение фенольных соединений методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) осуществляли в системе растворителей этилацетат: *n*-ксилон – муравьиная кислота – вода (35 : 1 : 2 : 2). Обнаружение веществ проводили в УФ-свете до и после обработки хроматограмм серной кислоты раствором 4% в спирте этиловом 95%.

Исследование методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) проводили на хроматографе Милихром А-02 (ЗАО Институт хроматографии «ЭкоНова», Новосибирск). Подвижная фаза: А – 0,01% водный раствор трифторуксусной кислоты (ТФУК); В – 100% ацетонитрил. Скорость подачи элюента 100 мкл/мин, объем пробы – 2 мкл, температура колонки 35 °С; градиент 5–55% элюента А. Детектирование веществ осуществляли в УФ-области при длинах волн 220, 254, 268, 300, 314, 360 нм. Идентификацию выявленных соединений проводили по времени удерживания и УФ-спектрам, снятым в процессе хроматографирования в сравнении с стандартными образцами (СО) салицина, тремулацина.

Для количественного определения фенологликозидов производных салицина в извлечениях использовали методику, в основе которой лежит метод прямой спектрофотометрии с предварительной очисткой от сложных фенольных соединений с помощью свинца ацетата основного; оптическую плотность снимали при длине волны 268 нм на спектрофотометре Cary 50, расчеты проводили в пересчете на салицин [6]. Повторность опыта равнялась пяти. Для обработки полученных результатов использовали статистические методы обработки данных согласно ГФ XI изд. с использованием программы Statistica 6.1 для Windows.

Данные хроматографических исследований (ТСХ, ВЭЖХ) свидетельствуют о практически полной идентичности состава фенологликозидов листьев осины в различные фазы развития.

Во всех водных извлечениях методом ТСХ было обнаружено наличие восьми фенологликозидов, четыре из которых относились к производным салицина, так как приобретали характерное розовое окрашивание после обработки серной кислоты раствором 4% в спирте этиловом 95%. По величине R_f и характеру окрашивания в сравнении с аналогичными показателями СО соединение, образующее пятно с $R_f = 0,25$ идентифицировано как салицин, а пятно с $R_f = 0,74$ как тремулацин.

Хроматограммы, полученные методом ВЭЖХ, были аналогичны для всех водных извлечений, происходило только изменение высоты и соотношения пиков фенольных соединений. В качестве примера на рисунке 1 представлена хроматограмма водного извлечения из листьев осины обыкновенной, заготовленных в июне.

Анализ характера УФ-спектров выявленных веществ позволяет сделать заключение о том, что восемь соединений, образующие пики №1, 2, 3, 4, 11, 12, 13, 14, относятся к классу фенологликозидов. Сопоставления времени удерживания (8,35 мин) и характера УФ-спектра (212, 268 нм) вещества, образующего пик №1, с аналогичными показателями СО позволяет идентифицировать его как салицин ($\tau=8,35$ мин; $\lambda_{\max}$ – 212, 268 нм). Соединение, образующее пик №12, по аналогичным показателям ($\tau=23,78$ мин; $\lambda_{\max}$ – 194, 222, 272 нм) – как тремулацин ($\tau=23,78$ мин; $\lambda_{\max}$ – 194, 222, 272 нм).

Результаты исследований по изучению динамики накопления фенологликозидов в листьях осины обыкновенной представлены на рисунке 2.

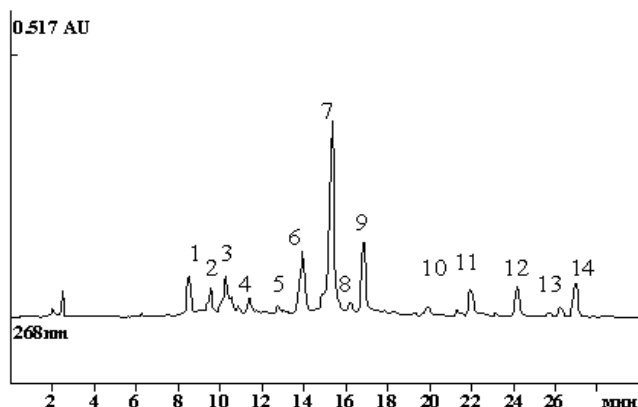


Рис. 1. Хроматограмма водного извлечения из листьев осины обыкновенной, заготовленных в июне

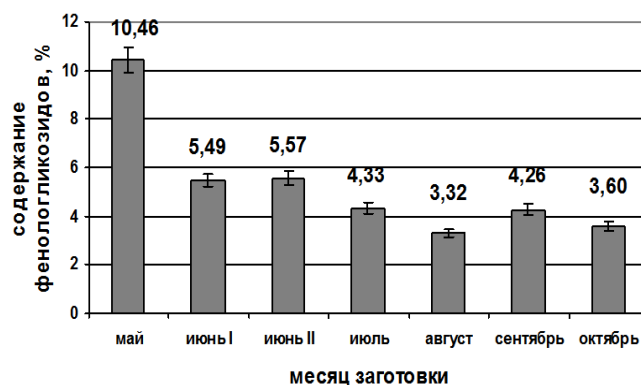


Рис. 2. Содержание фенологликозидов в листьях осины, заготовленных в различные сроки

Из данных рисунка 2 следует, что максимальное содержание фенологликозидов ($10,46 \pm 0,21\%$) в листьях осины наблюдается в мае, но при этом отмечался минимальный размер листовой пластины. В дальнейшем происходит значительное увеличение листовой пластины (в 10 раз). Содержание фенологликозидов изменяется волнообразно: снижается с июня ($5,57 \pm 0,12\%$) до августа ($3,32 \pm 0,13\%$), повышается в сентябре ($4,26 \pm 0,12$) и вновь снижается в октябре (до $3,60 \pm 0,11\%$).

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что качественный состав фенологликозидов листьев осины обыкновенной за период май – октябрь практически идентичен, отмечается наличие четырех фенологликозидов – производных салицина, в том числе салицина и тремулацина. Заготовку листьев осины обыкновенной возможно проводить в течение всего летнего периода, так как, несмотря на некоторые колебания в содержании изучаемой группы фенольных соединений, ее содержание в сырье достаточно высоко.

Список литературы

1. Кьосев П.А. Полный справочник лекарственных растений. М., 2002. 992 с.
2. Растительные ресурсы России. Дикорастущие цветковые растения, их компонентный состав и биологическая активность. Т. 2. Семейства Actinidiaceae – Malvaceae, Euphorbiaceae – Haloragaceae / отв. ред. А.Л. Буданцев. СПб.; М., 2009. 513 с.
3. Горбачева А.В., Аксиненко С.Г., Зеленская К.Л. Противовоспалительные свойства ряда препаратов растительного происхождения // Бюллетень СО РАМН. Новосибирск, 2003. №1. С. 12–15.
4. Кузьмин В.Ю. Противовоспалительные эффекты извлечений из листьев ивы корзиночной : автореф. дис. ... канд. мед. наук. Томск, 2004. 25 с.
5. Головкин Б.Н. Биологически активные вещества растительного происхождения: в 3-х т. М., 2001.
6. Лобанова И.Ю., Турецкова В.Ф. Изучение состава основных биологически активных веществ гидрофильной фракции листьев осины обыкновенной // 35 лет фармацевтическому факультету АГМУ: итоги и перспективы : матер. научно-практической конференции, посвященной 35-летию фармацевтического факультета. Барнаул, 2010. С. 82–88.
7. Лобанова И.Ю. Фенольные соединения листьев осины обыкновенной как основа создания препарата противовоспалительного действия // Вестник уральской медицинской науки. Екатеринбург, 2011. №3/1. С. 67–68.

АМАРАНТ – ЭФФЕКТИВНОЕ СРЕДСТВО ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЗДОРОВЫХ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ

О.Б. Рудаков¹, Л.А. Мирошниченко², А.В. Любарь²

¹Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, ул. 20-летия Октября, 84–1, Воронеж (Россия)

²ООО «Русская Олива», Ленинский пр., 160а, Воронеж (Россия), e-mail: av_lub@mail.ru

Всем известно, что питание является основой жизни человека, так как именно с пищей мы получаем необходимые для жизнедеятельности вещества. К сожалению, произошедшие за последние столетия изменения в селекции зерновых и в технологии производства продуктов питания далеко не всегда идут на пользу качественному составу готовых изделий, а соответственно, и организму человека. В связи с этим в экономически благополучных странах с высоким уровнем доходов уже долгое время стоит вопрос о переходе на функциональные продукты питания, представляющие собой стопроцентные натуральные пищевые продукты.

В последние годы на мировом рынке появилась новая сельскохозяйственная культура – амарант, который может служить сырьем для получения целой гаммы функциональных продуктов питания. Новой данную культуру можно назвать лишь отчасти, так как амарант – одно из древнейших растений, тысячелетиями сосуществовавших рядом с человеком. Семена амаранта находили при раскопках стоянок первобытного человека эпохи позднего палеолита – уже тогда он служил пищей нашим далеким предкам.

По данным Американского института питания, амарант по содержанию белка не уступает твердым сортам пшеницы, превосходит рис, кукурузу, содержит больше кальция, магния, железа, чем любые другие зерновые культуры (табл. 1). По сбалансированности аминокислотного состава белок амаранта превосходит все растительные белки (табл. 2), являясь при этом безглютеновым (отсутствие белковых фракций, составляющих клейковину). Зерно амаранта содержит до 8% масла, обладающего уникальным комплексом целебных свойств.

Спектр использования амаранта достаточно широк – в настоящее время в Воронеже разработана и запатентована технология получения амарантового масла методом прессования (холодный отжим). Из всех существующих способов изготовления растительных масел только холодный отжим позволяет получить натуральный, без посторонних примесей продукт, сохраняющий свои изначальные свойства.

Таблица 1. Пищевая ценность различных сельскохозяйственных культур (в 100 г продукта)

Наименование	Энергетическая ценность, Ккал	Белки, г	Жиры, г	Углеводы, г	Пищевые волокна, г	Кальций, мг	Железо, мг	Натрий, мг
Суточная норма потребления	2000	50	65	300	25	1000	18	2400
Амарант	374	14,45	6,51	66,17	15,2	182	9,82	21
Гречка	343	13,25	3,4	71,5	10	18	2,2	1
Кукуруза	365	9,42	4,74	74,26	13,4	7	2,71	35
Просо	378	11	4,2	72,9	8,5	8	3	5
Овес	389	16,89	6,9	66,27	10,6	54	4,72	2
Картофельная мука	357	6,9	0,34	83,08	5,9	65	1,38	55
Квиноа	374	13,1	5,8	68,9	5,9	60	9,25	21
Рис коричневый	370	7,94	2,92	77,24	3,5	23	1,47	7
Рис белый	365	7,13	0,66	79,95	1,3	28	4,31	5
Рожь	335	14,76	2,5	69,76	14,6	33	2,67	6
Сорго	339	11,3	3,3	74,63	6,7	28	4,4	6
Соевая мука	436	34,54	20,65	35,2	9,6	206	6,37	13
Пшеница	364	10,33	0,98	76,31	2,7	15	4,64	2

Таблица 2. Аминокислотный состав амарантовой муки

Аминокислота	Содержание, г/100 г муки	Аминокислота	Содержание, г/100 г муки
Аргинин	1,3	Пролин	0,46
Лизин	0,64	Треонин	0,44
Тирозин	0,38	Серин	0,8
Фенилаланин	0,42	Аланин	0,45
Гистидин	0,3	Глицин	0,87
Лейцин	0,7	Цистин	0,18
Изолейцин	0,36	Глутаминовая кислота	2,08
Метионин	0,27	Аспарагиновая кислота	1,12
Валин	0,45	Триптофан	0,07

Уникальность такому маслу придает высокое содержание сквалена – до 6%. Ни одно растительное масло не может сравниться с амарантовым по данному показателю – ближе всех к амарантовому находится оливковое, содержание сквалена в котором составляет 0,7%, масло из рисовых отрубей – содержание сквалена 0,3%, и масло из пшеничных зародышей – 0,1%.

Сквален относится к важнейшим биологически активным соединениям и выполняет в организме человека роль регулятора липидного и стероидного обмена и обладает высокой противоопухолевой активностью. Вторым по значимости компонентом амарантового масла являются токоферолы – по данным Института питания РАМН общее

содержание токоферолов (витамин Е) в амарантовом масле, получаемом способом холодного отжима, может достигать 0,3%. Жировой компонент масла представлен полиненасыщенными жирными кислотами, большая часть которых относится к группе линоленовой кислоты (до 50%), а содержание в масле чрезвычайно важной для человека омега-3-линоленовой кислоты достигает 1%. Содержание фосфолипидов достигает 10%, причем преобладающим компонентом является фосфатидилхолин (лецитин), содержание фитостеролов – до 2%.

Таким образом, можно сделать вывод, что по пищевой ценности амарантовое масло превосходит все известные масла, однако это не единственный продукт, получаемый из семян амаранта.

Увеличение количества потребляемой человеком клейковины (не только с хлебом, но и с другими продуктами) может нарушить работу желудочно-кишечного тракта, в связи с чем внимание специалистов привлекает мука из семян амаранта, как безглютеновый продукт (табл. 3). При этом не стоит забывать о высоком содержании в амарантовой муке хорошо сбалансированного по аминокислотному составу белка [1]. В настоящее время нами обосновано применение муки в хлебопекарном и кондитерском производствах – введение в состав хлебобулочных изделий 15–20% амарантовой муки повышает их пищевую ценность, хлеб и сдоба дольше не черствеют, появляется приятный ореховый привкус [2].

Таблица 3. Пищевая ценность амарантовой муки в сравнении с другими видами безглютенового сырья (г/100 г продукта) по данным FoodWest (Финляндия, 2013 г.)

Наименование показателя	Амарантовая мука	Цельнозерновая рисовая мука	Крахмал из тапиоки	Гречневая мука
Энергетическая ценность, кДж/ккал	1482/354	1500/360	1500/360	1400/334
Белки	12,3	6,1	0,3	12
Углеводы	69,6	81	88	70
Жиры	2,9	0,7	0,1	1,4

Группой воронежских ученых разработан инновационный технологический цикл комплексной переработки зерна амаранта, позволяющий получать из амаранта муку, масло и белковый концентрат.

Производство белковых продуктов по аналогичным технологиям в России отсутствует. За счет своих биологических характеристик амарант более интересен, чем его ближайший конкурент – соя, а производство белковых продуктов из амаранта менее затратно, чем из сои.

Актуальным в настоящее время является практическое воплощение отечественных научно-исследовательских разработок по использованию продуктов переработки амаранта в следующих отраслях: хлебопекарное и кондитерское производство; мясомолочная и масложировая промышленность; производство продуктов детского питания; производство продуктов диетического и лечебно-профилактического назначения; химико-фармацевтическое производство; комбикормовая промышленность.

Список литературы

1. Коренская И.М., Мирошниченко Л.А., Измалкова И.Е. Сравнительное изучение содержания белка и аминокислотного состава семян различных сортов амаранта гибридного // Пути и формы совершенствования фармацевтического образования. Поиск новых физиологически активных веществ : матер. 4 Всерос. с международным участием научно-методической конференции «Фармобразование-2010»: в 2 ч / под общ. ред. С.А. Боевой. Воронеж, 2010. С. 209–213.
2. Жаркова И.М., Мирошниченко Л.А. Амарантовая мука – эффективное средство для производства здоровых продуктов питания (Использование в хлебопечении) // Хлебопродукты. 2012. №12. С. 54–56.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА РАСТЕНИЙ ПРЕСНОВОДНОГО ОЗЕРА КИРЕК

О.В. Серебrenникова^{1,2}, Е.Б. Стрельникова¹, Ю.И. Прейс³, М.А. Дучко¹

¹Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 4, Томск, 634021 (Россия),
e-mail: maria.duchko@gmail.com

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, 634050 (Россия)

³Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, пр. Академический, 10/3, Томск, 634055 (Россия)

Водные растения играют важную роль в очищении водоемов. Их отмершими остатками часто питаются беспозвоночные животные, служащие пищей рыбам, их также иногда употребляют на корм скоту или на удобрение [1]. Поэтому изучение химического состава водных растений является важной и актуальной задачей.

В работе исследован состав органических соединений некоторых водных и прибрежноводных растений пресноводного подтаежного озера Кирек – Харе ломкой (*Chara fragilis* Desv.), Рдесте пронзеннолистном (*Potamogeton perfoliatus* L.) и Рогозе широколистном (*Typha latifolia* L.).

Индивидуальный состав органических соединений в растениях был исследован методом хромато-масс-спектрометрии. В результате были идентифицированы следующие группы углеводов (УВ) и кислородсодержащих соединений (КОС): *n*-алканы, полициклоароматические углеводороды (ПАУ), карбоновые кислоты, их метиловые эфиры, альдегиды, кетоны, спирты, фосфаты, фураны и тиофены. Концентрации этих соединений представлены в таблице.

Среди исследованных растений самым высоким содержанием *n*-алканов характеризуется рдест, а самым низким – листья рогоза. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в растениях имеет различный характер: среди *n*-алканов хара и листьев рогоза доминирует гомолог состава C₁₇, в рдесте – C₃₁, а в корнях рогоза – C₂₉.

Полициклоароматические углеводороды (ПАУ) представлены би-, три- и тетрациклическими структурами с близким и относительно невысоким содержанием. Максимальным содержанием трициклических ПАУ характеризуются хара, а также листья и корни рогоза, бициклических – рдест. Среди бициклических ПАУ в большинстве растений преобладают триметилзамещенные нафталины. Среди трициклических фенантронов в харе, корнях и листьях рогоза доминируют незамещенный фенантрен и его монометилзамещенные гомологи, в рдесте – триметилзамещенные. Суммарные концентрации тетрациклических флуорантена и пирена во всех растениях невысокие.

Содержание отдельных классов углеводородов в растениях

Группа соединений	Хара	Рдест	Рогоз	
			Корни	Листья
Содержание, мкг/г				
<i>n</i> -алканы	0,394	2,145	0,608	0,072
Бициклические ПАУ	0,004	0,011	0,004	0,001
Трициклические ПАУ	0,013	0,009	0,015	0,002
Тетрациклические ПАУ	0,001	0,001	<0,001	<0,001
Кислоты	2,935	0,634	2,863	0,526
Эфиры	0,039	0,024	0,044	0,008
Альдегиды	0	0,109	0	0
Кетоны	0,040	0,121	0,046	0,009
Спирты	1,125	0,165	0,262	0,181
Фосфаты	0,003	0,001	0,001	0,000
Фураны	0,047	0,027	0,026	0,006
Тиофены	0,013	0,003	0,002	0,003
Стероиды	0,069	0,134	0,076	0,008
Тритерпеноиды	0	0,012	0	0

Среди идентифицированных в водных растениях КОС преобладают карбоновые кислоты нормального строения с резким преобладанием молекул с четным числом атомов углерода. Самым высоким содержанием среди кислот характеризуется пальмитиновая кислота. Максимальное содержание карбоновых кислот характерно для хара и корней рогоза.

Метилвые эфиры карбоновых кислот представлены соединениями состава C_{12} – C_{31} с преобладанием нечетных гомологов.

Присутствие альдегидов нормального строения было зафиксировано только в рдесте, причем максимум распределения приходится на гомологи C_{24} и C_{26} . Идентифицированные в растениях кетоны включают ациклические соединения нормального и изопреноидного строения, а также алициклические структуры с двумя, четырьмя и пятью циклами. Концентрации изопреноидных кетонов в несколько раз превышают концентрации *n*-алканов.

Фосфаты представлены трифенилэфирами фосфорной кислоты. Среди фуранов идентифицированы метилдигидрофуранон C_{21} и метилфуран C_{20} с алкильными цепями изопреноидного строения, среди тиофенов – метилпентадецилтиофены C_{20} .

Во всех растениях присутствуют спирты и кетоны стероидного строения, а в рдесте, наряду с ними, пентациклические терпеноиды ряда олеана с кето-группой. Среди стероидов преобладают соединения с 29 атомами углерода в молекулах. Содержание производных холестерина (C_{27}) снижается в ряду хара – рдест – рогоз. Максимальная концентрация производных эргостана (C_{28}) и стигмастана зафиксирована в рдесте.

Таким образом, исследованные водные и прибрежноводные растения содержат большой набор ациклических и алициклических УВ и КОС. Отдельные виды растений различаются между собой и во многом отличаются от исследованных ранее растений-торфообразователей верховых болот [2]. Исследованные образцы характеризуются отсутствием этиловых и изопропиловых эфиров, преобладанием в составе *n*-алканов хара и листьев рогоза гомолога C_{17} , отсутствием в харе и рогозе производных олеана. В составе *n*-алканов хара и листьев рогоза преобладает гомолог C_{17} , в корнях рогоза – C_{29} , а в рдесте – C_{31} .

Список литературы

1. Биологический энциклопедический словарь / гл. ред. М.С. Гиляров ; редкол.: А.А. Баев, Г.Г. Винберг, Г.А. Заварзин и др. М., 1989. 864 с.
2. Дучко М.А., Гулая Е.В., Серебренникова О.В., Стрельникова Е.Б., Прейс Ю.И. Распределение *n*-алканов, стероидов и тритерпеноидов в торфе и растениях болота Тёмное // Известия Томского политехнического университета. 2013. Т. 323, №1. Науки о Земле. С. 40–44.

ХАРАКТЕРИСТИКА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ТОРФА ТУРОЧАКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Г.В. Ларина¹, Л.И. Инишева²

¹Горно-Алтайский государственный университет, ул. Ленкина, 1, Горно-Алтайск, Республика Алтай, 649000 (Россия), e-mail: gal29977787@yandex.ru

²Томский государственный педагогический университет, ул. Киевская, 60–6, Томск, 634041 (Россия)

Исследование молекулярной структуры гуминовых кислот (ГК) и их биологических особенностей предусматривает решение задач практической значимости, позволяющих характеризовать различные месторождения торфа в качестве сырья для производства гуминовых препаратов.

Цели и задачи исследований. Цель исследований состояла в изучении элементного состава, структурных фрагментов и биологической активности торфяных гуминовых кислот Турочакского месторождения (Республика Алтай).

Материалы и методы. Исследование группового состава органического вещества торфа проводили по методу Инсторфа [1]. Функциональный состав ГК анализировали методом ИК-спектроскопии. Регистрацию спектров ГК проводили на ИК-Фурье спектрометре «Nikolet 5700» с Raman модулем («Thermo Electron», США) в таблетках с KBr при соотношении 1 : 300 соответственно в интервале значений частоты от 400 до 4000 см⁻¹ с компенсацией сигналов адсорбированной воды. Регистрацию ЯМР-спектров ГК осуществляли на ЯМР-спектрометре DRX-500 фирмы Bruker (Германия) с использованием Фурье-преобразования с накоплением (Институт химии нефти СО РАН, Томск). Количественная характеристика фрагментного состава ГК дана на основании ЯМР ¹³C спектроскопии [2].

Тестирование регуляторной активности препаратов ГК проведено *in vitro* в тест-системах микроклонального размножения ярового рапса согласно методике [3].

Основное содержание и результаты исследований. Исследование группового состава органического вещества торфа, выделение гуминовых кислот было проведено в проблемной лаборатории биогеоресурсов БХФ ГАГУ. Битуминозность торфа не превышает 2,2%, все обследованные торфа Северного Алтая относятся к малобитуминозным. Осоковый торф низинного типа характеризуется повышенным содержанием ВРВ и ЛГВ: 20,3–30,4%. Содержание ГК составляет от 44,0 до 58% в низинном осоковом торфе. Проявляется достаточно четкая зависимость между увеличением ГК, уменьшением ВРВ, ЛГВ и ТГВ и снижением НГО.

Результаты элементного анализа ГК приведены в таблице 1. Рассчитанные соотношения мольных долей позволили выявить для всех исследуемых ГК соотношение Н/С больше единицы (1,20–1,05), что косвенно указывает на преобладание алифатических фрагментов в структуре торфяных ГК [4]. В исследовании ГК горных торфов выявлено смещение определенных интервалов в большую сторону (для С, Н) относительно литературных данных и меньший интервал содержания для кислорода, который составляет 17,9–28,2% (для ГК торфов Северного и Центрального Алтая).

Таблица 1. Результаты элементного анализа гуминовых кислот торфа Турочакского месторождения

Образец ГК, глубина, см	Масс % на беззольную, безводную ГК					Соотношение атомных долей		
	С	Н	N	S	O	H/C	O/C	N/C
75–125	68,84	6,58	2,67	0,31	21,60	1,14	0,24	30,30
225–275	70,13	6,17	2,63	–	21,07	1,05	0,23	30,30
400–425	69,22	6,39	3,03	0,27	21,09	1,10	0,23	26,32
ИГП ¹	66,51	6,73	3,10	0,34	23,32	1,20	0,26	25,00

Примечание: ИГП¹ – исследуемый гуминовый препарат

Таблица 2. Спектроскопические параметры содержания элементов структуры ГК

Образец	Глубина залегания, см	A ₃₄₀₀ /A ₁₆₂₈	A ₂₉₂₀ /A ₁₆₂₈	A ₁₇₂₀ /A ₁₆₂₈	A ₁₂₇₀ /A ₁₆₂₈	A ₁₀₃₀ /A ₁₆₂₈
1	50-75	1,32	1,15	0,95	0,66	1,64
2	75-125	1,28	1,15	0,95	0,70	1,59
3	225-275	1,17	1,17	0,96	0,72	1,24
4	325-375	1,32	1,17	0,95	0,68	0,68
5	400-425	1,16	1,15	0,98	0,75	1,14

По результатам ИК-спектроскопии рассчитаны соотношения оптических плотностей полос поглощения, соответствующих гидрофильным и гидрофобным группам и фрагментам в структуре профильных ГК (табл. 2).

Выявлено заметное снижение углеводных фрагментов (A_{1030}), незначительное снижение общего количества гидроксильных групп A_{3400} , относительное количество ОН групп и углеводных фрагментов остается преобладающим в структуре ГК относительно ароматических фрагментов. В макромолекулах ГК имеет место увеличение доли карбоксильных групп (A_{1720}), а также С-О и –ОН групп в углеводах и в эфирных фрагментах ($A_{1270-1225}$). Фактически не изменяется доля алифатических фрагментов (A_{2920}/A_{1628}) в макромолекулах поверхностных и глубинных ГК, при этом алкильные заместители доминируют над ароматической структурой в исследуемых ГК. В целом следует отметить, что спектральные коэффициенты различаются между собой незначительно.

Фрагментный состав получен по данным спектроскопии ЯМР ядер ^{13}C гуминовых кислот. Из данных таблицы 3 видно, что в структуре профильных ГК доля алифатического углерода несколько превосходит содержание углерода ароматического: 49 и 38% (для ГК слоя 50–75 см); 48 и 37% (для ГК торфяного профиля 225–275 см) или в структуре наблюдается некоторое преобладание ароматической составляющей над алифатическими фрагментами. Содержание углерода углеводных остатков значительно меньше во всех исследуемых образцах ГК и составляет от 5 до 14%. Углерод –COOH групп в составе ГК также характеризуется незначительным разбросом, доля его не превышает 15%.

В профильных ГК наблюдается снижение алкильных фрагментов от 49 до 37%, фактически не изменяется ароматичность структуры ГК – 38% и проявляется некоторая тенденция увеличения в структуре ГК углеводных фрагментов с 5 до 14% и карбоксильных групп до 10%. Таким образом, по мере торфонакопления имеет место растянутый во времени процесс гумификации органического вещества торфа: наблюдается некоторое преобразование структуры профильных ГК торфов, при сохранении в общем неизменной структурной организации ГК, имеют место частные изменения, касающиеся отдельных функциональных групп и структурных фрагментов.

Из представительной пробы торфа Турочакского месторождения были выделены ГК, на основе которых в лабораторных условиях был получен гуминовый препарат (ГП). Биологическая активность ИГП проявилась через доминирование стимуляции корневой системы: в течение 1 месяца все 100% побегов дали корни, превысив уровень контроля по частоте ризогенеза на 20%, по количеству корней на 16%; при этом высота побегов возросла на 19%, число листьев на 12%; произошло снижение средней длины корня относительно контроля на 25–30%, что объясняется повышенной частотой возникновения новых корней – таблица 4 [5].

Таблица 3. Относительное содержание атомов углерода в структурных фрагментах гуминовых кислот торфа, %

ГК торфа глубины, см	Углерод карбоксильный (160–200 м.д.)	Углерод ароматический (160–90 м.д.)	Углерод полисахаридный (65–90 м.д.)	Углерод алифатический (0–65 м.д.)
Турочакское торфяное месторождение				
50–75	8	38	5	49
125–150	15	38	14	33
225–275	7	37	8	48
400–425	10	39	14	37
ИГП				
Средний образец	11	39	16	34

Примечание: м.д. – химический сдвиг, миллионные доли.

Таблица 4. Влияние гуминового препарата на развитие побегов из стеблевых узлов рапса *in vitro*

Показатель морфогенеза	1/2B5 без добавок (контроль)		1/2B5+(ИГП)** 1 мл/л	
Период инкубации, дней	14	30	14	30
Высота побега, мм	41	70	45	83
Число листьев на побег	2,5	4,0	2,8	4,4
Частота ризогенеза, %	45	80	80*	100*
Число корней на эксплант	2,9	5,0	3,3	5,8*
Длина корня, мм	16	53	17	37*

Примечание: * разница средних арифметических с контролем достоверна на 5%-ном уровне, (ИГП)** исследуемый гуминовый препарат

Выводы

1. На основе физико-химических методов исследования установлен элементный органический состав поверхностных и профильных торфяных гуминовых кислот, а также определены основные функциональные группировки и фрагментный состав структуры макромолекул торфяных гуминовых кислот.

2. Выявлена биологическая активность препарата гуминовых кислот турочакского торфа, которая проявилась в ускорении микроклонального размножения растений *in vitro*.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (Гос. задание № 4.3706.2011).

Список литературы

1. Базин Е.Т., Копенкин В.Д., Косов В.И. и др. Технический анализ торфа. М., 1992. 431 с.
2. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М., 2000. 407 с.
3. Рожанская О.А., Инишева Л.И., Строева Н.С., Шилова Т.В. Тестирование *in vitro* регуляторной активности нового стимулятора роста из торфа // Вестник ТГПУ. 2010. Вып. 3. С. 128–130.
4. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М., 1990. 325 с.
5. Рожанская О.А., Инишева Л.И., Ларина Г.В. Биологическая активность гуминовых кислот низинных торфов в культуре *in vitro* // Сибирский вестник сельскохозяйственной науки. 2013. №3. С. 20–26.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА САПРОПЕЛЕЙ НОВОСИБИРСКОЙ ОБЛАСТИ ОРГАНИЧЕСКОГО (ОЗЕРО КАЧКУЛЬНЯ) И ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОГО (ОЗЕРО БАРЧИН) ТИПОВ

В.И. Шарыпов, Н.Г. Береговцова, А.И. Чудина

*Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, 50-24, Красноярск, 660036
(Россия), e-mail: sharypov@icct.ru*

Выявленный запас сапропелей в России составляет более 250 млрд м³, наибольшее количество месторождений установлено в Центральном, Западно-Сибирском и Северо-Западном регионах [1]. Сапропели являются мультикомпонентными системами, включающими в свой состав органические, органоминеральные и неорганические вещества. По содержанию минеральной части их обычно разделяют на органические (зольность 6–30% масс.) и органоминеральные (зольность от 30 до 85% масс.). В настоящее время сапропели используются в лечебных и косметических целях, для производства органо-минеральных удобрений, минерально-витаминных добавок к кормам для животных. Установлено, что разнообразные экстракты и жидкие продукты термических превращений сапропелей (смолы пиролиза, дегти, продукты терморастворения) содержат широкий набор органических соединений, включающих как биологически активные вещества, так и углеводороды, фенолы, органические кислоты и их эфиры, которые могут быть использованы в качестве сырья для производства востребованных продуктов. Таким образом, целесообразность и способы использования либо переработки сапропелей отдельных месторождений во многом определяются составом их органического вещества.

В настоящей работе проведено исследование элементного и группового состава органического вещества сапропелей Новосибирской области органического (озеро Качкульня) (С-1) и органоминерального (озеро Барчин) типов (С-2), а также вещественного состава выделенных из них битумов и этанольных экстрактов.

Элементный состав органической массы сапропелей определяли с использованием анализатора HCNS-O EA FLASH TM 1112, групповой состав устанавливали с использованием методик, описанных в работах [2–3]. Битумы выделяли из сапропелей экстракцией спирто-бензольной (1/1 объемных частей) смесью в аппарате Сокслета. Экстракцию воздушно-сухих сапропелей этанолом (95% масс.) проводили тремя способами: 1) в закрытой емкости при интенсивном перемешивании и температуре 50 °С; 2) в Сокслете при температуре кипения растворителя; 3) в автоклаве при интенсивном перемешивании и температуре 200 °С.

Вещественный состав органических продуктов определен с использованием хроматографа Agilent 7890A, снабженного детектором масс Agilent 7000A Triple Quad при регистрации полного ионного тока. Разделение продуктов осуществляли на капиллярной колонке HP-5MS длиной 30 м с внутренним диаметром 0,25 мм при программировании температуры в интервале 40–250 °С (скорость подъема температуры 3 °С/мин). Инфракрасные спектры сапропелей и этанольных экстрактов снимали с использованием ИК-Фурье спектрометра «Vektor 22», Bruker.

Проведенные исследования показали, что выбранные сапропели существенно различаются по содержанию органического вещества, его элементному и групповому составу. Сапропель С-1 включает в свой состав 81,3 мас.% органического вещества, что почти в 2 раза выше соответствующего показателя 41,3 мас.% для сапропеля С-2. Сапропель С-1 характеризуется более высоким (в 5,6 раз) содержанием гуминовых и фульвокислот по сравнению с сапропелем С-2. По остальным исследуемым показателям различия в групповом составе сапропелей менее заметны (табл.1).

Битумы, выделенные из сапропеля органического типа, содержали в основном этиловые эфиры одноосновных предельных карбоновых кислот с числом атомов углерода C15–C27. Максимальное содержание (20,1%) установлено для эфира гексадекановой кислоты. В составе битумов сапропеля органоминерального типа пре-

обладали насыщенные и ненасыщенные углеводороды с числом атомов углерода C14–C26 (тридекан – 6,5%, тетрадекан – 8,73%), алифатические спирты (3,7,11,15-тетраметил-2-гексадеценол – 3,41%, 2-метил, гексадеканол – 3,47%), и эфиры одноосновных предельных карбоновых кислот (табл.2). Установлено, что битумы сапропеля органоминерального типа характеризуются повышенным относительным содержанием ряда биологически активных веществ, среди которых стигмастанол 7,79% и β -ситостерин 2,98% (табл. 2).

Показано, что выход этанольных экстрактов существенно зависит от температуры экстракции (рис. 1). При этом выход экстрактов при 50 °С и $\approx$ 78 °С низок и практически не зависит от типа сапропеля. ИК-спектры этих экстрактов, полученных после удаления растворителя, содержали интенсивные полосы поглощения в областях 3370–3010, 2920–2850, 1730–1710, 1473–1464, 1170, 720 см⁻¹. Эти результаты позволяют сделать заключение, что основными структурными фрагментами веществ, входящих в состав экстрактов являются карбоксильные группы органических кислот и длинноцепочечные углеводородные фрагменты. Увеличение температуры экстракции до 200 °С сопровождается значительным увеличением выхода экстракта, который достигает максимального значения для сапропеля С-1 (рис. 1).

По данным хромато-масс-спектрометрии продукты, экстрагируемые этанолом из сапропелей при 200 °С, содержат в основном эфиры с числом атомов углерода C8–C29.

Таблица 1. Групповой состав сапропелей, мас. %*

Сапропель	Углеводный комплекс		Липиды	Гуминовые + фульвокислоты	Битумы
	Полисахариды	Полифенольный комплекс			
С-1	0,27	2,53	0,60	23,49	3,58
С-2	0,23	1,58	0,47	4,20	2,29

*В расчете на абсолютно сухую массу сапропеля

Таблица 2. Состав битумов сапропелей, рассчитанный по результатам их исследования методом хромато-масс-спектрометрии, % от суммы площадей анализируемых пиков

Соединение	С-1	С-2
Алканы	5,93	29,96
Кетоны, альдегиды, кислоты	0	3,72
Спирты	7,43	21,3
Эфиры	56,26	18,43
Производные бензола	0,46	1,5
Фенол и его производные	0,08	0,64
Азотсодержащие соединения	1,45	4,07
Биологически активные вещества, в т. ч.	4,64	10,77
β -ситостерин	2,14	2,98
стигмастанол	2,5	7,79

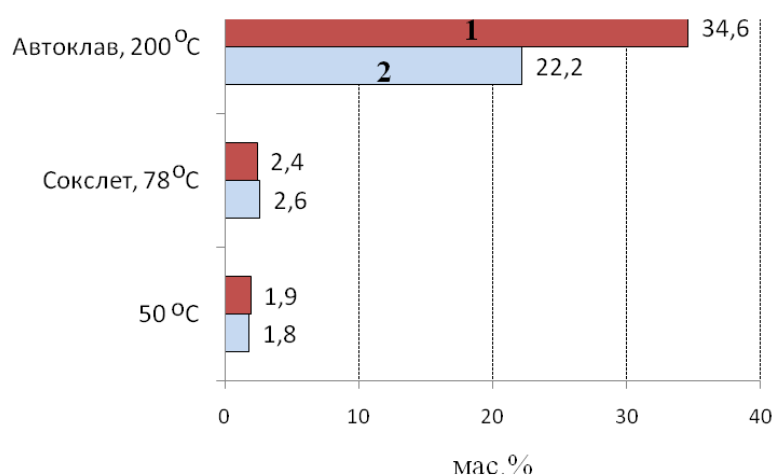


Рис. 1. Выход продуктов экстракции сапропелей этанолом в расчете на абсолютно сухую массу сапропеля: 1 – сапропель С-1; 2 – сапропель С-2

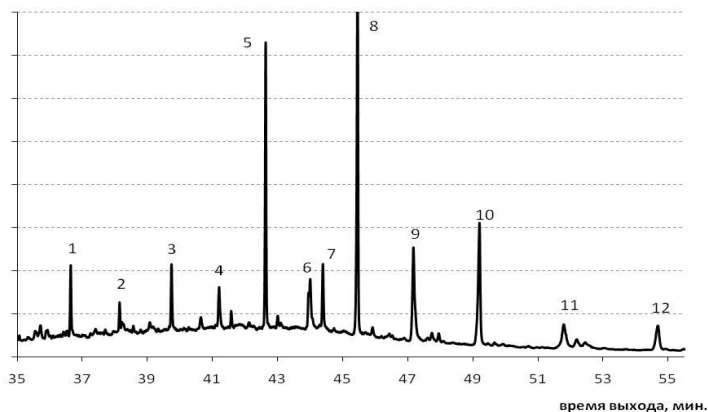


Рис. 2. Фрагмент хроматограммы продуктов экстракции сапропеля С-1 в этаноле при 200 °С: 1 – этиловый эфир эйкозановой кислоты; 2 – 1-докозен; 3 – этиловый эфир докозановой кислоты; 4 – этиловый эфир трикозановой кислоты; 5 – этилтетракозаноат; 6 – 1-пентакозен; 7 – 2-(октадецилокси)-этанол; 8 – этиловый эфир пентакозановой кислоты; 9 – этиловый эфир гексакозановой кислоты; 10 – этиловый эфир гептакозановой кислоты; 11 – эфир октакозановой кислоты; 12 – этиловый эфир нонакозановой кислоты

Максимальное содержание (15,2%) установлено для эфира пентакозановой кислоты. Фенольные соединения представлены моно- и диметоксифенолами и их алкилзамещенными производными. В меньшем количестве присутствуют азот- и серосодержащие соединения, парафины, олефины, кетоны и альдегиды.

Список литературы

1. Косов В.И. Сапрпель. Ресурсы, технологии, геоэкология. СПб., 2007. 224 с.
2. Юдина Н.В., Писарева С.И., Пынченков В.И., Лоскутова Ю.В. Параметры оценки биологической активности органического вещества сапрпелей // Химия растительного сырья. 1998. №4. С. 33–38.
3. Орлов Д.С., Гришина Л.А., Ерошичева Н.Л. Практикум по биохимии гумуса. М., 1969. 159 с.

ХАРАКТЕРИСТИКА УГЛЕВОДНОГО СОСТАВА НЕКОТОРЫХ ВИДОВ БАЗИДИАЛЬНЫХ ГРИБОВ

**В.В. Тарнопольская, К.А. Квиткевич, И.А. Александрова, С.И. Роптопуло, А.С. Саволайнен,
О.В. Киселева, Е.В. Алаудинова, П.В. Миронов**

*Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049
(Россия), e-mail: alaudinovaev@yandex.ru*

Грибы – это обширная группа организмов, насчитывающая около 100 тысяч видов. Они занимают особое положение в системе органического мира, представляя особое царство? наряду с царствами животных и растений.

В последнее время во всем мире наблюдается повышение объема потребления грибов, как в чистом виде, так и в качестве источников для получения пищевого белка, биологически активных веществ, лекарственных препаратов.

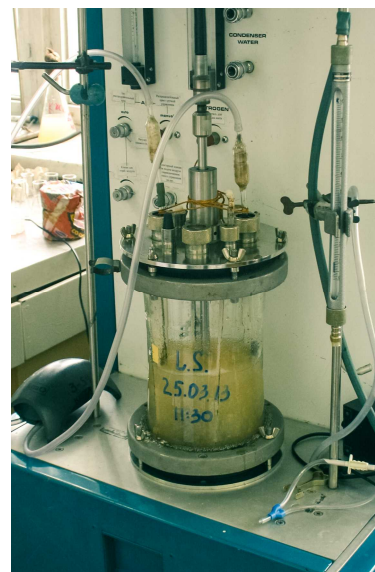
Сегодня наиболее активно ведутся исследования в области получения ценных продуктов на основе плодовых тел различных видов базидиальных грибов. В то же время перспективным источником получения разнообразных продуктов пищевого и лекарственного назначения является биомасса глубинного мицелия базидиомицетов, что позволяет существенно сократить и упростить производственный цикл, увеличить выход целевых продуктов.

Многие известные сегодня биологически активные и лекарственные препараты грибного происхождения имеют углеводную природу. Однако состав углеводов плодовых тел базидиальных грибов и их глубинного мицелия изучен недостаточно. В этой связи целью настоящей работы являлось изучение состава углеводной составляющей биомассы глубинного мицелия некоторых видов базидиомицетов.

Объектом исследования являлась биомасса мицелия серно-желтого трутовика (*Laetiporus sulphureus*), шиитаке (*Lentinula edodes*) и вешенки обыкновенной (*Pleurotus ostreatus*), выращенного в глубинной культуре. В качестве посевного материала использовали мицелий, выращенный на твердой питательной среде сусло-агар (7° по Баллингу). В качестве питательной среды для глубинной культуры использовали модифицированную крахмал-аммонийную среду с содержанием крахмала 3%.

Глубинное культивирование проводили на лабораторной установке с постепенным увеличением объема инокулята в конических колбах объемом от 250 мл до 1 л. Дальнейшее культивирование проводили в биореакторе объемом 5 л (рис.).

Процесс проводили в стерильных условиях при температуре, близкой к температурному оптимуму (27 ± 2 °C) при pH 5 во избежание заражения посторонней микрофлорой. На всех этапах среду продували стерильным воздухом при небольшом избыточном давлении и расходе около 40 л/ч в расчете на 1 л среды. Содержание моно-, олиго- и полисахаридов определяли по Бертрону [1], экспериментальные результаты приведены в таблице. Исходя из данных таблицы видно, что наиболее богат углеводами мицелий вешенки обыкновенной (*Pleurotus ostreatus*) – 35,06% от а.с.м. ткани. По содержанию суммарных углеводов мицелий вешенки превосходит серно-желтый трутовик (*Laetiporus sulphureus*) примерно на 5%, а мицелий шиитаке (*Lentinula edode*) – на 15% в расчете на сухую ткань.



Биореактор CeCa (Великобритания)

Углеводный состав глубинного мицелия базидиальных грибов, в % от абсолютно сухой массы (а.с.м.) ткани

Наименование углеводов	Серно-желтый трутовик (<i>Laetiporus sulphureus</i>)	Шиитаке (<i>Lentinula edodes</i>)	Вешенка обыкновенная (<i>Pleurotus ostreatus</i>)
Моносахариды	3,90±0,14	3,29±0,11	4,15±0,17
Олигосахариды	22,71±1,01	13,86±0,45	27,20±0,95
Полисахариды	3,30±0,22	2,60±0,09	3,71±0,19
Сумма углеводов	29,91±1,35	19,75±0,75	35,06±1,54
Негидролизуемый остаток	6,88±0,34	7,20±0,31	1,15±0,06

Основной группой углеводов глубинного мицелия всех трех видов базидиомицетов являются олигосахариды, самое большое их количество содержится в мицелии вешенки обыкновенной – 27,20%; значительное количество олигосахаридов присутствует в мицелии серно-желтого трутовика – 22,71%; у шиитаке содержание олигосахаридов почти вдвое ниже – 13,86%. Вместе с тем доля олигосахаридов в составе суммарных углеводов у мицелия всех грибов близка – примерно 70–75%.

Содержание полисахаридов в мицелии всех исследованных базидиомицетов невелико – 2,6–3,7% от а.с.м. ткани. Следует отметить, что мицелий вешенки характеризуется наименьшей величиной негидролизуемого остатка, представляющего собой хитиноподобные вещества – 1,15%, в то время как в мицелии шиитаке и серно-желтого трутовика этот показатель значительно превосходит данные вешенки и составляет около 7% на а.с.м. ткани.

Таким образом, по уровню суммарного содержания в биомассе (20–35%) углеводы, на 70–65% представленные олигосахаридами, можно отнести к одной из основных групп биологически активных веществ глубинного мицелия базидиальных грибов.

Список литературы

1. Вознесенский В.А., Горбачева Г.И., Штанько Т.П., Филиппова Л.А. Определение сахаров по обесцвечиванию жидкости Фелинга // Физиология растений. 1962. Т. 9, вып. 2. С. 255–256.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА МЕТАБОЛИТОВ БАЗИДИОМИЦЕТА *PLEUROTUS PULMONARIUS* (ВЕШЕНКА ЛЕГОЧНАЯ), ВЫДЕЛЯЕМЫХ ПРИ СОВМЕСТНОМ КУЛЬТИВИРОВАНИИ С *LENTINUS EDODES* (ШИИТИКЕ) И С ГРИБАМИ РОДА *TRICHODERMA*

Е.А. Мельникова, П.В. Мионов

Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049
(Россия), e-mail: hellengorr@gmail.com

В настоящее время, несмотря на точное знание структуры практически всех известных веществ, обладающих антибиотическим действием, их чисто химический синтез громоздок и неэффективен. Поэтому при получении соединений, обладающих антибиотическим действием, все более перспективным является применение методов биотехнологии с использованием в качестве возможных продуцентов природных антибиотиков высших базидиальных грибов [1]. Грибы представляют собой автономные природные экосистемы, в которых генетически заложены механизмы защиты от некоторых неблагоприятных для их развития факторов. Одним из таких механизмов является выделение базидиомицетами в неблагоприятных для них условиях соединений, обладающих антибиотическими свойствами. Таким образом, грибы защищают себя от инфицирования низшими грибами или бактериями и согласно закону конкурентного исключения, сформулированному Г.Ф. Гаузе, обеспечивают свой таллом пищевыми ресурсами [2]. В последнее время перспективным направлением поиска природных антибиотиков является способ, основанный на совместном культивировании высших грибов с бактериями или двух различных видов высших грибов [3, 4].

В связи с изложенным целью данной работы являлось исследование процесса совместного культивирования *Pleurotus pulmonarius* с высшими и низшими грибами в условиях конкуренции за субстрат.

Объектами настоящего исследования являлись: штаммы базидиальных грибов *Pleurotus pulmonarius* и *Lentinus edodes*. Чистые культуры исследуемых базидиомицетов были выделены из плодовых тел. Также в работе был использован микромицет рода *Trichoderma* штамма М99/1. Все используемые в работе штаммы хранятся в коллекции кафедры ХТД и БТ СибГТУ

Для изучения особенностей роста в условиях конкуренции за субстрат и определения взаимодействия *Pleurotus pulmonarius* с *Lentinus edodes* и с грибами рода *Trichoderma* было проведено их совместное культивирование в поверхностных условиях. Культивирование осуществляли на сусловом агаре в чашках Петри при температуре 25 ± 2 °С. При встречном соприкосновении зон распространения культур *Pleurotus pulmonarius* и *Lentinus edodes* в области контакта наблюдали образование мицелиального валика. Через 2–3 суток на образовавшемся мицелиальном валике со стороны колонии *Pleurotus pulmonarius* наблюдали выделение экссудата в виде капель желтого цвета. В результате такого процесса *Lentinus edodes* приостанавливал свой рост, а в дальнейшем полностью прекращал свою жизнедеятельность.

Для подтверждения фунгицидных свойств метаболитов, выделяемых *Pleurotus pulmonarius*, было проведено его совместное поверхностное культивирование с микромицетом рода *Trichoderma*, обладающим высокими антагонистическими свойствами по отношению к фитопатогенным микроорганизмам [5]. При соприкосновении двух культур на границе контакта также наблюдалось образование мицелиального валика. В течение 2–3 суток на образовавшемся валике со стороны колонии *Pleurotus pulmonarius*, как и в случае с *Lentinus edodes*, было зафиксировано образование экссудата в виде капель желтого цвета. При дальнейшем развитии *Pleurotus pulmonarius* не только приостановил распространение колонии микромицета рода *Trichoderma*, но и начал процесс проникновения на область, занимаемую последней. Таким образом, *Pleurotus pulmonarius* постепенно распространился практически всю поверхность питательной среды в чашке Петри. По результатам экспериментов можно предположить, что *Pleurotus pulmonarius* в процессе совместного культивирования выделяет метаболиты в питательную среду, чем и объясняется его антагонистическое воздействие на *Lentinus edodes* и *Trichoderma*.

Химический состав образцов экссудата, полученных в результате совместного культивирования *Pleurotus pulmonarius* и *Lentinus edodes*, исследовали с помощью метода газовой хромато-масс-спектрометрии на приборе «Shimadzu» (Япония) модели GCMS-OP2010 Ultra. Колонка капиллярная CsBP-5MS, длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм. Программное обеспечение - GCMSsolution Version X.X 2.70. Идентификацию компонентов и соединений осуществляли с использованием спектральных библиотек (Nist 08 mass spectral library, Wiley Registry of mass spectral data 9th Edition, Mass Spectra of Designer Drugs 2010/2011, AIPSIN, EKBDRUGS). В таблице приведены результаты хромато-масс-спектрометрического анализа.

Изучение состава экссудата, выделенного в результате совместного культивирования *Pleurotus pulmonarius* и *Lentinus edodes*, показало, что он представляет собой сложную многокомпонентную смесь, состоящую из органических соединений различной природы, относящихся к классам алифатического, циклического и циклоароматического рядов.

Идентифицированные соединения в составе экссудата

№ пика	Наименование соединения*	Время удержания, мин	Эмпирическая формула
1	3-метил-2(5H)-фуранон	3,344	C ₅ H ₆ O ₂
2	2-гидрокси-гамма-бутиролактон	3,408	C ₄ H ₆ O ₃
3	2(5H)-фуранон	3,510	C ₄ H ₄ O ₂
4	метил-1-метилциклопропил кетон	4,527	C ₆ H ₁₀ O
5	циклопропил карбинол	4,924	C ₄ H ₈ O
6	1,2,3-пропантриол	5,390	C ₃ H ₈ O ₃
7	3-гидрокситетрагидрофуран	5,838	C ₄ H ₈ O ₂
8	3-бутен-2-ол	6,399	C ₄ H ₈ O
9	тетрагидро-2H-пиран-2-метанол	6,687	C ₆ H ₁₂ O ₂
10	3-гидрокси-бутаналь	7,790	C ₄ H ₈ O ₂
11	3,5-октадиен-2-он, (E,E)-	8,251	C ₈ H ₁₂ O
12	тетрагидрофуран-2-ол	9,205	C ₅ H ₁₀ O ₂
13	2-гидрокси-5-гидроксиметил тетрагидрофуран	9,999	C ₅ H ₆ O ₃

* Примечание номенклатура соединений приведена в соответствии с используемыми спектральными библиотеками (Nist 08 mass spectral library, Wiley Registry of mass spectral data 9th Edition, Mass Spectra of Designer Drugs 2010/2011, AIP SIN, EKBDRUGS).

В результате проведенных исследований было установлено, что при поверхностном совместном культивировании *Pleurotus pulmonarius* с *Lentinus edodes* и с грибами рода *Trichoderma*, происходит процесс выделения экссудата. Большинство определенных в составе экссудата соединений обладают токсическими в отношении микроорганизмов свойствами. Показано, что вещества, выделяемые в результате совместного культивирования двух базидиомицетов, обладают антибиотической активностью.

Список литературы

1. Тихонова О.В., Уфременкова О.В., Катруха Г.С. Оценка базидиальных грибов в качестве продуцентов антибиотиков // Тезисы докладов II съезда микологов России. М., 2008. Т.2. С. 250
2. Чернова Н.М., Былова А.М. Экология. М., 1988. 272 с.
3. Тихонова О.В., Васильева Б.Ф., Сумарокова И.Г., Камзолкина О.В., Ефременкова О.В. Индукция синтеза антибиотиков при совместном культивировании *Pleurotus ostreatus* и *Pichia Holstii* // Успехи медицинской микологии. 2007. Т. IX. Гл. 5. С. 187–189.
4. Камзолкина О.В., Дьяков Ю.Т., Козлова М.В., Панчева Е.В., Дьяков М.Ю. Смешанные культуры вешенки и дрожжей. // Материалы Третьего съезда общества биотехнологов России им. Ю.А.Овчинникова. М., 2005. С. 109–110.
5. Алимова Ф.К., Романова И.Р. Антагонистическая активность биоконтрольных агентов *Trichoderma asperellum* *Burkholderia terrae* // Естественные науки: актуальные вопросы и тенденции развития : матер. Межд. заочной научно-практич. конфер. Новосибирск, 2011. С. 41–45.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ЧАЕ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЗОННОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Е.Л. Лебедева, Л.К. Неудачина

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, пр. Ленина, 51, Екатеринбург, 620083 (Россия), e-mail: swan-24@mail.ru

Чай является вторым по распространённости напитком в мире после воды. Чайные листья содержат множество биологически активных веществ: полифенольные соединения, алкалоиды, витамины, эфирные масла, а также микроэлементы (алюминий, бор, медь, марганец, цинк, никель и другие). Присутствие этих микроэлементов в рационе необходимо для поддержания нормальной жизнедеятельности организма. В то же время избыточное поступление ионов некоторых металлов в организм человека может привести к возникновению целого ряда заболеваний. Содержание некоторых тяжёлых металлов в чае нормируется на уровне ПДК [1].

Ранее нами была предложена методика определения ионов меди(II) в виде комплекса с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) методом капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ) в щелочной среде при положительной полярности источника напряжения [2]. Показана возможность использования этой методики для определения концентрации ионов меди (II) в настое чая [3]. Нахождение общего содержания меди в чайных

листьях данным способом существенно осложнялось необходимостью нейтрализации пробы после кислотного разложения и, как следствие, высоким солевым фоном раствора.

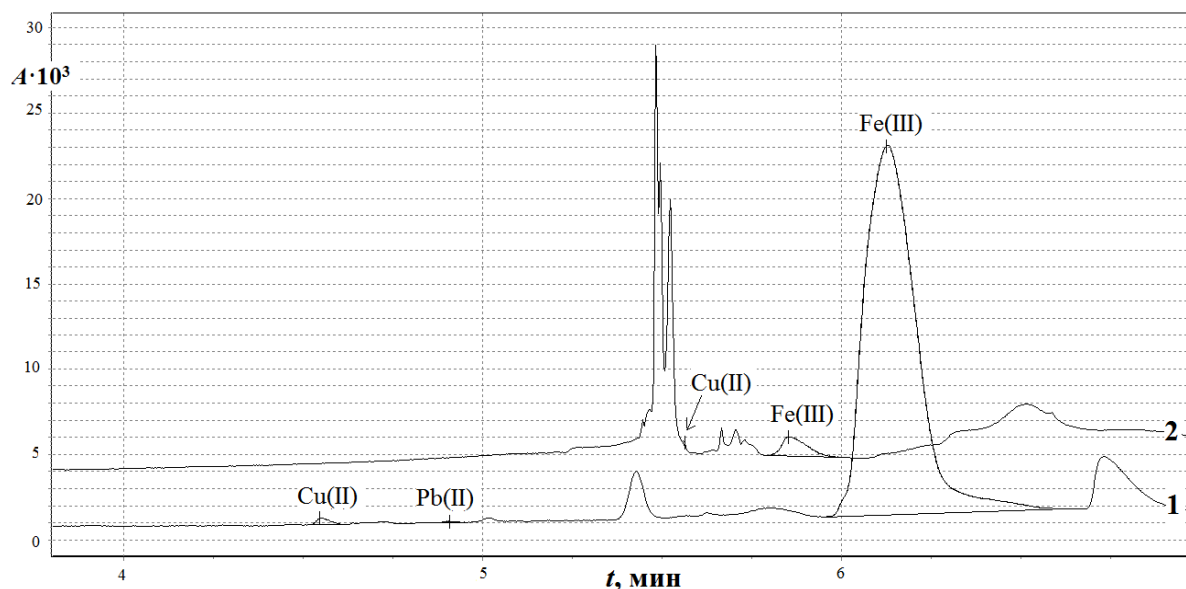
В данном исследовании показано, что проведение анализа в кислой среде (при отрицательной полярности источника напряжения) позволяет анализировать пробы, полученные кислотным разложением, без предварительной нейтрализации и получать при этом более точные результаты. Кроме того, установлено, что ввод в капилляр дополнительного комплексообразующего реагента, содержащего трипептидный фрагмент, и изменение длины волны детектирования (260 нм вместо 190 нм) дает возможность одновременного селективного определения ионов четырёх металлов: меди (II), свинца (II), железа (III) и висмута (III).

Разработанный способ анализа был применён для анализа цейлонского зеленого листового чая. Подготовку пробы к анализу осуществляли двумя способами: завариванием и открытым кислотным разложением. Для того, чтобы оценить концентрацию ионов металлов, содержащихся в напитке, навеску чая массой около 1 г заливали вскипевшей деионизованной водой в количестве примерно 20 см³ и настаивали 5 мин. Для определения общего содержания металлов в чайном листе пробу чая массой около 1 г разлагали при нагревании в смеси азотной и хлороводородной кислот в соотношении 1 : 3 с последующим упариванием раствора. Приготовленные растворы затем охлаждали до комнатной температуры, фильтровали и доводили деионизованной водой до объема 25,0 см³ в мерной колбе.

Перед электрофоретическим анализом растворы проб фильтровали через целлюлозно-ацетатный фильтр с диаметром пор 0,20 мкм. В пробирку Эппендорфа помещали необходимое количество растворов проб, ЭДТА и добавку стандартного раствора определяемого металла. Примеры полученных электрофореграмм (ЭФГ) показаны на рисунке.

Вид ЭФГ сильно зависит от способа пробоподготовки чая. В случае заваривания ЭФГ содержат несколько довольно широких и высоких пиков. После кислотного разложения наблюдается большое число высоких и узких пиков, что может свидетельствовать о разложении сложных органических веществ до более простых. Изменение относительного положения и площадей пиков комплексов металлов, вероятнее всего, обусловлено уменьшением устойчивости комплексов Me-ЭДТА в сильнокислой среде и возможностью конкурентного комплексообразования ионов металлов с компонентами пробы.

Качественное и количественное определение ионов металлов проводили, используя метод стандартных добавок. Несмотря на различие вида ЭФГ, в обоих случаях наблюдается прямо пропорциональная зависимость величин исправленной площади пиков от концентрации соответствующего металла в пробе. Отсутствие пика, соответствующего ионам Pb(II), на ЭФГ 2 можно объяснить образованием малорастворимого хлорида свинца при разложении пробы. Рассчитанные величины массовых концентраций металлов в чае приведены в таблице.



ЭФГ зеленого цейлонского чая после заваривания (1) и открытого кислотного разложения (2).

Ввод $1,67 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ раствора трипептида (pH 4,5) 750 мбар·с. Ввод пробы 300 мбар·с. Ведущий электролит: 0,1 моль/дм³ фосфатный буферный раствор (pH = 4,5) с добавкой $5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ раствора гидроксида цетилтриметиламмония. $U = -20$ кВ, $\lambda = 260$ нм, $t^\circ = 20$ °С. «Капель 105М», $d = 75$ мкм, $L_{\text{общ}} = 60$ см, $L_{\text{эфф}} = 50$ см

Содержание тяжелых металлов в зеленом цейлонском чае, найденное методами КЗЭ и АЭС ($n = 3$, $P = 0,95$)

Способ пробоподготовки	Металл	C, мг/кг	
		КЗЭ	АЭС
Заваривание	Cu (II)	6,58±0,63	6,65±0,18
	Pb (II)	1,83±0,68	1,93±1,68
	Fe (III)	40,8±2,0	Нет данных
Кислотное разложение	Cu (II)	13,18±0,53	13,32±0,43
	Pb (II)	Нет данных	Нет данных
	Fe (III)	76,0±3,1	Нет данных

В то же время она обеспечивает лучшую воспроизводимость результатов при определении ионов Pb (II) и дает возможность определять содержание ионов Fe (III). В целом, содержание меди и свинца в исследуемом чае не превышает установленных норм ПДК.

Список литературы

1. СанПиН 42-123-4089-86. Предельно допустимые концентрации тяжёлых металлов в продовольственном сырье и пищевых продуктах. М., 1992. 56 с.
2. Неудачина Л.К., Лакиза Н.В., Лебедева Е.Л. Электрофоретическое определение содержания ионов меди (II) в водах после комплексообразования с этилендиаминтетрауксусной кислотой // Заводская лаборатория. 2011. Т. 77, №1. С. 8–13.
3. Неудачина Л.К., Лебедева Е.Л., Кузнецов А.О. Применение капиллярного зонного электрофореза для определения содержания меди в чае // Химия растительного сырья. 2011. №4. С. 161–167.

ОЦЕНКА МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА НЕКОТОРЫХ ДИКОРАСТУЩИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ СИБИРСКОГО РЕГИОНА

И.Д. Зыкова, А.А. Ефремов

*Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия),
e-mail: izeykova@sfu-kras.ru*

На современном этапе медицинская и пищевая промышленность предлагает потребителю широкий ассортимент многочисленных высокоэффективных продуктов питания, обогащенных растительными компонентами, концентратами лекарственного растительного сырья или веществами растительного происхождения. Растительный материал в составе этих продуктов, несомненно, является источником поступления в организм человека всевозможных химических элементов, разнообразных по своей физиологической и биологической роли, с достаточно высокой биодоступностью. Все это придаёт продуктам на основе растительного сырья дополнительный особый интерес, ценность и актуальность при назначении их в качестве профилактических средств, с целью предупреждения ряда заболеваний, использовании для устранения некоторых дискомфортных состояний человека и дисбалансных явлений в его организме, а также для коррекции некоторых недостатков питания [1].

В связи с этим сегодня большое значение приобретают исследования макро- и микроэлементного состава лекарственных растений, обусловленного не только генетическим, но и влиянием экологических факторов окружающей среды. Растения, являясь природными адсорбентами и накопителями элементов, в том числе токсических, представляют опасность для здоровья человека, т.к. тяжелые металлы способны передаваться по цепочке «почва – растение – человек». Появляется возможность по установленным в ходе исследований элементам-маркерам определить территориальную принадлежность собранного лекарственного растительного сырья, а также выявить так называемые территориальные токсиканты, риск высоких концентраций которых может обнаруживаться в сырье, собираемом на определенной территории.

Исследования проводили в 2011 г. в естественных популяциях дикорастущих лекарственных растений окрестностей г. Красноярска вдали от селитебных территорий в период массового цветения. Опытный материал (надземную часть растений): лабазника вязолистного, володушки золотистой, чистотела большого, донника лекарственного, донника белого и тимьяна енисейского собирали в сухую погоду в фазу цветения растений в июле-августе месяце. Собранные образцы сушили на воздухе в подвешенном состоянии при температуре окружающей среды в затененном месте.

Визуальных признаков токсического влияния на растение избыточных количеств каких-либо элементов, содержащихся как в почве, так и в атмосфере, отмечено не было. Для анализа отбирали как отдельные экземпляры растений, так и средние пробы с определенной единицы площади в местах массового произрастания. Очищенные от минеральной пыли надземные органы измельчали и методом квартования брали пробы для элементного анализа.

Определение зольности разных частей растения проводили в 3 параллельных пробах. Измельченные образцы растительного сырья помещали в алундовые тигли и выдерживали в муфельной печи при температуре 550–600 °С при доступе воздуха до полного озоления. Полученную золу после охлаждения взвешивали на аналитических весах.

Содержание минеральных элементов определяли с использованием атомно-эмиссионного спектрометра Thermo Scientific iCAP-6500 DUO и программного пакета iTEVA. Данное оборудование и программное обеспечение предназначено для проведения количественного элементного анализа. Спектрометр оборудован системой двойного обзора плазмы (аксиального и радиального), что позволяет определять элементы, как в высокой, так и в низкой концентрации. Исследуемые спектральные линии элементов выбирались так, чтобы они не накладывались на линии других элементов, присутствующих в образцах, что может привести к завышению реальных значений концентрации. Итоговая концентрация элементов определялась сравнением интенсивности аналитического сигнала образца с интенсивностью сигнала калибровочного стандарта на длине волны соответствующей выбранной линии. Суммарная погрешность определения количественного содержания элементов составляла не более 5% от определяемой величины.

Коэффициент извлечения элементов, показывающий массовую долю каждого микроэлемента, перешедшую в водный настой, рассчитывали по формуле

$$\alpha = \frac{V \cdot C_1}{m \cdot C_0} \cdot 100\%,$$

где α – коэффициент извлечения, %; V – объем экстрагента, использованного для получения извлечения, л; C_1 – содержание элемента в извлечении, мг/л; m – масса сырья, использованного для получения извлечения, г; C_0 – содержание элемента в сухом сырье, мг/кг.

Одним из показателей, характеризующих общий уровень минеральных веществ в растениях, является их зольность (табл. 1). Данные по элементному составу приведены в таблице 2.

Во всех исследуемых образцах содержание таких элементов как Ag, As, Be, Bi, Ga, In, Sb, Se, Sn составляет меньше 0,01–0,03 мг/кг. Для всех исследуемых образцов отмечается значительное содержание Si, Fe и Sr, особенно высоко содержание железа у тимьяна енисейского.

В силу отсутствия предельно допустимых концентраций (ПДК) содержания токсичных элементов для лекарственного растительного сырья, в качестве ориентировочного критерия экологической чистоты был использован ПДК для чая, принятый в России (Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов СанПиН 2.3.2.560-02) [2]. Из группы наиболее токсичных и относительно распространенных элементов были определены концентрации таких элементов, как Zn, Cd, Pb. Эти элементы относятся к приоритетным загрязнителям биосферы и подлежат первоочередному контролю. Концентрации Co и Pb в надземной части исследуемых растений не превышают предельно допустимых концентраций. Содержание Zn в лабазнике вязолистном, доннике белом и тимьяне енисейском выше его ПДК (согласно СанПиН 2.3.2.560-02, концентрация Zn не должна превышать 10 мг/кг).

Исследования элементного состава лекарственного растительного сырья – многоэтапный и многогранный процесс и изучением элементов только непосредственно в растительном материале далеко не ограничивается. Нами были установлены особенности перехода различных химических элементов из растительного сырья в лекарственные формы, в виде которых они употребляются человеком в процессе лечения: настои и отвары. Отмечено, что извлечение тяжелых металлов из лекарственного растительного сырья происходит неравномерно: так кадмий и кобальт одинаково переходит в настои и отвары, свинец больше переходит в настои, чем в отвары; для меди характерна обратная зависимость. Самый большой процент перехода из лекарственного растительного сырья в лекарственные формы обнаружен для свинца (в настои – 63,4%, отвары – 17,8%). Большое значение имеет реакция: в кислой среде свинец извлекается более интенсивно. Наименьший процент перехода в лекарственные формы отмечен для бария (1,6% в отвары) и для меди (2,6% в настои). Около 50% железа переходит в настои, что немаловажно для приготовления железосодержащих лекарственных препаратов.

Таблица 1. Содержание золы в надземной части растений, %

Лабазник вязолистный	Володушка золотистая	Чистотел	Донник желтый	Донник белый	Тимьян енисейский
5,5±0,2	5,0±0,2	9,8±0,2	5,4±0,2	6,3±0,2	7,5±0,2

Таблица 2. Макро- и микроэлементы надземной части дикорастущих лекарственных растений Сибирского региона, в мг/кг в пересчете на абс. сухое сырье

Элемент	Растение					
	Лабазник вязолистный	Володушка золотистая	Чистотел большой	Донник лекарствен- ный	Донник белый	Тимьян енисейский
Ag	<0,01	<0,01	<0,01	< 0,02	< 0,02	<0,01
As	<0,01	<0,01	<0,01	< 0,02	< 0,02	<0,01
B	30,5	11,1	11,2	17,1	43,0	12,1
Ba	36,1	2,5	10,0	6,1	12,6	33,1
Be	<0,002	<0,010	0,003	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Bi	<0,01	<0,01	<0,01	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Co	<0,01	0,063	<0,01	0,1	0,14	0,3
Ca	6,3	6,0	10,4	8,0	22,0	6,2
Cu	10,1	2,7	5,3	3,3	6,1	11,5
Cd	0,040	0,002	0,050	0,0004	0,002	0,100
Fe	62,0	23,0	83,0	70,0	13,65	545,0
Mn	18,1	38,0	6,7	9,3	23,0	39,0
Ga	<0,01	<0,01	<0,01	< 0,02	< 0,02	< 0,02
In	<0,002	<0,01	<0,01	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Ni	2,3	3,2	0,3	0,8	1,7	0,8
Pb	–	0,2	–	0,4	0,4	–
Sb	<0,04	<0,01	< 0,02	< 0,02	< 0,01	< 0,02
Se	<0,02	<0,01	< 0,02	< 0,02	< 0,01	< 0,02
Si	502,0	90,0	188,0	199,0	281,0	184,0
Sn	<0,01	<0,01	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Sr	33,0	27,0	35,0	47,0	74,0	33,0
Ti	3,2	1,5	6,1	4,3	5,7	44,0
V	–	0,05	–	0,2	0,3	–
Zn	19,3	8,2	4,3	7,5	12,4	11,3

Примечание: «–» означает, что элемент не определялся.

Список литературы

1. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М., 1989. 439 с.
2. Санитарные правила и нормы 2.3.2.1078-01. Гигиенические требования к безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. Продовольственное сырье и пищевые продукты. М., 2002.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ *SCHIZONEPETA MULTIFIDA* L. (LAMIACEAE L.)

М.А. Мяделец

Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 8/2, Новосибирск,
630090 (Россия), e-mail: MarinaMyadelets@yandex.ru

Schizonepeta multifida L. (Схизонепета многонадрезанная) – многолетнее травянистое растение семейства *Lamiaceae* L., ксерофит, распространен в Сибири, на Дальнем Востоке, Монголии и Китае (Маньчжурия). [1]. Применяется в тибетской и монгольской медицине [2]. Обладает антигельминтным, антисептическим, противопаразитарным, ранозаживляющим терапевтическим действием [3]. Экстракты, полученные на основе водных извлечений, обладают антимикробным действием [4]. В исследовании на лабораторных мышах продемонстрировано влияние водного экстракта *Schizonepeta multifida* на основные ферменты антиоксидантной защиты теплокровного организма: каталазы и супероксиддисмутазы. Полученные результаты позволяют судить о возможности применения *S. multifida* как растения, повышающего адаптационные возможности теплокровного организма [5]. Из биологически активных веществ установлено наличие флавонов, флавонолов, аурионов, а также ортодигидрофлавоноидов флавоноидов [6], флавоноидов (гликозиды апигенина, лютеолина, хлорогеновая и неохлорогеновая кислоты) [7], эфирных масел, установленного состава [8, 9].

Важной характеристикой лекарственного растительного сырья является содержание химических элементов, которое будет влиять на фармакологическую активность [10]. В связи с этим целью данной работы явилось изучение элементного состава *Schizonepeta multifida* L. и его способности накапливать элементы в зависимости от уровня содержания их в почве.

Исследованные образцы сырья (надземная часть) *Sch. multifida* L. были собраны в фазу цветения растений во второй декаде июля 2013 г. в естественных местах произрастания на территории Республики Хакасии (РХ). Сырье собрано в типичных для данного вида условиях произрастания – мелководные степи, суходольные луга. Сырье было собрано в пяти точках, расположенных в пределах трех административных районов (табл. 1). Одновременно отбирались образцы почвы из зоны расположения корневой системы изучаемого вида.

Определение элементного состава проведено методом атомно-абсорбционной спектроскопии (прибор Квант-2А). Содержание элементов приведено в пересчете на воздушно-сухое сырье. Содержание золы определяли по ГФ [11]. Для оценки способности растений накапливать элементы рассчитывались коэффициенты биологического поглощения (КБП) – отношение содержания элемента в золе растения к содержанию в корнеобитаемом слое почвы [12].

Методом атомно-абсорбционной спектроскопии в надземной части *Sch. multifida* определено содержание 12 макро- и микроэлементов (табл. 2). Как элементы высокой степени биогенности, преобладают К (3,08–3,70% от массы сырья), Са (0,80–1,06%), Mg (0,20–0,34%). Сравнивая количественное содержание химических элементов в зависимости от места произрастания исследуемого вида растения, следует отметить, что наиболее варьирует содержание Fe, Ni, Sr, Са. Содержание общей золы составляет 8,56–9,23%.

Таблица 1. Характеристика места сбора исследуемых образцов

№ образца	Место сбора
I	Крупнодерновинная степь, окр. с. Салбык, Усть-Абаканский р-он РХ, 552 м. над ур. м.
II	Полидоминантная злаковая мелкодерновинная степь, окр. с. Биджа, Усть-Абаканский р-он РХ, 954 м. над ур. м.
III	Лесной суходольный луг, обочина дороги, Богградский р-он РХ, 1129 м. над ур. м.
IV	Закустаренная мелкодерновинная степь, Богградский р-он РХ, 1200 м. над ур. м.
V	Закустаренная мелкодерновинная степь, Музей-заповедник «Казановка», Аскизский р-он РХ, 937 м. над ур. м.

Таблица 2. Содержание макро- и микроэлементов в сырье *Sch. multifida*

Элемент	I		II		III		IV		V	
	мг/кг	КБП	мг/кг	КБП	мг/кг	КБП	мг/кг	КБП	мг/кг	КБП
K	37000	3,28	34000	2,28	33960	4,65	37000	10,2	30800	4,22
Na	56	0,01	28	0,002	43	0,01	42	0,01	100	0,01
Ca	8000	1,25	8200	0,35	10360	1,25	9200	0,25	10600	1,25
Mg	3200	2,25	3400	1,54	2760	1,06	2000	1,37	2800	2,22
Fe	200	0,015	56	0,0035	68,8	0,01	34	0,01	400	0,02
Ni	0,4	0,04	0,06	0,003	0,39	0,02	н/обн*	–	н/обн	–
Mn	32	0,05	24	0,04	14	0,05	18	0,01	44	0,04
Zn	15,9	0,52	18,3	0,41	19,9	0,51	18	0,78	16,9	0,19
Sr	15,8	0,20	15,4	0,27	59,8	0,22	45,5	0,13	9,7	0,14
Co	0,4	0,02	н/обн	–	н/обн	–	н/обн	–	0,3	0,03
Cu	6,1	0,28	6,4	0,32	5,6	0,26	6,2	0,75	6,1	0,43
Cr	н/обн	–	<0,2	<0,004	<0,2	<0,004	н/обн	–	<0,2	<0,01

Примечание: * - элемент не обнаружен

Анализируя коэффициенты биологического поглощения исследуемых химических элементов по классификационной системе А.И. Перельмана [12], следует отметить, что К и Mg являются элементами, энергично накапливаемыми растениями *Sch. multifida*. К элементам среднего захвата относятся Са, Zn, Cu, слабого захвата – Na, Fe, Mn, Sr, Co, Cr.

На основании проведенного анализа можно отметить, что надземная часть *Sch. Multifida* может служить для организма человека источником необходимых макро- и микроэлементов.

Список литературы

1. Флора СССР / Под ред. Б.К. Шишкина. М.; Л., 1954. Т. XX. 555 с.
2. Дикорастущие полезные растения флоры Монгольской Народной Республики. Л., 1985. Т. 23. 236 с.
3. Дикорастущие полезные растения России / Отв. ред. А.Л. Буданцев, Е.Е. Лесновская. СПб., 2001. 663 с.
4. Мяделец М.А., Водолазова С.В. Антимикробная активность сухих экстрактов и эфирных масел из надземной части видов семейства *Lamiaceae* L. Вопросы общей ботаники: традиции и перспективы // Материалы Междунар. науч. конференции. Казань, 2006. Ч. 2. С. 74-76.
5. Сердюков Д. С., Мухина Е. С. Водный фитозэкстракт *Schizonepeta multifida* как препарат, повышающий антиоксидантный статус организма // Вестник Хакасского государственного университета. 2012. №2. С. 5–8.
6. Сердюков Д.С. Оценка антиоксидантной ценности *Schizonepeta multifida* // Современные наукоемкие технологии. 2013. №9. С. 52–53.
7. Растительные ресурсы СССР: цветковые растения, их химический состав, использование. Л., 1986. 336 с.
8. Королюк Е.А., Ткачев А.В. Эфирное масло двух видов *Schizonepeta*, произрастающих в Горном Алтае // Химия растительного сырья. 2002. №1. С. 53–56.
9. Мяделец М.А., Домрачев Д.В., Водолазова С.В. Исследование химического состава эфирных масел *Nepeta sibirica* L., *Thymus petraeus* L. и *Schizonepeta multifida* L., произрастающих на территории Республики Хакасия // Химия растительного сырья. 2012. №4. С. 119–124.
10. Ловкова М.Я., Рабинович А.М., Пономарева С.М. и др. Почему растения лечат. М., 1990. 256 с.
11. Государственная фармакопея СССР. 11-е издание. М., 1989. Вып. 2. 400 с.
12. Перельман А.И. Геохимия ландшафта. М., 1966. 392 с.

FRAGARIA ORIENTALIS LOSINSK.: ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ, РЕЗУЛЬТАТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В МЕДИЦИНСКОЙ ПРАКТИКЕ

Г.Я. Мечикова

Дальневосточный государственный медицинский университет, ул. Муравьева-Амурского, 35,
Хабаровск, 680000, (Россия), e-mail: galina.m.ya@mail.ru

Земляника восточная (*Fragaria orientalis* Losinsk., род *Fragaria* L., семейства розоцветные – *Rosaceae* Juss.) является широко распространенным восточноазиатским видом. Встречается на российском Дальнем Востоке (Приморье, Приамурье), в Восточной Сибири, Республике Саха (Якутия). *Fragaria orientalis* Losinsk. не имеет официального статуса, тем не менее, широко используется в народной медицине Сибири и Дальнего Востока [1].

За более чем десятилетний период изучения земляники восточной нами получены результаты, позволяющие рассматривать это растение как потенциальный сырьевой аналог официального вида рода *Fragaria* L. – земляники лесной (*Fragaria vesca* L.). Немаловажен тот факт, что восточноазиатский вид имеет достаточно обеспеченную и доступную сырьевую базу на Дальнем Востоке и в Восточно-Сибирском регионе – образует заросли, имеющие промысловое значение [2].

Целью представленной публикации является освещение основных направлений комплексного химического исследования листьев *Fragaria orientalis* Losinsk. и обобщение полученных результатов.

Сырьем для исследований являлись листья земляники восточной, заготовленные в различных географических пунктах ареала вида в 2003–2013 гг. Образцы сырья собирали в природных популяциях Хабаровского края, Амурской области, Забайкальского края, Приморского края, Республике Саха (Якутия). Всего было использовано более 100 образцов сырья.

Важной составляющей, которая определяет в принципе перспективность применения в медицине любого растительного сырья, является содержание в нем биологически активных веществ в терапевтической дозе, то есть в количестве, при котором возможно проявление биологической активности на живой организм. В этой связи на протяжении всего периода исследования нами проводился мониторинг накопления в листьях земляники восточной флавоноидов, суммы фенольных соединений, а также окисляемых веществ, извлекаемых водой, полисахаридов и экстрактивных веществ. Выбор перечисленных групп основывался на результатах предварительного скрининга химического состава листьев земляники восточной, который проводили с помощью известных в фитохимии качественных цветных реакций, а также с помощью бумажной и тонкослойной хроматографии.

Для определения содержания флавоноидов была предложена дифференциальная спектрофотометрия [3]. Оценка количества фенольных соединений проводили по разработанной оригинальной методике, в основу которой положена реакция Фолина-Дениса [4]. Окисляемые вещества, извлекаемые водой, полисахариды и экстрактивные вещества определяли в соответствии с ГФ XI для растительного сырья [5]. Все используемые методы были адаптированы к изучаемому объекту.

В ходе проведенных исследований установлено, что содержание флавоноидов в листьях земляники восточной может достигать 5,5%, окисляемых веществ, извлекаемых водой – до 23%, суммы фенольных соединений по реакции Фолина-Дениса – до 19%, полисахаридов и экстрактивных веществ до 6 и 37%, соответственно. Таким образом, на основании полученных данных можно говорить о высоком потенциале листьев земляники восточной как лекарственного растительного сырья. Наиболее значимыми с точки зрения количественного содержания являются группы фенольного комплекса. Логично предположить их ведущую роль и в проявлении фармакотерапевтических эффектов исследуемого растения, аналогично сырью официального вида.

Для выделения индивидуальных соединений из биологически активной композиции листьев земляники восточной был использован традиционный общепринятый подход: экстракция водным спиртом, упаривание экстракта под вакуумом с последующим фракционированием и делением суммы веществ на хроматографической колонке. Для колоночной хроматографии использовали полиамидный сорбент фирмы «Woelm» (Германия) и силикагель марки Silicagel L 100/400 (Чехословакия). Контроль за процессом разделения осуществляли методом ТСХ на пластинках «Kieselgel 60 F₂₅₄» (Merck). Очистку полученных веществ проводили методами избирательной жидкостной экстракции, микроколоночной рехроматографии на полиамиде и силикагеле, препаративной ВЭЖХ и ТСХ, перекристаллизации из различных растворителей. Выделенные очищенные индивидуальные вещества изучали с помощью УФ-спектроскопии в присутствии комплексообразующих и ионизирующих добавок, ИК- и ЯМР-спектроскопии (¹H и ¹³C, DEPT, COSY, HSQC, HMBC), масс-спектрометрии, химических превращений (кислотный гидролиз) и физических констант (температура плавления, угол вращения).

В результате проведенного исследования впервые в листьях земляники восточной структурно идентифицировано более 15 веществ, являющихся представителями практически всех позиций классических групп полифенолов: флавоноиды, гидроксикоричные кислоты, кумарины, дубильные вещества и др. Обращает на себя

внимание разнообразию флавоноидного состава *Fragaria orientalis* Losinsk. – найдены производные флавонолов, флаванов, халконов, среди которых выделены и минорные вещества, редко встречающиеся в природе. Кроме того, количество выделяемых некоторых веществ из группы фенолов и их чистота позволяет рассматривать это растение как сырьевой источник для получения Государственных стандартных образцов, используемых в фитохимическом анализе.

Широкий спектр исследований был проведен в направлении изучения изменчивости компонентного состава и количества биологически активных веществ в листьях земляники восточной на внутри- и межвидовом уровне. В качестве объекта для сравнительного анализа межвидовой изменчивости был выбран официальный вид – земляника лесная.

Хроматографический анализ не выявил значимых внутривидовых различий по набору основных флавоноидов между исследованными популяциями земляники восточной приуроченных к разным географическим зонам. Между тем, установлено влияние географического фактора на количественное накопление в листьях исследуемого вида суммы фенольных соединений. Количество веществ фенольной природы достоверно больше накапливается в южной части ареала земляники восточной.

Сравнение хроматографических профилей земляники восточной и земляники лесной показало, что виды имеют сходство по основным мажорным компонентам флавоноидного характера. Объективные межвидовые различия в компонентном составе видов выявлены для представителей гидроксикоричных кислот. Установленный межвидовой отличительный биохимический признак имеет больше теоретическое значение при решении вопросов систематики. Для практической фармации более привлекателен результат сравнительной оценки количественного содержания веществ фенольного характера в земляники восточной и земляники лесной. Так, в образцах 2003–2010 гг. заготовки сравнение данных по критерию Стьюдента выявило различия в содержании флавоноидов и суммы фенольных соединений между видами – в земляники восточной содержание этих групп веществ достоверно выше ($t_{\text{эксп}} > t(P; f)_{\text{крит}}$), чем в земляники лесной.

В плане решения практических задач было также исследовано накопление биологически активных веществ в сырье земляники восточной в процессе сезонного развития растения, а также влияние температуры сушки листьев земляники восточной на содержание в них биологически активных веществ. По результатам проведенных экспериментов выявлены определенные закономерности, которые позволили обосновать оптимальные сроки сбора и рациональные приемы сушки сырья исследуемого растения. Результаты легли в основу Инструкции по сбору и сушке листьев земляники восточной [6].

Методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой проведено определение элементного состава листьев земляники восточной [7]. В исследованных образцах установлено от 24 до 32 элементов. Растение накапливает комплекс эссенциальных элементов (железо, медь, цинк, марганец, хром, селен, молибден, кобальт) и условно эссенциальных элементов (мышьяк, бор, литий, никель, кремний, ванадий). Многие элементы содержатся в сырье земляники восточной в терапевтически значимых количествах, что предполагает использование этого растения для коррекции микроэлементозов.

Таким образом, комплексные исследования выявили, что листья земляники восточной содержат уникальное сочетание биологически активных веществ, заключающееся в разнообразии групп фенолов с макро- и микроэлементами. Подобные сочетания природных веществ, а также достаточно высокий уровень их накопления практически во все фазы сезонного развития растения являются достаточно объективными причинами, позволяющими считать землянику восточную одним из перспективных растений отечественной научной медицины. Данный вывод подкрепляется и результатами фармакологических исследований вида. В экспериментах *in vivo* настоек и фитокомплекс из листьев земляники восточной не уступали по биологической активности сырью официального вида – земляники лесной. В ряде случаев для восточноазиатского варианта выявлена фармакологическая активность, значительно превышающая активность европейского вида.

Список литературы

1. Шретер А.И. Лекарственная флора Советского Дальнего Востока. М., 1975. 327 с.
2. Швецова Н.Е. Ресурсы некоторых лекарственных растений в бассейне рек Тугнуй-Сухара (Бурятия) // Растительные ресурсы. 2005. Т. 41, вып. 2. С. 65–73.
3. Мечикова Г.Я., Загузова Е.В., Степанова Т.А. Определение суммы флавоноидов в листьях земляники восточной // Дальневосточный медицинский журнал. 2005. №2. С. 78–81.
4. Мечикова Г.Я., Загузова Е.В., Степанова Т.А. Количественное определение суммы фенольных соединений в листьях земляники // Химико-фармацевтический журнал. 2007. Т. 41, №2. С. 38–41.
5. Государственная Фармакопея СССР: Общие методы анализа. МЗ СССР. 11-е изд., доп. М., 1987. Вып. 1. 336 с.
6. Мечикова Г.Я., Степанова Т.А., Матюшенко Н.В. Влияние способов сушки листьев земляники восточной (*Fragaria orientalis* Losinsk.) на содержание биологически активных веществ // Химия растительного сырья. 2013. №2. С. 183–187.
7. Мечикова Г.Я., Бердников Н.В., Степанова Т.А., Будю А.Е. Элементный состав листьев земляники восточной // Дальневосточный медицинский журнал. 2008. № 1. С. 103–106.

КОМПОНЕНТЫ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В ПРЕПАРАТАХ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ

С.С. Халиков¹, О.И. Теплякова², Н.Г. Власенко²

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 (Россия), e-mail: salavatkhalikov@mail.ru

²Сибирский НИИ земледелия и химизации сельского хозяйства, р.п. Краснообск, Новосибирский район, Новосибирская область, 630501 (Россия)

Современное сельское хозяйство России нуждается в экологически безопасных и высокоэффективных пестицидах с низкой нормой расхода действующего вещества. Это решает многие вопросы экологии, и в тоже время экономически оправдано. Одним из путей снижения нормы расхода препарата является использование технологии механохимической модификации известных и применяемых на практике пестицидов с помощью вспомогательных веществ (полимеров, ПАВ, наполнителей и пр.) [1]. Это в полной мере относится и к протравителям семян. В настоящее время для обработки семян от болезней грибной этиологии широко используют препараты на основе триазолов, которые в той или иной степени обладают рострегулирующей активностью. Она обычно проявляется в ранние фазы онтогенеза и выражается в укорачивании надземной части растения и колеоптиля (ретардантный эффект) и формировании более мощной корневой системы. В стрессовых для растений условиях, в частности при заглублении посевов, ретардантный эффект может трактоваться как фитотоксический, так как всхожесть и вследствие этого потенциальный урожай снижаются.

Среди используемых действующих веществ выраженным ретардантным эффектом характеризуется диниконазол-М, тебуконазол и ципроконазол [2], причем он может усиливаться при неблагоприятных условиях роста и развития растений. Для его преодоления в состав препаратов вводятся различные антистрессовые компоненты.

С этой целью нами проведена механохимическая модификация действующего вещества протравителя тебуконазола с помощью полисахарида арабиногалактана, выделенного из листовенницы сибирской и других полимеров растительного и синтетического происхождения (гидроксиэтилкрахмал, Na-КМЦ, коллоидный кремнезем и др.). При этом предполагалось не только снижение нормы расхода препарата тебуконазола за счет повышения его растворимости, но и изучение влияния полимерных наполнителей на комплекс биологических свойств синтезированных препаратов.

Препараты на испытания готовили путем механохимической активации ТБК с полимерами в различном весовом соотношении компонентов в валковой шаровой мельнице LE-101 с варьированием модуля и времени активации при скорости вращения металлического барабана 50 об/мин (см. табл.1).

Таблица 1. Препараты на основе ТБК и условия их получения

№	Наименование препарата	Состав препарата /содержание ТБК/	Условия активации	
			Время, ч	Модуль
1	Препарат 1	ТБК : АГ=1 : 5 / 17% /	3	1 : 65
2	Препарат 2	ТБК : ГЭК=1 : 5 / 17% /	6	1 : 65
3	Препарат 3	ТБК : силика=1 : 2 / 33% /	4	1 : 85
4	Препарат 4	ТБК : Na-КМЦ=1 : 5 / 17% /	6	1 : 30
5	Препарат 5	ТБК : Na-КМЦ=1 : 10 /9% /	12	1 : 30
6	Препарат 6	ТБК : АГ=1 : 10 /9% /	12	1 : 30
7	Вода-контроль	—	—	—
8	Раксил-контроль	/ 60г /л /	—	—

Исследования по испытанию препаратов проведены в контролируемых лабораторных условиях ($t_{\text{воздуха}} = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) по следующей схеме:

- все варианты опыта заложены в трех повторностях; 15 семян/сосуд (500 г почвы);
- почва – чернозем выщелоченный среднесуглинистый, средней мощности. Отобран (слой 0–25 см) с участка, где не выращивалась пшеница с применением препаратов на основе тебуконазола. Глубина заделки семян 2 см;
- сорт яровой мягкой пшеницы Омская 33; выращена без применения удобрений и фунгицидов. Перед посевом семена калибровали, масса 1000 зерен = 39,8 г;
- обработку препаратами проводили за 24 ч до посева. Растворы готовили из расчета расхода воды, применяемого в производственных условиях – 10 л/т. Полив проводили (30 мл/сосуд) через 2 дня.

В ходе наблюдений за динамикой всхожести семян, выявлена ее зависимость от обработки препаратами, а именно, через 24 ч после обработки в двух вариантах (препарат 3 и препарат 4) наблюдалось проклеивание семян. В остальных вариантах опыта отмечено лишь их набухание. Максимальное количество всходов (82,2%) на 3 сутки эксперимента зафиксировано для препарата 3 и препарата 1. По сравнению с ними всхожесть семян,

обработанных препаратом 4, оказалась ниже на 17,4%. В эту дату учета ингибирующий эффект тебуконазола не отмечен только в трех вариантах: препарат 3, препарат 2 и препарат 6. Они в сравнении с чистым контролем (вода, 77,8%) улучшили всхожесть семян на 2–4%. Относительно химического контроля (Раксил 0,5 л/т; 55,6%) все изученные препараты оказались значительно эффективнее: в 5-ти из 6 вариантов получено большее (на 20–26,6%) количество всходов (рис. 1).

Ретардантный эффект в варианте с обработкой Раксиллом (0,5 л/т) начал исчезать к 8-м суткам выращивания пшеницы. К этому времени всхожесть (75,6%) по сравнению с предыдущим учетом повысилась на 20% и была практически равна таковой в контроле (вода; 77,8%). В остальных вариантах опыта, за исключением вариантов с препаратом 3 (+6,7%) и препаратом 2 (+2,2%) новые всходы не появились. В дальнейшем семена пшеницы продолжали всходить на всех вариантах опыта. От 6,6 до 8,9% увеличилось количество всходов при обработке семян препаратами 1, 3 и 6. Более длительный период всхожести отмечен у семян, обработанных препаратами, содержащими Na-KMЦ: за период 7–14-е сутки в вариантах с препаратом 5 и препаратом 4 число проростков увеличилось на 11,1 и 13,4%. В результате на 14-е сутки эксперимента лучший эффект по показателю всхожесть семян (97,8%) получен от обработки препаратом 3. Всхожесть в контрольном варианте с 77,8 возросла до 80% (рис. 2).

К концу третьей недели высота проростков во всех вариантах опыта варьировала слабо, но самыми выравненными по высоте были растения, выросшие из обработанных семян препаратом 3 (см. табл. 2). Однако эти растения, как по сравнению с контролем (вода), так и с вариантами препаратов 1,2,4,5 и 6 были и самыми низкорослыми. Разница в высоте составила 35,0; 14,8; 12,3; 6,5; 12,9 и 9,6%. Относительно химического контроля (17,69 см; 0,035 г) ретардантный эффект от испытываемых препаратов снижался: высота растений увеличивалась на 30,1; 28,9; 17,9; 23,2; 28,5 и 25,9%, а сухая биомасса 1 растения – на 31,4; 22,2; 23,9; 25,5; 34,0 и 38,6%.

Кроме того, относительно химического контроля во всех вариантах опыта увеличилась и масса корней. Максимальные различия (50, 45,5 и 40%) по массе корней (Раксил = 0,06 г) получены в вариантах с препаратами 3, 5, 6 и 1. Аналогичная разница между химическим контролем и препаратами 4 и 2 составила 25 и 33,3%. Масса корней у растений в чистом контроле (вода) = 0,09 г и была выше, чем в варианте с раксиллом на 33,3%.

Корневая система у всех растений, выросших из обработанных семян, возбудителями обыкновенной корневой гнили не поражалась. Наблюдались лишь небольшие точечные побурения неизвестной этиологии. В контроле (вода) число растений с незначительными и неясными побурениями корней и coleoptile составило 10% и 30,5%. Частота встречаемости растений с признаками незначительного побурения coleoptile (менее 10% поверхности) составила 14,6; 7,9; 4,5; 0,0; 7,5 и 5,1%, соответственно от препарата 1 к препарату 6.

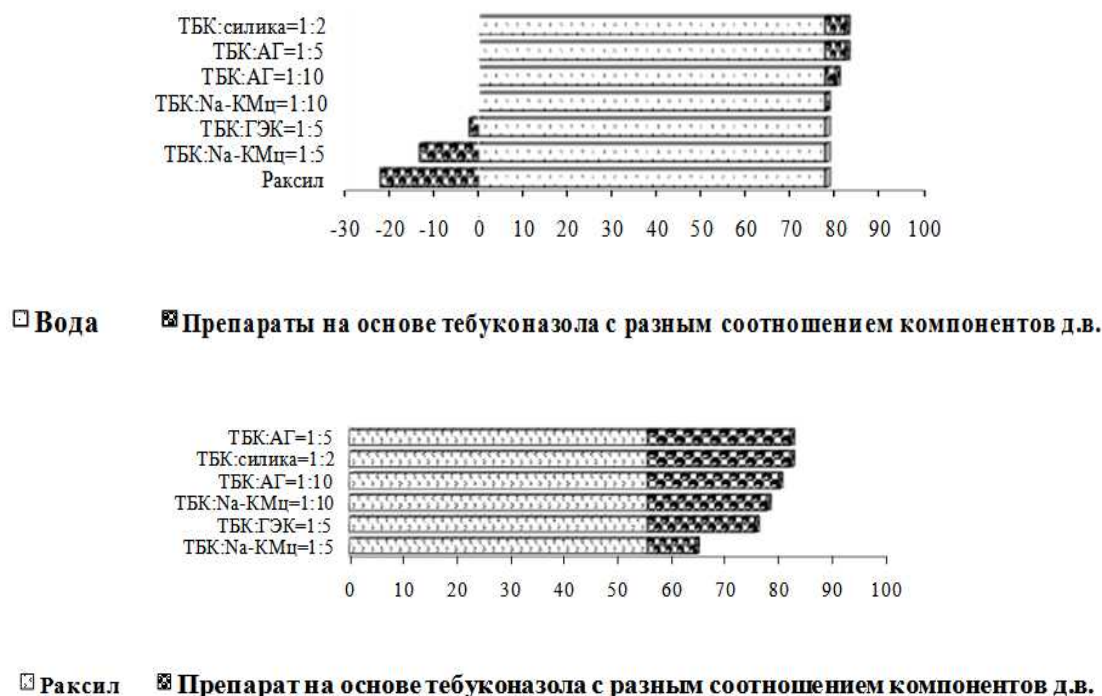


Рис. 1. Проявление ретардантного эффекта через 3 суток после посева семян пшеницы сорта Омская 33, обработанных препаратами, содержащими тебуконазол, 2013 г.



Рис. 2. Эффективность обработки семян пшеницы, обработанных препаратами, содержащими тебуконазол, % всхожести через 14 суток после их посева, 2013 г.

Таблица 2. Влияние препаратов, содержащих тебуконазол, на рост и воздушно-сухую биомассу растений яровой мягкой пшеницы, 2013 г.

№	Наименование препарата	Высота проростка		Воздушно-сухая биомасса одного растения, г
		М±m	Коэффициент выравнивания, %	
1	Препарат 1	25,31±1,14	92,2	0,051±0,006
2	Препарат 2	24,87±0,91	93,7	0,045±0,003
3	Препарат 3	21,56±0,08	99,4	0,046±0,003
4	Препарат 4	23,05±0,59	95,6	0,047±0,001
5	Препарат 5	24,74±1,20	91,6	0,053±0,001
6	Препарат 6	23,86±0,98	92,9	0,057±0,006
7	Вода-контроль	33,17±0,99	94,8	0,057±0,007
8	Раксил – контроль 0,5 л/т	17,69±0,50	95,1	0,035±0,003

Таким образом, механохимическая модификация действующего вещества протравителя тебуконазола с помощью полисахарида арабиногалактана, выделенного из лиственницы сибирской и других полимеров растительного и синтетического происхождения, положительно влияет на всхожесть семян яровой мягкой пшеницы; усиливает корнеобразовательный процесс и увеличивает сухую биомассу растений; снижается частота встречаемости растений с пораженным coleoptile.

Список литературы

1. Халиков С.С., Душкин А.В., Давлетов Р.Д., Евсеев В.И. Создание инновационных фунгицидных средств на основе тебуконазола с привлечением механохимических процессов // Фундаментальные исследования. 2013. №10. С. 2695–2700.
2. Крылов Е.А. Глубина заделки семян и эффективность протравителей // Защита и карантин растений. 2007. №5. С. 29–30.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭКСТРАКТОВ ТОПОЛЯ БАЛЬЗАМИЧЕСКОГО НА АКТИВНОСТЬ ПРОРАСТАНИЯ СЕМЯН ЗЕРНОВЫХ И ЗЕРНОБОБОВЫХ КУЛЬТУР

Е.В. Калюта¹, М.И. Мальцев¹, Т.Н. Александрова¹, О.В. Шепелева², Е.В. Исаева²

¹Алтайский государственный аграрный университет, пр. Красноармейский, 98, Барнаул, 656049 (Россия), e-mail: kalyuta75@mail.ru

²Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: isaevaelena08@mail.ru

Тополь является одной из ценных быстрорастущих древесных пород умеренного пояса России и других стран мира. В Западной Сибири защитные насаждения из тополя бальзамического занимают 42% общей площади. С ним связывают надежды на восполнение дефицита древесины. Вегетативная часть тополя является доступным, легко возобновляемым и богатым биологически активными веществами сырьем, комплексной технологии переработки которого не существует. Создание технологий ресурсосберегающей комплексной переработки вегетативной части тополя бальзамического решит вопросы об утилизации бесценных отходов: коры, веток, почек и листьев [1].

В настоящее время биомасса тополя бальзамического перерабатывается ограниченно с выделением только эфирных масел из всего комплекса соединений. Препараты, созданные на основе биологически активных веществ почек тополя *Populus balsamifera*, обладают противоопухолевой, противовоспалительной, ранозаживляющей активностью, а также оказывают бактерицидное и росторегулирующее влияние на сельскохозяйственные растения [2]. В то же время водные и спиртовые экстракты богаты биологически активными соединениями [3, 4] и могут найти применение в различных областях народного хозяйства.

Одной из задач наших исследований являлось изучение влияния различных экстрактов, полученных из листьев и почек тополя бальзамического, произрастающего в г. Красноярске, на активность прорастания семян яровой пшеницы, сои и бобов.

Для исследования были отобраны листья и почки тополя вегетационного периода 2012 г., из которых получены следующие экстракты: водорастворимые вещества листьев (ВР), спиртовый экстракт листьев (СЭ), эфирное масло почек (ЭМ) и спиртовый экстракт почек (СЭ) [5]. Химический состав вегетативной части тополя определяли общепринятыми в химии растительного сырья методами [6].

Для проведения эксперимента готовили водные эмульсии экстрактов с концентрацией 0,2; 0,4; 0,6 и 0,8 г/л. В качестве контроля использовали вариант с дистиллированной водой. В чашках Петри на фильтровальную бумагу раскладывали по 20 семян пшеницы, 10 – бобов и сои, заливали 20 мл приготовленной эмульсии и наблюдали за активностью прорастания семян в течение 4-х суток при комнатной температуре. Активность прорастания оценивали по количеству проросших зерен (КПЗ).

Основной группой соединений спиртового экстракта почек являются нейтральные вещества, более 60% которых составляют ацилглицериды, эфиров стериннов. В составе спиртового экстракта обнаружены также терпеновые углеводороды (2,8–3,8%) и флавоноиды (3,3–4,8%) – вещества, обладающие антимикробным действием, пигменты: хлорофилл (6–9 мг%) и каротин (1,6–3,1 мг% от а.с.с.) [7]. Состав спиртового экстракта листьев в настоящее время изучается.

Основной группой соединений водорастворимых веществ листьев являются углеводы – 22,8% от а.с.с. или ~ 66% от а.с.в. экстракта (выход составляет 34,6% от а.с.с.). Концентрация редуцирующих веществ в экстракте 1,6 мг/мл. Фракционирование углеводов дало следующие результаты: 55% приходится на кристаллизующиеся моно-, ди- и трисахариды, 23% – коллоидные полисахариды, переходящие в раствор при извлечении водой (декстрины, инулин и другие легкогидролизуемые полисахариды, слизи и часть пектиновых веществ), 22% от суммы углеводов – крахмал. Установлено, что в составе минеральных компонентов водного экстракта листьев тополя присутствуют микроэлементы: марганец – 2,97; железо – 20,78; медь – 37; цинк – 24,8; никель – 3,9 мг/кг. Присутствие никеля и железа усиливает питательную ценность экстракта, так как наличие их даже в небольших количествах, чрезвычайно сильно активизирует жизнедеятельность микроорганизмов, а также имеет значение для стартово-пусковых механизмов прорастания семян [8, 9].

Основной группой соединений эфирного масла почек тополя бальзамического являются сесквитерпеновые углеводороды, на долю которых приходится в среднем по году 94,4% от суммарного масла, в составе которых основными компонентами являются α , β , γ -эвдесмол, α , β -бизабол, 2-фенилэтил 2-метилбутаноат [10].

Наши исследования показали, что действие изучаемых препаратов на активность прорастания семян пшеницы проявлялись уже на 36-ч проведения опыта (рис. 1). В контрольном варианте, с использованием воды, на данный период не было обнаружено признаков прорастания зерна (КПЗ=0), в остальных вариантах прослеживалась определенная зависимость прорастания семян от концентрации изучаемых препаратов. При этом максимальный эффект наблюдался при концентрации 0,4–0,6 г/л. Так, активность прорастания при обработке семян пшеницы водным экстрактом листьев и спирторастворимых веществ почек тополя составила 30%.

Количество проросших семян на 4-е сутки проведения эксперимента в контрольном варианте с водой соответствовало варианту с экстрактом эфирного масла (КПЗ=7). Наибольшее влияние на прорастание семян пшеницы оказывают водорастворимые вещества листьев тополя, наименьшее – эфирное масло почек. Это может быть связано с тем, что в составе эфирного масла значительна доля сесквитерпеновых спиртов (до 55%), которые могут ингибировать рост растений на стадии прорастания. На 4-е сутки опыта наибольшее количество проросших зёрен отмечалось при концентрации веществ водного экстракта 0,6 г/л и концентрации веществ спиртового экстракта листьев 0,8 г/л. Активность прорастания семян составила 70%, что в 2 раза выше по сравнению с контролем (рис. 2).

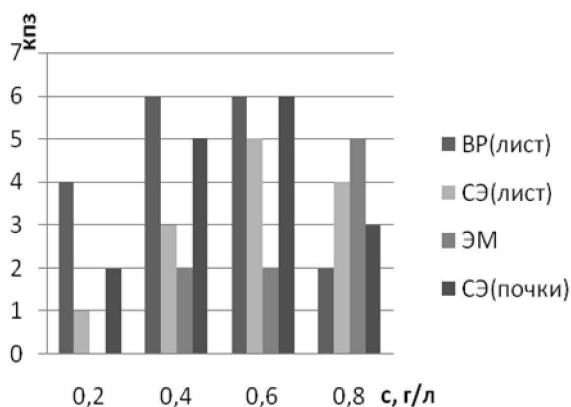


Рис. 1. Влияние вида экстракта тополя и его концентрации на прорастание семян пшеницы на 2-е сутки (контроль КПЗ=0)

На рисунке 3 приведены данные обработки семян бобов и сои водорастворимыми веществами листьев. Из результатов видно, что при концентрации 0,6 г/л активность прорастания бобов составила 80%, что на 10% выше по сравнению с контролем. Влияния водорастворимых веществ листьев тополя на активность прорастания семян сои не выявлено. Аналогичные данные получены и при исследовании других экстрактов вегетативной части тополя, что может быть связано с особенностями биохимического состава семян зернобобовых культур.

Результаты исследования дают основания для продолжения и углубления изучения препаратов, полученных из листьев и почек тополя бальзамического, в качестве росторегуляторов сельскохозяйственных культур.

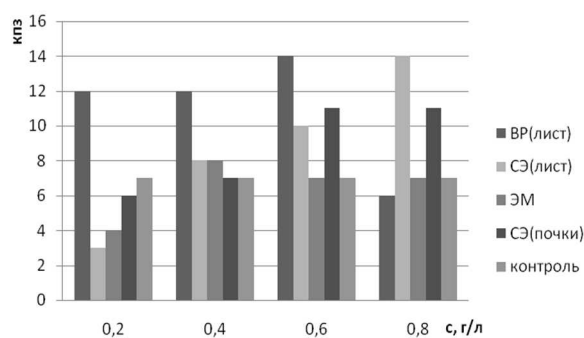


Рис. 2. Влияние вида экстракта тополя и его концентрации на прорастание семян пшеницы на 4-е сутки

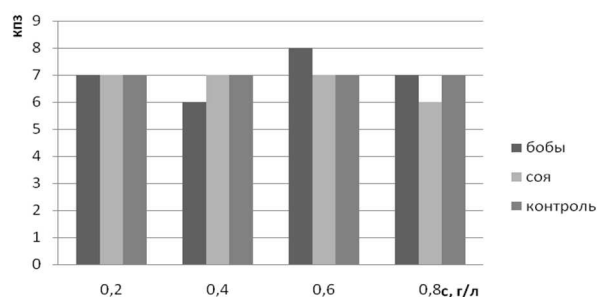


Рис. 3. Влияние водорастворимых веществ листьев тополя на прорастание зернобобовых культур (4-е сутки)

Список литературы

- Исаева Е.В., Рейсер Г.А., Бурдейная Т.М. К вопросу о комплексном использовании вегетативной части тополя // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2007. Т.50, вып. 6. С. 53–56.
- Поляков В.В. Масло тополя бальзамического (*Populus balsamifera*) и производные мирицетина, обладающие биологической активностью : автореф. дис. ... док. хим. наук. Караганда, 1999. 55 с.
- Ионова В.А., Батырханов Е.Е., Имашева Н.М., Щепетова Е.В. Фитохимическое исследование растительных экстрактов из почек и листьев *Populus nigral* // Естественные науки. 2013. №1 (42). С. 99–104.
- Ложкина Г.А., Литовка Ю.А., Рязанова Т.В. Биологическая активность экстрактов и эфирных масел почек тополя бальзамического Красноярского края // Химия растительного сырья. 2008. №1. С. 67–72.
- Патент 2322501 (РФ). Способ комплексной переработки вегетативной части тополя бальзамического / Г.А. Ложкина, Е.В. Исаева. 20.04.08. БИ. №11.
- Рязанова Т.В., Н.А. Чупрова, Е.В. Исаева Химия древесины : в 2 ч. Красноярск, 2011.
- Ложкина Г.А., Исаева Е.В., Рязанова Т.В. Исследование спиртового экстракта почек тополя бальзамического // Химия растительного сырья. 2009. №1. С. 83–87.
- Власюк И.А. Значение микроэлементов для стартово-пусковых механизмов прорастания семян // Биологическая роль микроэлементов и их применение в сельском хозяйстве и медицине. М., 1974. С. 41–47.
- Гринько Н.Н. Экологические аспекты регулирования популяций фитопатогенных микромицетов овощных культур в закрытом грунте : автореф. дис. ... д-ра биол. наук. М., 2001. 37 с.
- Исаева Е.В. [и др.]. Хромато-масс-спектрометрическое исследование летучих компонентов вегетативной части тополя бальзамического // Химия растительного сырья. 2008. №1. С. 63–66.

ВЛИЯНИЕ ЛЕТУЧИХ ФИТОНЦИДОВ ПИХТЫ СИБИРСКОЙ И СОСНЫ СИБИРСКОЙ НА СОЦИАЛЬНО-ПСИХОЛОГИЧЕСКИЙ КЛИМАТ В КОЛЛЕКТИВЕ

Е.А. Ефремов, Р.А. Назиров, А.А. Ефремов

Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия),
e-mail: AEfremov@sfu-kras.ru

Жизнедеятельность человека протекает в условиях постоянного воздействия комплекса климатогеографических, химических, физических, биологических и социальных факторов. При этом большинство из них действуют на человека опосредованно, через так называемые социальные и психологические переменные. С другой стороны, люди располагают особой социальной системой материальной и духовной адаптации, в связи с чем, их биологическая адаптация зависит от социальных условий жизни. Для обозначения психологического состояния группы используются такие понятия, как «социально-психологический климат», «психологическая атмосфера», «социальная атмосфера», «климат организации», «микроклимат» и др. [1].

Как известно, под социально-психологическим климатом (СПК) подразумевается качественная сторона межличностных отношений, проявляющихся в виде совокупности психологических условий, способствующих или препятствующих продуктивной совместной деятельности и всестороннему развитию личности в группе. В связи с этим в условиях воздействия на людей факторов СПК, вызывающих неспецифические изменения в эмоционально-личностной сфере, социально-психологический климат в коллективе следует рассматривать как важный показатель коллективного здоровья. Несмотря на то, что изучению роли психологических факторов в сохранении здоровья людей в последние годы уделяется значительное внимание, в литературе сведений по данной проблеме недостаточно. В одних условиях группа функционирует оптимально и ее члены получают возможность максимально полно реализовать свой потенциал, в других – люди чувствуют себя некомфортно, стремятся покинуть группу, проводят в ней меньше времени, их личностный рост замедляется [2].

Немаловажную роль в создании и поддержании здорового СПК в коллективе играет здоровье всех членов коллектива. Здоровый СПК может быть только у физически здоровых людей, что является немаловажным фактором существования всех коллективов.

В этом плане особый интерес вызывают исследования по влиянию природно-климатических условий функционирования коллектива на его СПК. Спектр таких исследований довольно широк и охватывает множество факторов, одним из которых является влияние летучих выделений дикорастущих растений на СПК коллектива. В данной части работы мы исследовали влияние летучих фитонцидов хвойных пород древесных растений Сибири (пихты сибирской и сосны сибирской) на СПК и сопротивляемость простудным заболеваниям коллектива на примере студентов 1-го курса Сибирского федерального университета.

Основная часть. Для исследования были взяты две группы студентов по 25 человек в каждой – группа А и группа Б. Группа А – группа, где все ее члены подвергались санации эфирным маслом (пихта+сосна), группа Б – контрольная группа.

Распыление летучих фитонцидов осуществляли два раза в неделю на практических занятиях в течение 1,5 часов. Для этого в аудитории, в которой проводились практические занятия, с частотой 1 раз в 10 мин с помощью диспенсера распылялась смесь эфирных масел в течение 15 секунд. Доза распыления подбиралась так, чтобы концентрация эфирного масла была в пределах 1–3 мг/м³, как в хвойном лесу. Длительность эксперимента составляла один месяц в начале учебного года.

Социально-психологические свойства коллектива (СПСК) оценивались опросом респондентов обеих групп по методикам О. Немова [3]. Полученные данные опроса испытуемых приведены в таблице 1.

Таблица 1. СПСК контрольной группы студентов, полученные в результате опроса до эксперимента (числитель) и после эксперимента (знаменатель)

Качество	Процент респондентов, оценивших данный показатель, %				
	идеальный	оптимальный	средний	низкий	очень низкий
Ответственность	16/12	24/36	40/40	20/12	0/0
Коллективизм	32/20	48/44	0/12	20/24	0/0
Сплоченность	8/12	56/48	0/12	36/28	0/0
Контактность	20/8	64/64	8/12	8/16	0/0
Открытость	8/8	8/24	56/40	28/28	0/0
Организованность	12/12	24/24	56/52	8/12	0/0
Информативность	12/12	40/32	36/44	12/12	0/0

Основной процент студентов, оценивших практически все качества СПСК, в данном случае находится на уровне средний и оптимальный. После эксперимента показатели немного изменились, но в целом все осталось в тех же пределах среднего и оптимального уровней, что может означать, что результаты попали в предел ошибки и шкалы лжи. В группе А, респонденты которой подвергались санации эфирным маслом, картина несколько иная (см. табл. 2).

Как видно из представленных данных, процент респондентов, оценивающих качества СПСК, по методике О. Немова после месячной санации аудиторных помещений заметно сдвигается в сторону улучшения: процент студентов, оценивающих эти качества как идеальные и оптимальные возрос, а процент «низкой» оценки снизился. При этом практически все студенты группы А отмечают улучшение самочувствия, работоспособности. Все это отразилось на успеваемости студентов группы А, по сравнению с группой Б. По итогам контрольной недели по химии студенты группы А улучшили показатели на 68%, а студенты группы Б – всего лишь на 23%.

Хорошо известно, что многие эфирные масла обладают бактерицидной активностью по отношению к микробным сообществам окружающей среды. В период нашествия массовых простудных заболеваний в коллективах людей появляется повышенная вероятность таких заболеваний, передающихся воздушно-капельным путем. В таком случае применение эфирных масел для санации помещений или для ингаляции верхних дыхательных путей человека приводит к защитной профилактике и снижает вероятность простудных заболеваний.

Сопrotивляемость организма человека простудным заболеваниям определенным образом связана с укреплением иммунной системы человека. Очевидно, что чем меньше в окружающей среде микробных сообществ, тем меньше вероятность снижения иммунной защиты человека.

В этой связи нами оценена санационная активность эфирного масла пихты сибирской и сосны сибирской, а также их отдельных фракций, полученных в динамике их выделения через определенные промежутки времени, и биологическая активность полученных масел с использованием тест-систем *in vitro*. Кроме того в период ноябрь – декабрь 2013 г. зафиксирована величина простудных заболеваний в контрольной и экспериментальной группах студентов в количестве 25 человек в каждой.

Для исследования санационных свойств эфирных масел пользовались седиментационным методом Коха [4]. Микробное число воздуха подсчитывалось по правилу Омелянского.

Из полученных данных (табл. 3) следует вывод о том, что последние фракции эфирного масла пихты сибирской+сосны сибирской обладают более сильным санирующим эффектом по отношению к микробным сообществам воздушной среды закрытых помещений. Очевидно, что снижение количеств микробных сообществ будет укреплять иммунную систему человека и снижать вероятность простудных заболеваний при санации помещений смесью эфирных масел.

Таким образом, для создания эффективного бактерицидного препарата необходимо применять последние фракции эфирного масла пихты сибирской и сосны сибирской, которые более богаты сесквитерпеновыми углеводородами.

Фармакологическую активность эфирного масла или их смесей можно определять также с помощью молекулярных тест-систем *in vitro*, в качестве которых предложено использовать фермент системы антиоксидантной защиты каталазу [5–6]. Каталаза (КАТ) играет ключевую роль в обеспечении регуляции свободно радикального окисления клетки и может служить мишенью для лекарственных средств.

Данные таблице 4 показывают, что при добавлении пихтового масла значительно увеличивается скорость реакции фермента КАТ в сравнение с контролем. Учитывая тот факт, что активация КАТ анализируемым веществом коррелирует с наличием в нем антиоксидантных свойств, и следовательно, эфирное масло пихты сибирской обладает ярко выраженными антиоксидантными свойствами [7].

Таблица 2. СПСК группы студентов А до санации (числитель) и после санации помещения в течение месяца (знаменатель)

Качество	Процент респондентов, оценивших данный показатель, %				
	идеальный	оптимальный	средний	низкий	очень низкий
Ответственность	20/32	24/28	36/36	20/4	0/0
Коллективизм	24/28	40/56	24/16	12/0	0/0
Сплоченность	32/32	24/24	24/36	20/8	0/0
Контактность	40/52	28/32	20/16	12/0	0/0
Открытость	32/40	36/32	24/24	8/4	0/0
Организованность	44/56	28/32	16/4	12/8	0/0
Информативность	36/44	32/44	24/12	8/0	0/0

Таблица 3. Эффективность санации воздуха различными фракциями эфирных масел

Эфирное масло	Концентрация микроорганизмов в 1 м ³ воздуха						
	До санации	Через 15 мин после санации	Через 1 ч	Через 2 ч	Через 3 ч	Через 4 ч	Через 12 ч
Сосна сибирская + пихта сибирская (<i>Pinus sibirica</i> R. + <i>Abies sibirica</i> L.) 1 фракция	7210	<u>2518</u> -65	<u>2411</u> -66	<u>2210</u> -69	<u>2413</u> -66	<u>2517</u> -65	<u>4813</u> -33
Сосна сибирская + пихта сибирская (<i>Pinus sibirica</i> R. + <i>Abies sibirica</i> L.) 3 фракция	7418	<u>2380</u> -68	<u>2300</u> -69	<u>2163</u> -71	<u>2170</u> -71	<u>2210</u> -70	<u>4366</u> -41
Сосна сибирская + пихта сибирская (<i>Pinus sibirica</i> R. + <i>Abies sibirica</i> L.) 5 фракция	7344	<u>2211</u> -71	<u>1977</u> -73	<u>1677</u> -77	<u>1700</u> -77	<u>1834</u> -75	<u>2234</u> -70

Примечание. В числителе – в абсолютных числах; в знаменателе – динамика, %

Таблица 4. Биологическая активность отдельных фракций эфирного масла пихты сибирской в реакции замедления скорости разложения пероксида водорода каталазой

Скорость ферментативной реакции, %						
Компонент	Фракция 1	Фракция 2	Фракция 3	Фракция 4	Фракция 5	Цельное масло
Скорость реакции КАТ	165,70	167,81	164,82	113,54	111,41	231,61
Контроль (скорость реакции фермента без добавления эфирного масла)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Таким образом, эфирное масло пихты сибирской обладает ярко выраженной бактерицидной и антиоксидантной активностью, что будет способствовать укреплению иммунной системы человека при его попадании внутрь.

Для определения влияния санации воздуха на сопротивляемость организма человека простудным заболеваниям мы в ноябре – декабре отследили заболеваемость студентов СФУ. Оказалось, что в течение этого периода из 25 студентов контрольной группы 8 человек заболели простудным заболеванием – диагноз ОРВИ. Среди 25 студентов экспериментальной группы с простудой обратился только один студент.

Таким образом, в процентном отношении имеем: санация воздушного пространства аудитории уменьшает вероятность простудных заболеваний в ноябре – декабре 2013 г. в 8 раз (заболевшие в контрольной группе – 32%, заболевшие в экспериментальной группе – 4%).

Список литературы

- Волчкова В.И. Социально-психологический климат в педагогическом коллективе // Высшее образование в России. 2009. №1. С. 167–170.
- Багрецов С.А., Кузич С.А. Индивидуально-психологические факторы совместимости личности и малой группы // Человеческий фактор: Проблемы психологии и эргономики. 2004. №1. С. 24–28.
- Парыгин Б.Д. Социально-психологический климат коллектива. Пути и методы его изучения / под ред. В.А. Ядова. Л., 1981. 192 с.
- Быков В.А., Дубинская В.А., Ребров Л.Б., Минеева М.Ф., Скуридин С.Г., Евдокимов Ю.М. Комплексный подход к изучению механизмов действия противомикробных и противовирусных средств // Химико-фармацевтический журнал. 2008. Т. 42, №3. С. 3–8.
- Патент 2181892 (РФ). Способ выявления веществ, обладающих антиоксидантными свойствами, *in vitro* / В.А. Дубинская, В.А. Быков, М.Ф. Минеева. 2001.
- Дубинская В.А., Поляков Н.А., Ефремов А.А., Ефремов Е.А. Определение биологической активности эфирных масел с помощью биотест-систем *in vitro* // Химия растительного сырья. 2013. №3. С. 149–153.

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОТИВОПАРАЗИТАРНОГО СРЕДСТВА «САУСАЛИН»

А.Н. Жабаяева, Х.И. Итжанова, С.М. Адекенов

АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», Караганда, 100009,
(Республика Казахстан), e-mail: phyto_pio@mail.ru

Качественное и эффективное лечение паразитоза желчевыводящей системы (лямблиоз, описторхоз) представляет важную проблему, особенно у населения, живущего в районе рек Оби, Енисея, Днепра, Иртыша и Ишима. При этом описторхоз диагностируется у 50% жителей Обь–Иртышского бассейна рек, охватывающий

10 краев и областей России и Казахстана. По данным Минздрава РК, за последнее время заболеваемость описторхозом на 100 тыс. человек населения Казахстана составила в среднем 11,6 тыс. человек.

Поиск лекарственных веществ антипаразитарного действия из эндемичных видов растений и разработка оригинальных препаратов на их основе является одной из актуальных задач химии биологически активных соединений и фармацевтической науки.

В Международном научно-производственном холдинге «Фитохимия» проведены химическое и фармакологическое изучения сосюреи солончаковой (*Saussurea salsa* (Pall.) Spreng), основными компонентами которой являются сесквитерпеновые лактоны, а сумма их составляет основу субстанции противоописторхозного, противолямблиозного средства «Саусалин» [1-4].

Нами разработана технология комплексной переработки сырья сосюреи солончаковой (*Saussurea salsa* (Pall.) Spreng) – источника противолямблиозного и противоописторхозного средства «Саусалин». Экстракт сосюреи солончаковой (*Saussurea salsa* (Pall.) Spreng) – сухая масса второго этапа комплексной переработки, полученная методом сублимационной сушки, является компонентом твердой лекарственной формы – таблеток.

Целью данного исследования является разработка технологии таблеток с сухим экстрактом сосюреи солончаковой.

Сухие растительные экстракты, как правило, гигроскопичны, поэтому для увлажнения таблеточной массы, содержащей растительный экстракт, не рекомендуется применение воды.

Основными критериями приемлемости для прессования таблетлируемой массы являются ее текучесть, сыпучесть и прессуемость. В связи с этим в качестве вспомогательных веществ и наполнителей использовали: лактозу (сыпучесть – 7 г/с, прессуемость $4,0 \pm 1,0$ кг/с); МКЦ (микрокристаллическая целлюлоза) – (сыпучесть – 3 г/с, прессуемость – $30,0 \pm 0,5$ кг/с); магния карбонат основной (сыпучесть – 12 г/с, прессуемость – $3,5 \pm 0,5$ кг/с).

Для уменьшения внутреннего и внешнего трения использовали: кальция стеарат, аэросил и крахмал картофельный.

Перед нами стояла задача по определению оптимального соотношения наполнителей, разрыхляющих, смазывающих вспомогательных веществ в таблеточной массе и разработки технологии, позволяющей получить таблетки. Подобраны 4 модели таблеток, наиболее близких по составу, отличающихся соотношением активной субстанции, вспомогательных веществ и последовательностью их смешивания. Составы моделей приведены в таблице 1.

Общая технология получения гранул заключается в следующем: рассчитанное количество лактозы, микрокристаллической целлюлозы, крахмала картофельного, магния карбоната измельчали и просеивали через сито диаметром отверстий 30 мм. Сухой экстракт саусалина, аэросил, кальция стеарат просеяли через сито диаметром 40 мм.

В смеситель V-образный под вакуумом загрузили вспомогательные вещества и субстанцию саусалина, перемешивали в течение 45 мин и увлажняли приготовленным раствором спирто-водного увлажнителя различной концентрации. Влажную массу сушили при температуре 40–45 °С до остаточной влажности 2,5–3%. Сухую грануляцию проводили через сито с диаметром отверстий 1,5 мм. Для опудривания в смеситель загружали сухие гранулы, аэросил и кальция стеарат.

Проведены исследования по определению технологических параметров таблетлируемой массы саусалина: насыпная масса, сыпучесть, остаточная влага. Насыпную плотность и сыпучесть определяли на приборах фирмы «Erweka модель SVM 121/221», а для определения сыпучести марки GTL.

Полученные данные свидетельствуют об однородности гранулята. Мы получили гранулы саусалина с размером частиц от 0,5 до 1,5 мм более 70%, а менее 0,5 мм составило 20%. Проведенные исследования показали, что оптимальной по технологическим свойствам (по показателям насыпная масса и сыпучесть) является таблетлируемая масса саусалина модели №2, обеспечивающая положительную работу таблеточного пресса. Влажность остаточного гранулята находилась в пределах 1,82 до 3,05%, оказавшегося наименее гигроскопичным и в связи с этим наиболее стабильным при хранении.

Таблица 1. Модельные образцы таблеток ядер с экстрактом сосюреи солончаковой

Наименование ингредиента	Количество ингредиентов модели на 1 таблетку, г			
	1	2	3	4
Саусалин (субстанция)	0,120	0,120	0,120	0,120
Лактоза	–	0,338	–	0,223
Крахмал картофельный	0,050	0,037	0,100	0,062
Микрокристаллическая целлюлоза	0,150	–	0,075	0,090
Магния карбонат	0,175	–	0,200	–
Кальция стеарат	–	0,005	0,005	–
Аэросил	0,005	–	–	0,005
Итого:	0,5	0,5	0,5	0,5

Таблеточную массу прессовали на таблеточном прессе марки BWI Manesty Tableting & Cjating System, Англия. Для оценки качества таблеток саусалина 0,12 г со средней массой $0,50 \text{ г} \pm 5\%$, определяли высоту, диаметр, твердость, прочность на истирание. Фармакопейный показатель – «распадаемость» проводили на приборах тестирования фирмы «Erweka», (Германия), по методикам ГФ РК, Т. 1, с. 236. Результаты испытаний 3 серий таблеток ядер саусалина приведены в таблице 3.

Таблица 2. Технологические характеристики таблеточной массы

Номер эксперимента	Фракционный состав, мм	Насыпная масса, г/см ³	Сыпучесть, г/с	Остаточная влага, %
I	0,1–1,2	0,716	4,55±0,22	2,5–2,61
II	0,5–1,5	0,720	4,65±0,25	2,55–2,73
III	0,2–1,3	0,722	4,88±0,24	1,82–2,84
IV	0,16–1,4	0,719	4,91±0,23	2,46–3,05

Таблица 3. Определение показателей качества ядер – таблеток саусалин

Наименование показателей	Норма	Результат определения		
		010313	020413	030513
Внешний вид	Таблетки с риской и фаской, светло-коричневого цвета с зеленоватым оттенком с вкраплениями. По внешнему виду должны соответствовать требованиям ГФ РК, т.1, общая статья «Таблетки»	Соответствует	Соответствует	Соответствует
Распадаемость	Не более 15 мин	1 мин	1 мин	1 мин
Прочность	Не менее 97 %	99,6%	0,5%	99,6%
Твердость	Не менее 3,5 кПа	4,2–4,7 кПа	5,0–5,5 кПа	4,3–5,5 кПа
Диаметр	12 мм	12,1 мм	12,1 мм	12,1 мм
Высота таблетки	–	2,55–2,6 мм	2,55–2,6 мм	2,55–2,6 мм
Средняя масса	0,5 г	0,5071 г	0,5029 г	0,5100 г
Отклонение от средней массы	±5 %	+2,5–0%	+1,7–2,2%	–2,1%; +1,4%

Таким образом, в результате проведенных нами исследований определено оптимальное соотношение наполнителей, разрыхляющих, смазывающих вспомогательных веществ в таблеточной массе и разработана технология получения таблеток на основе субстанции саусалин – источника получения оригинального противопаразитарного средства.

Список литературы

1. Инновационный патент РК № 23374 Способ получения противотрихомонадного, противолямблиозного и противовоспалительного средства «Саусалин» из соссуреи солончаковой *Saussurea salsa* (Pall.) Spreng / Адекенов С.М.
2. Драб А.И., Адекенов С.М., Мартынова Е.Н. Противолямблиозная активность экстракта *Saussurea salsa* (Pall) Spreng, in vitro // Актуальные проблемы создания новых лекарственных препаратов природного происхождения : сб. науч. тр. СПб., 2003. С. 65.
3. Драб А.И., Мартынова Е.Н., Пак Р.Н. и др. Изучение противопаразитарных и противовоспалительных свойств экстракта *Saussurea salsa* Pall. (Spreng.) // Фундаментальные проблемы фармакологии : тезисы докладов съезда фармакологов. М., 2003. С. 164.
4. Баешева Д.А. Фитопрепараты растения рода Соссюрея в фармакотерапии экспериментального описторхоза : автореф. дис. ... докт. мед. наук. Астана, 2008. 38 с.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФИТОПРЕПАРАТА ФЛОРАБИС ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ МАСТИТА КОРОВ

Д.Н. Щербakov^{1,2}, В.В. Серебров²

¹Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия),
e-mail: shherbakova_ns@vector.nsc.ru

²ООО ИПК «Абис», пром. площадка ГНЦ ВБ «Вектор», р.п. Кольцово, Новосибирский р-н.,
Новосибирская обл. (Россия)

Воспаление молочной железы (дисфункция молочной железы) – это полиэтиологические и полифакторное заболевание [1, 2]. Мастит является одним из наиболее распространенных заболеваний коров [3]. Воспаление вымени может быть асептическим, но в большинстве случаев мастит носит инфекционный характер [4–6]

В настоящее время известен ряд препаратов для лечения мастита коров: дифумаст, диомаст, мастиет форте, мимифорт и другие. В их состав входят антибиотики, сульфаниламидные, нитрофурановые и другие препараты. Как правило препараты вводятся внутрицистрально [7]. Применение при мастите антибиотиков либо антибиотиков в сочетании с химиотерапевтическими препаратами создает ряд проблем. В первую очередь необходимо учитывать, что после введений препараты длительное время выделяются с молоком. Это ухудшает качество молока, ведет к нарушению технологии приготовления сыров, молочнокислой продукции, низкое качество которых негативно сказывается на состоянии здоровья человека.

Учитывая проблемы стоящие при применении существующих препаратов, а именно недостаточная профилактическая и лечебная эффективность, а также наличие побочных эффектов поиск новых альтернативных методов и средств для лечения мастита, остается актуальным.

Долгое время известен препарат, получаемый из отходов лесной промышленности, – хлорофиллин натрия [8]. Этот препарат имеет биологическую активность, делающую его привлекательным для использования в качестве противомаститного средства.

Цель работы – изучить эффективность применения фитопрепарата флорабис для лечения мастита коров.

Экспериментальная часть. Известно, что основу хлорофилла составляет порфириновое ядро, в состав которого при выделении входят катионы натрия. В биологических системах эта молекула, как правило, ассоциирована с ионом металла, имеющим большую атомную массу (гем, витамин В₁₂). Для усиления биологической активности препарата было решено включить в его состав ионы Co²⁺. В качестве источника ионов Co²⁺ использовали CoCl₂ или CoSO₄. Для получения препарата навески хлорида кобальта (сульфата кобальта) и хлорофиллина натрия пихты растворяли в диметилсульфоксиде, до конечной концентрации CoCl₂ – 1 масс.% (CoSO₄ – 1,19) и хлорофиллина натрия пихты – 5 масс.%, при этом после добавления к раствору соли кобальта в диметилсульфоксиде хлорофиллина натрия пихты раствор изменял окраску. Оценку противомаститной активности препарата проводили на базе животноводческой фермы ФГУП «Элитное» Россельхозакадемии. Период проведения работ с 5 сентября по 12 октября 2012 г. Объектом служили коровы черно-пестрой голштинизированной породы.

Для проведения опыта были выбраны коровы, у которых в молоке содержане соматических клеток составляло более 200 000 в 1 мл. Количество соматических клеток в молоке определяли визуально в пробах после дойки из каждой четверти вымени, используя Калифорнийский мастит-тест ДеЛаваль СМТ.

Перед применением препарат смешивали с девятью частями стерильного физиологического раствора, интенсивно встряхивали и вводили внутрицистрально в пораженную долю вымени исходя из расчета 10 мл полученной суспензии на одну долю вымени. Препарат применяли 1 раз в день.

Наличие ингибирующих веществ и антибиотиков в молоке определяли в объединенной пробе молока после применения препарата в течение 7 суток. При этом забор проб молока осуществлялся через 12 часов после последней процедуры санации внутрисоскового канала.

Результаты. Из 241 коровы (общее поголовье дойных коров) с признаками дисфункции молочной железы было выявлено 14 животных, что составило 5,8%.

В ходе работы было установлено, что санация внутрисоскового канала препаратом приводит к значительному снижению количества соматических клеток в молоке. Так, через трое суток после санации количество клеток в объединенной пробе снизилось с 1 000 000 до 500 000, на 5-е и 7-е сутки количество соматических клеток составляло менее 200 000 в 1 мл.

Биологическая эффективность препарата составила 67±2%. Наблюдение за коровами в течение одного месяца после применения препарата показало, что функция молочной железы устойчиво сохраняется у 80±2% коров. Анализ молока на содержание антибиотиков и ингибирующих веществ показал их полное отсутствие после применения препарата.

Выводы

1. Эффективность разработанного противомаститного препарата на основе биологически активной суммы кислот экстрактивных веществ пихты и Co^{2+} при дисфункциях молочной железы, сопровождающих маститы, составила $67 \pm 2\%$ с устойчивой ремиссией в течение месяца у $80 \pm 2\%$ коров.

2. Препарат не приводит к накоплению в молоке ингибирующих веществ и антибиотиков при санации им внутри соскового канала вымени коров.

3. Молоко во время и после применения препарата может использоваться в пищевых целях без ограничений.

Список литературы

1. Карташова В.М. Научные основы борьбы с маститами коров в молочных комплексах // Развитие молочного и мясного скотоводства в СССР. М., 1980. С. 337–341.
2. Petrovski K.R., Trajcev M., Buneski G. A review of the factors affecting the costs of bovine mastitis // Journal of the South African Veterinary Association. 2006. Vol. 77, N2. Pp. 52–60.
3. Решетка М.Б. Распространение мастита у коров и разработка средства профилактики мастита в период сухостоя // Научный журнал КубГАУ. 2013. №88(04).
4. Bradley A.J. Bovine mastitis: an evolving disease // The Veterinary Journal. 2002. Vol. 164, N2. Pp. 116–128.
5. Phuektes P., Browning G.F., Anderson G., Mansell P.D. Multiplex polymerase chain reaction as a mastitis screening test for *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus agalactiae*, *Streptococcus dysgalactiae* and *Streptococcus uberis* in bulk milk samples // Journal of Dairy Research. 2003. Vol. 70, N2. Pp. 149–155.
6. Barkema H.W., Schukken Y.H., Lam T.J.G. M., Beiboer M.L., Wilmink H., Benedictus G., Brand A. Incidence of clinical mastitis in dairy herds grouped in three categories by bulk milk somatic cell counts // Journal of dairy science. 1998. Vol. 81, N2. Pp. 411–419.
7. Андреев С.В., Комаров В.Ю., Белкин Б.Л. Эффективность препарата «этрис-1» при лечении мастита коров в лактационный период // Животноводство России в условиях ВТО: от фундаментальных и прикладных исследований до высокопродуктивного производства материалы. 2013. С. 55–57.
8. ОСТ 56-33-85. Хлорофиллин натрия хвойный. Технические условия. М., 1985. 12 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ТЕХНИКИ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ

Л.Г. Князева, В.И. Вигдорович, А.И. Петрашев, Е.Г. Кузнецова

*Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов
РАСХН, пер. Ново-Рубежный 28, Тамбов, 392022 (Россия), e-mail: vitin-10@mail.ru*

На протяжении многих лет в нашей стране наблюдается значительный дефицит консервационных составов для защиты техники от атмосферной коррозии. По разным причинам (закрытие производства, выпуск мелкими партиями и др.) большинство отечественных разработок в настоящее время не доступны потребителям. Частично дефицит покрывается за счет импортных материалов, которые не только дороги, но к тому же характеризуются неизвестным химическим составом и токсичностью. Использование экологически безопасных материалов весьма актуально при временной противокоррозионной защите техники и металлоконструкций, используемых, например, в сельском хозяйстве. Целью данной работы было исследование полифункциональных свойств некондиционных растительных масел с точки зрения создания на их основе антикоррозионных композиций, обеспеченных быстро возобновляемым сырьем.

Наиболее дешевыми и доступными среди растительных масел являются рапсовое и подсолнечное. В их состав входят триглицериды жирных кислот различной молекулярной массы, небольшое количество свободных жирных кислот, фосфолипиды, которые придают биосырью определенные ингибирующие свойства. Для пленок растительных масел характерны все закономерности, описанные в работах [1–3]. Ранее также было показано [3–5], что неингибированные растительные масла не могут обеспечить противокоррозионную защиту техники и металлоконструкций на открытых площадках из-за плохой адгезии и активного смыва атмосферными осадками. В данной работе с этой целью были исследованы полифункциональные свойства отстоев рапсового (ОРМ) и подсолнечного (ОПМ) масел, собираемые со дна резервуаров, где масла отстаивают (не менее одного месяца) со дня получения после прессования в фермерских хозяйствах Тамбовской области.

Ускоренные коррозионные испытания стальных образцов в термовлагокамере Г-4 и в 0,5 М растворе NaCl (согласно ГОСТ 9.054-75) показали, что пленки ОПМ и ОРМ позволяют полностью защитить их поверхность от коррозии, в отличие от свежих масел, прежде всего за счет концентрирования в них фосфолипидов. Так, защитная эффективность (Z) пленок подсолнечного и рапсового масел при испытаниях в солевом растворе составила 60 и 70% соответственно, в отличие от $Z \approx 100\%$, характерной для их отстоев. Исследования показали, что

нанесение пленок ОПМ и ОРМ по влажной поверхности практически не влияет на обеспечиваемую ими защитную эффективность, эти составы можно наносить на стальные поверхности (Ст3) в условиях повышенной влажности и действия атмосферных осадков. Последнее очень важно при постановке сельскохозяйственной техники на хранение при неблагоприятных погодных явлениях.

Стальные пластины (Ст3), покрытые отстоями подсолнечного и рапсового масел, подвергали длительной выдержке (до 160 сут) в 0,5 М растворе NaCl (табл. 1).

Как свидетельствуют полученные результаты, стальная поверхность под масляной пленкой не подверглась коррозионному разрушению в течение этого времени, следовательно, использование ОПМ и ОРМ позволяет длительно защищать стальную поверхность в агрессивной среде солевого раствора. Было показано, что применение этих материалов перспективно для противокоррозионной защиты стальных изделий при открытом хранении и транспортировке в атмосфере морского климата.

Было исследовано влияние ОПМ и ОРМ на противокоррозионную защиту стальной поверхности, имевшей контакт с минеральными удобрениями: азофоской, аммиачной селитрой, карбамидом, суперфосфатом.

Минеральные удобрения обладают коррозионной активностью, благодаря наличию коррозионно-активных солей (нитратов, хлоридов, сульфатов, фосфатов) и их высокой гигроскопичности. Как показали исследования (табл. 2), в насыщенных растворах минеральных удобрений скорость коррозии стали, определяемая гравиметрическим методом, по сравнению с твердой фазой, возрастает на порядок. Самым агрессивным из исследованных удобрений, как в твердом, так и в жидком состоянии, оказалась аммиачная селитра ($K = 0,023 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$ при контакте с удобрением в твердом состоянии и $K = 0,240 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$ – с насыщенным раствором). Стальные поверхности со следами минеральных удобрений быстрее подвергались коррозионным процессам в 0,5 М растворе NaCl, чем обычные (табл. 3). Наибольшую скорость коррозии наблюдали на стальных пластинах со следами аммиачной селитры ($K = 0,0806 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$). ОПМ и ОРМ обеспечивали полную защиту стальной поверхности, независимо от того есть на ней следы исследуемого минерального удобрения или нет.

Таблица 1. Результаты ускоренных коррозионных испытаний в 0,5 М растворе NaCl

№ п/п	КМ	Время выдержки в 0,5 М растворе NaCl, сутки									
		30		60		90		120		160	
		$K \cdot 10^3, \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$	Z, %	$K \cdot 10^3, \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$	Z, %	$K \cdot 10^3, \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$	Z, %	$K \cdot 10^3, \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$	Z, %	$K \cdot 10^3, \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$	Z, %
1	ОПМ	0	100	0	100	0	100	1,0	98	6	90
2	ОРМ	0	100	0	100	0	100	1,5	97	6,6	89
3	Контроль	18		23		37		50		60	

Примечания. Температура: нанесения пленки 20 °С; проведения эксперимента – комнатная. Толщина покрытия 120 мкм.

Таблица 2. Скорость коррозии стали Ст3 в среде минеральных удобрений

Вид удобрения	Скорость коррозии $\text{г/м}^2\cdot\text{ч}$	
	Твердое состояние	Насыщенный раствор
Азофоска	0,020	0,200
Аммиачная селитра	0,023	0,240
Карбамид	0,010	0,140
Суперфосфат	0,010	0,150

Примечание. Температура проведения эксперимента – комнатная. Продолжительность испытаний – 60 суток.

Таблица 3. Результаты ускоренных коррозионных испытаний стальных образцов со следами минеральных удобрений в 0,5М растворе NaCl

№ п/п	Консервационный состав	Минеральное удобрение	$K \cdot 10^4, \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$	$Z^*, \%$	$Z^*, \%$
1	ОПМ	Азофоска	0	100	100
		Аммиачная селитра	0	100	100
		карбамид	0	100	100
		Суперфосфат	0	100	100
		Без удобрения	0	100	–
2	ОРМ	Азофоска	0	100	100
		Аммиачная селитра	0	100	100
		карбамид	0	100	100
		Суперфосфат	0	100	100
		Без удобрения	0	100	–
3	Контроль	Азофоска	668	–	–
		Аммиачная селитра	806	–	–
		карбамид	465	–	–
		Суперфосфат	518	–	–
		Без удобрения	316		

Примечание. Z^*_1 – защитная эффективность относительно Ст.3, Z^*_2 – защитная эффективность относительно Ст3 со следами соответствующего удобрения. Продолжительность испытаний 14 суток. Температура нанесения пленки 20 °С. Толщина покрытия 120 мкм.

Натурно-стендовые испытания стальных образцов, покрытых ОПМ и ОРМ, свидетельствуют о том, что эти продукты, в отличие от самих масел, полностью защищают стальную поверхность ($Z=100\%$) от атмосферной коррозии в течение 12 месяцев (табл. 4), даже в присутствии следов минеральных удобрений. Отстои обладают хорошей адгезией к стальной поверхности, с течением времени практически полностью высыхают.

Таблица 4. Результаты натурно-стендовых испытаний

Состав покрытия	Защитная эффективность (Z), % в условиях:				
	открытой атмосферы, мес.				неотапливаемого помещения, мес.
Масло	3	6	9	12	12
Подсолнечное масло	65	46	40	35	95
ОПМ	100	100	100	98	100
ОПМ*	100	100	100	98	100
Рапсовое масло	73	64	42	37	97
ОРМ*	100	100	100	97	100
ОРМ	100	100	100	100	100

Примечание. * – нанесены на стальные пластины со следами аммиачной селитры.

Таким образом, проведенные исследования позволяют предположить, что отстои подсолнечного и рапсового масел вполне применимы для временной противокоррозионной защиты сельскохозяйственной техники, в том числе техники для нанесения минеральных удобрений, в период хранения на открытых площадках.

Список литературы

1. Князева Л.Г., Вигдорович В.И., Прохоренков В.Д. Ингибирование коррозии отработавшими моторными маслами // Коррозия: материалы, защита. 2010. №10. С. 25–30.
2. Прохоренков В.Д., Вигдорович В.И., Князева Л.Г., Епифанцев С.С. Состав и противокоррозионные свойства остаточных продуктов очистки и осветления отработанных моторных масел // Практика противокоррозионной защиты. 2003. №3. С. 55–58.
3. Вигдорович В.И., Шель Н.В., Князева Л.Г., Цыганкова Л.Е., Головченко А.О., Прохоренков В.Д. Защитная эффективность масляных композиций в условиях атмосферной коррозии углеродистой стали. Составы на основе отработавших масел // Практика противокоррозионной защиты. 2010. №4 (58). С. 15–26.
4. Князева Л.Г., Прохоренков В.Д. Растительные масла для противокоррозионной защиты // Практика противокоррозионной защиты. 2009. №2 (52). С. 22–27.
5. Таныгин А.Ю., Вигдорович В.И., Таныгина Е.Д. Защитная эффективность рапсового масла и продуктов его рафинирования в условиях атмосферной коррозии // Химия растительного сырья. 2009. №1. С.153–160.

ПОТЕНЦИАЛ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В ПЕРЕРАБОТКЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

О.И. Покровский¹, О.О. Паренаго¹, К.Б. Устинович¹, В.В. Лунин^{1,2}

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр., 31, Москва, 119071 (Россия), e-mail: oleg.pokrovskiy@igic.ras.ru

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Ленинские горы, 1/3, Москва, ГСП-1, 119991 (Россия)

Сепарационные процессы с использованием суб- и сверхкритических флюидов (СКФ) всё шире применяются при выделении биологически активных веществ (БАВ) из природного сырья. Преимущества использования СКФ и сжатых газов в качестве растворителей общеизвестны. Прежде всего это лёгкость отделения целевого продукта после экстракции или фракционирования от растворителя. Сжатый газ после сброса давления мгновенно испаряется, тем самым очистка продукта происходит самопроизвольно, без приложения дополнительных усилий. Плотность, диэлектрическая проницаемость и другие свойства СКФ варьируются в широких пределах при сравнительно небольших измерениях температуры и давления, что дает возможность направленно регулировать его растворяющую способность в многоступенчатых сепарационных процессах. Среди прочего это обуславливает выгодность использования СКФ при работе с термолабильными соединениями, так как селективность растворения может контролироваться не путём изменения температуры, а путём изменения давления. Высокая проникающая способность СКФ обеспечивает большую скорость процессов массопереноса. Дioxid углерода, наиболее распространённый растворитель в сверхкритических флюидных технологиях – нетоксичное, негорючее, химически инертное и дешевое вещество, что обуславливает экономическую и экологическую привлекательность его использования. Лёгкость очистки самого СКФ-растворителя путем его испарения с последующим сжижением

обеспечивает также технологическую простоту его многократного повторного использования. Дополнительные преимущества могут быть связаны с биоцидными свойствами диоксида углерода.

Среди всех сепарационных процессов с использованием СКФ наибольший интерес для переработки растительного сырья представляют технологии сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ) и сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ). СФЭ является наиболее распространённой из СКФ-технологий; её возможности и границы применимости изучены в такой степени [1, 2], что стало возможным говорить о вхождении этого метода в число постоянных рабочих инструментов химии природных соединений [3, 4]. Среди прочего это утверждение находит подтверждение и в материалах конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» прошлых лет [5]. Опубликованные в них результаты работ по использованию СФЭ для извлечения биоактивных компонентов из различных видов растительного сырья [6–17] являются собой весьма репрезентативную подборку, свидетельствующую о глубоком проникновении СФЭ и в российскую фитохимическую практику. Недостаточно прояснённым на данном этапе является лишь вопрос об использовании полярных сорбителей в СФЭ для извлечения низкомолекулярных полярных соединений, таких, как флавоноиды, олигосахара, гликозиды фенолов и терпеноидов, небольшие пептиды и т.п. [см., например, дискуссии в 3 и 4]. При использовании небольших добавок водно-спиртовых сорбителей к СК-СО₂ полярность экстрагента зачастую увеличивается настолько, что это позволяет добиться удовлетворительной скорости извлечения таких компонентов. При этом расход органических растворителей бывает заметно меньше, чем при использовании, например, чистой водно-спиртовой экстракции. Судя по частоте публикаций на данную тему, в ближайшее время и эта сфера применения СФЭ получит широкое распространение.

Преимущества СФХ перед высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ) почти полностью совпадают с таковыми для СФЭ, из чего следовало бы предполагать сравнимую привлекательность препаративной СФХ для очистки БАВ. Однако хроматография со сверхкритическими флюидами не может похвастаться столь же масштабным распространением в рабочую практику фитохимии. Отчасти это обусловлено сложностью конструирования хроматографического оборудования непрерывного действия со сверхкритическими флюидами, однако, на наш взгляд, ключевым фактором является проблема, аналогичная описанного выше для СФЭ недостаточного понимания границ применимости метода. В отличие от экстракции в современной препаративной сверхкритической хроматографии практически никогда не используется чистый СО₂, но почти всегда – смесь СО₂ с жидким сорбителем, нередко многокомпонентным. Содержание сорбителя в подвижной фазе СФХ может достигать очень высоких значений – 50–60% об., и при этом все еще будут проявляться такие полезные свойства, как высокие коэффициенты диффузии и низкая вязкость. Также, как и для СФЭ, существуют определённые границы применимости, в которых использование суб- и сверхкритических флюидов в хроматографии дает наибольшую отдачу. Однако если оптимальная область применимости СФХ в синтетической фармацевтической промышленности очерчена сравнительно чётко, представление же о ней применительно к фитохимии фактически отсутствует.

В Институте общей и неорганической химии на протяжении последних нескольких лет ведутся работы, направленные на проявление границ применимости СФХ, в том числе и в области выделения БАВ из растительного сырья. Одной из наших конечных целей является установление тех классов химических веществ, для разделения смесей которых препаративная СФХ представляет наибольшие перспективы с технологической (селективность, производительность, чистота), экономической (количества расходуемых материалов, стоимость оборудования) и экологической (выбросы ВОК, использование токсичных веществ, эксергия) точек зрения. Представляемая здесь часть исследований была сосредоточена на поиске способов увеличения производительности разделительного процесса в единицу времени при одновременном уменьшении расхода растворителей за счет таргетирования хроматографической селективности. Одна из сильных сторон СФХ заключается в возможности использования самых разнообразных неподвижных фаз и осуществлении разделений за счет различных межмолекулярных взаимодействий. Эта возможность приобретает особое звучание при работе с растительным сырьем, содержащим большое количество структурно близких компонентов и требующим высокоселективных инструментов для очистки. В настоящей работе представляются промежуточные результаты, полученные на этом пути.

Было показано, что одним из классов БАВ, для которого СФХ может считаться перспективным методом препаративной очистки, являются линейные фурукумарины (псоралены), выделяемые из корней и семян Зонтичных, Рутовых и Тутовых растений. В природе линейные фурукумарины в основном представлены тремя типами – 5-замещенные, 8-замещенные и 5,8-дизамещенные. В силу некоторых особенностей их пространственной структуры молекулы 5-замещенных псораленов обладают большими дипольными моментами, чем их 8-замещенные и дизамещенные позиционные изомеры. При использовании сорбентов с привитыми пентафторфенильными группами в СФХ разделение фурукумаринов полностью определяется вкладом электростатических взаимодействий, преимущественно диполь-дипольных. Во-первых, это позволяет достигать очень высокой селективности для структурно близких псораленов, весьма слабо различающихся по остальным молекулярным характеристикам, значимым для сорбции. Во-вторых, это позволяет добиваться элюирования 5-метокси-

псоралена, наиболее перспективного с фармацевтической точки зрения фурукумарина, с наибольшим временем удерживания, что выгодно для последующего построения непрерывного препаративного хроматографического процесса. Данная особенность частично проявляется и в жидкостной хроматографии с тем же сорбентом, но реализовать полное разделение фурукумаринов на пентафторфенильных сорбентах взаимодействий удаётся только в СФХ.

Было показано, что задача выделения индивидуальных лигнанов из растений рода Лимонника также может быть успешно решена с помощью СФХ. Однако в случае схизандринов и гомизидинов обеспечить высоко-селективное разделение за счёт какого-либо специфического взаимодействия не удаётся, и разделение возможно в различных режимах, от водородно-связного до дисперсионного.

Долгое время полагалось, что СФХ с насадочными колонками не в состоянии обеспечить приемлемой эффективности и селективности в разделении летучих компонентов эфирных масел. Однако нами было показано, что благодаря возможности подбирать колонки под конкретные препаративные задачи СФХ может с успехом применяться для выделения биологически активных компонентов из этих объектов. Так, силикагели с привитыми аминными группами обладают высокой селективностью по отношению к гидроксильным производным терпенов. Тяжелые компоненты эфирных масел хорошо разделяются в СФХ при использовании алкильных сорбентов. Для разделения моно- и сесквитерпеноидов, не имеющих кислых протонов в своей структуре, подходит пористый графитированный углерод. СФХ следует признать выгодным препаративным методом разделения термолabileльных дитерпеновых соединений, а также тяжёлых три- и тетратерпенов.

Тяжёлые компоненты липидных фракций, такие как триглицериды и каротиноиды, разделяются в СФХ с высокой селективностью и эффективностью при использовании алкильных сорбентов типа C_{18} и C_{30} . То же самое относится и к различным гомологам пренилированных ароматических соединений. За счет управления растворяющей способностью сверхкритического флюида возможно достижение большей селективности разделения в СФХ даже при доминирующем вкладе неспецифических дисперсионных ван-дер-ваальсовых взаимодействий в сорбцию.

Перспективной с точки зрения внедрения СФХ представляется и сфера выделения флавоноидов из растительного сырья. Несмотря на серьезные успехи ВЭЖХ в этой области, СФХ также может быть привлекательной техникой для некоторых задач в этой сфере, так как способна обеспечить выгоду в селективности за счет возможности реализации нормально-фазового режима разделения. В случае СФХ этот режим свободен от недостатков последнего в его жидкостном варианте, связанных с плохой воспроизводимостью и высокой чувствительностью к наличию следов воды в подвижной фазе. Было показано, что аминные сорбенты обеспечивают очень хорошую селективность в разделении смесей структурно близких флавоноидов. Из-за большой энергии взаимодействия полифенольных соединений с аминными группами в данном случае для подавления искажений хроматографических пиков необходимо применять методы динамической модификации, основанные на введении в подвижную фазу органических солей, нивелирующих влияние вторичных сорбционных центров на формы пиков.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 12-03-31661, а также отделения химии РАН, грант ОХ7.1.

Список литературы

1. Жузе Т.П. Роль сжатых газов как растворителей. М., 1981. 165 с.
2. Supercritical fluid extraction of nutraceuticals and bioactive compounds / ed. by J.L. Martinez. London; New York, 2008. 403 p.
3. Herrero M., Mendiola J.A., Cifuentes A., Ibanez E. Supercritical fluid extraction: recent advances and applications // J. Chromatograph. A. 2010. Vol. 1217. Pp. 2495–2511.
4. Pereira C.G., Meireles M.A.M. Supercritical fluid extraction of bioactive compounds: fundamentals, applications and economic perspectives // Food Bioprocess. Technol. 2010. Vol. 3. Pp. 340–372.
5. <http://conf.chem.asu.ru/index.php/cprm/cprm-2014>
6. Ооржак У.С., Ушанова В.М. Использование коры лиственницы, пораженной грибами *Fomitopsis officinalis* (vill.: fr.) bond. et sing // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : матер. II Всерос. конфер. Барнаул, 2005. Кн. I. С. 340–343.
7. Сизова Н.В., Зибарёва Л.Н., Аврамчик О.А. Содержание биологически активных веществ в экстрактах пихты сибирской // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : матер. III Всерос. конфер. Барнаул, 2007. С. 350–355.
8. Полежаева И.В. Изучение экстракции сжиженной углекислотой надземной части *Chamerion angustifolium* (L.) Holub // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : матер. III Всерос. конфер. Барнаул, 2007. Кн. II. С. 66–70.
9. Рошин В.И. Некоторые аспекты методологии исследования экстрактов из древесной зелени // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : матер. III Всерос. конфер. Барнаул, 2007. Кн. II. С. 136–140.
10. Курганов А.К., Карпицкий В.И., Рошин В.И. Углекислотный метод экстракции пихты сибирской // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : матер. IV Всерос. конфер. Барнаул, 2009. Кн. II. С. 130–131.

11. Бобылёва М.С., Куликов Н.С., Вьюков А.А. Исследование химического состава докритического CO₂-экстракта *Rosa gallica* L. методом ГХ/МС // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : матер. IV Всерос. конфер. Барнаул, 2009. Кн. II. С. 129–130.
12. Адекенов С.М. Проблемы комплексной переработки растительного сырья и разработка эффективных методов получения оригинальных фитопрепаратов // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : матер. IV Всерос. конфер. Барнаул, 2009. Кн. II. С. 20–21.
13. Карпицкий В.И., Карпицкая Л.Г. Антиоксидантная активность продуктов экстракции древесной зелени пихты сибирской // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : матер. IV Всерос. конфер. Барнаул, 2009. Кн. II. С. 125–126.
14. Ивахнов А.Д., Боголицын К.Г., Скребец Т.Э. Низкотемпературная делигнификация древесины в среде сверхкритического диоксида углерода // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : матер. IV Всерос. конфер. Барнаул, 2009. Кн. I. С. 27–28.
15. Черняк Е.И., Вялков А.И., Митасов М.М. и др. Создание препаратов для растениеводства из биомассы хвойных деревьев Сибири // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : матер. IV Всерос. конфер. Барнаул, 2009. Кн. I. С. 266–268.
16. Бобылёва М.С., Куликов Н.С., Вьюков А.А., Трубников А.Н. Исследование докритического CO₂-экстракта мяты перечной (*Mintha piperita* L.) // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : матер. V Всерос. конфер. Барнаул, 2012. С. 239–241.
17. Адекенов С.М. Поиск сесквитерпеновых лактонов в растительных источниках. Выделение, изучение строения молекул и свойства // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : матер. V Всерос. конфер. Барнаул, 2012. С. 246–248.

III. УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ДЕЙСТВУЮЩИХ И СОЗДАНИЕ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И БУМАГИ

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ В ТРАДИЦИОННОЙ МЕДИЦИНЕ

О.И. Ломовский¹, Т.А. Асеева², И.О. Ломовский¹

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск,
630128 (Россия), e-mail: lomov@solid.nsc.ru*

Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ (Россия)

Для большинства стран и населения Земли традиционная медицина остается наиболее доступной разновидностью медицинской помощи, причем именно такие страны характеризуются активным ростом населения. Материалы и методы традиционной медицины серьезно изучаются во всех странах мира, адаптируются применительно к современным условиям. В России, в Бурятии, например, исследуется опыт применения тибетской медицины у народов Сибири [1]. В последние десятилетия успехи связаны с расшифровкой растительных компонентов традиционных средств, сопоставления с современной фармакогнозией, использования в современной медицине, функциональном питании, в профилактике заболеваний человека и животных.

В центре наших интересов находится наименее исследованная часть традиционной медицины – технологии изготовления препаратов. За малопонятными современному человеку традиционными концепциями, экзотическими подходами и технологическими операциями обнаруживаются вполне утилитарные действия и интересная физико-химическая основа, которые могут быть использованы и для решения актуальных задач медицины и фармации. Частое использование в приготовлении традиционных средств операций измельчения, растирания, совместной механической обработки компонентов стимулировало наши исследования в области применения методов механохимии в традиционной медицине. Целью настоящей работы является обзор направлений использования механохимии в приготовлении традиционных лечебных средств и обоснование их физико-химической базы.

Основным анализируемым массивом данных по традиционной медицине являлся тибетский трактат «Джуд ши» в варианте рукописей XII в., изучение которых систематически проводится в Институте общей и экспериментальной биологии СО РАН, Улан-Удэ [1]. Наши начальные эксперименты по тщательному воспроизведению рецептов некоторых традиционных средств, например «золы серебра», Дополнительная Тантра, часть 8, с. 589–590, привели к показательным результатам. Полученный твердый препарат обладал свойствами серебряного буфера, при добавлении воды он обеспечивал концентрацию в растворе соединений серебра около 1 мг/л, что соответствует рекомендуемому содержанию серебра, например, в таких сложных экологических системах, как пресноводные аквариумы [2, 3].

Тематика наших физико-химических исследований определяется пересечением интересов современной механохимии и технологии средств тибетской медицины. Некоторые из исследуемых тем представлены ниже.

Сопоставление параметров механического воздействия в традиционной технологии и механической обработки в современных механохимических реакторах. В механохимических исследованиях применяется несколько способов сравнить энергию единичного механического воздействия в механохимических реакторах со свободно движущимися обрабатываемыми телами. Для шаровых мельниц часто используется параметр « mgh », куда входят масса шара, ускорение (ускорение свободного падения для гравитационных мельниц или расчетное ускорение для планетарных мельниц), расстояние «свободного полета» шара или другого воздействующего тела в реакторе. Для традиционной тибетской ступки эти параметра можно оценить исходя из рисунков Атласа тибетской медицины [4] или музейных данных. В современных механохимических активаторах планетарного типа [5], соответствующее ускорение задается изменением скорости вращения реактора.

Большинство сложных биологически активных веществ нестабильны при механической обработке. Механохимическая устойчивость сложных органических соединений повышается в присутствии целлюлозной или лигноцеллюлозной матрицы [6]. Кинетика механохимического разложения большинства исследованных веществ такова, что позволяет определить «технологические ворота» по интенсивности и длительности обработки, в которых можно осуществлять механохимические реакции сложных органических соединений без их существенной деградации [7].

Вследствие случайного характера движения шаров в планетарных мельницах и атриторах распределение отдельных ударов по энергии очень широко, всегда существует некоторое количество ударов с высокой энергией, разрушающих органические вещества [8]. Для механохимии растительного сырья больше подходят мельницы-активаторы с ограниченной за счет конструкции энергией удара, например, роликовые мельницы [5].

Преимущества твердофазной механохимической обработки перед химическими реакциями в растворах. Широко используемые в традиционной медицине антиоксиданты растительного происхождения неустойчивы в растворах. С другой стороны, в твердом состоянии скорость деградации таких популярных антиоксидантов как диантроновые соединения травы зверобоя или галлокатехины зеленого чая в 1000 раз меньше [9]. В этой связи использование механохимических реакций в смесях твердых компонентов позволяет предотвратить деградацию таких веществ за счет побочных реакций и получить препараты в порошковой форме, устойчивой при хранении.

Другими известными преимуществами механохимических методов переработки растительного сырья являются возможности повысить выход биологически активных веществ, при взаимодействии с водной фазой, повысить селективность выделения, изменить состав выделяемых в водную фазу веществ [7].

Наличие в составах рецептур растений, усиливающих действие компонентов. В сложных составах традиционной медицины компоненты делятся по физико-химическим функциям. Некоторые часто используемые растения вводятся для усиления действия других компонентов, в частности, одним из таких растений является солодка, содержащая глицирризовую кислоту [10]. Используются другие растительные материалы, содержащие растворимые неперевариваемые полисахариды: нейтральные типа бета-глюкана, кислые полисахариды пектины, щелочные полисахариды с аминогруппами. Использование подобных соединений в качестве «средств доставки» биологически активных веществ стало популярным направлением исследований в фармакологической химии, позволяющим повышать эффективность действия лекарственных субстанций синтетического и растительного происхождения [11]. Обсуждаемый механизм действия таких систем заключается в образовании соединений либо комплексов полисахаридов с субстанциями, повышения их растворимости в воде, защите субстанции от побочных реакций в различных участках пищеварительного тракта человека и животных.

Реакции твердофазного гликозилирования для улучшения биодоступности. Реакции образования гликозидной связи между фенольными соединениями и сахарами используются в живых организмах для растворения активных, но малорастворимых полифенольных соединений и обеспечения их транспорта по жидким средам. Образование лигноцеллюлозы за счет формирования гликозидных связей полифенолов лигнина и полисахаридов отвечает за упрочнение растительных тканей. В составе растительного сырья присутствует ряд полисахаридов с сильно различающимися свойствами: растворимые сахара и олигосахариды, лигноцеллюлоза, гемицеллюлоза, кристаллическая и аморфная целлюлоза. Часть полифенольных соединений, связанная гликозидными связями с нерастворимыми формами полисахаридов оказывается в нерастворимой форме и не усваивается организмами. Предполагается, что совместная механическая обработка с растворимыми сахарами может приводить к твердофазному перегликозилированию и повышению эффективности использования биологически активных компонентов растительного сырья. К сожалению, условия твердофазного гликозилирования и перегликозилирования практически не исследованы [12]. Использование в традиционной медицине сахаросодержащего сырья, меда, по-видимому, имеет аналогичную основу.

Реакции дубления для удаления и иммобилизации фитополифенолов из состава растительных препаратов. Лечебное использование растительных препаратов наталкивается на проблемы недостаточной воспроизводимости их действия. Традиционные препараты из растительного сырья содержат большое количество неконтролируемых примесных компонентов, которые могут оказывать побочное действие. В частности, применение экстракта родиолы розовой для лечения сердечной аритмии сопровождается нежелательным изменением ферментного статуса крови [13], по-видимому, за счет выведения белковых ферментов вследствие их взаимодействия с полифенольными компонентами настойки родиолы. В традиционной тибетской медицине широко используются обработки растительного сырья и экстрактов из него белковыми компонентами молока и мяса.

Твердофазные реакции между компонентами растительного сырья. Наглядным примером возможности осуществления таких реакций служит проведение взаимодействия между аморфным кремнеземом рисовой шелухи и галлокатехинами зеленого чая в ходе совместной механической обработки порошков растительного сырья. Результатом такого взаимодействия является образование хелатных мономолекулярных комплексов кремнезема, обладающих ценной биологической активностью, реализованной для получения препаратов хелатированного кремния [14, 15] для ветеринарии и профилактической медицины.

Таким образом, вслед за словами пионера использования тибетской медицины в России и Европе А.П. Бадмаева «В тибетской медицине нет тайн. Существует только неспособность понять знание» мы можем сказать, что механохимические подходы и технологии позволяют понять и эффективно использовать некоторые приемы традиционной фармации в изготовлении современных лечебных и профилактических препаратов из растительного сырья.

Список литературы

1. Асеева Т.А. и др. Тибетская медицина у бурят. Новосибирск, 2008. 324 с.
2. Lomovsky O.I., Aseeva T.A., Shatskaya S.S. Mechanochemical approach in technology of Tibet medicines // III Intern. Conf. «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies» FMBT-2009, Book of Abstracts, Novosibirsk, 2009. Pp.193.
3. Lomovsky O.I., Aseeva T.A. Mechanochemical approaches in the production of traditional medicines // IV Intern. Conf. «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies», FMBT-2013, Book of Abstracts, Novosibirsk, 2013. Pp. 9.
4. Атлас тибетской медицины. <http://www.kunpendelek.ru/library/tibetmed/canon/>
5. Болдырев В.В. и др. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Новосибирск, 2009. 343 с.
6. Ломовский И.О. Устойчивость катехинов зеленого чая в твердой фазе и водном растворе // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. № 20. С. 253–258.
7. Lomovsky O., Lomovsky I. Mechanochemically Assisted Extraction// in Enhancing Extraction Processes in the Food Industry, ed. by N. Lebovka, E. Vorobiev, F. Chemat, NY – London, 2011. Pp. 362–397.
8. Santhanam P.R., Dreizin E.L. Predicting conditions for scaled-up manufacturing of materials prepared by ball milling // Powder Technology. 2012. Vol. 221. Pp. 403–411.
9. Ломовский И.О. Влияние условий механохимической обработки на экстракцию гиперина из травы зверобоя // Химия растительного сырья. 2012. №3. С. 93–99.
10. Толстикова Т.Г. и др. Лекарства из растительных веществ. Новосибирск, 2010. 215 с.
11. Dushkin A.V., Tolstikova T.G., Khvostov M.V., Tolstikov G.A. Complexes of polysaccharides and glycyrrhizic acid with drug molecules. mechanochemical synthesis and pharmacological activity // The Complex World of Polysaccharides / ed. D.N. Karunaratn. InTech. Publisher, 2012. Pp. 573–602.
12. Муравьева Д.А., Самылина И.А., Яковлев Г.П. Фармакогнозия. М., 2002. 654 с.
13. Маслов Л.Н., Лишманов Ю.Б. Кардиопротекторные и антиаритмические свойства препаратов *Rhodiola rosea* // Экспер. клин. фармакол. 2007. Т. 70, №5. С. 59–67.
14. Шаполова Е.Г., Ломовский О.И. Механохимическое взаимодействие гидроксида кремния с хелатирующими полифенольными соединениями и получение растворимых молекулярных форм кремния // Химия растительного сырья. 2011. №4. С. 85–92.
15. Shapolova. E.G., Lomovsky O.I. Mechanochemical solubilization of silicon dioxide with polyphenol compounds of plant origin // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2012. Vol. 38, N7. Pp. 800–805.

МЕХАНОХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ КОНЦЕПЦИИ ЗЕЛЕНОЙ ХИМИИ

А.Л. Бычков, О.И. Ломовский

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия), e-mail: bychkov_a@solid.nsc.ru; bychkov.a.l@gmail.com

Постепенный рост экологической нагрузки на окружающую среду привёл к формированию двух научных направлений – химии окружающей среды и зелёной химии. В рамках первого направления изучаются источники, распространение, устойчивость и воздействие химических загрязнителей и методы борьбы с ними; к зелёной химии относится любое усовершенствование химических процессов, положительно влияющее на окружающую среду, не допускающее образования загрязнений.

В настоящее время зелёная химия (Green Chemistry) и ее технологический раздел Green Engineering набирает большую популярность в науке и активно поддерживается на уровне государства. Так, в программе США «Зеленая химия» ставится задача – довести к 2025–2030 гг. долю биовозобновляемого сырья в химической промышленности до 25%. В Российской Федерации для похожих целей создана Технологическая платформа «Биоиндустрия и биоресурсы» (БиоТех2030), успех которой будет напрямую зависеть от передовых научных разработок в области переработки растительного сырья и биотехнологии.

Целью данной работы является обзор современных достижений, позволяющих определить место, занимаемое механохимическими методами переработки растительного сырья в концепции зелёной химии.

Главным преимуществом механохимии растительного сырья является *возобновляемость исходных материалов* (здесь и далее курсивом выделены выдержки из «принципов зеленой химии», сформулированных в [1]). Кроме того, большинство продуктов, полученных из растительного сырья являются биоразлагаемыми и *после использования не остаются в окружающей среде, а превращаются в безопасные продукты*.

Существует множество примеров механохимических процессов, протекающих *без вспомогательных веществ (растворителей, экстрагентов)* в твердой фазе либо, *при необходимости с использованием безвредной воды* [2]. Так, проведение механохимических реакций, переводящих серотонин, тритерпеновые кислоты, гиперин и т.д. в более растворимую солевую форму облегчает последующую экстракцию биологически активных веществ [3, 4]. При этом последующая экстракция не требует использования органических растворителей, а проходит в водной фазе или, в случае употребления продукта механохимической обработки в качестве компо-

нента корма, физиологическими жидкостями животных. Получаемые в твердой фазе продукты стабильны во времени, а *используемые в процессе вещества минимизируют риск чрезвычайной ситуации, включая утечки, взрыв и пожар.*

Удачным примером того, что современные *химические продукты должны создаваться с эффективностью, достигнутой ранее, но меньшей токсичностью* являются механохимические технологии получения комплексов лекарственных веществ с природными полимерами [5, 6]. Авторами [6] исследованы свойства комплексов ацетилсалициловой кислоты с арабиногалактаном из лиственницы *L. sibirica*. Применение механической обработки смеси реагентов приводит к образованию межмолекулярных комплексов между ацетилсалициловой кислотой и макромолекулами арабиногалактана. Полученные комплексы обладают в два раза большей ulcerогенной активностью, что позволяет снизить дозировку существующих средств или создать новые лекарственные препараты, отличающиеся повышенной безопасностью.

Неполнота передачи энергии к обрабатываемому веществу (не более 3–5% от энергии, затрачиваемой на обработку) во многом сдерживает широкомасштабное применение механохимических методов в промышленности. И если для дорогих продуктов, например маннанолигосахаридных [7] или микроэлементных [8] кормовых добавок с ценой более 100 руб./кг вопрос экономической эффективности стоит не так остро, то для процесса получения биоэтанола из лигноцеллюлозы необходимо *учитывать и минимизировать энергетические затраты и их влияние на окружающую среду и стоимость продукта.*

В настоящее время для перевода углеводных полимеров в низкомолекулярные сахара наиболее перспективными считаются *каталитические процессы*, с использованием ферментов. Для повышения эффективности ферментативного гидролиза применяют множество методов, позволяющих удалять из сырья лигнин и гемицеллюлозу, аморфизовать и активировать целлюлозу, разупорядочивать супрамолекулярную структуру клеточных стенок [9]. Детальное изучение процессов, протекающих при механической активации [10, 11], применение предварительного охрупчивания сырья [12] позволяет уменьшить энергетические затраты на проведение активации лигноцеллюлозы, а выпуск дорогостоящих побочных продуктов из дрожжей [13], образующихся на стадии сбраживания углеводов в биоэтанол, либо использование высоколигнифицированных остатков в виде мелкодисперсного топлива [14] позволяет повысить суммарную экономическую и энергетическую эффективность процесса.

Управление механической стабильностью и реакционной способностью фермент-субстратных комплексов также ведет к снижению затрат на целлюлозолитические ферменты. В [15] показано, что при совместной обработке лигноцеллюлозного субстрата и ферментного комплекса значительно увеличивается устойчивость ферментов к механическому воздействию. Для сохранения каталитической активности в результате обработки в мельнице-активаторе смесей субстрата и фермента необходимо максимально уменьшить время пребывания ферментного препарата в зоне обработки при одновременном увеличении степени заполнения аппарата. Целесообразно использование предварительно аморфизованного субстрата и ферментного препарата в твердой фазе с минимальной влажностью. Растворы ферментов характеризуются меньшей стабильностью, что приводит к необходимости точного контроля равномерности температуры гидролиза.

Таким образом, можно заключить, что применение механохимических методов соответствует концепции зелёной химии и может быть признано перспективным в переработке растительного сырья с экологической точки зрения. Стоит отметить, что особое внимание при разработке новых механохимических технологий необходимо уделять вопросу энергоэффективности обработки, стремиться к осуществлению процессов с участием возобновляемого сырья, ферментативных превращений и без органических растворителей или агрессивных реагентов.

Список литературы

1. Anastas P.T., Warner J.C. Green Chemistry: Theory and Practice. Oxford University Press: New York, 1998. 135 p.
2. Lomovsky O.I., Lomovsky I.O. Mechanochemically assisted extraction. // Enhancing Extraction Processes in the Food Industry. Contemporary food engineering series. N. Lebovka et al. (Ed.), Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York, 2011. Pp. 61–398.
3. Ломовский И.О. Влияние условий механохимической обработки на экстракцию гиперицина из травы зверобоя // Химия растительного сырья. 2012. №3. С. 93–99.
4. Ломовский И.О. Устойчивость катехинов зелёного чая в твердой фазе и водном растворе // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. №20. С. 253–258.
5. Mikhailenko M.A., Shakhtshneider T.P., Boldyrev V.V., Drebuschak V.A., Kuznetsova S.A., Skvortsova G.P. Influence of mechanical treatment on the properties of betulin, betulin diacetate, and their mixture with water-soluble polymers // Chemistry of natural compounds. 2011. Vol. 47, N2. Pp. 229–233.
6. Dushkin A.V., Chistyachenko Y.S., Tolstikova T.G., Khvostov M.V., Polyakov N.E., Lyakhov N.Z., Tolstikov G.A. Pharmacological and physicochemical properties of mechanochemically synthesized supramolecular complexes of acetylsalicylic acid and polysaccharide arabinogalactan from larches *Larix sibirica* and *Larix gmelinii* // Doklady Biochemistry and Biophysics. 2013. Vol. 451, N1. Pp. 180–182.

7. Bychkov A.L., Korolev K.G., Lomovsky O.I. Obtaining mannanoligosaccharide preparations by means of the mechanoenzymatic hydrolysis of yeast biomass // *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2010. Vol. 162. Pp. 2008–2014.
8. Shapolova E.G., Bychkov A.L., Lomovsky O.I. Mechanochemical processing of agricultural wastes into complex feed additives for animals // *Journal of International Scientific Publications: Ecology & Safety*. 2012. Vol. 6, N3. Pp. 65–77.
9. Mood S.H., Golfeshan A.H., Tabatabaei M., Jouzani G.S. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. Vol. 27. Pp. 77–93.
10. Bychkov A.L., Ryabchikova E.I., Korolev K.G., Lomovsky O.I. Ultrastructural changes of cell walls under intense mechanical treatment of selective plant raw material // *Biomass and Bioenergy*. 2012. Vol. 47. Pp. 260–267.
11. Щербакова Т.П., Удоратина Е.В., Макарова Е.И., Будаева В.В. Влияние механохимических воздействий на эффективность ферментативного гидролиза лигноцеллюлозного сырья // *Ползуновский вестник*. 2013. №3. С. 225–230.
12. Голязимова О.В., Политов А.А., Ломовский О.И. Увеличение эффективности измельчения лигноцеллюлозного растительного сырья с помощью химической обработки // *Химия растительного сырья*. 2009. №2. С. 53–58.
13. Bychkov A.L., Lomovsky O.I. Perspectives of using yeast biomass mechanochemical hydrolysis for recycling of alcohol industry wastes // *Journal of International Scientific Publications: Ecology & Safety*. 2011. Vol. 5, N1. Pp. 4–11.
14. Бурдуков А.П., Попов В.А., Чернецкий М.Ю., Дектерев А.А., Ломовский О.И., Бычков А.Л. Использование мелко-дисперсного лигноцеллюлозного сырья в качестве твёрдого топлива // *Ползуновский вестник*. 2013. №4/3. С. 16–27.
15. Bychkov A.L., Buchtovarov V.A., Lomovsky O.I. Thermal and mechanical denaturation of cellulase in solution and in solid phase // *Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies*. 2011. Vol. 5, N1. Pp. 4–10.

МАСШТАБИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ РИСОВОЙ ЛУЗГИ В ЦЕНТРОБЕЖНОЙ РОЛИКОВОЙ МЕЛЬНИЦЕ

Е.М. Подгорбунских^{1,2}, А.Л. Бычков², О.И. Ломовский²

¹*Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 (Россия)*

²*Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия), e-mail: podgorbunskikh@bk.ru, bychkov_a@solid.nsc.ru*

Эффективность конверсии лигноцеллюлозных материалов в биоэтанол второго поколения во многом зависит от выбранного метода предварительной активации и эффективности последующего ферментативного гидролиза [1]. С точки зрения концепции устойчивого развития, в качестве исходного материала для производства биотоплива рационально использовать различные непищевые отходы сельского хозяйства, например рисовую лузгу. Переработка данного вида сырья осложнена высокой прочностью и абразивностью, устойчивостью к механическому и ферментативному воздействию, высокой зольностью. Перечисленные свойства обусловлены высоким содержанием диоксида кремния, образующем на поверхности материала кремнезёмную мембрану [2–4].

Известны работы по механической активации ферментативного гидролиза рисовой шелухи [5, 6], в которых было показано, что выход растворимых низкомолекулярных углеводов при применении сдвигового воздействия, которое реализуется в лабораторной центробежной роликовой мельнице, увеличивается в 7–13 раз в сравнении с исходным необработанным сырьём.

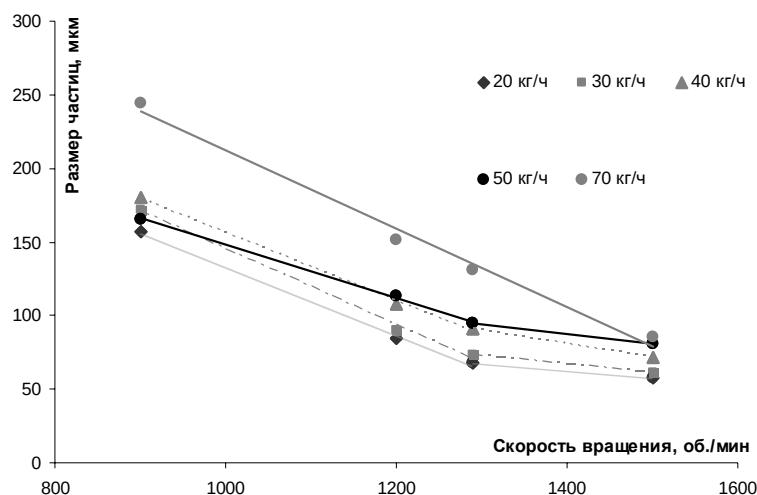
Основной задачей данной работы было установление оптимальных условий механической активации рисовой лузги в полупромышленной центробежной роликовой мельнице с производительностью 20–70 кг/ч.

Предварительно проведённое сравнение оборудования с различным типом механического воздействия показало, что механическая обработка рисовой лузги (исходный средний размер частиц 0,3–0,5 мм) в активаторах со «свободным ударом» (дезинтегратор «DESI-11») не приводит к эффективному измельчению материала даже при скорости вращения роторов 12000 об./мин. Средний размер частиц продукта составил 184 мкм. Аналогичные результаты получены при использовании планетарного активатора АГО-2. В то же время применение сдвигового воздействия на рисовую лузгу в шаровой мельнице привело к измельчению материала до среднего размера 45 мкм.

Исходя из полученных данных, для дальнейшего изучения и масштабирования механической активации рисовой лузги была выбрана центробежная роликовая мельница ТМ-3 (производство ЗАО «НОВИЦ», Новосибирск). Мелющие тела – ролики/кольца – в данном активаторе зафиксированы на ведущих валах и подвергают обрабатываемый материал преимущественно сдвиговому воздействию с контролируемой интенсивностью.

Базовыми факторами, во многом определяющими эффективность измельчения в центробежной роликовой мельнице, являются скорость вращения ротора и скорость подачи сырья. Варьируя скорость подачи сырья при фиксированной скорости вращения ротора возможно определить минимально возможный размер получаемых частиц. Показано, что минимальный размер частиц, который можно достигнуть при применении максимальной скорости вращения ротора и минимальной скорости подачи сырья, составляет 40–45 мкм.

Зависимость среднего размера частиц в продукте обработки от интенсивности механического воздействия и скорости подачи сырья



При изучении зависимости изменения размера частиц от интенсивности механического воздействия определено, что при увеличении частоты вращения ротора на каждые 30 об./мин размер частиц продукта уменьшается примерно на 7 мкм.

Для проведения ферментативного гидролиза рисовой лузги взяли наиболее реакционно-способный (по скорости гидролиза в начальный период времени) образец, полученный при условиях механической активации 1500 об./мин и скорости подачи сырья 30 кг/ч.

Размер частиц для выбранного образца составил 62 мкм, удельная площадь поверхности, измеренная тепловой десорбцией азота – 2,0 м²/г (для исходной лузги 0,5 м²/г). Дифракцией рентгеновских лучей зафиксировано снижение степени кристалличности целлюлозы с 69 до 44%, что косвенно свидетельствует о разупорядочении супрамолекулярной структуры клеточных стенок.

Повышение доступной для ферментов площади поверхности в случае выбранного образца привело к увеличению начальной скорости гидролиза, а снижение степени кристалличности целлюлозы в 6 раз увеличило общий выход ферментативного гидролиза (до 30 % при пересчете на углеводы лигноцеллюлозного материала).

Таким образом, в работе подобраны приемлемые условия механической активации лигноцеллюлозного материала позволяющие получить реакционно-способный продукт из рисовой лузги. Значительную роль в эффективности активации играют тип, интенсивность и продолжительность механического воздействия. Повышение реакционной способности обусловлено увеличением удельной площади поверхности, аморфизацией целлюлозы и, как показано ранее, разрушением кремнеземной мембраны.

Список литературы

1. Sun Y., Cheng J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review // *Bioresource technology*. 2002. Vol. 83. Pp. 1–11.
2. Сергиенко В.И., Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Шкорина Е.Д., Василук Н.С. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи // *Российский химический журнал*. 2004. Т. 48, №3. С. 116–124.
3. Phaiboonsilpa N., Ogura M., Yamauchi K., Rabemanolontsoa H., Saka S. Two-step hydrolysis of rice (*Oryza sativa*) husk as treated by semi-flow hot-compressed water // *Industrial crop and products*. 2013. Vol. 49. Pp. 484–491.
4. Johar N., Ahmad I., Dufresne A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk // *Industrial crop and products*. 2012. Vol. 37. Pp. 93–99.
5. Шаполова Е.Г., Бычков А.Л., Ломовский О.И. Механическая активация процесса ферментативного осахаривания углеводов рисовой шелухи // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2012. Т. 20, №5. С. 639–644.
6. Shapolova E.G., Bychkov A.L., Lomovsky O.I. Mechanoenzymatic treatment of rice husk // *Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies*. 2012. Vol. 6, N1. Pp. 196–206.

ФИЗИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ЭКСТРАКЦИИ БАВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

А.Н. Михеев^{1,2}, Н.А. Панкрушина³

¹Институт неорганической химии им. Николаева СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: mann@niic.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 (Россия)

³Новосибирский институт органической химии СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 (Россия)

В настоящее время многие биологически активные вещества (БАВ) получают из природного сырья растительного или животного происхождения. Несмотря на большое количество высокоэффективных синтетических лекарственных препаратов, лекарственные растения продолжают занимать одно из первых мест в производстве лечебных средств. Известно, что более 3000 растений обладают лекарственными свойствами, хотя широко применяется в медицине около 250 видов. Каждый третий лекарственный препарат, из имеющихся в арсенале современной медицины – продукт растительного происхождения. Следует также отметить, что в терапии отдельных заболеваний препараты из растений занимают доминирующее положение. Так, на долю препаратов растительного происхождения приходится 80% маточных, 77% сердечных, 72–74% отхаркивающих, противоглистных, желудочных средств. Вследствие сложности химического строения природных веществ синтетический путь их получения часто оказывается слишком трудоемким и экономически невыгодным, поэтому экстракция до сих пор остается обычной технологией извлечения БАВ из растительного сырья. Традиционные методы экстракции являются очень длительными и трудоемкими, требуют большого расхода токсичных органических растворителей, кислот и щелочей и производят отходы производства, загрязняющие окружающую среду. Низкое содержание БАВ в растительном сырье и трудоемкость их извлечения затрудняет производство лекарственных субстанций, а использование больших объемов растворителей создает экологические проблемы и снижает безопасность производства. Для процессов извлечения БАВ из растительного сырья реально добиться увеличения выхода в 1,5–2,0 раза при снижении объемов растворителей в 10 и более раз с одновременным сокращением времени экстракционных процессов в несколько раз при использовании методов физической активации экстракционных процессов.

Существует значительное число научных коллективов, занимающихся выделением БАВ из сложного растительного сырья методами, отличающимися от традиционных технологий использованием более современных подходов, связанных с экстракцией суперкритическими жидкостями [1, 2], экстракцией жидкостями под давлением [3], микроволновой экстракцией [4, 5], ультразвуковой [6, 7] и механохимической экстракцией [8]. Явная недостаточность экспериментальных данных и фундаментальных представлений по процессам извлечения БАВ из растительного сырья при различных вариантах физического воздействия, по целенаправленному исследованию возможности разработки энергосберегающих и экологически безопасных технологий получения практически значимых биологически активных продуктов приводит к необходимости постановки и решению приоритетной научной задачи по физической активации экстракционных процессов.

В настоящей работе рассмотрены физические аспекты увеличения эффективности экстракции БАВ из природного сырья. Исследованы процессы выделения алкалоидов из корней *Sophora flavescens Soland.* Зарегистрировано увеличение выхода суммы алкалоидов при использовании методов микроволновой, механохимической и ультразвуковой активации.

Метод микроволновой экстракции, в отличие от обычной жидкостной экстракции, позволяет существенно уменьшить время экстрагирования за счет быстрого нагрева растворителя. Более того, микроволновое воздействие позволяет свести градиент температуры к минимуму и ускорить перенос тепла. Микроволновое излучение воздействует непосредственно на молекулы воды внутри растительных клеток, что приводит к быстрому повышению температуры внутри клетки. Клеточная вода быстро испаряется, давление внутри клетки резко повышается, что ведет к разрушению клеточных мембран и стенок клетки, образуя «дырки». Это облегчает возможность внутриклеточной жидкости вытекать, а растворителю проникать в клетку, что и приводит к повышению эффективности экстракции [9–11].

Основная идея механохимического метода состоит в измельчении растительного сырья совместно с твердой добавкой/носителем определенной химической природы, в результате чего происходит не только увеличение поверхности контакта, но и, самое главное, химическое связывание биологически активных веществ растения с веществом добавки/носителя. Такой подход позволяет упростить схему выделения, повысить селективность и выход целевых продуктов [12].

Одним из перспективных направлений создания новых и ускорения существующих процессов химических и смежных технологий является использование энергии ультразвуковых (УЗ) колебаний высокой интенсивно-

сти. При высокоинтенсивной обработке ультразвуком жидкостей звуковые волны, которые распространяются в жидкой среде, приводят к чередованию циклов высокого давления (компрессия) и низкого давления (разряжение), причём их скорости зависят от частоты. Данное явление носит название кавитации, при этом местами достигаются высокие значения температуры и давления, происходит возникновение струй жидкости, обладающих скоростью до 280 м/сек. Возникающие силы сдвига механически разрушают клеточную структуру, улучшают массоперенос и повышают эффективность экстракции [13].

В проведенном нами исследовании изучены условия микроволновой экстракции алкалоидов из корней *Sophora flavescens* Soland. Показана зависимость выхода суммы алкалоидов от условий микроволновой экстракции: от подаваемой мощности, времени активации, температуры и используемого растворителя. Показано, что в условиях микроволновой активации выходы суммы алкалоидов существенно выше, чем при экстракции с обычным нагревом.

Исследованы процессы выделения алкалоидов из корней *Sophora flavescens* Soland при различных вариантах механохимической активации. Показано, что при твердофазной экстракции происходит увеличение селективности и выхода извлечения алкалоидов.

Проведены исследования процессов экстракции алкалоидов из корней *Sophora flavescens* Soland при использовании метода ультразвуковой активации, установлено значительное сокращение времени экстракции.

На основании проведенных исследований показано, что физическая активация экстракционных процессов приводит к увеличению выхода БАВ, снижению времени процесса и снижению объемов используемых растворителей.

Список литературы

1. Gaspar F. Extraction of Essential Oils and Cuticular Waxes with Compressed CO₂: Effect of Extraction Pressure and Temperature // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. Vol. 41. Pp. 2497.
2. Basile A., Jime'nez-Carmona M.M., Clifford A.A. Extraction of Rosemary by Superheated Water // J. Agric. Food Chem. 1998. Vol. 46. P. 5205.
3. Eller F.J., Taylor S.L. Pressurized Fluids for Extraction of Cedarwood Oil from Juniperus Virginiana // J. Agric. Food Chem. 2004. Vol. 52. P. 2335.
4. Dai J., Yaylayan V.A., Vijaya Raghavan et al. Influence of Operating Parameters on the Use of the Microwave-Assisted Process (MAP) for the Extraction of Azadirachtin-Related Limonoids from Neem (Azadirachta indica) under Atmospheric Pressure Conditions // J. Agric. Food Chem. 2001. Vol. 49. P. 4584.
5. Brachet A., Christen P., Veuthey J.L. Focused Microwave-Assisted Extraction of Cocaine and Benzoylcegonine from Coca Leaves // Phytochem. Anal. 2002. Vol. 13. P. 162.
6. Wu J., Lin L., Chau F.T. Ultrasound-Assisted Extraction of Ginseng Saponins from Ginseng Roots and Cultured Ginseng Cells // Ultrason. Sonochem. 2001. Vol. 8. P. 347.
7. Tu Q., Qian J., Frech W. Rapid Determination of Methylmercury in Biological Materials by GC-MIP-AES or GC-ICP-MS Following Simultaneous Ultrasonic-Assisted in situ Ethylation and Solvent Extraction // J. Anal. At. Spectrom. 2000. Vol. 15. P. 1583.
8. Ying Liu, Li-Ji Jin, Xiao-Yu Li, Yong-Ping Xu. Application of Mechanochemical Pretreatment to Aqueous Extraction of Isofraxidin from Eleutherococcus Senticosus // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. Vol. 46. P. 6584.
9. Li W., Zheng Ch., Wang J., Shao Y., Gao Y., Ning Zh., Jiang Y. Microwave multi-stage countercurrent extraction of dihydromyricetin from Ampelopsis grossedentata // Food Technol. Biotechnol. 2007. Vol. 45, N4. P. 374.
10. Liu Li-hong, Liang Yong-feng et al., Optimization of microwave extraction process of total alkaloid from Aconitum flavum // Medicinal Plant. 2010. Vol. 1, N11. P. 93.
11. Wenyan Ma, Yanbin Lu et al., Separation and Determination of Anti-Tumor Constituent Mollugin from Traditional Chinese Medicine Rubia cordifolia: Comparative Study of Classical and Microwave Extraction Techniques // Science and Technology. 2009. Vol. 44. P. 995.
12. Zhu XY, Lin HM, Chen X, Xie J, Wang P., Mechanochemical-assisted extraction and antioxidant activities of kaempferol glycosides from Camellia oleifera Abel. meal // J. Agric. Food Chem. 2011. Vol. 59, N8. P. 3986–3993.
13. Carmen Stavarache, Vinatoru M., Maeda Y. Aspects of ultrasonically assisted transesterification of various vegetable oils with methanol // Ultrasonics Sonochemistry. 2007. Vol. 14, N3. P. 380.

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОТРОПНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПРИГОДНОЙ ДЛЯ ФЕРМЕНТОЛИЗА И НИТРОВАНИЯ

М.Н. Денисова

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 (Россия), e-mail: aniram-1988@mail.ru

Гидротропный способ варки древесины известен с 1941 г. [1]. Активно его разработкой занимались исследователи в 60-х гг. прошлого века [2]. В настоящее время зарубежные ученые предлагают доработать гидротропный способ добавлением окислителей, однако это приводит к потере выхода, дополнительным затратам на процесс проведения варки [3].

Целью данной работы являлось разработать гидротропный способ получения целлюлозы из мискантуса и плодовых оболочек овса с использованием экологически безопасного варочного реагента, пригодной для ферментализации и нитрования.

Для разработки гидротропного способа варки мискантуса и плодовых оболочек овса планируется отработать две схемы процесса. Первая схема: водный предгидролиз исходных образцов мискантуса и плодовых оболочек овса в качающемся автоклаве с электрообогревом, объемом 4,2 л, в диапазоне температур 100–200 °С без выдержки по времени, модуль 1 : 8 с получением образцов мискантуса и плодовых оболочек овса после предгидролиза; последующая гидротропная варка полученных после предгидролиза образцов мискантуса и плодовых оболочек овса в растворе C_6H_5COONa (реагент является пищевой добавкой – E211) при 160 °С в течение 1 и 3 ч, модуль 1 : 8 с получением образцов технической целлюлозы мискантуса и плодовых оболочек овса и их анализ. Вторая схема: гидротропная варка исходного образца мискантуса с исследованием влияния основных условий процесса: модуля, концентрации варочного реагента, температуры и продолжительности варки в автоклаве в растворе C_6H_5COONa с получением образцов технической целлюлозы мискантуса и их анализ.

По первой схеме получены образцы технической целлюлозы мискантуса и плодовых оболочек овса. Наименьшим содержанием лигнина 12–13% характеризуются образцы, полученные с проведением предгидролиза при 140 и 160 °С. Увеличение температуры предгидролиза и продолжительности гидротропной варки (до 3 ч) способствует протеканию гидролитических процессов, приводящих к разрушению гемицеллюлоз. Это приводит к снижению выхода технической целлюлозы с 50 до 43% в образцах целлюлозы мискантуса и с 77 до 59% в целлюлозе плодовых оболочек овса и массовой доли пентозанов с 15 до 8% и с 20 до 16% соответственно [4–6].

Одноступенчатую отбелку полученных образцов технической целлюлозы проводили с использованием безопасного белящего реагента H_2O_2 в 1% растворе $NaOH$, подробное описание схемы отбелки приведено в работах [4–6]. Выход беленой целлюлозы мискантуса составил 35–41%, плодовых оболочек овса 40–42%. Образцы характеризуются массовыми долями лигнина в пределах 5–7%, пентозанов 8–13%. Степень полимеризации беленой целлюлозы мискантуса и плодовых оболочек овса составляет 900–950 и 800–850 соответственно. Метод ИК-спектроскопии подтверждает получение гидротропным способом целлюлозы из мискантуса и плодовых оболочек овса.

Проведен ферментализ беленой целлюлозы мискантуса и плодовых оболочек овса, полученных по схеме с предгидролизом доступным ферментным препаратом «Брюзайм BGX» при температуре (50 ± 2) °С и продолжительности – 72 ч, с получением гидролизатов [7, 8]. Хотя образцы гидротропной целлюлозы мискантуса и плодовых оболочек овса имеют близкий химический состав, в проведенном опыте выход редуцирующих веществ от начальной массы субстрата для образца целлюлозы плодовых оболочек овса составил 83,7%. Это превышает выход редуцирующих веществ для целлюлозы мискантуса в 1,7 раз, что можно объяснить природой субстрата. Полученные гидролизаты на 89,9–94,5% состоят из глюкозы. Продуктами дальнейшей трансформации глюкозы в полученных гидролизатах могут быть биоэтанол, молочная кислота, возможно использование гидролизатов в качестве питательной среды для получения бактериальной целлюлозы.

Проведено нитрование беленой целлюлозы мискантуса и плодовых оболочек овса нитрующей (серноазотной) смесью [9]. Предполагалось получение высокоазотных нитратов целлюлозы (пироксилинов), но массовая доля азота в полученных образцах составила не более 11,88%. Нитрование образцов целлюлозы мискантуса в смеси, содержащей 14% H_2O , не привело к получению нитратов отвечающих по характеристикам промышленным коллоксилинам [10].

Таким образом, образцы целлюлозы мискантуса и плодовых оболочек овса являются перспективными субстратами для проведения ферментализации. Вследствие большого содержания примесей образцы целлюлозы, полученные по схеме с предгидролизом, не подходят для получения нитратов целлюлозы с требуемыми промышленными показателями.

Вторая схема гидротропной варки мискантуса предполагала исследование влияния модуля, концентрации варочного раствора, температуры и продолжительности процесса на качество получаемой технической целлюлозы мискантуса [11]. Гидротропная варка мискантуса с модулем 1 : 10 в 35% растворе C_6H_5COONa обеспечивает получение более чистого продукта. Поиск оптимальных условий гидротропной варки мискантуса показал, что продолжительность процесса должна составлять не менее 5 ч, температура 180 °С. Таким образом, гидротропная варка мискантуса в 35% растворе C_6H_5COONa при температуре 180 °С в течение 5 ч, модуль 1 : 10 позволяет получить образцы с выходом 42–44%, массовыми долями лигнина – 6%, пентозанов – 7%.

Проведение гидротропной варки мискантуса по схеме без предгидролиза дает техническую целлюлозу, сопоставимую по содержанию лигнина и пентозанов с целлюлозой древесины после сульфатной варки [10].

Одноступенчатая отбелка образцов технической целлюлозы мискантуса, полученных при оптимальных условиях, проведена в условиях, эквивалентных для отбелки целлюлозы после предгидролиза. Получены образцы белой целлюлозы мискантуса с близкими выходами около 38%, характеризующиеся высокой массовой долей α -целлюлозы до 92% и содержанием лигнина 1,1–1,8%. Степень полимеризации целлюлозы равна 950.

Из выполненных экспериментов следует, что в условиях гидротропной варки мискантуса без предгидролиза, рассмотренных в данной работе, получены образцы с минимальным содержанием лигнина.

Образцы целлюлозы мискантуса, полученной по второй схеме проведения процесса, также были пронитрованы в серно-азотной смеси, содержащей 14% H_2O в условиях, эквивалентных для нитрования белой целлюлозы после варки с предгидролизом. Полученный образец нитрата целлюлозы мискантуса близок по своим характеристикам к коллоксилину высоковязкому [10].

Таким образом, разработан гидротропный способ получения целлюлозы из недревесного сырья (мискантуса и плодовых оболочек овса) с использованием экологически безопасного варочного реагента при проведении процесса по схемам с предгидролизом и без него. В условиях гидротропной варки мискантуса без предгидролиза и последующей отбелки получены образцы с минимальным содержанием лигнина 1,1%, с содержанием α -целлюлозы – 92%. Исследована возможность ферментолитического и нитрования гидротропной целлюлозы мискантуса и плодовых оболочек овса. Показано, что целлюлозы могут быть перспективными субстратами для получения глюкозо-ксилозных гидролизатов с преимущественным содержанием глюкозы до 94,5%. Нитрование гидротропной целлюлозы мискантуса привело к получению нитроэфиров, близких по характеристикам к промышленным коллоксилинам.

Исследование выполнено при финансовой поддержке ведущей научной школы РФ НШ-6322.2014.10.

Список литературы

1. Hong Lau M. S. Bamboo pulp by use of a hydrotropic solvent // The Paper Industry and Paper World. 1941. №23. P. 247.
2. Громов В.С., Одинцов П.Н. Варка целлюлозы из лиственной древесины и соломы с гидротропными растворителями // Бумажная промышленность. 1957. Т. 32, №6. С. 11–14.
3. Gabov K., Fardim P., Gomes F. Hydrotropic fractionation of birch wood into cellulose and lignin: a new step towards green biorefinery // Bioresources. 2013. Vol. 8, №3. Pp. 3518–3531.
4. Патент 2456394 (РФ). Способ переработки целлюлозосодержащего сырья / В.В. Будаева, М.Н. Денисова, Р.Ю. Митрофанов, В.Н. Золотухин, Г.В. Сакович. 2012. БИ. №20.
5. Митрофанов Р.Ю., Будаева В.В., Денисова М.Н., Сакович Г.В. Гидротропный метод получения целлюлозы из мискантуса // Химия растительного сырья. 2011. №1. С. 25–32.
6. Денисова М.Н. Нейтральный способ получения целлюлозы из плодовых оболочек злаков // Ползуновский вестник. 2011. №4-1. С. 239–243.
7. Макарова Е.И., Денисова М.Н., Будаева В.В., Сакович Г.В. Ферментативный гидролиз гидротропных целлюлоз // Ползуновский вестник. 2013. №1. С. 219–222.
8. Будаева В.В., Макарова Е.И., Денисова М.Н., Павлов И.Н., Сакович Г.В. Фундаментальные исследования ферментолитического гидролиза гидротропных целлюлоз // Ползуновский вестник. 2013. №3. С. 230–233.
9. Денисова М.Н., Огиенко А.Г., Будаева В.В. Исследование структур мискантуса, гидротропной целлюлозы и нитратов, полученных из нее // Химия растительного сырья. 2012. №4. С. 19–27.
10. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. СПб., 2006. 463 с.
11. Денисова М.Н., Будаева В.В. Характеристики целлюлозы, полученной гидротропным способом на универсальном термобарическом устройстве // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. Т. 21, №5. С. 545–549.

ИЗУЧЕНИЕ СПОСОБОВ МОДИФИКАЦИИ ТЕХНИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ НЕДРЕВЕСНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ МАТРИЦ

Е.И. Фролова, А.В. Вураско

Уральский государственный лесотехнический университет, Институт химической переработки растительного сырья и промышленной экологии, ул. Сибирский тракт, 37, Екатеринбург, 620100 (Россия), e-mail: bliznyakova1989@mail.ru

В настоящее время в химии древесины успешно развивается направление по созданию высокоэффективных и сравнительно недорогих сорбентов на основе целлюлозы, предназначенных как для решения экологических проблем промышленных регионов, так и для контроля качества природных объектов. В связи с этим активно изучаются природные полимеры растительного происхождения, в частности техническая целлюлоза из недревесного растительного сырья [1].

Целью данной работы является изучение способов модификации технической целлюлозы из шелухи риса и соломы овса, полученной окислительно-органосольвентным способом, для получения твердофазных матриц.

Для достижения цели были решены следующие задачи: получена техническая целлюлоза с необходимыми свойствами [2]; исследован механический массный размол и сверхвысокочастотная обработка полученной целлюлозы; изучены характеристики полученных материалов; оценка использования твердофазных матриц для иммобилизации растворов формазанов.

Получение технической целлюлозы проводили в термостатированной колбе, снабженной обратным холодильником, перемешивающим устройством и термометром при следующих условиях: варка при температуре 90 °С в течение 90 мин; гидромодуль 1 : 10; расход равновесной перуксусной кислоты (рПУК) – для шелухи риса – 0,8 г/г абсолютно сухого сырья (а.с.с.), для соломы овса – 0,4 г/г а.с.с.

Полученную целлюлозу подвергали размолу в лабораторном ролле при следующих условиях: концентрация массы 1%, температура – 20 °С. Окончательная степень помола составила – для целлюлозы из шелухи риса – 30 °ШР, для целлюлозы из соломы овса – 60 °ШР. В данном случае такая степень помола является предельной, что связано с шириной ножей размалывающей гарнитуры ролла, которая соизмерима с длиной волокна целлюлозы (0,08–0,1 мм). Результаты физико-химических свойств технической целлюлозы после размолы представлены в таблице 1.

Из полученных результатов видно, что при увеличении степени помола происходит рост показателей адсорбционной способности, водоудержания, набухания в растворе щелочи, впитываемости при одностороннем смачивании. Следует отметить существенное увеличение показателя сорбционной емкости по йоду: в 1,5 и 2 раза для целлюлозы из шелухи риса и соломы овса, соответственно.

При увеличении степени помола волокна становятся гибкими и эластичными, способствуя при отливе, получению более плотной бумажной отливки. Следствием этого, является снижение показателя капиллярной впитываемости для целлюлозы из соломы овса и шелухи риса в 1,3 и 1,5 раза соответственно.

Следующим этапом повышения сорбционных свойств технической целлюлозы (в виде бумажных отливок при конечной степени помола) было изучение влияния СВЧ обработки. Обработку проводили при условиях: мощность – 800 Вт, влажность исходных образцов – для целлюлозы из шелухи риса – 5,3%, для целлюлозы из соломы овса – 3,5%. Интервал отбора проб – 10 сек. Экспериментально установлено, что оптимальная продолжительность СВЧ обработки составляет 40 секунд [5].

Изменения показателей сорбционной емкости по йоду и капиллярной впитываемости воды после СВЧ обработки представлены в таблице 2.

На микрофотографиях образцов технической целлюлозы в виде бумажных отливок после СВЧ обработки заметно, что единая поверхность разрыхляется, становится менее однородной, на поверхности волокна возникает складчатость, приводящая к увеличению поверхности волокон, в то время как поверхность волокна до обработки ровная, гладкая, без видимых повреждений и дефектов (рис. 1, 2).

Таблица 1. Физико-химические показатели технической целлюлозы

Показатели	Техническая целлюлоза, полученная из:			
	соломы овса		шелухи риса	
Степень помола, °ШР	16	60	14	30
Адсорбционная способность, мг/г [3]	35,4±0,3	38,4±0,3	46,6±0,3	58,0±0,3
Сорбционная способность по йоду, мг/г [4]	10,5±0,2	20,7±0,2	45,5±0,2	64,2±0,2
Набухание в растворе 17,5% NaOH [ГОСТ 7516-75]	300±20	300±20	350±20	500±20
Водоудержание, % [4]	150±10	220±10	190±10	280±10
Капиллярная впитываемость воды, мм [ГОСТ 12602-93]	18,0±1	13,0±1	27,0±1	18,0±1
Длина волокна, мм [4]	1,6	1,4	0,8	0,5
Впитываемость при одностороннем смачивании, г/м ² [ГОСТ 12605-97]	95±1	99±1	100±1	150±1

Модифицированные таким образом образцы в виде бумажных отливок использовали в качестве твердофазных матриц для иммобилизации растворов пиримидильного и бензтиазольного формазанов. Сорбция формазана оценивалась по изменению интенсивности окраски твердофазных матриц формазанами (на колориметре, в единицах CIE LAB), результаты представлены в таблице 3.

Таблица 2. Физико-химические показатели технической целлюлозы в виде бумажных отливок при конечной степени помола

Показатели	Техническая целлюлоза из:			
	соломы овса		шелухи риса	
	исходная	СВЧ обработка	исходная	СВЧ обработка
Сорбционная способность по йоду, мг/г [4]	20,7±0,2	30,6±0,2	64,2±0,2	71,4±0,2
Капиллярная впитываемость воды, мм [ГОСТ 12602-93]	13±1	23±1	27±1	35±1

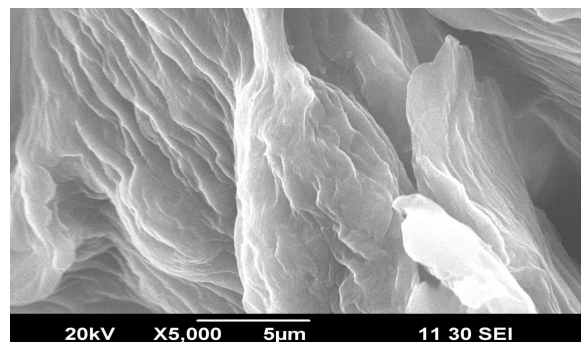
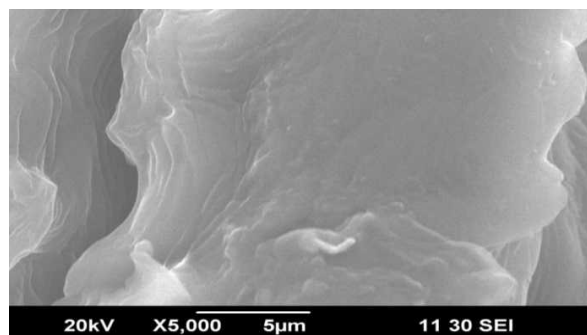


Рис. 1. Микрофотографии поверхности волокна технической целлюлозы из шелухи риса до и после СВЧ обработки, при увеличении в 5 000 раз

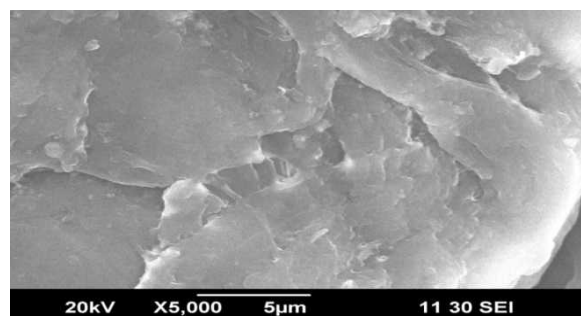
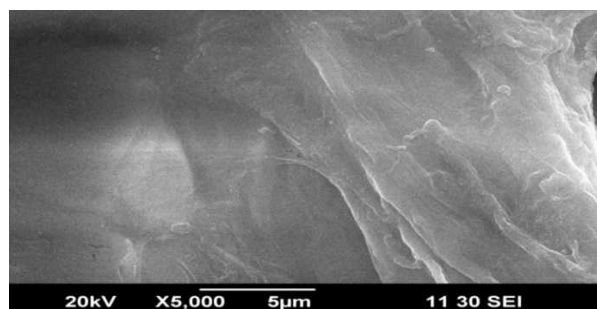


Рис. 2. Микрофотографии поверхности волокна технической целлюлозы из соломы овса до и после СВЧ обработки, при увеличении в 5 000 раз

Таблица 3. Оценка интенсивности окраски формазанами твердофазных матриц

Формазан	Твердофазные матрицы на основе технической целлюлозы из:			
	шелухи риса		соломы овса	
	исходная	после модификации	исходная	после модификации
Пиримидильный	80,3	83,7	83,2	85,9
Бензтиазольный	79,7	82,8	79,8	82,4

Таким образом, в ходе работы изучены способы повышения сорбционной емкости и капиллярной впитываемости технической целлюлозы из шелухи риса и соломы овса путем массного размола и последующей СВЧ обработкой материалов, а также проведены дальнейшие испытания технической целлюлозы в качестве твердофазных матриц. Установлено, что: сорбционные свойства при механическом массном размолу увеличивается. Выявлено, что последующая СВЧ обработка приводит к устойчивому повышению сорбционной емкости и капиллярной впитываемости.

Оценка анализа интенсивности окраски твердофазных матриц после нанесения формазанов позволяет рекомендовать полученную целлюлозу как основу для тест-средств при определении тяжелых металлов в воде.

Список литературы

1. Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Мертин Э.В., Сиваков В.П., Никифоров А.Ф., Маслакова Т.И., Близнякова Е.И. Получение и применение полимеров из недревесного растительного сырья // Вестник КГТУ. 2012. №6. С. 128–132
2. Вураско А.В., Фролова Е.И. Влияние степени помола на сорбционные свойства целлюлозы из недревесного растительного сырья // Леса России и хозяйство в них. Екатеринбург, 2013. С. 123–126
3. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.
4. Минакова А.Р. Получение целлюлозы окислительно-органо-сольвентным способом при переработки растительного сырья : дисс. ... канд. техн. наук. Архангельск. 2008. 151 с.
5. Вураско А.В., Фролова Е.И., Стоянов О.В. Повышение сорбционных свойств технической целлюлозы из недревесного растительного сырья // Вестник КГТУ. 2014. №1. С. 41–44.

МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА ИЗ ВОЛОКОН ЛЬНА

В.А. Барбаш, Ю.Н. Нагорная

*Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»,
пр. Победы, 37, Киев, 02037 (Россия), e-mail: v.barbash@kpi.ua*

Охрана здоровья человека и обеспечения его потребностей в доступных лекарственных препаратах является насущной потребностью времени. Производство лекарственных средств, в частности таблеток, связано с использованием вспомогательных веществ, которые обеспечивают таблеткам соответствующие свойства за счет наполнения, связывания, разрыхления [1]. Одним из наиболее распространенных вспомогательных веществ в производстве таблеток является микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ), которая чаще всего используется в качестве наполнителя, улучшая свойства связывания и обеспечивая соответствующие показатели при необходимых размерах таблеток и малых дозах действующих веществ [2].

Большинство существующих на сегодняшний день технологий получения МКЦ требуют больших затрат воды, химикатов, энергии с применением в качестве сырья преимущественно хвойной древесины или хлопка, которые имеют более длинные и более однородные по структуре волокна [3]. Для стран, не располагающих достаточными запасами указанного сырья, актуальной проблемой является поиск альтернативных целлюлозо-содержащих материалов. В качестве таких источников могут быть использованы различные представители недревесного растительного сырья, прежде всего, содержащие преимущественно длинные волокна, например, лен, конопля, кенаф [4]. В Украине как одном из крупнейших производителей сельскохозяйственной продукции среди стран СНГ ежегодно выращивает значительное количество технических культур, которые можно использовать в качестве сырья для получения МКЦ. Так, за последние годы наблюдается положительная динамика выращивания льна в Украине: в 2011 г. было засеяно 60 тыс. га, что на 7% больше, чем в 2010 г. [5].

Международными и отечественными стандартами к МКЦ предъявляются высокие требования по химическому составу и микробиологической чистоте [6, 7]. Для получения МКЦ в работе исследованы различные варианты химико-термической обработки волокон льна. В качестве исходного сырья для получения МКЦ использовали волокна льна из Черниговской области урожая 2008 г., которые имели следующий химический состав: содержание целлюлозы – 69,5%, лигнина – 10,4%, смолы, жиры, воски – 4,3%, пентозаны – 11,3% и зола – 2,3% от массы абсолютно сухого сырья (а.с.с.).

Для удаления лигнина, гемицеллюлоз, минеральных и экстрактивных веществ исследовано различные схемы и режимы получения МКЦ из волокон льна. В качестве одного из наиболее экологически чистых способов делигнификации растительного сырья рассмотрена щелочно-сульфитно-спиртовая варка. Щелочно-сульфитно-спиртовую варку волокон льна проводили раствором сульфита натрия и едкого натра в объемном соотношении 80 : 20%, с их расходом 25% от массы а.с.с., при объемном соотношении этилового спирта к воде 35 : 65% и расходе антрахинона (AQ) 0,1% от массы а.с.с.. Температура делигнификации составляла 170 °С, продолжительность 180 мин при гидромодуле 5 : 1. Для удаления минеральных веществ из органосольвентной льняной целлюлозы использовали стадии щелочной и кислотной обработки при температуре 130–160 °С и продолжительности обработки 120–180 мин. Показатели качества полученной органосольвентной целлюлозы приведены в таблице 1.

Таблица 1. Показатели качества льняной целлюлозы

Показатели качества после проведения	Выход целлюлозы, % от а.с.с	Содержание остаточного лигнина, % от а.с.с.	Содержание сульфатной зола, % от а.с.с
Щелочно-сульфитно-спиртовой варки	74,3	1,7	2,2
Щелочной обработки	64,9	0,2	0,47
Кислотной обработки	71,3	0,11	0,15

Для достижения необходимой степени белизны органосольвентную льняную целлюлозу подвергали процессу отбеливания с использованием схем, которые полностью исключают наличие хлорсодержащих реагентов. В качестве основного отбеливающего реагента исследовали пероксид водорода. С целью сокращения количества стадий и получения конечного продукта в виде порошка МКЦ процессы отбеливания и гидролиза льняной целлюлозы были объединены в одну стадию и проводились по схеме: хелатирующая обработка – отбеливание пероксидом водорода – гидролиз смесью пероксида водорода и уксусной кислоты. На первой стадии отбеливания использовано в качестве хелатирующего реагента трилон Б с расходом 0,2% от а.с.с., рН = 3,5–4, концентрация массы 4%, продолжительность обработки – 60 мин, температура – 70 °С.

Расход пероксида водорода на отбеливание составлял 4% от массы а. с. целлюлозы, продолжительность отбеливания 60–120 мин при температуре 90 °С, рН = 11,5–12 и концентрации массы 10%. Для достижения необходимого значения щелочной среды в массу добавляли гидроксид натрия с расходом 2 % от а.с.с. В процессе пероксидной отбеливания установлено, что наиболее эффективное отбеливание целлюлозы происходит при значениях рН от 11,5 до 12. Показано, что при рН более 12 процесс отбеливания целлюлозы проходит значительно медленнее, что объясняется ускорением распада молекул пероксида водорода, а при рН менее 9 гидропероксид-ионы почти отсутствуют в растворе и процесс отбеливания существенно замедляется. Гидролиз льняной целлюлозы проводили смесью уксусной кислоты и пероксида водорода в соотношении 1 : 1 объемов указанных реагентов с концентрацией по 10%. Время проведения гидролиза 30 мин, температура 100 °С при ГМ 10 : 1. В результате проведенных исследований из органосольвентной льняной целлюлозы получено МКЦ, показатели качества которой приведены в таблице 2.

Таблица 2. Показатели качества МКЦ из волокон льна

Показатели	Требование нормативных документов [6]	Результаты
Описание	Белый или почти белый, очень мелкий или гранулированный порошок	Белый, очень мелкий порошок
Идентификация	А. Фиолетово-синее окрашивание с раствором цинка хлорида йодированным	соответствует
рН	В. Степень полимеризации – не более 350	151
Потеря в массе при высушивании	5,0–7,5	5,2
Сульфатная зола	Не более 7,0 %	6,0 %
	Не более 0,1 %	0,1 %

Таким образом, проведенные исследования позволяют расширить способы получения и перечень используемых целлюлоз в фармацевтической отрасли за счет использования отечественного сырья. Полученная МКЦ соответствует требованиям нормативных документов и может быть рекомендована в качестве наполнителя для изготовления лекарственных форм в виде таблеток.

Список литературы

1. Егошина Ю.А., Поцелуева Л.А. Современные вспомогательные вещества в таблеточном производстве / Ю.А. Егошина // Успехи современного естествознания. 2009. №10. С. 30–33.
2. Кугач В.В., Константин Ж. Микрокристаллическая целлюлоза в производстве таблеток // Вестник фармации. 2006. №3. С. 1–6.
3. Харазов В.Г. и др. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. (Сырье и производство полуфабрикатов). Ч. 2: Производство полуфабрикатов. СПб., 2003. 633 с.
4. Барбаш В.А. Микрокристаллическая целлюлоза с лубяных растений // Научные вести НТУУ «КПИ». 2013. №1. С. 117–122.
5. АПК-Информ. Агрорынок: Украинский рынок льна: тенденции и перспективы. 5 сентября, 2011 год. (<http://www.apk-inform.com/ru/exclusive/topic/111957#.Uwzrk-PWhZg>)
6. The European Pharmacopoeia. Council of Europe, Strasbourg, 2010. 3109 p.
7. Целлюлоза микрокристаллическая порошковая. Технические условия: ТУ 9199-001-07508109-2004.

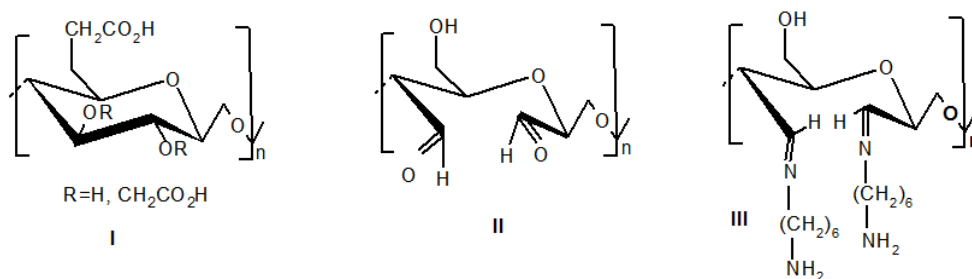
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С КОМПОНЕНТАМИ ЭПОКСИПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ

Е.В. Удоратина, Е.Г. Шахматов, И.Н. Васенева, В.А. Демин

*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, 167982 (Россия),
e-mail: udoratina-ev@chemi.komisc.ru*

Развивающимся направлением науки и техники является использование растительных полимеров как основы высокотехнологичных и одновременно биоразлагаемых материалов, а также создание материалов, комбинирующих синтетические и природные полимеры. При создании таких материалов, включающих полимеры растительного и синтетического происхождения, возникают серьезные проблемы их совместимости. В большинстве случаев в качестве природной составляющей композиционных материалов используют немодифицированные природные полисахариды и лигноцеллюлозы, что ограничивает возможность образования прочных химических связей между молекулами синтетической полимерной матрицы и поверхностью биополимера. Это, в свою очередь, отрицательно сказывается на эксплуатационных характеристиках материала. В связи с этим поиск методов воздействия на эпоксиполимерную матрицу, природной компонентой, формирования химических связей между их молекулами для увеличения физико-механических и теплофизических свойств представляется весьма актуальной задачей.

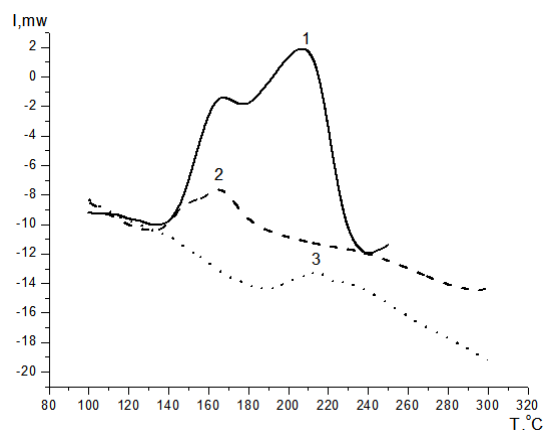
Для решения этой задачи нами применялся подход, заключающийся в структурно-химической модификации биополимеров с получением их производных, содержащих функциональные группы, активные в реакциях с компонентами синтетической матрицы. В качестве объектов исследования были выбраны синтетическая матрица, получаемая на основе наиболее часто применяемого эпоксидного олигомера (ЭД-20) ангидридного (i-МТГФА) отверждения. В качестве природной составляющей – порошковые формы целлюлозы (МКЦ), на основе которых синтезировались производные целлюлозы, а именно продукт О-алкилирования макромолекулы целлюлозы с получением целлюлозогликолевой кислоты (I), содержание ω ($-\text{CH}_2\text{COOH}$) 28,9%; продукт окисления целлюлозы периодатом натрия, представляющий собой полиацеталь глиоксаля и эритрозы (II), содержание карбонильных групп ω ($\text{C}=\text{O}$) 6,7% и производное на его основе, полученное при взаимодействии с гексаметилендиамином (III), содержание $\omega(\text{N})$ 2,24% в $[\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2]$ -группах. Синтез производных целлюлозы осуществляли в гомогенной и гетерогенной среде по известным в химии целлюлозы методам [1-3]. Структурные фрагменты применяемых производных целлюлозы приведены ниже.



Все полученные производные целлюлозы представляли собой порошковые формы с преобладающей фракцией частиц, размер которых составлял менее 100 мкм.

С применением современных методов (ДСК, ИК-спектроскопии) изучены процессы, протекающие при синтезе полимерного композиционного материала на основе эпоксидного олигомера и производных целлюлозы. Установлены особенности химического взаимодействия синтезированных производных целлюлозы с эпоксидной составляющей системы. На рисунке показано, что химически реакционно-способными при взаимодействии с компонентами эпоксиангидридной системы являются производные целлюлозы, содержащие активные карбоксильные и аминные группы, а именно целлюлозогликолевая кислота (I) и продукт модифицирования окисленной целлюлозы гексаметилендиамином (III).

Кривые ДСК процесса взаимодействия компонентов синтетической полимерной матрицы с производными целлюлозы: 1 – i-МТГФА + I; 2 – эфир фенилглицидиловый* + III; 3 – i-МТГФА + III.
*Модельное соединение для изучения процесса взаимодействия эпоксидной группы с производными целлюлозы



Повышение реакционной способности модифицированных целлюлоз с компонентами эпоксиполимерной матрицы за счет образования химических связей между их молекулами приводит к возможности получения качественных композиционных материалов на их основе [4].

Разработаны варианты технологических режимов (температурно-временной режим полимеризации, способ и очередность смешивания исходных компонентов) получения эпоксиполимерных композиционных материалов (ЭПКМ) с содержанием модифицированного растительного полимера в количестве 1–10% масс. Кроме того, показано что, предварительная ультразвуковая обработка компонентов полимерной матрицы с частицами наполнителя оказывает благотворное влияние на качество смешения компонентов (табл.). Выявлены оптимальные условия получения композитов, повышающие его прочностные характеристики на 15–20%.

Теплостойкость и прочность на изгиб ЭПКМ, содержащего производные целлюлозы I и III

Состав ЭПКМ и способ смешивания	Физическая модификация компонентов ЭПКМ	T _c , °C		Прочность на изгиб, МПа	
		I	III	I	III
ЭД-20 + i-МТГФА + kat		120		100	
(ЭД-20 + производное целлюлозы) + i-МТГФА + kat	Механически	112	115	80	95
	УЗО	120	121	100	105
(i-МТГФА + производное целлюлозы) + kat + ЭД-20	Механически	115	110	75	90
	УЗО	125	120	120	100
(ЭД-20 + i-МТГФА + производное целлюлозы + kat)	Механически	110	115	80	90
	УЗО	122	123	105	115

Использование производных растительных полимеров является перспективным направлением для получения ЭПКМ с заданными эксплуатационными характеристиками и возможностью удешевления получаемого материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХНМ РАН №3 «Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур нового поколения», проект 12-Т-3-1026.

Список литературы

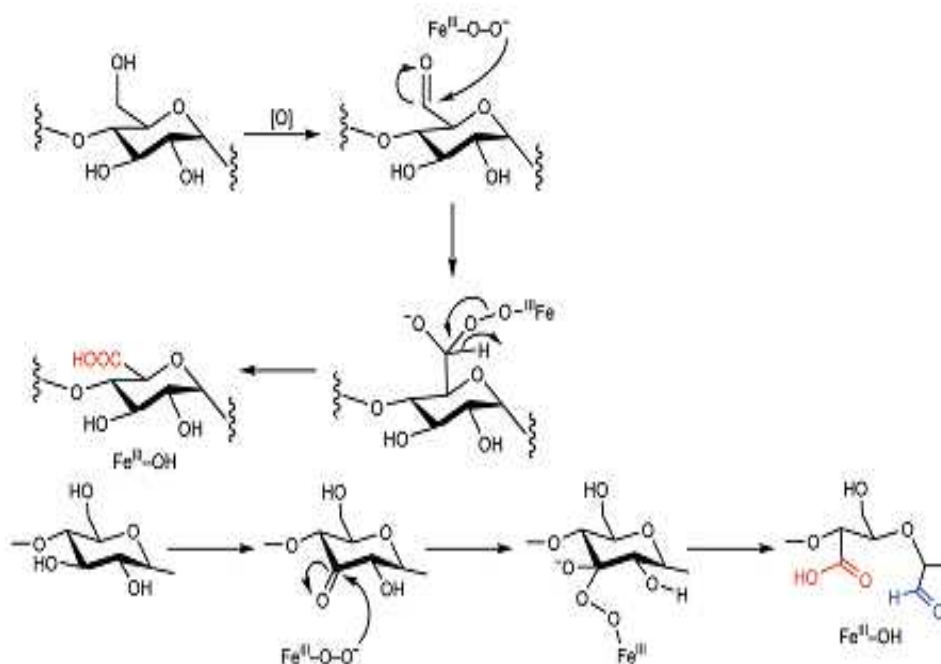
1. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. JL, 1988. 298 с.
2. Сюткин В.Н., Николаев А.Г., Сажин С.А., Попов В.М., Заморянский А.А. // Химия растительного сырья. 1999. №2. С. 91–102.
3. Varma A.J., Chavan V.B. // Cellulose. 1994. N1. Pp. 215–219.
4. Васенева И.Н., Ситников П.А., Белых А.Г., Удоратина Е.В., Торлопов М.А., Демин В.М. Полимерный композиционный материал с модифицированной целлюлозой // Успехи химической физики : тез. докл. II всерос. молодежной конфер. Черноголовка. 2013. С. 138.

ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРАХМАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЖЕЛЕЗА В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

Е.С. Гришина, Е.В. Кудрик

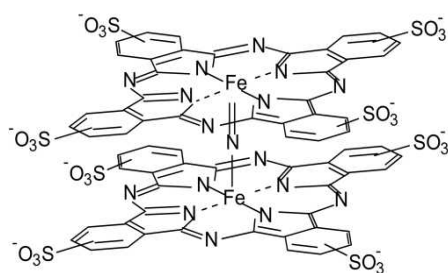
Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7,
Иваново, 153000 (Россия), e-mail: kudrik@isuct.ru

Модифицированные, в частности окисленные? крахмалы находят широкое применение в пищевой промышленности в качестве пищевых добавок. В последние годы данные соединения активно исследуются в ведущих мировых парфюмерно-косметических компаниях в качестве компонентов косметических средств, например, кремов. На настоящий момент времени данные соединения получают в основном двумя способами. Первый из них заключается в окислении крахмала периодатом натрия, что приводит к образованию модифицированного крахмала, содержащего в своем составе лишь альдегидные группы. Второй метод основан на окислении крахмала пероксидом водорода в присутствии сульфата железа, при этом образуются модифицированные крахмалы, одновременно содержащие карбоксильные и альдегидные группы. В упрощенном виде механизм данной реакции представлен на следующей схеме:



Оба метода имеют свои недостатки. В первом случае используется достаточно дорогой и токсичный окислитель – соль гипервалентного йода. Второй способ предполагает использование большого количества соли железа (до 7% от массы крахмала), а образующиеся в результате окисления крахмалы содержат большое количество неорганических примесей и окрашиваются в коричневатый цвет. Кроме того, окисленные крахмалы содержат в своем составе реакционно-способные альдегидные группы и неустойчивы при хранении.

Исходя из вышеизложенного, разработка новых менее затратных и более эффективных методов окисления крахмалов представляется актуальной задачей. Ранее было показано, что тетрасульфопталоцианинат железа, являющийся коммерческим продуктом, эффективно катализирует окисление картофельного и кукурузного крахмалов с образованием модифицированных производных, содержащих по 3–4 карбоксильные и альдегидные группы на 100 единиц полимера. Полученные крахмалы обладают хорошей гелеобразующей способностью и растворимостью в воде. Технология получения этих соединений весьма проста. Катализатор (0,01%) смешивают с сухим сырьем и раствором NaOH, а затем к полученной смеси добавляют пероксид водорода и перемешивают суспензию в течение некоторого времени. Полученный бесцветный продукт, однако, темнеет через некоторое время в связи с наличием в его составе высоко реакционно-способных альдегидных групп.



Соединение 1

Нами проведено сравнительное изучение каталитических свойств тетрасульфоталлоцианината железа и его μ -нитридодимерного комплекса (**1**) в данной реакции.

В случае тетрасульфоталлоцианината железа наблюдалось образование модифицированных крахмалов, содержащих приблизительно равные количества альдегидных и карбоксильных функций, число которых зависит от концентрации окислителя, катализатора и температуры. При использовании же комплекса **1** в качестве катализатора, образуется модифицированный крахмал, содержащий лишь карбоксильные группы. Данное соединение устойчиво при хранении, однако обладает хорошей растворимостью в воде и гелеобразующей способностью.

Более того, комплекс **1** катализирует окисление крахмала и глюкозы кислородом воздуха, при этом окислению подвергается лишь $-\text{CH}_2\text{OH}$ группа без раскрытия глюкопиранозного цикла. Изучена зависимость окисления глюкозы пероксидом водорода в присутствии **1** от pH среды. Показано, что окисление эффективно протекает в широком интервале pH, в том числе в нейтральных и кислых средах. В щелочных средах катализатор **1** не активен. В случае тетрасульфоталлоцианината железа наблюдается обратная картина. Наиболее эффективно окисление протекает при pH 9,5–10, в то время как в кислых и нейтральных средах комплекс не активен. Таким образом, впервые показано, что нитридодимерный комплекс тетрасульфоталлоцианината железа является эффективным катализатором окисления глюкозы и крахмала пероксидом водорода. При этом, в отличие от традиционно применяемых катализаторов, полученные модифицированные крахмалы не содержат в своем составе реакционно-способных альдегидных групп, что делает перспективным их применение как в пищевой, так и в косметической промышленности.

Список литературы

1. Kachkarova-Sorokina S.L., Gallezot P., Sorokin A.B. A novel clean catalytic method for waste-free modification of polysaccharides by oxidation // Chem. Commun. 2004. Pp. 2844–2845.
2. Gallezot P. Conversion of biomass to selected chemical products // Chem. Soc. Rev. 2012. Vol. 41. Pp. 1538–1558.
3. Gallezot P. Process options for converting renewable feedstocks to bioproducts // Green Chem. 2007. Vol. 9, Pp. 295–302.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ОЧИСТКИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Е.А. Власова, С.В. Макаров

Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, 153000 (Россия), e-mail: vea@isuct.ru, makarov@isuct.ru

Производство и переработка масличного сырья относятся к ведущим отраслям мирового агропромышленного комплекса. Ежегодная потребность российского рынка в растительных маслах, среди которых наиболее популярным является подсолнечное, увеличивается на 10–15% [1]. Так, к 2010 г., по сравнению с 2005 г., производство возросло с 2 до 5 млн т.

Растительное масло, полученное путем прессования и/или экстракции, является готовым к употреблению продуктом. Однако из-за наличия в них загрязняющих веществ (красящих, воскообразных, свободных жирных кислот и др.) [2,3], масла в натуральном состоянии не отвечают требованиям, предъявляемым при изготовлении пищевых продуктов.

В зависимости от условий очистки в качестве адсорбентов применяют синтетические и природные материалы. Синтетические адсорбенты вследствие дороговизны и жестких требований к исходному качеству масла в настоящее время не нашли широкого применения. Среди недорогих природных сорбентов широкое применение находят различные глины, и цеолиты [4, 5]. Однако удельная площадь поверхности таких сорбентов невелика и составляет 500–550 м²/г. В связи с этим в последние годы резко возрос интерес к получению материалов, имеющих высокую пористость.

Известен класс металлоорганических каркасных соединений (МОКС), которые образованы неорганическими кластерами или ионами металлов, связанных между собой органическими мостиковыми лигандами. Органические фрагменты могут содержать разнообразные заместители при сохранении той же самой топологии каркаса. В этом случае размер пор решетки увеличивается с возрастанием длины лиганда. Важным преимуществом МОКС перед традиционными сорбентами является однородное распределение по размеру пор для дан-

ной системы, регулируемые размер и объем пор, низкая плотность, высокая удельная площадь поверхности (2500–5900 м²/г), богатые возможности модификации как органических, так и неорганических частей каркаса.

В последнее время пористые каркасные структуры привлекают большое внимание в связи с перспективами их широкого использования для разделения, сорбции и хранения газов [6–8], в качестве катализаторов [9, 10], для создания лекарств пролонгированного действия [11] и других областей [12, 13].

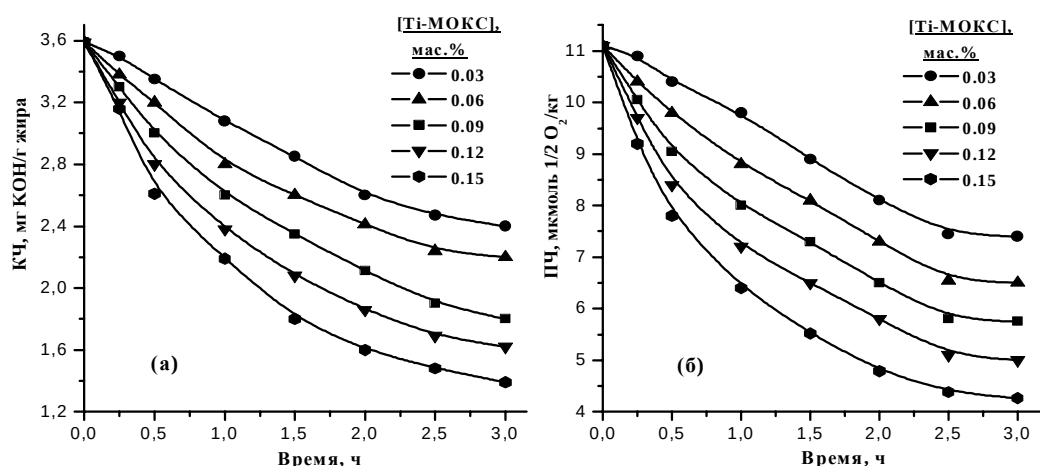
В настоящей работе представлен разработанный авторами простой способ получения титансодержащего металлоорганического каркасного соединения (Ti-МОКС), а также изучена возможность использования его в качестве сорбента для очистки рафинированных растительных масел (подсолнечного, оливкового, соевого).

Рентгеноструктурный анализ полученного вещества показал, что оно аналогично полученному ранее титансодержащему МОКС, однако метод, предложенный нами, гораздо проще, нежели приведенный в литературе [14], и позволяет получать Ti-МОКС с существенно большим выходом.

Изучено влияние добавок Ti-МОКС на основные физико-химические показатели (кислотное число (КЧ) и перекисное число (ПЧ)) рафинированных растительных масел – подсолнечного «Славная традиция», соевого «Сто Жар» и оливкового класса экстра «Maestro de Oliva». Изменение КЧ и ПЧ соевого масла во времени под действием добавок Ti-МОКС представлено на рисунке.

Показано, что с течением времени и с ростом концентрации Ti-МОКС значение кислотного и перекисного чисел соевого масла уменьшается. Аналогичная тенденция наблюдается и для других исследуемых в работе масел.

Результаты по влиянию Ti-МОКС на степень извлечения свободных жирных кислот (СЖК) и перекисных соединений (ПС) представлены в таблице.



Зависимость кислотного (а) и перекисного (б) числа соевого масла от времени

Влияние Ti-МОКС (0,15 мас.%) на степень извлечения примесных ингредиентов растительных масел

Масло	Степень извлечения α , %	
	СЖК	ПС
Подсолнечное	15,5	41,1
Соевое	64,4	64,3
Оливковое	95,5	90,0

На основании вышеизложенных данных сделан вывод о том, что Ti-МОКС улучшает физико-химические свойства рафинированных растительных масел за счет связывания образующихся при окислении масла СЖК и ПС.

Таким образом, Ti-МОКС может быть предложен в качестве эффективного сорбента для очистки растительных масел.

Список литературы

1. Паронян В.Х., Восканян О.С. Анализ влияния различных факторов на качество жиров // Масложировая промышленность. 2004. №2. С. 10–11.
2. Дэвид Д. Брукс Отбеливание растительных масел // Масла и жиры. 2008. №8. С. 11–15.
3. Арутюнян Н.С. и др. Рафинация масел и жиров: Теоретические основы, практика, технология, оборудование. СПб, 2004. 228 с.
4. Овчинников Л.Н., Овчинников Н.Л. Расчетно-экспериментальные исследования получения органоинертных сорбентов на основе торфа // Изв. Вузов. Химия и хим. технол. 2012. Т. 55, №11. С. 89–92.
5. Захаров О.Н., Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Разина Ж.В. Формование сорбента из модифицированной глины месторождений Ивановской области // Изв. Вузов. Химия и хим. технол. 2009. Т. 52, №2. С. 87–90.

6. Murray L. J., Dinca M., Long J. R. Hydrogen storage in metal-organic frameworks // Chem. Soc. Rev. 2009. Vol. 38, N5. Pp. 1294–1314.
7. Li J.-R., Kuppler R. J., Zhou H.-C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks // Chem. Soc. Rev. 2009. Vol. 38, N5. Pp. 1477–1504.
8. Duren T., Bae Y.-S., Snurr R. Q. Using molecular simulation to characterise metal-organic frameworks for adsorption applications // Chem. Soc. Rev. 2009. Vol. 38, N5. Pp. 1237–1247.
9. Lee J., Farha O. K., Roberts J. et al. Metal-organic framework materials as catalysts // Chem. Soc. Rev. 2009. Vol. 38, N5. Pp. 1450–1459.
10. Ma L., Abney C., Lin W. Enantioselective catalysis with homochiral metal-organic frameworks // Chem. Soc. Rev. 2009. Vol. 38, N5. Pp. 1248–1256.
11. Ferey G. Some suggested perspectives for multifunctional hybrid porous solids // Dalton Trans. 2009. N23. Pp. 4400–4415.
12. Allendorf M.D., Bauer C.A., Bhakta R.K., Houk R.J.T. Luminescent metal-organic frameworks // Chem. Soc. Rev. 2009. Vol. 38, N5. Pp. 1330–1352.
13. Czaja A.U., Trukhan N., Muller U. Industrial applications of metal-organic frameworks // Chem. Soc. Rev. 2009. Vol. 38, N5. Pp. 1284–1293.
14. Dan-Hardi M., Serre C., Frot T., Rozes L., Maurin G., Sanchez C., Ferey G. A New photoactive crystalline highly porous titanium (IV) dicarboxylate // J. Am. Chem. Soc. 2009. Vol. 131, N31. Pp. 10857–10859.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ И АКТИВИРОВАННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ЛЬНЯНОГО МАСЛА ОТ КАТИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

П.Б. Разговоров, В.Ю. Прокофьев, М.П. Разговорова

*Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7,
Иваново, 153000 (Россия), e-mail: razgovorov @isuct.ru*

Соединения тяжелых металлов (ТМ) в растительных маслах накапливаются в результате наличия таковых в почвах, подмываемых сточными водами, а также вследствие различных видов агрохимической обработки растительного сырья и при выделении с участием металлического оборудования. Одним из наиболее полезных для здоровья растительных масел является льняное, чрезвычайно богатое редкими полиненасыщенными жирными кислотами, особенно линоленовой (до 63%), присутствие которой в организме человека препятствует агрегации тромбоцитов в крови и, как следствие, снижает риск инфарктов и инсультов. Соответственно, к льняному маслу, используемому в медицинских целях, предъявляется ряд требований, в частности по содержанию катионов ТМ, мг/кг, не более: Fe (II, III) – 1,5; Cu²⁺ – 0,5; Zn²⁺ – 5,0; Ni²⁺ – 0,01. Для очистки растительных масел, как известно, применяют природные алюмосиликаты, в частности каолины и их аналоги, имеющие на поверхности как кислотные, так и основные поверхностные центры [1].

В этой связи нами апробирован ряд каолиновых соединений для изучения возможности очистки льняного масла от соединений ТМ – собственно каолин (ООО НПП «Промышленные минералы», Самарская обл.), включающий каолинит (90–95 мас.%) и кварц (3–5 мас.%); порошок глины Веселовского месторождения (Донецкая обл., Украина), основным минералом которой является каолинит [2]; материал Малоступкинского месторождения (Ивановская обл.) – порошок серо-бурого цвета, наряду с каолинитом и кварцем, включающий Fe₂O₃. В указанных материалах рК-спектроскопией на поверхности частиц обнаружены протонные кислотные центры по Бренстеду, апротонные кислотные центры по Льюису и основные протоноакцепторные центры. Бренстедовские центры в количестве 17 (Веселовская глина) – 18 ммоль/г (каолин) образованы поверхностными гидроксильными группами у атома алюминия, связанного с двумя кремнекислородными тетраэдрами решетки каолинита. Льюисовские центры в количестве 9 (каолин) – 10 ммоль/г (Веселовская глина) дают координационно-ненасыщенные атомы алюминия, а основные центры (13, Веселовская глина – 15 ммоль/г, каолин) – поверхностные атомы кислорода с заполненной электронной оболочкой. С целью повышения сорбционных свойств поверхность каолиновых материалов обрабатывают «мягкой» уксусной кислотой (УК) [3, 4].

Согласно экспериментальным данным, представленным в таблицах 1–3, из льняного масла I сорта (к.ч. = 1,1 мг КОН/г) достаточно эффективно выделяются соединения железа (II, III). Так, неочищенное льняное масло содержало следующие катионы ТМ, мг/кг: Fe²⁺ и Fe³⁺ – 10,0; Cu²⁺ – 0,5; Zn²⁺ – 0,6; Ni²⁺ – не обнаружены; Co²⁺ – не обнаружены. При введении природного каолина (ООО НПП «Промышленные минералы», Самарская обл.) в количестве 5 мас.% содержание Fe (II, III) в льняном масле снижается в 4 раза (с 10,0 до 2,5 мг/кг), однако без активации необходимого результата (≤ 1,5 мг/кг) достичь все же не удается. Таким образом, в отношении катионов железа (II, III) активация является целесообразной, что подтверждается сравнением данных, представленных в таблице 1.

Таблица 1. Результаты выделения катионов ТМ из льняного масла на природном и активированном каолине (обработка при $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 30\text{ мин}$)

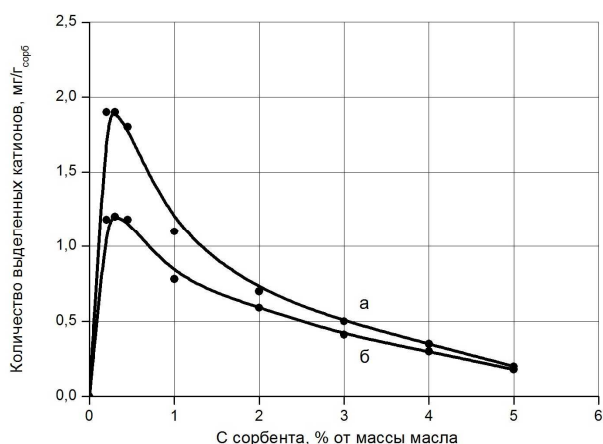
Катион ТМ, мг/кг	Каолин природный			Каолин, активированный УК		
	0,5%	1%	5%	0,5%	1%	5%
Co^{2+}	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.
Ni^{2+}	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.
Fe (II, III)	5,0	5,0	2,5	0,8	0,7	0,8
Cu^{2+}	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.
Zn^{2+}	0,5	0,4	0,4	0,6	0,5	0,2

Таблица 2. Результаты выделения катионов ТМ из льняного масла на природной и активированной Веселовской глине (обработка при $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 30\text{ мин}$)

Катион ТМ, мг/кг	Веселовская глина природная			Веселовская глина, активированная УК		
	0,5%	1%	5%	0,5%	1%	5%
Co^{2+}	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.
Ni^{2+}	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.
Fe (II, III)	4,3	2,5	2,7	не обн.	не обн.	не обн.
Cu^{2+}	0,5	не обн.	не обн.	0,2	не обн.	не обн.
Zn^{2+}	0,6	0,6	0,5	0,4	0,25	0,2

Таблица 3. Результаты выделения катионов ТМ из льняного масла на природной и активированной Малоступкинской глине при различном содержании сорбента в масле (обработка при $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 30\text{ мин}$)

Катион ТМ, мг/кг	Малоступкинская глина природная			Малоступкинская глина, активированная УК		
	0,5%	1%	5%	0,5%	1%	5%
Co^{2+}	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.
Ni^{2+}	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.
Fe (II, III)	4,4	2,8	2,4	1,7	1,9	1,9
Cu^{2+}	не обн.	0,09	0,05	не обн.	не обн.	не обн.
Zn^{2+}	0,14	0,1	0,1	0,17	0,15	0,17

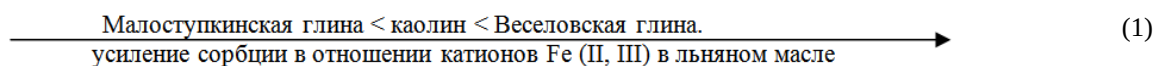


Эффективность выделения катионов Fe (II, III) из нерафинированного льняного масла на каолине, активированном УК (а), и природной Веселовской глине (б)

Как видно из таблицы 1, на активированном каолине из 1 кг масла удастся выделить $(10,0 - 0,8) = 9,2$ мг соединений железа (II, III). При этом на килограмм жидкой фазы необходимо и достаточно израсходовать 5 г активированного каолина. Результаты активации каолина в отношении соединений Fe (II, III) в льняном масле отражают данные на рисунке (а).

Схожие данные получены при подведении итогов получасового контакта фаз в системах льняное масло – природная Веселовская (Малоступкинская) глина (см. табл. 2, 3 рис. (б)). Характерно, что в условиях активации Веселовской глины катионы железа (II, III) из масла удастся удалить практически в полном объеме – 2 мг Fe (II, III)/г сорб.

По степени сродства к катионам Fe (II, III) в льняном масле активированные материалы можно расположить в ряд:



Что касается выделения катионов Zn^{2+} , активация всех указанных алюмосиликатов представляется все же нецелесообразной; результаты на изучаемых образцах сорбентов различаются не столь явно. Однако материалы по эффективности создают ряд:

$$\frac{\text{Веселовская глина} < \text{каолин} < \text{Малоступкинская глина.}}{\text{усиление сорбции в отношении катионов } Zn^{2+} \text{ в льняном масле}} \rightarrow \quad (2)$$

По катионам меди в льняном масле положительный итог зафиксирован при введении всех изучаемых алюмосиликатных материалов; особо следует выделить каолин. При сравнении этих данных и таковых по деметаллизации иных объектов растительного сырья (подсолнечного масла, масла расторопши пятнистой и др.), выявлено, что каолин, как в природном, так и активированном состоянии, эффективно выделяет соединения меди, прежде всего, из сред с умеренной кислотностью (к.ч. = 0,9–1,5 мг КОН/г). Действительно, обнаружено, что из масла расторопши пятнистой с к.ч. = 4,8 мг КОН/г извлечение ионов Cu^{2+} на каолине уже затруднено; аналогично каолин ведет себя и в отношении катионов железа (II, III). С другой стороны, деметаллизация образцов масел расторопши II сорта (к.ч. = 4,5–6,0 мг КОН/г) выявила перспективы использования глины Малоступкинского месторождения (особенно активированной) в отношении катионов Zn^{2+} .

Таким образом, установлена эффективность активации уксусной кислотой природного каолина и Веселовской глины для выделения катионов Fe (II, III) из льняного масла с умеренным кислотным числом (0,9–1,5 мг КОН/г) и дополнительно глины Малоступкинского месторождения с целью извлечения соединений цинка из масла расторопши II сорта.

Список литературы

1. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Киев, 1988. 248 с.
2. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Захаров О.Н., Ильин А.П. Модифицированные алюмосиликатные сорбенты для очистки растительного масла // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51, вып. 7. С. 65–69.
3. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Смирнов К.В., Шушкина Е.А., Ильин А.П. Экструзионное формование сорбентов на основе каолина // Стекло и керамика. 2007. №8. С. 29–32.
4. Разговоров П.Б., Ситанов С.В., Прокофьев В.Ю., Смирнов К.В. Прогнозирование качества очистки растительных масел от восков в присутствии белой глины // Химия растительного сырья. 2007. №4. С. 111–116.

ВЫДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ ИНГРЕДИЕНТОВ МАСЛА РАСТОРОПШИ ПЯТНИСТОЙ НА ГРАНУЛИРОВАННОЙ ВЕСЕЛОВСКОЙ ГЛИНЕ

П.Б. Разговоров, С.В. Ситанов, М.П. Разговорова

*Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7,
Иваново, 153000 (Россия), e-mail: razgovorov @isuct.ru*

С целью выделения из растительных масел сопутствующих веществ – свободных жирных кислот (СЖК), пероксидных (ПС) и восковых соединений (ВС), компонентов пигментного комплекса (КПК) и фосфатидов – применяют бентонитовые, а также каолиновые глины, имеющие на поверхности как кислотные, так и основные поверхностные центры. Для повышения сорбционных свойств осуществляют активацию каолиновых материалов путем обработки «мягкой» уксусной кислотой (УК) [1, 2].

В качестве объектов исследования использовали масло расторопши пятнистой с кислотным числом (к.ч.) 4,82 мг КОН/г и порошок глины Веселовского месторождения (Донецкая обл., Украина), основным минералом которой является каолинит [3]. Сухой глинистый материал предварительно обрабатывали концентрированной уксусной кислотой при соотношении фаз Ж : Т = 1 : 2, затем затворяли 20%-ным раствором щелочи до получения формовочной массы с необходимой пластичностью, пропускали массу через экструдер (стальная фильера) и резали на гранулы диаметром 3 и длиной 5–7 мм. Гранулированный сорбент (экструдат) загружали в стеклянную колонку, варьируя отношение слоя сорбента к высоте колонки в диапазоне 1 : 10 – 1 : 3.

Как видно из таблицы 1, из масла расторопши пятнистой на экструдированной Веселовской глине уже при небольшом коэффициенте загрузки колонки ($k_z = 0,1$) удается выделить значительное количество СЖК, что дает возможность перевести его в категорию пищевых сред I сорта (кислотное число не превышает 1,5 мг КОН/г).

С другой стороны, согласно представленным данным, степень выделения примесных ПС на активированном Веселовском экструдате во многом зависит от полноты загрузки колонки гранулами: чем выше величина k_z , тем больше, при сопоставимой скорости пропускания масла, удастся извлечь ПС. Так, при загрузке активированный экструдат: колонка, равной 1 : 3, из масла расторопши пятнистой удастся выделить 23% ПС, а при объемном соотношении Веселовский экструдат : колонка = 1 : 10 этот показатель снижается практически вдвое (до 13%).

В то же время изменение объемного соотношения активированный экструдат : колонка в диапазоне 1 : 10 ÷ 1 : 3 на степень выделения КПК, фосфатидов и ВС из нерафинированного масла расторопши влияет не столь существенно: от восков и фосфатидов масло удается освободить практически полностью, а красящих веществ извлекается до 86%. Вопрос о целесообразности использования активированного экструдата должен решаться согласно поставленной технологической задаче. Если таковая касается выделения СЖК, ПС и фосфатидов из нерафинированного масла расторопши, имеет смысл осуществлять процессы экструзии, сушки и резки алюмосиликатного материала. Если же речь идет об осветлении масел и выделении из них восков, необходимость активировать и экструдировать сорбент отпадает.

После пропускания масла расторопши пятнистой с объемной скоростью 0,02 с⁻¹ через слой гранулированного сорбента определяли также содержание в жидкой фазе остаточных соединений тяжелых металлов (ТМ), а именно Co²⁺, Ni²⁺, Fe (II, III), Zn²⁺, Cu²⁺.

Из таблицы 2 видно, что изменение загрузки колонки сорбентом в пределах 1:10 ÷ 1:3 слабо влияет на эффективность очистки масла от различных катионов ТМ, однако по мере увеличения кз она все же возрастает; более явно это наблюдается для катионов Zn²⁺. Хотя степень поглощения соединений цинка находится на умеренном уровне (0,04 мг/г сорб.), как положительный фактор следует отметить, что процесс очистки указанного масла от катионов ТМ на гранулированном сорбенте может быть организован в непрерывном режиме. Для выделения соединений железа (II, III) из нерафинированного масла расторопши такие материалы использовать, на наш взгляд, нецелесообразно, однако по отношению к примесным катионам Zn²⁺ и Cu²⁺ в указанной среде они представляются все же довольно активными.

Таблица 1. Выделение примесных веществ из нерафинированного масла расторопши пятнистой на активированном Веселовском экструдате в колонке

Объемное отношение сорбент : колонка	Физико-химические показатели масла				
	кислотное число, мг КОН/г	перекисное число, ммоль ½ O ₂ /кг	цветное число, мг J ₂ /100 мл	содержание ВС, г/кг	содержание фосфатидов, %
Неочищенное масло	4,82	3,97	7	0,45	0,37
1 : 10	0,79	3,45	1	≤ 0,1	не обнаружены*
1 : 5	0,95	3,05	1	≤ 0,1	не обнаружены
1 : 3	0,80	3,05	1	≤ 0,1	не обнаружены

* Здесь и далее фосфатиды считаются не обнаруженными в масле расторопши пятнистой, если их содержание, определенное гравиметрически, не превышает 0,01 % от массы масла.

Таблица 2. Выделение катионов ТМ из масла расторопши на активированном Веселовском экструдате при различной объемной загрузке экструдат : колонка

Содержание катиона ТМ, мг/кг	Неочищенное масло	Масло расторопши + экструдат Веселовской глины		
		1 : 10	1 : 5	1 : 3
Co ²⁺	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены
Ni ²⁺	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены
Fe (II, III)	8,0	6,0	6,6	6,25
Cu ²⁺	0,2	не обнаружены	не обнаружены	не обнаружены
Zn ²⁺	0,5	0,11	0,12	0,09

Список литературы

1. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Смирнов К.В., Шушкина Е.А., Ильин А.П. Экструзионное формование сорбентов на основе каолина // Стекло и керамика. 2007. №8. С. 29–32.
2. Разговоров П.Б., Ситанов С.В., Прокофьев В.Ю., Смирнов К.В. Прогнозирование качества очистки растительных масел от восков в присутствии белой глины // Химия растительного сырья. 2007. №4. С. 111–116.
3. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Захаров О.Н., Ильин А.П. Модифицированные алюмосиликатные сорбенты для очистки растительного масла // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 7. С. 65–69.

ВЛИЯНИЕ КАРДАНОЛСОДЕРЖАЩИХ СВЯЗУЮЩИХ НА СВОЙСТВА ДРЕВЕСНОГО СЛОИСТОГО ПЛАСТИКА И БАКЕЛИЗИРОВАННОЙ ФАНЕРЫ

Д.П. Трошин¹, О.Ф. Шишлов¹, В.В. Глухих²

¹ОАО «Уралхимпласт», Северное шоссе, 21, Нижний Тагил, 622012 (Россия), e-mail: d.troshin@ucp.ru

²Уральский государственный лесотехнический университет, Сибирский тракт, 37. Екатеринбург, 620100 (Россия)

В настоящее время ввиду истощения запасов нефти, значительного роста цен на синтетические продукты, получаемые из углеводородов, становится актуальным вопрос использования возобновляемых видов сырья. Одним из видов возобновляемого природного фенольного сырья является жидкость скорлупы ореха кешью (ЖСОК). Кешью (*Anacardium occidentale* L.) является деревом в семействе цветущих растений *Anacardiaceae* [1].

Кешью производится в 32 странах мира, основными производителями являются Вьетнам (942 тыс т/год), Нигерия (636 тыс т/год), Индия (573 тыс.тн/год), Бразилия (236 тыс т/год) и Индонезия (122 тыс т/год). Мировой урожай кешью, по данным Продовольственной и сельскохозяйственной организации ООН (FAO), составляет 3,1 млн т/год [1].

ЖСОК считается важным источником промышленного сырья, пригодного для производства синтетических смол. Это один из самых крупных, легкодоступных, возобновляемых источников фенольной жидкости, мировое производство которого оценивают в 450 тыс. т/год. [2]

Природная ЖСОК содержит четыре основных компонента: анакардиновую кислоту (I), карданол (II), кардол (III), 2 метил-кардол (IV) (рис. 1) [1].

Очищенная ЖСОК называется карданолом и не содержит анакардиновой кислоты по причине ее декарбоксилирования во время процесса дистилляции. Карданол представляет собой смесь четырех компонентов, отличающихся степенью ненасыщенности боковой цепи: насыщенная, моноеновая, диеновая, триеновая цепи [3, 4]. Структура алкильного заместителя различной степени ненасыщенности представлена на рисунке 2.

Указанная химическая структура карданола придает ряд ценных свойств композитам, полученным на его основе. Использование определенных количеств карданола улучшает водостойкость композитов, что обусловлено гидрофобностью алкильного заместителя C_{15} , физико-механические свойства композитов на его основе, такие как гибкость, прочность при растяжении [5], ударную вязкость, что обусловлено пластифицирующим эффектом линейного углеводородного заместителя. Наличие в структуре полимерных материалов неполярного заместителя C_{15} повышает диэлектрические характеристики материалов [6].

Таким образом, представляется перспективным использование карданола в синтезе связующих для композиционных материалов.

Фенольная природа карданола и наличие ненасыщенных связей в боковой цепи позволяют использовать его в различных реакциях полимеризации, наиболее распространенная из которых – реакция конденсации с формальдегидом.

С целью улучшения свойств древесных композиционных материалов были синтезированы спирторастворимые фенолкарданолформальдегидные смолы с различным содержанием карданола в составе, изучены диэлектрические свойства древесного слоистого пластика (ДСП), полученного на основе данных смол. Установлено, что удельное объемное сопротивление ДСП (ρ_v) равномерно возрастает с увеличением содержания карда-

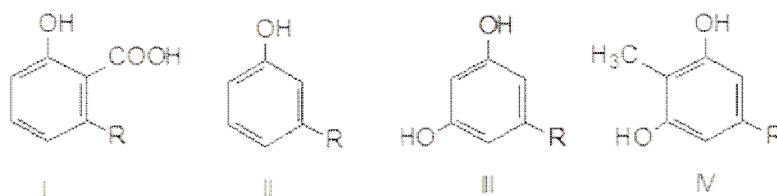


Рис. 1. Компоненты ЖСОК

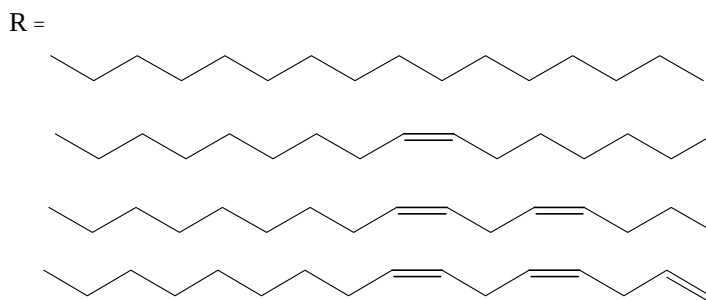


Рис. 2. Структура алкильного заместителя

нола в смоле (рис. 3). Данный эффект можно объяснить усиливающимся влиянием неполярной группы $C_{15}H_{31-2n}$, обладающей диэлектрическими свойствами.

Для изучения влияния карданола на прочность бакелизированной фанеры при скалывании после кипячения в воде в течение 1 часа был проведен трехфакторный эксперимент по композиционному плану Бокса – Уилсона. На рисунке 4 приведена зависимость прочности при скалывании при постоянном расходе связующего 120 г/м^2 на одну сторону шпона от температуры и времени прессования.

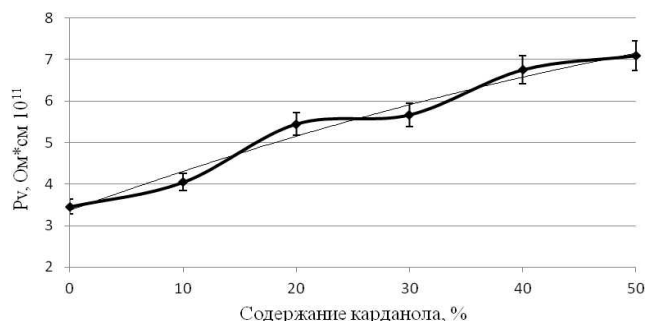


Рис. 3. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления, $\text{Ohm} \cdot \text{cm} \cdot 10^{11}$ от содержания карданола в смоле, %

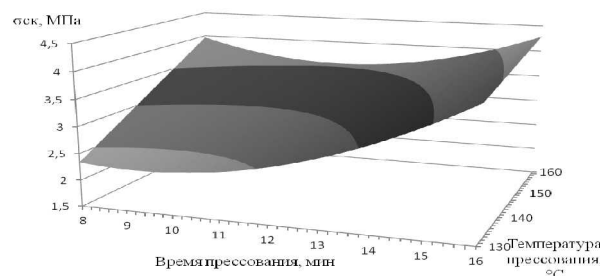


Рис. 4. Зависимость предела прочности при скалывании от температуры и продолжительности прессования

Установлено, что использование спирторастворимой фенолкарданолформальдегидной смолы с содержанием карданола 40% позволяет получать бакелизованную фанеру с прочностью, значительно превосходящей $1,74 \text{ МПа}$, нормируемой ГОСТ 11539-73. Данную тенденцию можно объяснить повышенной гидрофобностью связующего за счет наличия у карданола гидрофобного алкильного заместителя.

На основании изложенных данных можно заключить, что частичная замена синтетического фенола на возобновляемое сырье растительного происхождения – карданол – приводит к улучшению диэлектрических свойств древесного слоистого пластика и прочностных свойств бакелизированной фанеры, полученных с использованием спирторастворимых фенолкарданолформальдегидных смол.

Список литературы

1. Anonym, Cashew, <http://en.wikipedia.org/wiki/Cashew>.
2. Patel R.N., Bandyopadhyay S., Ganesh A., Extraction of cashew (*Anacardium occidentale*) nut shell liquid using supercritical carbon dioxide // J. Bioresource Technol. 2006. Vol. 97. Pp. 847–853.
3. Gedam P.H., Sampathkumaran P.S., Cashew nut shell liquid: Extraction, chemistry and applications // Progress in Organic Coatings. 1986. Pp. 115–157.
4. Tyman J.H.P. Non-isoprenoid long chain phenols // Chem. Soc. Rev. 1973. N8. Pp. 499–537.
5. Le Huong N., Nieu N.H., Tan T.T.M., Griesse U.J. Cardanol-phenol-formaldehyde resins. Thermal analysis and characterization // Die Angewandte Makromolekulare Chemie. 1996. N243. Pp. 77–85.
6. Mahanwar P.A., Kale D.D. Effect of cashew nut shell liquid (CNSL) on properties of Phenolic Resins // Journal of Applied Polymer Science. 1996. Vol. 61. Pp. 2107–2111.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КОУТСА – РЕДФЕРНА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ

Е.В. Удоратина, В.А. Белый

*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, 167000 (Россия),
e-mail: udoratina-ev@chemi.komisc.ru*

Цель данной работы состояла в определении действия неорганических солей на пиролиз древесины ели и выявления их каталитического действия. В качестве потенциальных катализаторов были опробованы галогениды щелочных и щелочно-земельных металлов (NaCl , KCl , KBr , CaCl_2 , $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и металлов переменной валентности ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CuBr_2 , $\text{ZnCl}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Механизм каталитической активности оценивался по энергии активации (E_a) и порядку реакции (n), полученными с помощью метода ТГ-ДСК на дериватографе STA 409 PC (NETZSCH, Germany). Для термогравиметрических исследований использовалась скорость нагрева $10 \text{ }^\circ\text{C/мин}$, атмосфера аргона, платиновые тигли, температурный диапазон от 25

до 1000 °С. Мелко измельченная древесина смешивалась с солью (5% по безводной массе) и запрессовывалась в таблетки диаметром 5 мм и массой около 20 мг.

В соответствии с методом Коутса – Редферна [1], для определения E_a , требуется подбор n , при котором кинетическая зависимость в аррениусовых координатах будет прямолинейной. Наклон этой линии пропорционален E_a . Подбор порядка реакции производился по коэффициентам корреляции, приведенным в таблице. Температура начала пиролиза образца без катализатора составила 262,6 °С (см. табл.), примерно такая же температуры начала зарегистрирована при пиролизе с добавками KBr (263,0 °С), NaCl (265,1 °С) и KCl (267,5 °С). Добавки хлоридов щелочных и щелочно-земельных металлов практически не влияют на энергию активации пиролиза. Остальные катализаторы являются кислотами Льюиса различной силы и приводят к снижению температуры начала пиролиза, а также повышению выхода угля. Кинетика начальной стадии пиролиза в образце без катализатора и образцах с добавками NaCl, KCl, KBr, CaCl₂, BaCl₂·2H₂O, NiCl₂·6H₂O хорошо описывается уравнением для реакций первого порядка (см. табл.), характерным для мономолекулярных реакций. В присутствии кислот Льюиса порядок реакции изменяется до третьего. Третий порядок реакции может быть объяснен увеличением вклада параллельных конкурирующих реакций, в которых также расходуются исходные компоненты, но образования летучих продуктов не происходит, или происходит в меньшей степени. Как следствие, на термограмме мы наблюдаем более сильную зависимость скорости реакции от степени конверсии (α), типичную для реакций третьего порядка.

При пиролизе без каких-либо добавок целлюлоза деполимеризуется с образованием левоглюкозана [2]. Однако в присутствии воды и кислот Брёнстеда (кислоты Льюиса в этих условиях гидролизуются с образованием кислот Брёнстеда) целлюлоза деполимеризуется с образованием глюкозы как главного продукта (см. рис. 1) [2]. Глюкоза, в отличие от левоглюкозана, не испаряется и подвергается реакциям дегидратации и конденсации, а также образования фурановых производных. Следовательно, появление параллельных стадий и рост выхода угля при использовании кислот Льюиса может быть объяснено пиролизом целлюлозы, идущим по пути образования глюкозы.

Кинетические параметры пиролиза в температурном интервале 250–300 °С

Катализатор	$T_{нач}, ^\circ\text{C}$	Выход угля, %	$n=1$		$n=2$		$n=3$	
			R	$E_a, \text{кДж/моль}$	R	$E_a, \text{кДж/моль}$	R	$E_a, \text{кДж/моль}$
без кат.	262,6	26,6	0,9999	72,2	0,9998	73,9	0,9997	75,7
NaCl	263,0	25,5	0,9997	77,6	0,9996	78,1	0,9994	78,5
KCl	265,1	25,8	0,9993	75,4	0,9992	76,3	0,9990	77,2
KBr	267,5	29,6	0,9999	73,8	0,9997	78,3	0,9991	82,9
CaCl ₂	251,1	29,4	0,9997	70,5	0,9993	71,2	0,9990	71,5
BaCl ₂	270,1	24,6	0,9998	75,0	0,9997	76,7	0,9996	78,1
NiCl ₂	238,9	23,8	0,9999	73,5	0,9998	75,0	0,9997	76,6
AlCl ₃	229,0	27,4	0,9997	62,5	0,9998	65,4	0,9999	68,3
FeCl ₃	228,9	26,3	0,9995	60,2	0,9998	63,8	0,9999	67,5
CuBr ₂	223,6	29,0	0,9997	52,1	0,9999	55,7	1,0000	59,4
SnCl ₂	207,5	33,9	0,9955	38,7	0,9961	44,6	0,9967	50,9
ZnCl ₂	186,0	35,1	0,9949	29,0	0,9968	34,2	0,9979	39,7

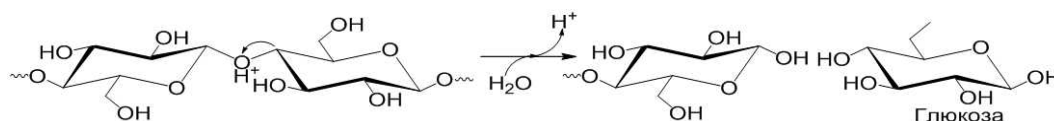


Рис. 1. Механизм деполимеризации целлюлозы в присутствии воды и кислот Брёнстеда

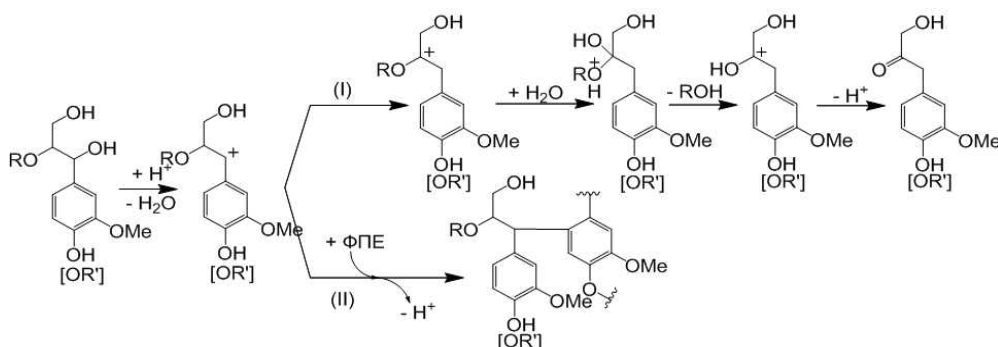


Рис. 2. Реакции структурных единиц лигнина при пиролизе с кислотным катализатором

На рисунке 2 представлены возможные пути пиролиза структурных звеньев лигнина в присутствии кислот. Под действием кислот могут ускоряться два противоположных процесса: расщепление β -О-4 связей с образованием низкомолекулярных продуктов (I) и конденсация фенилпропановых единиц между собой (II) [2].

Выводы

1. Использование кислот Льюиса при пиролизе древесины приводит к снижению температуры начала и энергии активации пиролиза. В присутствии остальных исследованных солей энергия активации не меняется.

2. Увеличение порядка реакции термодеструкции в присутствии кислот Льюиса до третьего, вероятно, является следствием появления параллельных конкурирующих реакций, приводящих к карбонизации древесины.

Работа выполнена при поддержке проекта президиума РАН «Получение энергоемких продуктов в результате термохимической переработки возобновляемого лигноцеллюлозного сырья» (№12-П-3-1036).

Список литературы

1. Coats A.W., Redfern J.P. Kinetic parameters from thermogravimetric data // Nature. 1964. Vol. 201. Pp. 68–69.
2. Азаров В.И., Буров А.М., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: учебник для вузов. СПб., 1999. 628 с.

СКИПИДАР В КАЧЕСТВЕ ПРОМОТОРА АКТИВАЦИИ ФЕНОЛОВ КАК ИНГИБИТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

А.Ф. Гоготов¹, До Тьем Тай², Л.В. Каницкая³, В.К. Станкевич¹

¹*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 (Россия), e-mail: alfgoga@mail.ru*

²*Petrovietnam University, Hanoi (Vietnam)*

³*Байкальский государственный университет экономики и права, ул. Ленина, 11, Иркутск, 664015, (Россия)*

В технологии производства разнообразных мономеров с этиленовой ненасыщенностью и при переработки жидких продуктов пиролиза нефтяных углеводородов существует серьезная проблема нежелательной термической полимеризации целевого продукта при его ректификации. Для устранения этого явления наиболее рациональным является применение так называемых ингибиторов полимеризации [1].

В развитие работ по ингибиторам полимеризации, используемым в нефтехимических производствах, нами ведется разработка эффективных ингибиторов на основе фенолов различного происхождения. В последние 15–20 лет на рынке ингибиторов в России доминируют зарубежные фирмы, в частности «Nalco Еххон Согр.» (США), производящие ингибиторы на основе стабильных нитроксильных радикалов. В последнее десятилетие появился их российский аналог – ингибитор ИПОН. Однако практика применения ингибиторов этого класса показала ряд неустраняемых недостатков данных ингибиторов, связанных с дуализмом их природы, когда на первом этапе эти реагенты проявляют весьма высокую эффективность, а далее выступают в роли инициаторов полимеризации непредельных компонентов продуктов пиролиза, что приводит к загрязнению оборудования полимерными отложениями и другим технологическим затруднениям.

Оценка ингибирующей активности разработанных композиций проводилась по стандартному «методу определения фактических смол» (ГОСТ 8489-85) в реальных промышленных пироконденсатах установки ЭП-300 (этилен-пропилен) ОАО «Ангарский завод полимеров» путем нагревания пироконденсатов при 130 °С в течение 1 ч в присутствии или отсутствии добавок ингибиторов.

В 2007–2009 годах нами совместно с институтом химии Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар) и институтом химии и химической технологии СО РАН (Красноярск) начата разработка пространственно затрудненных фенолов (ПЗФ) нового поколения – фенолов с объемными заместителями [2, 3]. Однако при значительных их преимуществах определенным минусом этих соединений оказалась их относительно высокая стоимость и малодоступность.

В декабре 2013 г. нами был получен патент РФ [4], посылом для разработки которого было стремление упростить синтез высокоэффективных ингибиторов ряда терпенофенолов – диизоборнилкрезола и изоборнилпи-рокатехина [5, 6], в синтезе которых применяются: органоалюминиевые катализаторы, высокая температура 160–200 °С, индивидуальные дорогостоящие терпены, а также необходимы очистка и выделение целевых продуктов синтеза [7]. Достижение поставленной цели предполагалось путем замены индивидуальных терпенов

доступной природной смесью – скипидаром и устранением из процесса малотехнологичных гомогенных катализаторов.

В качестве альтернативы дорогостоящим пространственно затрудненным фенолам и была разработана система, которая позволяет получить высокий уровень торможения радикальных реакций простыми незамещенными фенолами, сравнимая с уровнем лучших фенольных ингибиторов ряда ПЗФ (рис. 1).

Как следует из рисунка 1, получаемая «ингибирующая система» на основе пирокатехина (ПК) не уступает по эффективности ТБПК.

На рисунке 2 показано, что исходные ПК и скипидар (СК) до и после обработки такими высокими и стабильными ингибирующими свойствами сами по себе не обладают.

Кривая, соответствующая ПК-исх на рисунке 2, показывает, что в отсутствие СК, активность фенола носит экстремальный характер и существенно уступает композиции ППК-опт. Помимо условий обработки (температура 130 °С, время 2 ч) значительное влияние на активность композиции оказывают соотношение «фенол : скипидар» и тип применяемого растворителя. Именно гидроксилсодержащие растворители – спирты – позволяют получить комплекс с наивысшей активностью. Спирты по активности располагаются в ряд «этанол > бутиловые спирты > метанол > пропиловые спирты». В растворителях других типов (бензол, толуол, ДМСО, этилацетат), т.е. не содержащих гидроксильной группы, активность комплекса существенно ниже.

Методами количественной ^{13}C ЯМР и УФ-спектроскопии установлено, что в генерируемой «ингибирующей системе» при нагревании при 130 °С за счет кислорода воздуха и при участии исходного фенола происходят окислительные превращения терпеновой компоненты скипидара с образованием терпеноидов, содержащих группы $>\text{C}=\text{O}$ и $-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{R}$, и далее при участии спиртового растворителя происходит образование комплекса «фенол – терпеноид – спирт», аналогичного по своим ингибирующим свойствам пространственно затрудненным фенолам.

Из таблицы следует, что количество терпеноидов (кислородсодержащих терпенов) существенно возрастает (в 9 раз) и значительно уменьшается количество всех исходных терпеновых компонентов скипидара: пиненов, лимонена, дипентена и Δ^3 -карена.

Интересно, что после предлагаемой обработки обычный незамещенный фенол становится активен как ингибитор, хотя в литературе нет сведений об использовании его в таком качестве. Экспериментально также установлено, что при обработке ТБПК в предлагаемых условиях его расход на ингибирование пироконденсатов может быть снижен в 2 раза без потери эффективности. Разработанная «ингибирующая система» «фенол – скипидар – растворитель» оказалась универсальной как в отношении индивидуальных незамещенных и замещенных фенолов, так и фенольных смесей. Например, при обработке коксохимических фенолов (СКХФ), отличающихся большим разнообразием по компонентному составу [8], повышается ингибирующая активность, устраняется присущий СКХФ неприятный специфический запах. Из рисунка 3 видно, что по эффективности «ингибирующая система», полученная при оптимальном расходе скипидара (50 % мольн.) – СКХФ-опт. – почти в 2 раза превосходит исходные СКХФ и в среднем на 10–15% эффективнее, чем ионол.

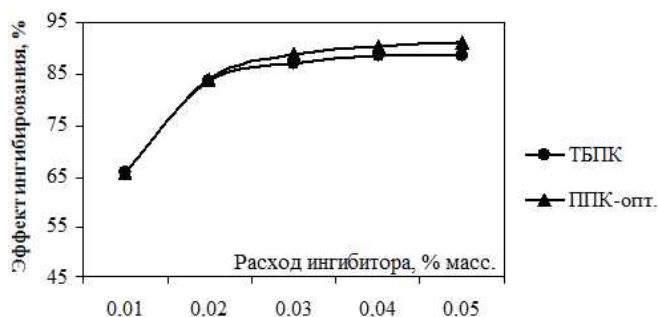


Рис. 1. Ингибирующая активность ТБПК и ППК-опт., где ППК_{опт} – «ингибирующая система» на основе незамещенного пирокатехина и ТБПК – третбутилпирокатехин – широкоизвестный ингибитор

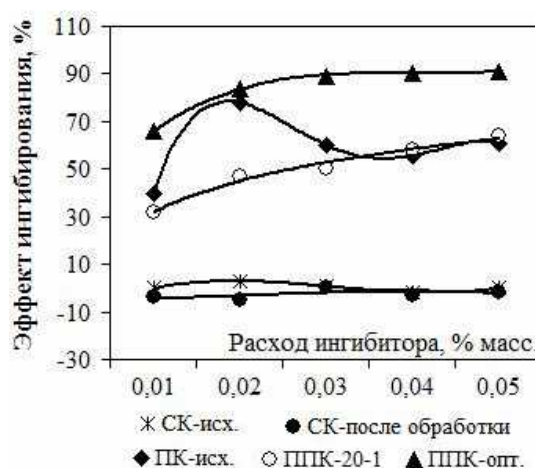


Рис. 2. Ингибирующая активность СК-исх, СК-после обработки, ПК-исх., ППК-20-1 и ППК-опт., где ППК-20-1 – исходная композиция, не подвергнутая термической обработке

Состав скипидара до (I) и после (II) термической обработки в %масс.

Компонент смеси	Содержание	
	До (I)	После (II)
α -Пинен	62	50
Δ^3 -Карен	18	12
Лимонен, β -пинен, дипентен	16	2
Терпеноиды и продукты модификации терпенов	4	36

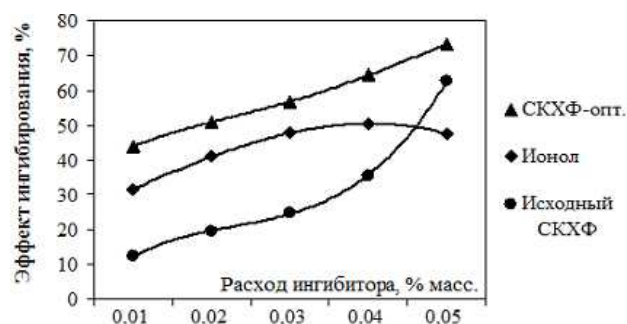


Рис. 3. Ингибирующая эффективность исходных СКХФ, СКХФ-опт. и ионола

Таким образом, разработан и предлагается новый эффективный и малозатратный вариант активации фенолов различного происхождения для их применения в качестве ингибиторов полимеризационных процессов в нефтехимических производствах в присутствии в качестве промотора активации скипидара – побочного продукта сульфатцеллюлозного производства.

Список литературы

1. Курбатов В.А., Лиакумович А.Г., Кирпичников П.А. Практика использования фенольных ингибиторов в процессах получения мономеров // Нефтехимия. 1983. Т. 23, №1. С. 118–120.
2. Патент 2460714 (РФ). Способ ингибирования термополимеризации при переработке жидких продуктов пиролиза / А.Ф. Гоготов, До Тьем Тай, В.А. Соколенко, Н.М. Свирская, Дам Тхи Тхань Хай, Д.С. Руденко. БИ. 2012. №25.
3. Патент 2460716 (РФ). Способ ингибирования термополимеризации при переработке жидких продуктов пиролиза / А.Ф. Гоготов, До Тьем Тай, В.А. Соколенко, Н.М. Свирская, Дам Тхи Тхань Хай. БИ. 2012. №25.
4. Патент 2500660 (РФ). Композиция, ингибирующая полимеризацию при переработке жидких продуктов пиролиза, способ ее получения и способ ингибирования полимеризации при переработке жидких продуктов пиролиза / А.Ф. Гоготов, До Тьем Тай, Л.В. Каницкая, О.И. Баранов, Е.В. Пученин. БИ. 2013. №34.
5. Патент 2375342 (РФ). Способ ингибирования термополимеризации при переработке жидких продуктов пиролиза / И.И. Батура, И.Ю. Чукичева, А.Ф. Гоготов, А.В. Кучин и др. БИ. 2009. №34.
6. Патент 2387631 (РФ). Способ ингибирования термополимеризации при переработке жидких продуктов пиролиза путем введения в них 3-изоборнилпирокатехина / И.И. Батура, И.Ю. Чукичева, А.Ф. Гоготов, А.В. Кучин и др. БИ. 2010. №12.
7. Чукичева И.Ю., Кучин А.В. Природные и синтетические терпенофенолы // Журнал Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2004. Т. XLVIII. №3. С. 21–37.
8. Гоготов А.Ф., Завьялова А.А., Заказов А.Н., Гусаров С.В. и др. Утилизация суммарных фенолов – побочных продуктов коксохимического производства ОАО «Ангарская нефтехимическая компания» // Кокс и химия. 2006. №8. С. 38–44.

ПОЛУЧЕНИЕ ДУБИЛЬНОГО ЭКСТРАКТА ИЗ КОРЫ СОСНЫ

О.Н. Еременко, Т.В. Рязанова, Ю.А. Тюлькова, П.В. Мишура, Н.В. Гончарова

Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049, (Россия), e-mail: tulichka15@mail.ru

В настоящее время в кожевенной промышленности России основную потребность в дубителях удовлетворяют за счет импорта. Разработка новой технологии получения дубильных экстрактов из коры хвойных позволит не только исключить зависимость от поставок импортного сырья и обеспечить предприятия России по переработке кожи и меха низкими по стоимости и с более высокими дубящими свойствами растительными дубильными экстрактами, по сравнению с зарубежными аналогами, а также избавиться от обременительных отходов деревоперерабатывающих предприятий, загрязняющих окружающую среду.

Развитие дубильно-экстрактовой промышленности в России сдерживается из-за недостаточного обеспечения предприятий качественным сырьем. Ресурсы основного вида сырья – дуба – ограничены и продолжают интенсивно уменьшаться, резко уменьшаются и ресурсы ивы. В связи с этим кору лиственницы и сосны можно рассматривать как перспективный сырьевой источник получения дубильных материалов [1].

Разработанный ранее на кафедре химической технологии древесины и биотехнологии СибГТУ способ получения дубильных экстрактов из коры хвойных (лиственницы и ели) дает возможность комплексно перерабатывать биомассу дерева с получением продуктов высокой добавленной стоимостью. При этом кора сосны не рассматривалась как потенциальное сырье для производства дубильных экстрактов, хотя доля коры этого вида в общем объеме отходов окорки весьма значительна. Судя по имеющимся в литературе отрывочным данным по химическому составу коры сосны [2, 3], а именно значительному содержанию полифенолов, можно предположить, что кора сосны может быть потенциальным сырьем для производства дубильных экстрактов. В связи с чем необходимо было более детально исследовать химический состав коры сосны и установить пригодность ее использования в производстве дубильных экстрактов, отвечающих требованиям потребителя, что и явилось целью настоящей работы.

В качестве исходного сырья использовали отходы деревоперерабатывающих предприятий (отходы окорки ЛДК). Как известно, на скорость экстракции влияют как размер частиц сырья, так и параметры капиллярно-пористой структуры. Сырье, клеточная структура которого разрушена больше, экстрагируется быстрее, т.к. увеличивается поверхность контакта. Поэтому для измельчения коры была использована дезинтеграторная установка, которая не только позволяет измельчать сырье до однородной массы с размером частиц от 0,5 до 1 мм, но и деформировать структуру микро- и макрочастиц, а также изменяет энергетическое состояние поверхности частиц.

Исследования группового химического состава проводили согласно стандартным методикам, принятым в химии древесины [4]. Как показали результаты исследований, кора сосны представляет собой комплекс веществ, состоящий из экстрактивных веществ, полисахаридов и лигнина. Наибольший интерес вызывают экстрактивные вещества. Более полное извлечение экстрактивных веществ достигается раствором гидроксида натрия и составляет 44%, что в 6 раз превышает извлечение водой и 1,5 раза этиловым спиртом. О том, что экстракт в большей степени состоит из полифенольных соединений, обладающих дубящими свойствами, говорят результаты исследований экстракта по методу ВЕМ [5]. Содержание дубильных веществ – 60%.

Оптимизацию процесса экстракции проводили методом нелинейного программирования. Задача оптимизации сводилась к определению значений технологических параметров, обеспечивающих максимальный выход экстрактивных веществ. Основные факторы, влияющие на процесс экстракции, и интервалы их варьирования были отобраны на основании литературных данных [6] и серии предварительных исследований: X_1 – концентрация экстрагента, %; X_2 – температура процесса, °C; X_3 – жидкостный модуль; X_4 – продолжительность экстракции, минуты.

В результате регрессионного анализа получили уравнение

$$Y = 37,27 + 8,91X_1 + 8,27X_2 - 0,98X_3 + 0,44X_4 - 2,07X_1^2 + 0,38X_2^2 + 0,36X_3^2 \quad (1)$$

Оптимальный режим экстрагирования: температура 90 °C, концентрация гидроксида натрия 2 %, жидкостный модуль 9, продолжительность 10 мин.

В оптимальных условиях был получен водно-щелочной экстракт коры сосны со следующими характеристиками: сухой остаток (СО) – (26,5±0,6) г/л; растворимые вещества – (98,8±0,2)% от СО; нерастворимые вещества – (1,2±0,2)% от СО; таннины – (34,9±0,6)% от СО; таниды – (65,1±0,6)% от СО; доброкачественность – (60,2±0,5)%; pH – (10,9±0,1).

Для повышения качества получаемых растительных экстрактов проводят их облагораживание химическими и физико-химическими методами. Облагораживание экстракта, полученного в оптимальном режиме, проводили в две стадии. На первой стадии экстракт нейтрализовали на смоле КУ-2 до значений pH 5,5–6,5. На второй – провели сульфитирование (нагревание экстракта до 75 °C, введение сульфита натрия в количестве 0,1% от сухих веществ экстракта и выдержка при этой температуре в течение 1 ч). Результаты облагораживания представлены в таблице.

Из таблицы видно, что при нейтрализации экстракта с помощью катионообменной смолы КУ-2 доброкачественность экстракта увеличивается до 68%. Это объясняется тем, что при нейтрализации экстракта на катионообменной смоле происходит изменение состава дубильного экстракта, во-первых, за счет уменьшения количества недубящих компонентов, главным образом минеральных веществ (соли натрия), а во-вторых, за счет процессов конденсации фенольных соединений.

Увеличение доли таннидов при сульфитировании экстракта можно объяснить образованием низкомолекулярных фрагментов лигносульфоновых кислот, которые обладают дубящими свойствами.

Опытная партия соснового экстракта прошла апробацию у потенциальных потребителей на ООО «МИП «ЭКОМ» (Улан-Удэ). Испытания технологических свойств дубильно-жировой системы, содержащей в своем составе исследуемый экстракт коры сосны, проводили на меховой овчине. Все исследования проводили согласно стандартным методикам, принятым на предприятии.

У готового мехового полуфабриката определили физико-механические и химические показатели согласно ГОСТ [7]. Органолептическая оценка полуфабриката показала, что кожаная ткань овчин таннидного дубления

получилась мягкой, пластичной и хорошо наполненной по всей площади. Показатели качества опытных овчин, выдубленных с применением экстракта коры сосны, сопоставимы с качественными показателями овчин, полученных по типовой технологии хромового дубления.

На основании проведенных исследований были разработаны рекомендации по совершенствованию технологии получения дубильного экстракта из коры хвойных.

Практическая реализация предлагаемых технологических решений позволит, во-первых, внести существенный вклад в проблему рационального и комплексного использования лесных ресурсов, и, во-вторых, снизить дефицит в дубильных материалах.

Влияние способа облагораживания на доброкачественность экстракта

Стадия облагораживания экстракта	Доброкачественность, %
Нейтрализация с помощью катионообменной смолы КУ-2	68,4±3,0
Модификация методом сульфитирования	70,6±3,2

Список литературы

1. Получение лиственничного экстракта и его применение для выработки кож. М., 1974. 21 с.
2. Дайнеко И.П., Дайнеко И.В., Белов Л.П. Исследование химического состава коры сосны // Химия растительного сырья. 2007. №1. С. 19–24.
3. Корбукова И.В. Особенности химического состава корки и луба *Pinus sylvestris* L. : дис. ... канд. хим. наук. СПб., 1996. 160 с.
4. Рязанова Т.В., Чупрова Н.А., Исаева Е.В. Химия древесины. Красноярск, 1996. 358 с.
5. Тюлькова Ю.А., Рязанова Т.В. Новый сорбент для определения содержания дубящих веществ в экстрактах коры хвойных // Молодые ученые в решении актуальных проблем науки : сб. ст. Всерос. науч.-практ. конф. Красноярск, 2012. С. 245–247.
6. Рязанова Т.В. и др. Оптимизация процесса водно-щелочной экстракции коры лиственницы // Кожа и мех в XXI веке. Технология, качество, экология, образование : матер. VI Междунар. науч.-практ. конф. Улан-Удэ, 2010. С. 118–127.
7. ГОСТ 4661-76. Овчина меховая выделанная. – Взамен ГОСТ 4661-60; Введ. 01.01.77 до 01.09.78. 11 с.

ОКИСЛЕНИЕ ОСИНОВЫХ ОПИЛОК ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСТВОРА ХЛОРИДА НАТРИЯ В НЕПРЕРЫВНОМ РЕЖИМЕ

Е.В. Мамонтова, М.П. Зяблицева

Вятская государственная сельскохозяйственная академия, Октябрьский пр. 133, Киров, 610017 (Россия), e-mail: amel@mail.ru

В России ежегодно образуется около 60 млн м³ древесных отходов, более половины из них подвергается гниению или сжиганию. При полном деструктивном окислении 1 т древесных опилок объем изымаемого из атмосферы кислорода превышает 800 м³, и такой же объем углекислого газа выбрасывается в атмосферу [1]. Снижение антропогенной нагрузки и рациональное использование отходов древесины позволяет достичь метод окисления древесных опилок при электролизе раствора хлорида натрия: окисление протекает в неагрессивной среде и открывает возможность использования перешедших в раствор сахаров и остаточной клетчатки в кормлении животных [2].

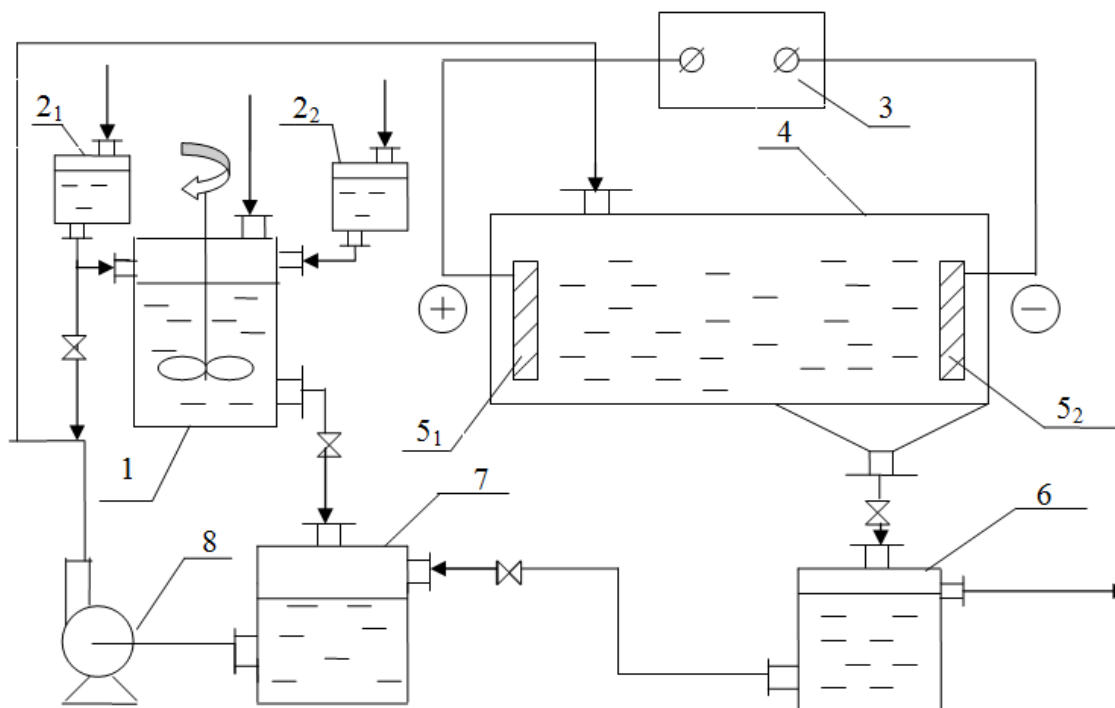
Разработаны оптимальные условия процесса окисления осинового опилок при электролизе раствора хлорида натрия (температура электролита – 70 °С, pH электролита – 4,0–6,0, исходная концентрация хлорида натрия – 30,0 кг/м³ электролита, анодная плотность тока – 125,0 А/м², количество пропущенного электричества – 0,9 кА·ч/кг) исходного сырья [3] и технологическая схема стендовой установки непрерывного действия (рис.).

Установка состоит из напорной емкости (1), где измельченные до 2–4 мм осинового опилки смешиваются с раствором хлорида натрия; емкостей для растворов, корректирующих величину pH: (2₁) – с раствором хлороводородной кислоты концентрации 0,5 моль/л, (2₂) – с раствором гидроксида натрия концентрации 0,5 моль/л; источника питания ВСА – 5 (3); электролизера (4), оснащенного оксидным рутениево-титановым анодом (ОРТА) (5₁) и титановым или стеклографитовым катодом (5₂), окисление большей части осинового опилок протекает в электролите продуктами гидролиза электрохимически генерируемого хлора (хлорноватистая кислота и гипохлорит натрия); емкости сбора продуктов переработки (6), из которой часть рабочей смеси возвращается в цикл, часть отводится как готовый продукт; емкости подогрева реакционной смеси и доведения величины pH электролита до оптимального значения (с электроподогревом и штуцерами для электродов pH-метра) (7); роторно-пульсационного аппарата (РПА) (8), где рабочая смесь подвергается обработке (диспергирование и суспендирование – в результате действия рабочих органов РПА, процессов кавитации, пульсации и перемешива-

ния) до образования суспензии. Шланги из поливинилхлорида с зажимами и стеклянные трубки служат для подачи реакционной смеси, корректирующих величину pH растворов, отвода продуктов переработки осиновых опилок и соединяют между собой аппараты циркуляционного контура.

Испытания процесса окисления осиновых опилок при электролизе раствора хлорида натрия осуществляли при оптимальных условиях в непрерывном режиме с объемной скоростью циркуляции реакционной смеси 0,5 л/с; 1,0 л/с; 1,5 л/с.

Результаты анализа продуктов переработки осиновых опилок представлены в таблице.



Принципиальная схема станционной установки окисления осиновых опилок в непрерывном режиме: 1 – бутыль с мешалкой; 21, 22, 6, 7 – бутыли с нижним тубусом; 3 – выпрямительный агрегат, 4 – электролизёр, 51, 52 – электроды, 8 – РПА

Показатели процесса окисления осиновых опилок при электролизе раствора хлорида натрия в непрерывном режиме

Наименование показателей	Электродные материалы		
	Анод и катод – стеклографит	Анод – стеклографит, катод – титан	Анод – ОРТА, катод – стеклографит
Выход сахаров, масс. % от исходного сырья	5,2–5,8	4,0–4,5	7,2– 8,0
Концентрация кислород-содержащих соединений хлора, кг/м ³ электролита	0,16–0,22	0,03–0,08	0,08–0,10

Максимальный выход сахаров 8,0 масс.% от исходного сырья достигнут при использовании стеклографитового катода и ОРТА. Это обусловлено, вероятно, тем, что образующийся на стеклографитовом катоде H_2O_2 вносит свой вклад в окисление клетчатки. Концентрация кислородсодержащих соединений хлора при максимальном выходе сахаров не превышает 0,1 кг/м³ и может быть сведена к минимуму при подкислении электролита.

Полученные результаты свидетельствуют об эффективности метода окисления осиновых опилок при электролизе раствора хлорида натрия и открывают перспективу использования его, например в кормопроизводстве для устранения дебаланса по сахарам в рационе кормления крупнорогатого скота, птицы, зверей.

Список литературы

1. Мухамедянов М.М. Эффективное использование кормов. Киров, 1990. 128 с.
2. Бикташев Р.У. Влияние скармливания обработанной соломы на продуктивность КРС // Кормопроизводство. 2001, №2. С. 27–29.
3. Патент 2493722 (РФ). Способ обработки грубых кормов / Е.В. Зяблицева, А.И. Мамонтов, М.П. Зяблицева и др. 2013, БИ №27.

МОДИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ОЛИГОМЕРАМИ

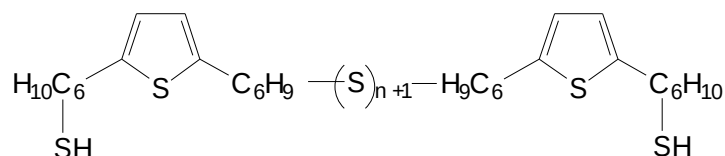
А.Е. Пожидаева, С.С. Глазков, О.Б. Рудаков

*Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, 20 лет Октября,
Воронеж, 394088 (Россия), e-mail: pozhidaeva@vgasu.vrn.ru*

Взаимодействие 4-винилциклогексена (ВЦГ) с серой было изучено исходя из анализа информации об эффективном применении серы и ее соединений для модификации древесины [1]. Высокая реакционная способность серы и ее соединений, подвижность связей S-S и C-S позволяет использовать их в химии и технологии высокомолекулярных соединений как для синтеза полимеров с заданными свойствами, так и для направленной модификации свойств полимеров различных классов [2].

Серосодержащие олигомеры исследованы спектральными методами. Показано, что в ИК-спектрах синтезированных соединений отсутствуют полосы характерные для ВЦГ (полосы поглощения винильной группы в области 990, 1645, 3080 см^{-1} , эндоциклической двойной связи в области 1020, 1080, 1670, 3020 см^{-1} , а также двойной связи циклогексенового кольца в области 660 см^{-1}), и появляются сильная полоса в области 690, и более слабые полосы в области 1040, 1520, 3050 см^{-1} , соответствующие тиофену и его производным. Присутствие слабых полос в области 2550–2600 см^{-1} свидетельствует о наличии меркаптановых групп [3]. Последнее подтверждается способностью продуктов реакции растворяться в щелочных растворах.

Установленные особенности синтезированных олигомеров позволяют предположить, что реакция серы с ВЦГ протекает с образованием следующей структуры олигомерного продукта:



Свойства синтезированных олигомерных материалов (табл. 1) закономерно изменяются в зависимости от условий проведения процесса. Повышение температуры синтеза приводит к снижению молекулярной массы олигомеров и их неперспективности. Обратная зависимость отмечается при увеличении содержания серы.

Все синтезированные продукты [4] представляли собой вязкие, маслянистые жидкости темно-бурого цвета, обладающие специфическим запахом, характерным для серосодержащих органических соединений и хорошо растворимых в ароматических, хлорированных углеводородах, сложных эфирах. Плотность получаемых продуктов зависела от дозировки серы и изменялась от 810 до 1025 кг/м³ при увеличении содержания серы с 40 до 100%.

Обращая внимание на изменение характеристик стабилизированной древесины (табл. 2 и 3), необходимо отметить, что в обоих случаях увеличение содержания стабилизатора в древесине приводит к росту плотности композиционного материала и повышению показателей водостойкости. Причем плотность образцов имеет более выраженную тенденцию к увеличению при введении стабилизатора с меньшей молекулярной массой. Это, вероятно, определяется способностью мелких макромолекул к более плотной упаковке в пористой структуре древесины.

Пропорционально плотности упаковки макромолекул в поровом пространстве изменяются показатели водостойкости. При относительно невысоких концентрациях стабилизатора в древесине (табл. 2) достигается снижение величины показателя водопоглощения в 2,0–2,5 раза, а показателя объемного разбухания в 2–3 раза. Необходимо отметить, что наилучшие показатели наблюдаются для серосодержащего сополимера ОБС-50, который обладает минимальной молекулярной массой и гетероцепной макромолекулой, содержащей в своем составе подвижные атомы серы, способные к структурным перегруппировкам. Указанные свойства, на наш взгляд, определяют высокий уровень наблюдаемых показателей для стабилизированной древесины.

Для серосодержащих олигомеров ВЦГ с другим содержанием связанной серы обсуждаемые показатели несколько хуже. Но в сравнении с контрольными, непропитанными образцами в данном случае также существует стабилизирующий эффект. Так, сополимеры ОБС-100 и ОБС-50 способны придать достаточно высокую гидрофобность стабилизированной древесине при капиллярном способе пропитки (табл. 3).

Таблица 1. Зависимость свойств серосодержащих олигомеров от условий синтеза

Содержание серы, % от ВЦГ	180 °С		230 °С	
	$\overline{M}_n^{**}$	бромное число, г/100 г	$\overline{M}_n$	бромное число, г/100 г
ОБС-25*	580	242	430	207
ОБС-50	865	221	520	195
ОБС-100	1350	195	650	143
ОБС-150	1540	164	770	126

Примечание: * – содержание связанной серы, ** – среднечисленная молекулярная масса.

Таблица 2. Свойства торцевых срезов березы после объемной диффузионной пропитки

Модификатор	Содержание в древесине, %		Плотность, кг/м ³		W ₂₄ , %		h _v ²⁴ , %	
	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ
Контроль	0	0	523	10	95,6	2,3	17,8	0,7
ОБС-150	19,0	1,4	556	11	47,2	1,7	12,4	0,4
ОБС-100	23,2	0,9	564	7	45,2	3,1	11,2	0,6
ОБС-50	28,7	0,8	577	9	41,1	2,4	8,2	0,6
ОБС-25	35,7	0,3	630	6	27,4	3,7	4,7	0,3

W₂₄, h_v²⁴ – водопоглощение и объемное разбухание через 24 ч

Таблица 3. Свойства торцевых срезов березы после односторонней капиллярно-диффузионной пропитки

Модификатор	Содержание в древесине, %		Плотность, кг/м ³		W ₂₄ , %		h _v ²⁴ , %	
	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ
Контроль	0	0	523	10	95,6	2,3	17,8	0,7
ОБС-150	31,2	0,5	640	6	42,1	1,2	9,5	0,4
ОБС-100	43,1	0,4	654	7	38,1	1,8	6,9	0,3
ОБС-50	49,1	0,3	682	5	29,3	2,0	2,6	0,5
ОБС-25	36,2	0,2	641	7	40,2	1,5	8,9	0,3

X – средняя величина показателя и его σ – среднеквадратическое отклонение

Таким образом, для рассмотренных способов совмещения синтезированных олигомеров с древесной матрицей наблюдается значительный эффект, связанный с повышением стойкости модифицированной древесины к действию переменно-влажностных условий эксплуатации.

Список литературы

1. Никулин С.С., Шеин В.С., Злотский С.С. и др. Отходы и побочные продукты нефтехимических производств – сырье для органического синтеза. М., 1989. 240 с.
2. Реакция серы с органическими соединениями / под ред. М.Г. Воронкова. Новосибирск, 1979. 368 с.
3. Казицина А.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М., 1971. 251 с.
4. Глазков С.С., Никулин С.С. Кинетика взаимодействия 4-винилциклогексена с серой // Журнал прикладной химии. 1999. Т. 72, вып. 3. С. 387–391.

ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬСТВА НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО И ПОЛИМЕРНОГО СЫРЬЯ

А.Е. Пожидаева, С.С. Глазков, О.Б. Рудаков

*Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, 20 лет Октября,
Воронеж, 394088 (Россия), e-mail: pozhidaeva@vgasu.vrn.ru*

Вопросам рекуперации промышленных и бытовых отходов уделяется пристальное внимание во всех развитых странах мира. Это обусловлено как возрастающим дефицитом сырьевых ресурсов, так и ухудшением экологической ситуации в условиях отсутствия эффективных процессов утилизации вторичного полимерного и растительного сырья. Для России, где образуется 60 млн т отходов, требующих для их захоронения порядка 90 тыс. га земель, данная проблема стоит не менее остро. При этом около 8% от общего количества отходов составляют пластмассы, наибольшая доля которых приходится на вторичный полиэтилен (ВПЭ) [1]. Источником эффективного растительного наполнителя служат многие предприятия, в том числе деревообрабатывающего профиля [2], а также ряд предприятий по переработке сельскохозяйственной продукции (древесная стружка, опилки, оболочки семян подсолнечника, гречихи и т.д.). Производство композиционных материалов на основе ВПЭ и растительного наполнителя позволяет повысить уровень использования сырьевых и энергетических ресурсов [3]. Однако ВПЭ, являясь гидрофобным, плохо совмещается с гидрофильным растительным наполнителем. Поэтому необходимы исследования, направленные на развитие физико-химических основ адгезионного взаимодействия на контактной поверхности «наполнитель – связующее».

Определение оптимального состава и влияния различных технологических параметров на эксплуатационные показатели получаемых древеснополимерных материалов проводилось с применением двухуровневого эксперимента по линейному плану типа 2⁶. Каждый опыт повторялся по 4 раза. Для повышения совместимости связующего с растительным наполнителем использованы клеевые латексные композиции (КЛК), представленные в таблице 1.

Таблица 1. Условия получения композиционных материалов

Параметры	Обозначения	Уровни факторов	
		-1	+1
Температура прессования, °C;	x_1	130	150
Время прессования, мин;	x_2	7	14
Соотношение компонентов, наполнитель:вторичный полиэтилен	x_3	35:60	65:35
Наличие предварительного подогрева	x_4	—	+
Тип КЛК на основе следующих латексов:			
СКС-50 ГПС	x_5		0
БС-65А			1
БСК-70/2			2
ДММА-65ГП			3
Вид наполнителя:			
Оболочки семян гречихи	x_6		1
Подсолнечная лузга			2
Древесные опилки			3

Эксперимент позволил получить систему уравнений, связывающую физико-механические свойства древеснополимерных материалов (ДПМ) с технологическими факторами, и оценить влияние добавок на свойства композита.

Математическое описание взаимосвязи свойств и технологических факторов изготовления ДПМ предполагалось получить в виде следующего полинома:

$$Y = B_0 + B_1 \cdot X_1 + B_2 \cdot X_2 + B_3 \cdot X_3 + B_4 \cdot X_4 + B_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 + B_{13} \cdot X_1 \cdot X_3 + B_{14} \cdot X_1 \cdot X_4 + B_{23} \cdot X_2 \cdot X_3 + B_{24} \cdot X_2 \cdot X_4 + B_{34} \cdot X_3 \cdot X_4 \quad (1)$$

В соответствии с матрицей планирования проведена проверка значимости коэффициентов уравнений по критерию Стьюдента и адекватность уравнений по критерию Фишера, что позволило получить следующие систему уравнений:

$$Y_1 = 2,564 + 0,682 \cdot X_1 + 2,051 \cdot X_5 + 0,218 \cdot X_6 \quad (2)$$

$$Y_2 = 12,709 + 2,083 \cdot X_1 + 1,843 \cdot X_2 - 1,085 \cdot X_6 \quad (3)$$

$$Y_3 = 9,473 + 0,987 \cdot X_3 \quad (4)$$

$$Y_4 = 11,211 + 1,525 \cdot X_1 + 0,935 \cdot X_2 + 3,008 \cdot X_5 - 0,927 \cdot X_6 \quad (5)$$

$$Y_5 = 24,515 - 4,006 \cdot X_1 + 2,579 \cdot X_4 + 9,547 \cdot X_5 - 2,135 \cdot X_6 \quad (6)$$

$$Y_6 = 26,111 - 2,775 \cdot X_1 - 13,526 \cdot X_5 - 9,808 \cdot X_6 \quad (7)$$

(1) – твердость, МПа; (2) – прочность при статическом изгибе, МПа; (3) – ударная вязкость, Дж/м²; (4) – прочность при сжатии, МПа; (5) – водопоглощение за 24 ч, % мас.; (6) – объемное разбухание за 24 ч, %.

Анализ уравнений регрессии (2)–(7) выявил определенные зависимости физико-механических показателей получаемых композитов от рецептурно-технологических параметров производства.

С увеличением содержания наполнителя в композиции полимерный слой связующего между частицами переходит в пленочное состояние, где в наибольшей степени проявляются ориентационные эффекты, связанные с усилением полимерной матрицы. Синтетический полимер смачивает поверхность древесных частиц, которые образуют устойчивый каркас, придающий готовым изделиям высокие физико-механические показатели. Так, при увеличении содержания древесного наполнителя до 65% повышаются такие показатели, как прочность при изгибе, прочность при сжатии.

Расчеты оптимальных параметров прессования для различных наполнителей показали, что древесные опилки показывают более высокие физико-механические показатели, чем подсолнечная лузга и оболочки семян гречихи. Оценено влияние модифицирующего агента на физико-механические свойства получаемых материалов. Установлено, что водопоглощение образцов ДПМ, содержащих КЛК, уменьшается практически вдвое в сравнении с контрольными образцами.

Установлены оптимальные параметры прессования ДПМ: масса наполнителя к массе вторичного полимера равна 61 : 35, содержание КЛК 4% мас., температура прессования 150 °C, время прессования 14 мин. При использовании технологических параметров, найденных в результате математического моделирования, были изготовлены экспериментальные образцы, соответствующие ГОСТ 10 632-89.

Результаты физико-механических испытаний экспериментальных образцов, полученных в оптимальных условиях, представлены в таблице 2.

Таким образом, введение дополнительной обработки растительного сырья модифицирующими агентами на основе синтетических латексов и СКЭПТ позволяет существенно поднять физико-механические показатели ДПМ.

Таблица 2. Физико-механические показатели ДПМ

Показатель	ДСП ГОСТ 10632-89	ДПМ контрольный	ДПМ (модифицирующий агент КЛК)	ДПМ (модифицирующий агент СКЭПТ*)
Плотность, кг/м ³	550–800	800–920	850–920	850–920
Прочность при изгибе, МПа	14–18	12	15	15–17
Прочность при сжатии, МПа	ненормируются	8–12	15–25	–
Ударная вязкость, Дж/м ²	4000–8000	8000–10000	8000–14000	10000–14000
Удельное сопротивление выдергиванию шурупов, Н/мм	50–60	100–140	100–150	120–150
Водопоглощение за 24 ч., % мас.	15–50	30–35	до 15	16–18

СКЭПТ* – синтетический каучук олигопипериленовый

Список литературы

1. Макаров О.А., Тюменцев И.В., Горленко А.С. и др. Твердые бытовые отходы проблемы и решения // Экология и промышленность России. 2000. №4. С. 41–45.
2. Никишов В.Д. Комплексное использование древесины. М., 2006. 263 с.
3. Кербер М.Л. и др. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии. СПб, 2008. 560 с.

КОМПЛЕКСНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ТОРФА И ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

Д.В. Дудкин, И.М. Федяева

*Югорский государственный университет, ул. Чехова, 16, Ханты-Мансийск, 628012 (Россия),
e-mail: dvdudkin@rambler.ru*

Особенностью экономического развития региона ХМАО – Югры является сосредоточенность более двух третей реального сектора экономики в сфере добычи и транспортировки углеводородного сырья [1]. Эта особенность, наряду с переходом мировой экономики к этапу шестого технологического уклада развития [2], требует решения комплекса вопросов, направленных на упреждение социально-экономической угрозы для страны и региона. Учитывая глобализационный характер экономического развития мировой экономики [3], а также стремление преодолеть сырьевой характер развития отечественной экономики, возникает явная необходимость поиска новой сырьевой базы.

Российская Федерация занимает лидирующие позиции среди стран – экспортеров сельхозпродукции. Однако в силу агроклиматических условий основными культурами для возделывания являются зерновые и масличные [4]. Огромные территории, пригодные для земледелия, наряду с низкой плотностью сельского населения, обусловили исключительно экстенсивный путь развития отечественного сельского хозяйства [5]. Так как имеющаяся модель отечественного агробизнеса в современных условиях не способна обеспечить необходимую маржинальность, необходим поиск новых малозатратных форм возделывания основных сельскохозяйственных культур. Замедление темпов роста производства в данном сегменте экономики в последние годы свидетельствует о необходимости перехода к новым интенсивным и вместе с тем малозатратным технологиям возделывания [6].

Одним из наиболее эффективных направлений развития агротехнологий традиционно является химизация. Однако широко применяемые в настоящее время агрохимикаты уже не могут обеспечить на должном уровне биохимические показатели качества урожая, требования к которым за последние десятилетия существенно ужесточились. Кроме того, минеральные удобрения, традиционно используемые в отечественном сельском хозяйстве, имеют ряд недостатков, к наиболее значительным среди которых следует отнести неспособность сглаживать негативное воздействие неблагоприятных агроклиматических условий, а также трудозатратный характер их внесения.

Альтернативой минеральным удобрениям могут стать жидкие гуминовые удобрения. Такого рода препараты обладают рядом уникальных потребительских свойств, таких как абсолютная безопасность для человека и окружающей среды, высокая эффективность применения независимо от агроклиматических условий, малозатратный способ внесения и довольно низкая стоимость.

На территории ХМАО – Югры сосредоточено порядка 10% мировых запасов торфа – сырья для производства подобного рода агрохимикатов.

Анализ существующих на рынке жидких гуминовых удобрений, производимых на основе торфа, показывает существенные различия в качественных показателях препаратов, несмотря на фактически единую технологию их производства. Эти различия обусловлены химическим составом исходного сырья, который напрямую зависит от ботанического состава и степени разложения используемого торфа, что, в свою очередь, обуславливает практический выход действующего вещества и себестоимость препарата.

Другим видом растительного сырья, потенциально пригодного для производства гуминовых препаратов, могут являться отходы лесопиления [7, 8]. Основную массу отходов для территории ХМАО – Югры составляют опил гидролизный и окор сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*).

Одной из предпосылок для создания технологий, позволяющих вовлекать в получение гуминовых препаратов из разного вида сырья, стало изобретение схожих между собой способов искусственной гумификации торфа и (или) других лигноуглеводных материалов [9, 10]. Базируясь на качественно новом технологическом подходе, данные способы позволяют вдвое повысить практический выход действующего вещества гуминовых удобрений, снизив при этом общие энергетические и временные затраты, а также сделать производство безотходным. Таким образом, новый технологический подход, основанный на искусственной гумификации, позволяет не только улучшить «экономику» подобного производства, но и существенным образом нивелировать различия в потребительских свойствах производимых коммерческих гуминовых препаратов в условиях массового производства.

Таким образом, была создана универсальная технология максимально полной трансформаций торфо-гуминового и лигноуглеводного комплекса в гуминовые кислоты – действующие вещества всех жидких гуминовых удобрений. Данная технология реализуется в ФГБОУ ВПО «Югорский государственный университет» на базе инновационной компании ООО «ХимТехнологии», в рамках проекта «Комплексная химическая переработка торфа и лесотехнических отходов». В рамках реализуемого проекта создана опытно-промышленная установка мощностью до 100 м³/год жидких гуминовых удобрений «Гумовит» и «Лигновит» из разного вида сырья. Получение данных препаратов основано на механохимической трансформации основных компонентов клеточной стенки в гуминовые кислоты [9, 10].

В качестве сырья для получения гуминовых препаратов использовался наиболее типичный для территории ХМАО – Югры балтикум-торф низкой степени разложения («Гумовит»), а также опил гидролизный и окор сосны обыкновенной Малиновского лесопильного завода компании ООО «Лесопильные заводы Югры», расположенного в Советском районе ХМАО – Югры («Лигновит»).

Предварительные полевые испытания полученных образцов, проведенные на базе АНИИСХ Россельхозакадемии [11, 12] и ЗСООС Россельхозакадемии, подтвердили их качественное соответствие лучшим коммерческим аналогам в прибавке урожайности. Обширные полевые и производственные испытания опытного образца «Гумовит» показали, что данный препарат не только способствует повышению урожайности широкого перечня сельскохозяйственных культур, но и способствует улучшению биохимических показателей качества урожая, получаемого с применением «Гумовит». Так, в частности, применение «Гумовит» в открытом грунте на различных овощных культурах, наряду с увеличением урожайности, способствует снижению содержания нитратов в 2–4 раза, а также повышению содержания аскорбиновой кислоты (витамина С) и сахаров. Аналогичные результаты получены при использовании «Гумовит» на зерновых культурах. Повышая урожайность яровой пшеницы, «Гумовит» также способствует увеличению содержания белка и клейковины в зерне.

Стоит также отметить простоту применения гуминовых препаратов в растениеводстве. Для получения прибавки урожая в 20–30% достаточно провести лишь предпосевную обработку семян.

Предварительные исследования применимости «Гумовит» в качестве стимулятора корнеобразования подтвердили его высокую биологическую активность и возможность применения в качестве стимулятора корнеобразования при размножении плодовых культур зелеными черенками.

Минимальный расход препарата, наряду с высокой эффективностью и простотой использования, а также с учетом планируемой невысокой цены, позволяют говорить о перспективности его широкого применения в сельском хозяйстве, а также ожидать высокого экономического эффекта от его применения в отечественном агробизнесе.

Таким образом, проведенные исследования позволяют заявить о создании качественно новой технологии переработки растительного сырья в жидкие гуминовые удобрения нового поколения. Данная технология открывает для экономики ХМАО – Югры и для страны в целом принципиально новое высокотехнологичное направление переработки невостребованного до настоящего времени сырьевого ресурса и вторичного растительного сырья.

Работа выполняется при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере. Номер контракта 11903р/21606 от 13.05.2013 г.

Список литературы

1. Итоги социально-экономического развития Ханты-Мансийского автономного округа – Югры за январь – март 2013 года [Электронный ресурс] // Сайт департамента экономического развития ХМАО-Югры. URL: <http://www.depeconom.admhmao.ru>.
2. Глазьев С.Ю. Новый технологический уклад в современной мировой экономике // Международная экономика. 2010. №5. С. 5–27.
3. Суэтин А.А. Мировая экономика. Международные экономические отношения. Глобалистика. М., 2008. 320 с.
4. Варшавский В. Зная рынок, видим перспективу // Агробизнес. 2013. №6-1. С. 22–29.
5. Стратегия социально-экономического развития агропромышленного комплекса Российской Федерации на период до 2020 года (Научные основы) [Электронный ресурс] // Сайт ГНУ ВНИИЭСХ Россельхозакадемии. URL: <http://www.vniiesh.ru>.
6. Коренев В.Г. Интенсивные технологии возделывания сельскохозяйственных культур. М., 1988. 301 с.
7. Дудкин Д.В., Толстяк А.С., Евстратова Д.А., Фахретдинова Г.Ф., Ефанов М.В., Литвинцев П.А. Химическая гумификация растительного сырья // Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Лесной и химический комплексы – проблемы и решения». Красноярск, 2010. С. 128–132.
8. Дудкин Д.В., Литвинцев П.А., Толстяк А. С., Евстратова Д. А., Фахретдинова Г.Ф., Кузикева А.П. Биологическая активность синтетических гуминовых препаратов. // Материалы Международной научно-практической конференции «Аграрная наука – сельскому хозяйству». Барнаул, 2011. С.151–154.
9. Патент №2429214 (РФ). Способ получения гуминовых кислот и гуматов из торфа / Д.В. Дудкин, А.С. Толстяк, Г.Ф. Фахретдинова // БИ. 2011. №26.
10. Патент 2442763 (РФ). Способ гумификации растительных материалов / Д.В. Дудкин, Д.А. Евстратова // БИ. 2012. №5.
11. Дудкин Д.В., Змановская А.С., Литвинцев П.А. Влияние продуктов искусственной гумификации на рост и урожайность озимой пшеницы, возделываемой в условиях лесостепной зоны // Вестник Югорского государственного университета. 2013. №3. С. 19–24.
12. Дудкин Д.В., Литвинцев П.А. Влияние продуктов искусственной гумификации на рост и урожайность яровой пшеницы, возделываемой в условиях лесостепной зоны Алтайского края // Известия ОГАУ. 2013. №6. С. 47–50.

К ВОПРОСУ О ПЕРЕРАБОТКЕ ЩЕЛОЧНЫХ ГИДРОЛИЗАТОВ ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК РИСА

А.А. Ковшун¹, О.Д. Арэфьева¹, Л. А. Земнухова^{1,2}

¹*Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова, 8, Владивосток, 690950 (Россия),
e-mail: kovshun.aa@dvfu.ru*

²*Институт химии Дальневосточного отделения РАН, пр. 100-летия Владивостока, 159,
Владивосток 690022 (Россия)*

Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и технологии природных соединений растительного происхождения направлены на создание научной основы комплексного и рационального использования возобновляемого сырья. Основным промышленным потребителем растительного сырья традиционно является целлюлозно-бумажное производство, которое использует преимущественно сырьё древесины. В последние годы в литературе появилось много предложений по вовлечению в производство волокнистых материалов недревесного растительного сырья – многотоннажных отходов сельскохозяйственных культур однолетних растений, таких как лен, кенаф, конопля, рис, овес и другие. При производстве целлюлозы образуются большие объёмы сточных вод, и прежде всего щелочных гидролизатов (чёрный щелок), свойства которых зависят от исходного сырья и условий его переработки. Они представляют собой сложную полидисперсную систему, характеризующуюся высоким содержанием взвешенных веществ, значительной цветностью и повышенным биохимическим потреблением кислорода, и их сброс в открытые водоемы запрещен. В то же время из таких гидролизатов можно извлекать полезные продукты органической (полисахариды, лигнины, производные фитиновой кислоты, липиды) и неорганической (например, кремнийсодержащие вещества) природы, которые могут найти применение в фармацевтической, пищевой и химической промышленности.

Настоящее сообщение посвящено поиску методов переработки гидролизатов, образующихся при щелочном гидролизе плодовых оболочек (шелухи, лузги) риса, с извлечением из них ценных компонентов.

В качестве исходного сырья была использована шелуха риса, отличительной особенностью которой от других аналогичных отходов однолетних зерновых культур является высокое содержание в ней аморфного диоксида кремния, отобранная в Краснодарском крае (Россия). Гидролиз сырья проводился 1 н. раствором гидроксида натрия при нагревании до 90 °С в течение 1 ч. Объемное соотношение Т : Ж составляло 1 : 13. Образовавшийся гидролизат отделяли от остатка сырья и определяли его показатели: содержание кремния, фенольный эквивалент, цветность, мутность, перманганатную окисляемость, химическое потребление кислорода (ХПК), биохимическое потребление кислорода (БПК₅), и изучали варианты его очистки до получения нормативных показателей очищенных производственных вод.

Вначале была изучена возможность очистки щелочного гидролизата шелухи риса традиционными методами: коагуляции и адсорбции. Результаты исследований показали, что коагуляционная сульфатом алюминия ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$) и сорбционная очистка гидролизата на насыпном фильтре, состоящем из слоев песка и природного перлита (Начикинское месторождение Камчатской области), приводит к обесцвечиванию растворов и снижению БПК₅, однако нормативные показатели качества сточных вод не достигаются [1].

Затем для очистки щелочного гидролизата шелухи риса был использован метод баромембранной фильтрации на ультрафильтрационной установке при многоступенчатой фильтрации на мембранах с чередующимся размером пор: 1000–2000; 300; 100–50 Å. Установлено, что при такой обработке гидролизата на мембранах задерживаются в основном соединения кремния, частично сорбирующие органические вещества, входящие в состав исходного сырья. Сквозь мембраны проходит значительная часть микробиологически окисляемых органических веществ. Показано было, что применение одного этого метода также не позволяет достигнуть необходимого качества очищаемой воды [2].

Для удаления из сточных вод целлюлозно-бумажных предприятий трудноокисляемых органических соединений весьма эффективны, как показывает анализ литературы [3–6], электрохимические методы очистки.

Предварительно было установлено, что для применения электрохимической очистки щелочного гидролизата рисовой шелухи из него необходимо удалить кремнийсодержащие вещества [2]. Для этого проводили реагентную нейтрализацию щелочного раствора концентрированной соляной кислотой. Выделившуюся кремниевую кислоту отфильтровывали, получая таким образом обескремненный раствор гидролизата, который затем подвергался электрохимической очистке. Качество очистки оценивалось по обесцвечиванию и изменению перманганатной окисляемости раствора в процентах. В качестве анода был использован лабораторный ОРТА, состоящий из 30 % RuO_2 и 70% TiO_2 . По комплексу показателей (перманганатная окисляемость, цветность, фенольный эквивалент), оценивающих содержание органических соединений в обескремненном растворе, установлено, что для их эффективного удаления достаточно концентрации электролита хлорида натрия 4 г/л, образующегося в процессе обескремнивания и разбавления раствора дистиллированной водой в соотношении 1 : 10. Показано, что обесцвечивание раствора при электрохимическом окислении происходит в основном за счет генерации активного хлора, а остальная часть органических загрязнителей разрушается прямым анодным окислением на поверхности анода. Расчет технологических нормативов на сброс сточных вод показал, что норматив ХПК превышен в 4 раза, и при этом могут образовываться хлорорганические соединения. Поэтому необходима доработка условий электрохимической очистки: время электролиза, плотность тока и подбор материала анода с низким выходом по току активного хлора.

В работе рассмотрены также некоторые схемы комплексной утилизации обескремненных сточных вод щелочных гидролизатов рисовой шелухи с извлечением из них полисахаридов водной и щелочной экстракции, лигнинополисахаридного остатка и щелочного лигнина, показавшие возможность получать из шелухи риса, кроме волокнистого материала для целлюлозной отрасли, дополнительно ряд твердых продуктов с разными функциональными свойствами: аморфного диоксида кремния, полисахаридов и лигнина. При этом интегральный показатель ХПК остаточных сточных вод по сравнению с обескремненным раствором в некоторых вариантах переработки изучаемых гидролизатов снижается в ~ 140 раз.

Была проведена эколого-экономическая оценка технологической схемы, основанной на использовании в качестве сырья шелухи риса, которая ориентирована на получение двух целевых продуктов из шелухи риса: целлюлозного волокнистого продукта как сырья для производства целлюлозных материалов и аморфного диоксида кремния широкого спектра применения. Экономический анализ показал, что уровень рентабельности технологии натронного способа получения аморфного кремнезема и волокнистого продукта достаточно высок и составляет 23,75%. Предотвращенный экологический ущерб водным ресурсам в результате осуществления мероприятий, предусмотренных данной технологической схемой составляет 108,7 тыс. руб. за год.

Список литературы

1. Земнухова Л.А., Арефьева О.Д., Ковшун А.А. Состав и очистка сточных вод, образующихся при щелочном гидролизе рисовой шелухи // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2011. №5. С. 509–514.
2. Zemnukhova L.A., Arefieva O.D., Kovshun A.A. Treatment of alkaline waste generated by the hydrolysis of rice husk // *Advanced Materials Research*. 2013. Vol. 781–784. Pp. 2087–2090.
3. Zaied M., Bellakhal N. Electrocoagulation Treatment of Black Liquor from Paper Industry // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 163, N2-3. Pp. 995–1000.
4. Khansorhthong S, Hunsom M. Remediation of Wastewater from Pulp and Paper Mill Industry by the Electrochemical Technique // *Chemical Engineering Journal*. 2009. Vol. 151, N1-3. Pp. 228–234.
5. Mahesh S., Prasad B., Mall I.D., Mishra I.M. Electrochemical Degradation of Pulp and Paper Mill Wastewater. Part 1. COD and Color Removal // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2006. Vol. 45, N48. Pp. 2830–2839.
6. Zayas T., Picazo M., Salgado L. Removal of Organic Matter from Paper Mill Effluent by Electrochemical Oxidation // *Journal of Water Resource and Protection*. 2011. N3. Pp. 32–40.

СОРБЦИЯ ТОРФОМ ТОВАРНОЙ НЕФТИ НА ВОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Н.В. Чухарева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, 634034, e-mail: Natasha@tpu.ru

В продолжение исследований [1, 2] по определению нефтеемкости верховых торфов Томской области по отношению к нефтяным углеводородам в зависимости от степени разложения и плотности сорбтива была проведена оценка сорбционных свойств указанных образцов при разливе углеводородов на водной поверхности.

С целью повышения гидрофобности сорбента проведена их термическая обработка до 250 °С в среде собственных газов разложения по методике [3].

Для решения поставленной задачи сорбции торфом набором фракций 2–4 мм в водно-нефтяной среде (ВНС) была определена по методике [4] емкость поглощения сорбентом товарной нефти (ТН) различной плотности $\rho_{ТН}$. В стеклянные стаканы по 250 мл, наполненные на 2/3 водой вливали 1,5; 2,5 и 3,5 г ТН, взвешенной с точностью до 0,01 г (M_i). Из усредненной пробы сорбента известной массы M_{S_i} отбирали пробу и рассыпали на ТН до полного впитывания. Время контакта составило 10 мин. Далее взвешивали остаточную массу сорбента и получали значение $M_{S_{ост i}}$. Количество сорбтива на 1 г сорбента составило:

$$M_{N_i} = \frac{M_i}{M_{S_i} - M_{S_{ост i}}}, \text{ при } n = 3, P \geq 0,95, \quad (1)$$

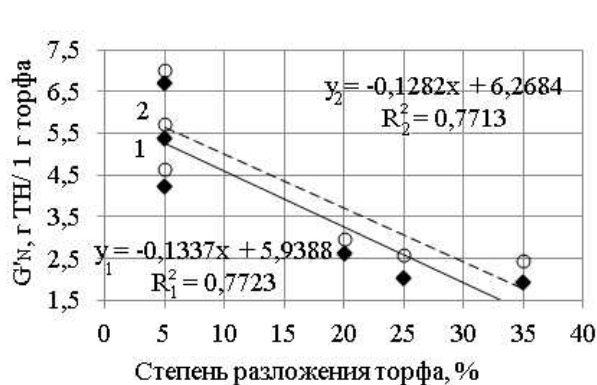
Средняя величина нефтеемкости торфа при разливе для ТН на водной поверхности:

$$G'_N = \frac{\sum_{i=1}^n M_{N_i}}{n}. \quad (2)$$

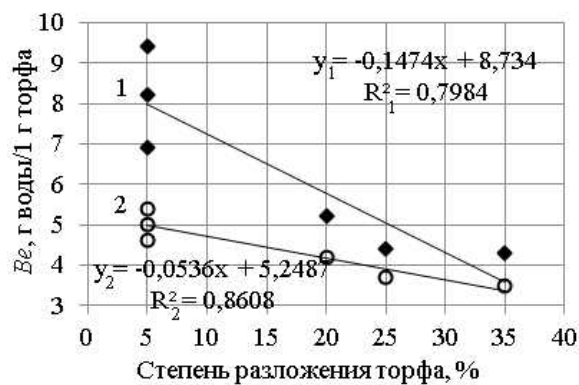
По ГОСТ 24160-80 [4] была определена влагоемкость торфа Be . Результаты исследований представлены в таблице, из которых следует, что: 1) в приведенных выше условиях сорбции ТН разной плотности большими значениями нефтеемкости G'_N и влагоемкости характеризуется торф малой степени разложения; 2) аналогично полученным ранее в [2] закономерностям о влиянии плотности сорбтива на показатель G'_N установлено, что чем выше плотность ТН, тем выше G'_N сорбента; 3) термообработка торфа привела к снижению его влагоемкости и увеличила нефтеемкость; 4) после термообработки сохраняется влияние степени разложения торфа на способность сорбировать ТН и воду: при переходе от малой к средней степени разложения эти показатели снижаются (рис.); 5) в результате предварительного нагрева верхового торфа малой степени разложения получены максимальные изменения гидрофильных свойств ΔBe и минимальные значения $\Delta G'_N$.

Сорбционные характеристики торфа в водно-нефтяной среде (при $n=3, P=0,95$)

Вид торфа	R, %	Шифр	Нефтеемкость торфа, G'_N , г ТН/1 г торфа								Be , г H_2O /1 г торфа	ΔBe , % отн.
			при $\rho_{ТН}$ 873,2 кг/м ³	$\Delta G'_N$, % отн.	при $\rho_{ТН}$ 844,3 кг/м ³	$\Delta G'_N$, % отн.	при $\rho_{ТН}$ 824,0 кг/м ³	$\Delta G'_N$, % отн.	при $\rho_{ТН}$ 796,2 кг/м ³	$\Delta G'_N$, % отн.		
Сфагново-мочажинный	5	ВСМ-5	6,70		6,33		6,15		5,78		9,4	
		ВСМ-5 ₂₅₀	7,00	+4,5	6,72	+6,2	6,50	+5,7	6,31	+9,2	5,4	-42,5
Сфагновый	5	ВС-5	5,39		5,17		4,66		4,53		8,2	
		ВС-5 ₂₅₀	5,74	+6,5	5,58	+7,9	5,14	+10,3	5,10	+12,6	5,0	-39,0
Фускум	5	ВФ-5	4,22		4,01		3,80		3,72		6,9	
		ВФ-5 ₂₅₀	4,65	+10,2	4,44	+10,7	4,22	+11,1	4,13	+11,0	4,6	-33,3
Фускум	20	ВФ-20	2,63		2,36		2,20		1,97		5,2	
		ВФ-20 ₂₅₀	2,99	+13,7	2,71	+14,8	2,54	+15,5	2,30	+16,8	4,2	-19,2
Пушицево-сфагновый	25	ВПС-25	2,05		1,90		1,78		1,56		4,4	
		ВПС-25 ₂₅₀	2,61	+29,3	2,40	+26,3	2,12	+19,1	2,00	+28,2	3,7	-15,9
Пушицево-сфагновый	35	1 ВПС-35	1,94	+25,8	1,53	+35,9	1,48	+33,1	1,40	+32,9	4,3	-18,6



а)



б)

Влияние степени разложения верхового исходного (1) и термообработанного (2) торфа на сорбционные свойства: а) нефтеемкость при сорбции ТН нефти с плотностью 873,2 кг/м³; б) влагоемкость

Статья выполнена в рамках конкурса научно-исследовательских проектов BP Exploration Operating Company Limited («BP») на основании договора о пожертвовании компании «Бипи Эксплорейшн Оперейтинг Компани Лимитед» №5255 от 04.04.2013. (Проект «Разработка методики получения сорбционных материалов на основе торфов Томской области» под руководством Н. В. Чухаревой, к.х.н.).

Список литературы

1. Чухарева Н.В., Шишмина Л.В. Сравнение сорбционных свойств торфа верхового и низинного типов по отношению к товарной нефти и стабильному газовому конденсату // Химия растительного сырья. 2012. №4. С. 193–200.
2. Чухарева Н.В., Шишмина Л.В., Маслов С.Г. Определение нефтеемкости торфов Томской области // Химия растительного сырья. 2013. №2. С. 227–235.
3. Гарновская Л.И. Закономерности изменения группового состава торфа в процессе термолиза: дис. канд. техн. наук. Томск, 1985. 199 с.
4. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М., 1976. 512 с.
5. ГОСТ 24160-80. Торф. Методы определения влагоемкости и водопоглощаемости [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.gosthelp.ru/gost/gost30867.html>.

УТИЛИЗАЦИЯ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ МИКРООРГАНИЗМАМИ-НЕФТЕДЕСТРУКТОРАМИ, ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ НА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЕ

П.В. Колосов¹, Т.Н. Ильичева², Н.Г. Базарнова¹, В.И. Маркин¹

¹Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656060 (Россия),
e-mail: petro.kolosov@gmail.com

²ГНЦ ВБ «Вектор», РП Кольцово, Новосибирская область (Россия), e-mail: ilyichev@mail.ru

Нефть и продукты ее переработки, в связи с большими масштабами добычи, транспортировки, переработки энергоносителей и несовершенством технологических процессов представляет особую опасность загрязнения окружающей среды. Потери нефти в России достигают миллионы тонн в год, из них более трети – за счет аварийных ситуаций; при переработке нефти ежегодно образуется тысячи тонн отходов. С неуклонным ростом автотранспорта на территории городов увеличивается число заправочных станций и обслуживающих пунктов, а это, в свою очередь, повышает вероятность возникновения разливов нефтепродуктов. Предприятия сбрасывают в водоемы нефтепродукты, соединения азота, фенол и многие другие отходы промышленности. При добыче нефти водоемы загрязняются засоленными водами, нефть и нефтепродукты также разливаются при транспортировке. А как только нефтепродукт попадает в водную среду, это становится опасным для биосферы, которая формировалась тысячелетиями. На поверхности воды образуется радужная нефтяная пленка, которая преграждает доступ кислорода в воду и таким образом подвергает опасности жизнедеятельность организмов. Один литр нефти покрывает пленкой 0,2–1 Га. поверхности воды.

Сорбционная очистка воды является одним из эффективных способов. Преимуществами данного метода, безусловно, можно считать возможность удаления загрязнений любой природы практически до любой остаточ-

ной концентрации, управляемость процессом и быстрота воздействия. Основными сорбентами являются лигнин, алюмосиликат, графит, опилки, торф.

В химии древесины достаточно большое внимание уделяется вопросу разработки новых сорбционных материалов на основе модифицированного растительного сырья и его компонентов [1]. Такие сорбенты могут найти применение в различных областях народного хозяйства, в том числе в решении задач очистки сточных вод. В связи с загрязнением почв, водоемов тяжелыми металлами, радионуклидами, нефтепродуктами и т.п. возникает необходимость в новых эффективных, а главное, дешевых сорбционных материалах, которые могли бы поглощать вещества, находящиеся на поверхности почвы или воды. В последние годы наметилась тенденция к созданию различных порошковых и волокнистых сорбентов растительного происхождения. Исходным сырьем для подобных сорбционных материалов могут служить различные отходы деревоперерабатывающей промышленности и сельского хозяйства.

Ранее рядом наших работ ([2–5]) была показана сорбционная способность продуктов модифицирования опилок древесины сосны по отношению к ионам тяжелых металлов, например, таких как железо (III) и хром (VI). Сорбцию железа (III) изучали на растворах хлорида железа, содержащих ионы Fe^{3+} в двух различных концентрациях: 0,015 и 0,6 мг/мл. Кинетику сорбции катионов железа (III) исследовали при различной продолжительности контакта образцов сорбента с водными растворами $FeCl_3$ до полного насыщения сорбента. Сорбция ионов хрома (VI) была исследована при использовании растворов, содержащих ионы Cr (VI) в двух различных концентрациях 0,8 и 0,1 мг/мл. Процесс десорбции проводили в три стадии путем последовательной обработки сорбента водой, 1 М водным раствором ацетата аммония и 1 М раствором соляной кислоты, предполагая, что в результате этой процедуры можно оценить количество слабосвязанных, обменных, прочносвязанных, а также количество зафиксированных ионов, которые остаются в сорбенте после всех трех стадий обработки. В качестве объекта исследования были выбраны продукты карбоксиметилирования древесины (КМД) сосны. Для улучшения ряда свойств перед карбоксиметилированием проводили обработку формальдегидом в кислой среде и термофиксацию (выдерживание продукта при 105 °С). Было показано, что наиболее вероятным механизмом сорбции ионов железа является комплексообразование (хелатообразование). Известно, что наиболее устойчивой у хрома является степень окисления + 3. Поэтому, вполне возможно окисление древесины хромовой кислотой с восстановлением Cr (VI) до Cr (III). Но в растворах Cr (VI), в которых находились исследуемые образцы, необходимое время для насыщения сорбентов хромом, ионов Cr (III) обнаружено не было (наличие ионов Cr(III) определяли качественно по методике [6]). Вероятней всего сорбция ионов Cr (VI) происходит следующим образом: сначала протекает восстановление хрома (VI) до 3-х валентного состояния, а затем он связывается с адсорбентом. Поглощение исследуемыми образцами хрома в виде дихромат-иона возможно только за счет физической сорбции, что доказано полученными результатами по десорбции. Основная же доля сорбата связана в виде ионов Cr (III) за счет комплексообразования и в малой степени по механизму физической сорбции. Также было показано, что химическое модифицирование древесины повышает ее сорбционную емкость по отношению к нефти. Введение ионогенных групп (COOH) в древесину не приводит к значительному увеличению сорбционной емкости. Скорее всего, определяющим фактором в данном случае является формирование трехмерной сетчатой структуры.

Биологические методы являются наиболее экологически безопасными и способствуют восстановлению аварийных и систематических нефтеразливов в водоемах и водотоках до нормативных показателей.

В настоящее время для очистки воды и почвы от нефтепродуктов наиболее перспективными методами являются биотехнологические, основанные на использовании углеводородокисляющих микроорганизмов. При использовании биотехнологических методов могут быть использованы микроорганизмы в виде суспензии клеток углеводородокисляющих микроорганизмов, биопрепараты, а также биосорбенты.

Работы по изучению микроорганизмов-нефтедеструкторов активно ведутся на ГНЦ ВБ «Вектор». Объектами исследований служили аборигенные штаммы нефте- и углеводородокисляющих микроорганизмов, выделенные с территорий производственных площадок, топливных баз, автотранспортных предприятий, АЗС, СТО, автомоек и автостоянок г. Новосибирска. Первичный отбор штаммов осуществлялся по результатам высева накопительной культуры из колб с селективной средой, содержащей нефть, на агаризованные среды. Затем выделенные культуры помещали индивидуально в пробирки с жидкой средой, содержащей нефть. Первичная биodeградация нефти в пробирках оценивалась по следующим параметрам: разбиванию поверхностной пленки нефти, помутнению питательной среды за счет роста биомассы, образованию однородной эмульсии нефти в среде, газообразованию. Микроорганизмы, обладающие способностью к активному росту на селективных питательных средах с нефтью, были выделены в чистые культуры. Природные изоляты, которые наиболее эффективно утилизировали нефть по результатам визуального контроля, были идентифицированы по биохимическим и физиологическим признакам. На основе выделенных микробных изолятов создана коллекция, включающая в себя штаммы бактерий, представителей родов *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Mycobacterium*, *Nocardia*, *Acinetobacter*, *Enterobacter* (всего 64 штамма). Были выбраны штаммы, наиболее перспективные для

разработки препарата, которые отличались наибольшей скоростью и эффективностью процесса утилизации нефти. Это были штаммы *Rhodococcus ssp TE3*, *Enterobacter ssp NW4*, *Acinetobacter ssp NW9*, *Pseudomonas ssp MP6*, *Pseudomonas ssp CP6*, *Pseudomonas ssp CP9*. Лучшие результаты по деструкции нефти и нефтепродуктов были выявлены у штаммов *Rhodococcus ssp TE3*, *Enterobacter ssp NW4*, *Acinetobacter ssp NW9* [7].

В настоящее время ведутся разработки по иммобилизации нефтедеструкторов на продукты модифицирования древесины с целью создания эффективного препарата для борьбы с загрязнением нефти и нефтепродуктов.

Список литературы

1. Патент 2062647 (РФ). Способ получения сорбентов радионуклидов и тяжелых металлов / Б.А. Величко, Л.А. Шутова, М.В. Волохова.
2. Колосов П.В., Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Комарова Е.Н. Изучение сорбционных свойств продуктов карбоксиметилирования древесины сосны // Молодежь – Барнаулу : материалы IX городской научн.-практ. конф. (12–16 ноября 2007 г.) : в 2 т. Барнаул, 2008. С. 101–102.
3. Патент 2387668 (РФ). Способ получения сшитого карбоксиметилированного лигноуглеводного материала / П.В. Колосов, В.И. Маркин, Н.Г. Базарнова, В.Р. Юсупов.
4. Колосов П.В., Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Генералова Е.Н. Сорбционные свойства продуктов карбоксиметилирования // Современные проблемы экологии и безопасности : Третья Всероссийская научно-техническая Интернет-конференция: сб. матер. конф. Тула, 2007. С. 202–204
5. Колосов П.В., Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Генералова Е.Н., Юсупов В.Р. Свойства продуктов карбоксиметилирования, полученных из древесины сосны, модифицированной раствором формальдегида в щелочной среде // Химия растительного сырья. 2009. №3. С. 39–42.
6. Казанцев Е.И., Пахолков В.С., Чулакин О.Н. Ионообменные материалы: их синтез и свойства. Свердловск, 1969. 150 с.
7. Ильичева Т.Н. Научный отчет на тему «Микроорганизмы-нефтедеструкторы», Кольцово. 2010. 42 с.

РАЗЛИЧНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ

И.Б. Катраков, В.И. Маркин, Н.Г. Базарнова, П.С. Голятин

*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул,
656049 (Россия), e-mail: kib-22@yandex.ru*

Исследованием химического и физико-механического модифицирования растительного сырья на кафедре органической химии АлтГУ занимаются уже более 30 лет. Одной из наиболее перспективных является получение древесных композиционных материалов.

Проблема безотходной переработки древесных материалов сегодня имеет огромное значение. В основном древесный биокomплекс используется лишь частично, с большим количеством отходов, и, следовательно, появляется проблема их утилизации. В настоящее время производства, позволяющие использовать весь биокomплекс древесины, это в первую очередь древесно-волоконистые плиты. Для изготовления этих материалов используются измельченная древесина и ее отходы, а в качестве связующего – синтетические смолы. Необходимо отметить, что изделия из ДВП и ДСтП недолговечны, непрочны, и с течением времени из них выделяются в атмосферу такие соединения, как формальдегид и др. Это является их основным недостатком.

В ходе прессования были получены материалы, которые относятся к плитам средней плотности. Проведены физико-механические исследования влияния различных связующих – искусственных, синтетических, неорганических – на свойства плитных материалов (табл.).

Необходимость поиска альтернативных путей переработки древесины в плитные материалы особенно актуальна. И в этом направлении проводятся интенсивные исследования. Известен способ получения плитных материалов, где в качестве связующего предложено использовать карбоксиметилированное растительное сырье [1]. Однако детальное изучение влияния карбоксиметилированного растительного сырья на свойства получаемых материалов не проводилось.

Использование в качестве связующего Na-КМД приводит к значительному увеличению прочности (13,3–21,6 МПа) по сравнению с плитными материалами, полученными из древесины сосны (5,5 МПа). Водопоглощение и набухание по толщине плитных материалов, полученных с использованием Na-КМД в качестве связующего, в $\approx 1,2$ –8 раз ниже по сравнению с плитными материалами на основе древесины сосны без использования связующего.

Н-КМД в качестве связующего при изготовлении плитных материалов также приводит к повышению прочности на изгиб (14–16 МПа), но в меньшей степени, чем при использовании Na-КМД.

Физико-механические свойства древесных композиционных материалов на основе древесины сосны с различными связующими

Связующее	Концентрация связующего, %	ρ, кг/м³	Прочность на изгиб, МПа	Водопоглощение, %		Набухание по толщине, %	
				2 ч	24 ч	2 ч	24 ч
Евростандарт			14–20	Не нормируется			12–23
–	–	1090	5,5	348	–	238	–
Na-КМД	5	1150	13,3	277	–	–	–
	10	1190	21,6	168	204	156	186
	20	1210	20,2	43	148	44	149
H-КМД	10	1130	14,5	–	–	–	–
	20	1180	16,7	–	–	–	–
Карбамид	10	1200	17,3	45	82	51	62
	20	1250	12,1	61	82	90	74
Фталевый ангидрид	5	1200	8,5	65	159	52	140
	10	1240	13,5	21	91	15	84
	20	1320	15,9	18	71	15	66
Борная кислота	5	1150	6,1	102	–	57	–
	10	1220	11,2	119	–	78	–
	20	1320	13,9	6	60	17	41
Парафин	2	1170	7,8	95	307	82	208
	5	1210	11,2	130	–	140	–
Na-КМД / парафин	10 / 2	1230	16,1	85	–	81	–

Примечание: «–» – образец разрушился во время испытаний.

Результаты, полученные при использовании связующего, свидетельствуют, что с увеличением концентрации связующего физико-механические свойства плитных материалов возрастают.

Использование синтетических связующих – карбамида и фталевого ангидрида – приводит к преимущественному увеличению гидрофобных свойств плитных материалов, а по прочностным характеристикам сравнимо с плитными материалами при использовании в качестве связующего H-КМД, но ниже, чем при использовании в качестве связующего Na-КМД.

Для сравнения физико-механических свойств плитных материалов, полученных на основе древесины сосны, в качестве связующего использовался карбамид. Ранее было предложено использовать карбамид (10 и 20%) для получения плитных материалов из древесины, подвергнутой гидротермической предобработке [2]. Полученные плитные материалы отличались высокими значениями прочности на изгиб (23–41 МПа) и низким водопоглощением и водоразбуханием (18–23 и 18–24% соответственно).

Использование борной кислоты в качестве связующего при получении плитных материалов при концентрации 5%, снижает прочность на изгиб до 6,1 МПа, по сравнению с пресс-массами из исходной древесины без добавления связующего. Увеличение концентрации до 20% приводит к увеличению прочности на изгиб (11–14 МПа), но при этом водопоглощение за 2 ч составило 6%, а разбухание – 17%.

Для повышения водостойкости древесных композиционных материалов в древесную массу вводят в специальные гидрофобные вещества – вещества, плавящиеся при нагревании и закрывающие поры в древесном материале. В основном к ним относят парафин (0,5–2,0% от древесной массы), который подается в смеситель в виде эмульсии или распыления горячего парафина на стружку ДСтП. Использование парафина в количестве 2 и 5% в качестве добавки при изготовлении плитных материалов из древесины сосны приводит к незначительному увеличению прочности на изгиб и снижению водопоглощения и водоразбухания.

Также было исследовано совместное применение в качестве связующего композиции из 10% КМД и парафина 2%. Установлено, что незначительно увеличилась плотность, но при этом прочностные характеристики уменьшились на 20%, гидрофобные за 2 ч увеличились, а за 24 ч образцы разрушились.

Таким образом, как показывают полученные результаты, в целом использование различных типов связующих при получении плитных материалов на основе древесины сосны положительно сказывается на всех основных физико-механических показателях. Однако очевидно, что требуется такая предварительная обработка исходной древесины, которая интенсифицирует химические реакции в процессе горячего прессования при получении плитных материалов.

Список литературы

1. Патент 2381244 (РФ). Пресс-масса, способ ее получения и способ получения плитных материалов на ее основе / И.Б. Катраков, Н.Г. Базарнова, В.И. Маркин. 09.01.2008.
2. Базарнова Н.Г., Галочкин А.И., Крестьянников В.С. Влияние мочевины на свойства прессованных материалов из древесины, подвергнутой гидротермической обработке // Химия растительного сырья. 1997. №1. С. 17–21.

РАЗЛИЧНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ, ПОДВЕРГНУТОЙ КАВИТАЦИОННОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ

И.Б. Катраков, В.И. Маркин, Н.Г. Базарнова, П.С. Голятин

*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул,
656049 (Россия), e-mail: kib-22@yandex.ru*

Значительное повышение прочностных свойств композиционных материалов обусловлено частичным взаимодействием реагентов с доступными поверхностными функциональными группами древесины. В связи с этим представляет определенный интерес изучение взаимодействия древесины, имеющей частично разрушенную структуру. Одним из возможных процессов, обеспечивающих частичное разрушения древесной матрицы и повышение доступности функциональных групп, является кавитационная обработка.

В качестве исходного сырья для получения плитных материалов была использована кавитированная древесина сосны, полученная в кавитационном аппарате с центробежно-вихревым моноблочным всасывающим насосом [1]. Пресс-массы получали в растворе серной кислоты (0,1–0,5%) при гидромодуле равном 10 в течение 0,5–2 ч при температуре 60 °С.

Физико-механические свойства плитных материалов с различными связующими на основе кавитированной древесины сосны представлены в таблице.

Плитные материалы, полученные из кавитированной древесины сосны без связующего, обладают прочностью на изгиб 13,4 МПа, что в 2,4 раза выше (5,5 МПа), чем у плитных материалов, полученных из древесины без предварительной кавитационной обработки.

Использование в качестве связующего Na-КМД (29,3% карбоксиметильных групп (КМГ) и карбоксиметилированной древесины сосны, подвергнутой предварительной кавитационной обработке (Na-КМД–К – 20,3% КМГ) приводит к повышению прочностных и гидрофобных свойств по сравнению с образцами без применения преобработки.

Фталевый ангидрид в качестве связующего приводит к увеличению прочности на изгиб до 21,4 МПа. Показатели на водопоглощение и водоразбухание значительно ниже по сравнению с плитными материалами, полученными без связующего. Ранее было показано [2], что при использовании фталевого ангидрида в качестве связующего при получении плитных материалов на основе древесины осины подвергнутой гидротермической обработке, прочность на изгиб изменяется от 29 до 38 МПа, а водопоглощение и водоразбухание составляют 7–10 и 8–10% соответственно. Данные показатели значительно превышают полученные нами. Очевидно, столь сильное различие связано с предварительной подготовкой растительной биомассы. Кавитационное воздействие оказывает меньшее воздействие на клеточную стенку древесины, чем гидротермическая обработка.

К увеличению прочности приводит использование в качестве связующего борной кислоты. При этом наблюдаются самые лучшие показатели на водопоглощению и водоразбуханию при содержании борной кислоты 20%.

Физико-механические свойства древесных композиционных материалов на основе кавитированной древесины сосны с различными связующими

Связующее	Концентрация связующего, %	ρ, кг/м³	Прочность на изгиб, МПа	Водопоглощение, %		Набухание по толщине, %	
				2 ч	24 ч	2 ч	24 ч
Евростандарт			14–20	Не нормируется			12–23
–	–	1100	13,4	184	210	143	174
Na-КМД	5	1200	18,2	180	211	159	189
	10	1090	14,6	188	238	129	162
	20	1200	23,2	239	286	199	249
Na-КМД–К	10	1090	11,3	211	254	192	213
	20	1090	18,7	99	174	70	155
Фталевый ангидрид	5	1240	17,1	85	142	85	110
	10	1280	21,4	25	72	26	79
	20	1310	18,9	58	103	56	109
Борная кислота	5	1210	15,8	87	176	68	134
	10	1240	17,8	105	188	91	151
	20	1260	13,9	66	149	55	89
Парафин	2	1120	12,1	47	180	55	91
Na-КМД / парафин	10 / 2	1180	18,1	98	217	112	221

Примечание: «–» – образец разрушился во время испытаний

Использование парафина в качестве гидрофобной добавки уменьшает водопоглощение и разбухание по толщине за 2 ч в 2,6 и 3,9 раза соответственно.

Таким образом, образцы древесины, подверженные кавитационному воздействию с последующим горячим прессованием, обладают в основном лучшими прочностными характеристиками по сравнению с необработанной древесиной сосны. Значительного влияния предобработка не оказала на гидрофобные свойства. Все образцы сохранились после 24 ч нахождения в воде.

Список литературы

1. Патент 2202743 (РФ). Роторный гидроударный насос-теплогенератор / А.Д. Петраков, С.М. Радченко, О.П. Яковлев. 2001.
2. Базарнова Н.Г., Галочкин А.И., Глебов П.Ю. Прессованные материалы из гидротермически обработанной древесины осины и ангидридов дикарбоновых кислот // Химия растительного сырья. 1997. № 2. С. 15–22.

СПОСОБ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЧАСТИЦ ТИПОГРАФСКОЙ КРАСКИ ИЗ МАКУЛАТУРНОЙ МАССЫ

М.А. Агеев, И.А. Блинова

*Уральский государственный лесотехнический университет, Сибирский тракт, 37, Екатеринбург,
620100 (Россия), e-mail: m-ageev@yandex.ru*

При подготовке бумажной массы из вторичных волокон для производства писче-печатных, санитарно-гигиенических и некоторых других видов бумаги важное значение приобретают процессы, связанные с приданием макулатурной суспензии требуемых оптических характеристик, визуально приближающих их к продукции, изготовленной из первичных полуфабрикатов. Низкие оптические характеристики макулатурных суспензий связаны с наличием в них частиц типографской краски. Частицы типографской краски, отделившиеся при роспуске макулатуры, придают волокнистой суспензии и соответственно изготовленной из такого сырья бумаге серый цвет.

В настоящее время наибольшее распространение получил флотационный способ извлечения частиц краски из макулатурной массы (deinking). В наших работах [1–5] подробно исследованы особенности процессов извлечения частиц типографской краски, определены оптимальные режимы и условия проведения флотационной очистки.

Для оценки эффективности флотационного извлечения частиц типографской краски (облагораживания) чаще всего используют такую характеристику готовой бумаги, как белизна. Однако методы измерения белизны, регламентированные стандартами на определенные виды бумаги, основаны на измерении коэффициента отражения при длине волны 457 нм. Измеренная такими способами белизна не равноценна визуальному восприятию человеческим глазом цвета и оттенков объектов сравнения, т.к. человеческий глаз воспринимает и оценивает цветовую характеристику объекта во всем видимом спектре от 380 до 730 нм. Таким образом, значение показателя белизны не всегда может являться мерой сравнения образцов бумаги из облагороженной макулатурной массы и из первичных волокнистых полуфабрикатов. Эти особенности также подтверждаются отмечаемыми нами при облагораживании макулатурной массы несоответствиями воспринимаемой и измеренной белизны отливок. Так отливки серого оттенка, которые визуально темнее образца из первичных волокон, имеют значения белизны, измеренные при длине волны 457 нм, равные или несколько выше, чем значения белизны отливок, измеренные в тех же условиях, но внешне трудно отличимые от первичного образца.

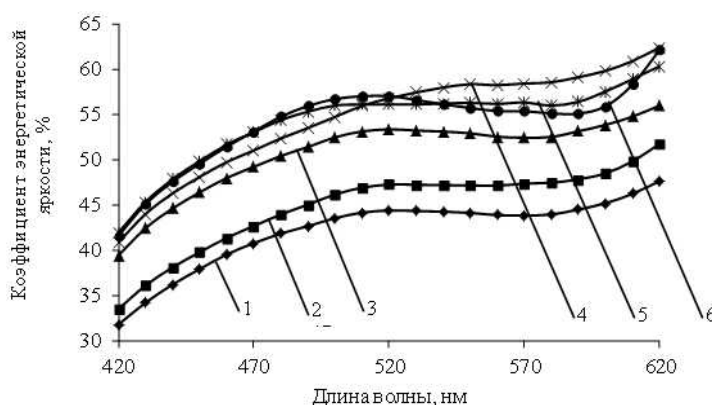
В связи с вышесказанным для оценки эффективности флотационного облагораживания макулатурной суспензии в нашей работе предложено использовать оптическую характеристику образцов бумаги, измеренную в области видимого спектра, к которой наиболее чувствителен человеческий глаз, диапазон от 420 до 620 нм [6].

Объектом исследований в данной работе служила макулатура марки МС-8В, представляющая собой отходы производства и потребления газет и газетной бумаги.

Навеску макулатуры подвергали роспуску в лабораторном дезинтеграторе. Разволокненную массу разделили на несколько частей. В каждую пробу добавляли флотационные реагенты в определенных соотношениях в соответствии с планом эксперимента. Пробы макулатурной суспензии оставляли на водяной бане. После выдерживания на водяной бане каждую пробу подвергали флотационной очистке, из полученной массы изготавливали отливки бумаги. Для измерения оптической характеристики полученных отливок использовали спектрофотометр Colormunki. В качестве эталона для оценки эффективности процесса флотации использовали спектр, снятый с незапечатанного участка газеты, которая и была подвергнута вторичной переработке.

Результаты исследований представлены на рисунке. Показано изменение спектра полученных после флотационной очистки отливок бумаги в зависимости от соотношения использованных при флотации реагентов.

По результатам исследований сделаны следующие выводы. Кривая 1 – это спектр отливки бумаги, изготовленной из части суспензии, не подвергнутой флотационной очистке. Кривая 2 подтверждает, что введение гидроксида натрия способствует отделению частиц типографской краски от поверхности волокон, однако из-за отсутствия реагентов, способных образовывать мицеллы с частицами краски, придавая им способность к флотации [4], эффективность очистки низкая. Резкое повышение коэффициента энергетической яркости образцов бумаги (кривые 3 и 4) характеризует резкое повышение эффективности флотационной очистки, т.к. воздействием введенных реагентов созданы необходимые условия для мицеллообразования. На кривой 4 видно повышение коэффициента энергетической яркости в области длин волн от 520 до 620 нм. Эта область спектра характеризует наблюдаемое визуально появление зеленовато-желтого оттенка, вызванного щелочным пожелтением волокон древесной массы, входящей в композицию исследуемого вида макулатуры из-за переизбытка вводимого гидроксида натрия [2].



Спектры образцов бумаги различной степени облагораживания: 1 – отливка из необлагороженной массы; 2 – NaOH 0,5%, жирная кислота 0 %, H₂O₂ 0%; 3 – NaOH 0,5%, жирная кислота 4,0%, H₂O₂ 0%; 4 – NaOH 1,0%, жирная кислота 4,0%, H₂O₂ 0%; 5 – NaOH 0,5%, жирная кислота 4,0%, H₂O₂ 5,0%; 6 – не запечатанный участок газеты (эталон)

При определенном соотношении реагентов спектр образца из облагороженной макулатурной массы (кривая 5) максимально приблизился к спектру эталона (кривая 6), т.е. достигнут наилучший эффект флотационной очистки макулатурной массы от типографской краски.

Таким образом, в нашей работе предложен способ оценки эффективности флотационного облагораживания газетной макулатуры. Показана возможность оценки оптической характеристики бумаги, полученной из вторичных волокон во всем видимом спектре. Получены образцы бумаги из облагороженной макулатурной массы, по своим оптическим характеристикам максимально приближенные к эталону, что позволяет говорить о возможности рециклинга газетной макулатуры. Причем под термином «рециклинг» в данном случае подразумевается возможность изготовления конечной продукции (газетной бумаги) из 100% газетной макулатуры, которая по своим оптическим характеристикам будет достаточно приближена к газетной бумаге, изготовленной из первичных волокнистых полуфабрикатов.

Список литературы

1. Агеев М.А., Репях С.М., Агеев А.Я. Влияние длины углеводородной цепи ПАВ на эффективность извлечения типографской краски из макулатуры // Целлюлоза. Бумага. Картон, 2005. №9. С. 54.
2. Агеев М.А., Н.Л. Медяник, А.Я. Агеев Влияние химикатов на эффективность флотационного облагораживания макулатуры // Лесной журнал, 2006. №1. С. 83–89.
3. Агеев М.А. Роль поверхностно-активных веществ при флотации макулатурной массы // Целлюлоза. Бумага. Картон, 2006. Пилотный научный выпуск. С. 24–26.
4. Агеев М.А. Механизм отделения типографской краски от волокна // Химия растительного сырья, 2007. №1. С. 91–93.
5. Агеев М.А. Взаимодействие пузырек-частица краски при флотационном облагораживании макулатуры // Формирование регионального лесного кластера: Социально-экономические и экологические проблемы и перспективы лесного комплекса : матер. VIII Междунар. науч.-техн. конф. Екатеринбург, 2011. С. 107–109.
6. Фершильд М.Д. Модели цветового восприятия : пер. с англ. 2-е изд. СПб., 2006. 439 с.

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ «СКИФ СПЕШИАЛ КЕМИКАЛЗ» И ИННОВАЦИОННЫЕ РАЗРАБОТКИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ТЕХНОЛОГИИ БУМАГИ

С.Ю. Кожевников, И.Н. Ковернинский

ООО «СКИФ Специал Кемикалз», а/я 66, Дзержинск, Нижегородская обл., 60600 (Россия),
e-mail: kovern@list.ru

ЗАО «СКИФ Специал Кемикалз» является крупнейшим и единственным производителем основного комплекса химических продуктов для бумажной промышленности в России и странах СНГ. В настоящее время продукты успешно применяются более чем на 60 предприятиях России, а также на ряде фабрик Беларуси, Азербайджана и Армении. Остановимся на кратком рассмотрении химических продуктов и решаемых с их помощью задач [1].

В таблице 1 представлены химические продукты для придания гидрофобных свойств бумаге и картону (проклейка в массе).

Клеи на основе АКД производятся заводом из импортного воска АКД, а клеи АСА синтезируются на заводе преимущественно из импортного сырья. Для применения клея АСА разработаны, производятся и поставляются предприятиям эмульгирующие установки.

В таблице 2 представлен химический продукт для поверхностной проклейки бумаги и картона, а в таблице 3 – химические продукты для повышения удержания компонентов бумажной массы (мелкого волокна, анионных загрязнений, смолистых веществ, катионных и анионных клеев, катионных и анионных упрочняющих средств).

Клей для поверхностной проклейки является собственной разработкой. Синтезируется в лаборатории. Лабораторные испытания, которые проводились в лаборатории кафедры технологии бумаги и картона СПб.ГТУРП и в Институте бумаги в Киеве, показали положительные результаты.

Фиксатор «Ультрафикс Р-127» производится из импортного сырья, а фиксатор «Полиамин ССК» является собственной разработкой и синтезируется на заводе, но также из импортных мономеров.

В таблице 4 представлены химические продукты для повышения механической прочности и жесткости бумаги и картона.

Таблица 1. Химические продукты для придания гидрофобных свойств бумаге и картону

№ п/п	Название продукта и химическая основа	Направление инновационных работ
1	Клеи «Ультрасайз»: катионные водные эмульсии димеров алкилкетена концентрацией от 15 до 22%	Повышение эффективности клеев (повышение удержания и фиксации частиц клея на волокне, увеличение доли прореагировавших димеров с целлюлозой), ведущей к снижению удельного расхода;
2	Клей «Ультрасайз R-ASA», 99–99,5%-тный маслоподобный продукт ангидридов алкенилсукциновой (алкенилantarной) кислоты	Повышение стабильности эмульсий клея, ингибирование гидролиза продукта, ингибирование гемокоагуляции частиц клея, каталитическое ускорение гетероадагуляции частиц клея на волокне.

Таблица 2. Химический продукт для придания гидрофобных свойств и улучшения механических свойств бумаге и картону

№ п/п	Название продукта и химическая основа	Направление научно-производственных работ
1	Клей катионный SP-312: С, % = 20,85; $\mu_{20^\circ\text{C}} = 280$ сПз; $\rho = 1,019$ г/см ³ ; pH = 2,87 Экспериментальный продукт для поверхностной проклейки, водный раствор сополимера	а) испытание гидрофобизирующей и упрочняющей эффективности получаемых образцов клея б) изучение влияния соотношения олигомеров в сополимере на гидрофобизацию и прочность бумаги, а также на удельный расход клея в) опытно-промышленные испытания клея -установление влияния факторов технологии на эффективность клея

Таблица 3. Химические продукты для повышения удержания компонентов массы в бумаге и картона (фиксаторы)

№ п/п	Название продукта и химическая основа	Направление научно-производственных работ
1	Фиксатор катионный «Ультрафикс Р-127», водный раствор на основе ПОЛИДАДМАХ (полидиаллилдиметиламмония хлорид)	а) изучение влияния фиксаторов с высокой плотностью катионных зарядов макромолекул на электрокинетический потенциал массы;
2	Фиксатор катионный «Полиамин ССК», водный раствор сополимера диметиламинпропиламина и эпихлоргидрина	б) изучение влияния видов и количества адсорбированных (зафиксированных) компонентов массы на механическую прочность бумаги; в) изучение влияния фиксаторов на качество подсеточной воды

Таблица 4. Химические продукты для повышения прочности бумаги и картона в мокром и сухом виде

№ п/п	Название продукта и химическая основа	Направление научно-производственных работ
1	Продукты катионные «Ультразез», повышение прочности бумаги и картона в мокром виде, это водные растворы полиаминполиамидэпихлоргидринных сополимеров	а) изучение влияния продуктов «Ультразез» на электрокинетический потенциал массы;
2	Продукты катионные «Ультразез ДС», повышение прочности бумаги и картона в сухом виде, это водные растворы полиакриламидных сополимеров	б) изучение влияния совместного применения продуктов «Ультразез» на электрокинетический потенциал массы, механическую прочность и жесткость бумаги и картона»

Оба вида продуктов «Ультразез» синтезируются на заводе. Продукт для повышения прочности в сухом виде является собственной разработкой. Продукт совершенствуется под изменяющиеся условия применения и задачи придания прочности.

В таблице 5 представлены еще две группы химических продуктов – биоциды и оптические отбеливатели.

Рассмотренные химические продукты в современной технологии составляют базовый комплекс для решения основных задач повышения качества продукции и экономической эффективности производства бумаги и картона.

Научные исследования и опытно-промышленные испытания, которые обозначены в докладе, являются комплексной работой, выполняемой с целью разработки и внедрения технологии высокопрочных бумажно-картонных материалов различного назначения на основе новых систем химических продуктов «СКИФ Спешиал Кемикалз». Эта работа ведется в сотрудничестве нашего предприятия с кафедрой технологии бумаги и картона СПб.ГТУРП, кафедрой технологии целлюлозно-бумажного производства С(А)ФУ и множественными промышленными предприятиями России. Полученные результаты и имеющиеся положительные заделы позволяют говорить о возможности достижения поставленной цели в ближайшие два-три года.

Таблица 5. Биоциды и оптические отбеливатели

№ п/п	Название продукта и химическая основа
1	Биоциды: «Ультрацид 50МСТ» на основе соединений хлорометилизотиозолонов; «Ультрацид 330» на основе дибромонитрилопропионамида (ДБНПА); «Ультрацид 500» на основе глутарового альдегида; «Ультрацид 12МВТ» на основе метиленбистиоцианата
2	Оптические отбеливатели «Ультралайт МС», «Ультралайт ДМ», являются производными диамино-стильбендисульфокислот

Список литературы

1. Кожевников С.Ю., Ковернинский И.Н. Химия и технология СКИФ для бумаги. Иматра, Финляндия, 2010. 91 с.

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ НОВОГО ФЛОКУЛЯНТА НА КАЧЕСТВО МАКУЛАТУРНОГО КАРТОНА

С.И. Острик, С.Ю. Кожевников

ООО «СКИФ Спешиал Кемикалз», а/я 66, Дзержинск, Нижегородская обл., 60600 (Россия),
e-mail: skif@skif.ru, kovern@list.ru

При производстве макулатурного тарного картона – тест-лайнера и флутинга – важной задачей является повышение удержания мелкого волокна и «анионных загрязнений» массы.

Для решения этой задачи ООО «СКИФ Спешиал Кемикалз» разработал новый флокулянт массы «Полиамин ССК», производит и поставляет его в промышленных масштабах. Это синтетический полимерный продукт с высоким содержанием катионных функциональных групп. Поликатионность обуславливает эффективное взаимодействие с анионоактивной волокнистой массой. Учитывая, что макулатурная масса отличается большим содержанием короткого (до 0,5 мм) и мелкого (до 0,2 мм) волокна и анионных загрязнений (анионных частиц различного происхождения с размером <0,2 мм), высококатионный полимер активно реагирует с указанными анионными компонентами массы. Результатом взаимодействия, протекающем по механизму микрофлокуляции, является образование микрофлокул волокна. В микрофлокулах удерживаются мелкое волокно и анионные загрязнения. Эффективность микрофлокулирования зависит от величины катионного потенциала флокулянта [1–2].

Флокулянт «Полиамин ССК» был испытан в производстве макулатурного тест-лайнера, массой 150 и 175 г/м². Сравнивалась эффективность трех вариантов производства с применением нового флокулянта в разных сочетаниях с другими химическими продуктами. Вид и усредненные значения расхода химических продуктов представлены в таблице 1.

Сравнивая данные испытаний действующего варианта и опытного варианта 2 (картон 150 г/м²), можно отметить:

- при замене флокулянта «Полиамин ПК-2» на «Полиамин ССК» показатели картона выросли на 3–5%;
- при добавлении в массу дополнительного анионного флокулянта «А-ПАМ 1220» показатели картона увеличились до 7–12%;
- применение в массу флокулянтов «Полиамин ССК» и «А-ПАМ 1220» положительно отразилось на удержании волокна, оно оценено в 88–90%, против 81–85% только с флокулянт «Полиамин ПК-2».

Результаты испытаний физико-механических показателей картона представлены в таблице 2.

Таблица 1. Вид и расход химикатов по вариантам производства

Варианты	Расход химических продуктов по товарному виду				
	«Полиамин-ПК-2», кг/т	«Полиамин ССК», кг/т	«Ультрасайз 200», кг/т	Флокулянт «А-ПАМ 1220», г/т	«Ультрарез DS 150», кг/т
Действующий (контрольный)	1,70	–	4,0	–	5,0
Опытный 1	–	1,54	4,2	60	4,8
Опытный 2	–	1,47	4,0	60	4,9

Таблица 2. Физико-механические показатели картона (масса картона 150 г/м²)

Скорость рабо- ты бумагодела-тельной машины (средняя) м/мин	Сопротивление рас- слаиванию, кН/м	Разрушающее усилие при сжатии кольца, Н	Сопротивление торце- вому сжатию гофриро- ванного образца бумаги, кН/м	Поверхностная впи- тываемость при односто- роннем смачивании, (Кобб ₃₀), г/м ²
Действующий вариант (вариант сравнения, масса картона 150 г/м ²)				
301	147	178	2,09	43/71
Опытный вариант 1				
336	150	185	2,20	40/68
Опытный вариант 2				
352	149	191	2,34	37/64

Выводы

1. При подаче флокулянта «Полиамин ССК» взамен флокулянта «Полиамин ПК-2» физико-механические показатели картона не уступали качеству контрольного образца. При этом скорость БДМ была повышена до 336 м/мин.

2. При подаче в массу дополнительно анионного флокулянта «А-ПАМ 1220» в количестве 60 г/т физико-механические показатели картона выросли примерно на 5–12%.

3. При использовании нового флокулянта «Полиамин ССК» совместно со смолой «Ультрарез DS 150» и флокулянт «А-ПАМ 1220» удержание волокна в картоне выросло до 88–90% против обычных значений 81–85%.

4. В целом опытный вариант производства макулатурного тест-лайнера с использованием 1,5–1,6 кг/т флокулянта «Полимина ССК» и 60–80 г/т флокулянта «А-ПАМ 1220» совместно со смолой «Ультрарез DS 150» показывает существенные преимущества по качеству картона, производительности машины и экономии макулатурного волокна.

Список литературы

1. Кожевников С.Ю., Дубовый В.К. Научные основы упрочнения бумаги при участии полимерполионных наночастиц // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2010. №10. С. 51–52.
2. Кожевников С.Ю., Ковернинский И.Н. Химия и технология СКИФ для бумаги. Иматра, Финляндия, 2010. 91 с.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ «УЛЬТРАРЕЗ 200» И «УЛЬТРАСАЙЗ 200» НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ БУМАГИ ИЗ МАКУЛАТУРЫ МАРОК МС-5Б И МС-8В

А.А. Остапенко, С.Ю.Кожевников

ООО «СКИФ Спешиал Кемикалз», а/я 66, Дзержинск, Нижегородская обл., 60600 (Россия),
e-mail: skif@skif.ru, kovern@list.ru

В производстве бумаги и картона применяется широкий спектр химических продуктов различной функциональной направленности [1]. Среди них важными являются синтетические связующие и гидрофобизаторы, предназначенные для повышения прочности и регулирования впитывающей способности бумажно-картонной продукции. Особенно актуально проблема повышения механической прочности стоит при производстве макулатурных видов бумаги и картона. Эти виды составляют большую долю в балансе целлюлозно-бумажной продукции, их производство неуклонно растет [2].

В данных научных исследованиях использовались два химических продукта – синтетическая смола «Ультрарез 200» и клей «Ультрасайз 200». Смола «Ультрарез 200» является водным раствором полиаминполиамидэпихлоргидринных сополимеров катионной природы и предназначена для повышения механической прочности бумаги и картона в мокром виде. Клей «Ультрасайз 200» – это водные эмульсии катионных димеров алкилкетона с концентрацией от 15 до 22%, предназначенный для придания определенной впитываемости по воде.

Волокнистым сырьем для бумаги служила макулатура марок МС-5Б и МС-8В. Макулатуру размалывали до 55 °ШР при концентрации 3,5% и составляли композиции. В композиции добавляли «Ультрарез 200» и «Ультрасайз 200» в одинаковых количествах. Из приготовленных композиций получали лабораторные образцы бумаги массой 150 г/м². Образцы испытывали по показателям, нормируемым для тарного картона. Данные экспериментов представлены в таблице.

Анализируя результаты экспериментов, можно отметить, большую разницу в величинах физико-механических показателей для бумаги из 100% макулатуры марки МС-5Б и марки МС-8В, при получении образцов бумаги без добавления химических продуктов. Учитывая, что макулатура марки МС-8В значительно уступает по прочности макулатуре марки МС-5Б, то полученные результаты отражают реально существующее положение. По мере увеличения добавки макулатуры МС-5Б к макулатуре МС-8В, механическая прочность образцов бумаги растет. При достижении соотношения исследуемых марок макулатуры 50/50%, физико-механические показатели бумаги значительно возрастают. При добавлении химических продуктов в композицию массы, также наблюдается рост механической прочности бумаги.

Состав композиций по волокну, расход химикатов и физико-механические показатели бумаги. Расход «Ультрарез 200» и «Ультрасайз 200» – по 0,2% от массы абсолютно сухого волокна (по 2 кг/т)

Композиция	Абсолютное сопротивление продавливанию, кПа	Сопротивление плоскостному сжатию гофрированного образца, кН/м	Разрушающее усилие при сжатии кольца, Н	Сопротивление торцевому сжатию гофрированного образца бумаги, кН/м	Поверхностная впитываемость при одностороннем смачивании, (Кобб ₃₀), г/м ²
МС-5Б 100%	580	275	195	2,91	220
МС-5Б 100% + химия	610	188	201	2,77	19
МС-8В 100%	263	288	201	1,46	230
МС-8В 100% + химия	294	212	238	1,75	19
МС-5Б 20% МС-8В 80%	310	197	240	1,87	200
МС-5Б 20% МС-8В 80% + химия	325	229	223	1,74	18
МС-5Б 30% МС-8В 70%	336	233	268	1,68	200
МС-5Б 30% МС-8В 70% + химия	352	217	247	1,91	18
МС-5Б 50% МС-8В 50%	398	276	255	1,74	190
МС-5Б 50% МС-8В 50% + химия	420	250	260	2,03	19

Фактор действия химических продуктов на композицию волокна подобен положительному действию добавки более прочной макулатуры МС-5Б. Сочетая данные факторы, можно достигать сравнительно хороших показателей бумаги, используя в композиции массы низкачественную макулатуру марки МС-8В. А, следовательно, это дает значительную экономию денежных средств на производство макулатурных видов бумаги и картона.

Заключение. Химические продукты «Ультрарез 200» и «Ультрасайз 200», добавляемые в макулатурную массу, повышают физико-механические показатели бумаги из макулатуры. Их совместное применение позволяет использовать низкачественную макулатуру марки МС-8В в композиции с макулатурой высокого качества марки МС-5В. Целесообразная доля макулатуры МС-8В в композиции с макулатурой МС-5В может составлять до 50%.

Список литературы

1. Кожевников С.Ю., Ковернинский И.Н. Химия и технология СКИФ для бумаги. Иматра, Финляндия, 2010. 91 с.
2. Яблочкин Н.И., Комаров В.И., Ковернинский И.Н. Макулатура в технологии картона. Архангельск, 2004. 252 с.

РАЗРАБОТКА СИНТЕТИЧЕСКОГО КЛЕЯ ДЛЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПРОКЛЕЙКИ БУМАГИ И КАРТОНА, ИСПЫТАНИЕ ЕГО ЭФФЕКТИВНОСТИ

О.С. Вдовина, С.Ю. Кожевников

ООО «СКИФ Спешиал Кемикалз», а/я 66, Дзержинск, Нижегородская обл., 60600 (Россия),
e-mail: skif@skif.ru, kovern@list.ru

Поверхностная проклейка бумаги является высокоэффективным способом повышения механической прочности и качества поверхности бумаги и картона [1]. В данном исследовании ставилась цель разработать новый синтетический клей для поверхностной проклейки. На первом этапе исследований задача состояла в подборе композиции мономерных веществ алкенового ряда, способных сополимеризоваться между собой с образованием сополимера, выборе инициаторов реакции, поиск режима сополимеризации. В качестве подходящих мономеров были выбраны ряд производных акриловой кислоты.

В таблице 1 представлены данные по исследованным соотношениям массовых долей мономеров при синтезе. Как видно в таблице 1, была проведена широкая серия синтезов сополимера с различным массовым соотношением мономеров. По их результатам был выбран вариант, который обладал необходимыми характеристиками для проведения промышленного синтеза сополимера.

По определенному режиму был синтезирован сополимер, на основе которого получили водный раствор (клей) со свойствами, приведенными в таблице 2. Клею присвоено техническое название «Ультрасайз SP312».

Таблица 1. Примерное соотношение мономеров в сополимере

Акриловые производные	Массовые доли акриловых производных в следующих экспериментах, %						
	1	2	3	4	5	6	7
Акриловое производное 1	48	–	24	20	20	–	17
Акриловое производное 2	24	24	24	24	–	24	24
Акриловое производное 3	23	23	23	30	30	30	30
Акриловое производное 4	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	10
Акриловое производное 5	–	48	24	20	20	41	17

Таблица 2. Характеристика клея «Ультрасайз SP 312»

Наименование показателя	Величина показателя	Метод испытания
Внешний вид	Раствор от желтого до оранжево-коричневого цвета	По п.5.2 ТУ2216-019-88593806-2013
Плотность, кг/дм ³	1,02±0,025	ГОСТ 18995.1-73
Массовая доля сухих веществ, %	19,5 ± 1,0	По п.5.6 ТУ2216-019-88593806-2013
Динамическая вязкость (по Брукфильду), сПз	50,0-500,0	По п.5.4 ТУ2216-019-88593806-2013
рН среды	2,0-7,0	По п.5.5 ТУ2216-019-88593806-2013

Клей испытывали при поверхностной проклейке макулатурной бумаги (макулатура МС-5Б), массой 140 г/м² и сравнивали с применяемым в промышленности синтетическим клеем. При равных расходах клея на 1 м² поверхностная впитываемость по воде составила, г/ м²: для экспериментального клея – 30; для промышленного – 20.

Выводы

1. Проведены лабораторные исследования по установлению соотношения мономеров для получения сополимера, пригодного в качестве клея-основы для поверхностной проклейки.
2. Проведен промышленный синтез 1 т клея «Ультрасайз SP312».
3. Клей «Ультрасайз SP312» испытан для поверхностной проклейки макулатурной бумаги и показал эффективность, сравнимую с применяемыми в промышленности клеями.

Список литературы

1. Крылатов Ю.А., Ковернинский И.Н. Проклейка бумаги. М., 1987. 288 с.
2. Кожевников С.Ю., Ковернинский И.Н. Химия и технология СКИФ для бумаги. Иматра, Финляндия, 2010. 91 с.

СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ МАКУЛАТУРЫ ПРИ ОГРАНИЧЕННОМ РАСХОДЕ ВОДЫ

Г.К. Малиновская, Л.В. Литвинова

Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, ул. Ивана Черных, 4, Санкт-Петербург (Россия), e-mail: m-gk@mail.ru

Масштабы использования отходов бумажной промышленности непрерывно растут. В настоящее время в развитых странах для изготовления бумаги в качестве волокнистого сырья используют до 50% макулатуры. Современные способы переработки макулатуры в виде водно-волокнистой суспензии требуют больших затрат энергии на роспуск, размол сырья и строительство очистных сооружений для промышленных стоков.

Санкт-Петербургским технологическим университетом растительных полимеров разработаны технологический процесс и лабораторное оборудование для изготовления бумаги и картона методом аэродинамического формования (АДФ) [1, 2]. Формование бумажного полотна осуществляется осаждением на сетке волокон и компонентов бумаги из потока влажного воздуха. Воздух играет роль технологической среды, переносящей компоненты бумаги в формирующем оборудовании. Замена водной технологической среды на воздушную обеспечивает экологическую безопасность производства из-за отсутствия производственных стоков, позволяет уменьшить габариты оборудования для формования полотна бумаги.

Разработанные нами основы технологии и оборудование для формования бумаги и картона в потоке воздуха были использованы при переработке макулатуры.

Предлагаемая технология включает следующие операции: увлажнение макулатуры с расходом 1 т воды на 1 т макулатуры; роспуск сырья в специальном устройстве (диспергаторе), где влажная макулатура вращается в зазоре между ротором и статорными элементами устройства и разделяется на отдельные волокна [3]. Выбором соотношения скорости вращения ротора и величины принудительного потока воздуха, поступающего в диспергатор, осуществляется необходимая степень сортирования измельченной макулатуры. Аэрозвесь отдельных волокон поступает на приемную сетку, где образуется волокнистый слой, подаваемый на дальнейшую обработку. Технология АДФ позволяет существенно увеличить производительность процесса подготовки макулатуры за счет исключения стадии механической сортировки материала через сита. Расход свежей воды не превышает 2,5 кубометров на 1 тонну продукции, что значительно ниже, чем в современных способах переработки макулатуры [4].

Изготовление некоторых санитарно-бытовых видов бумаги предусматривает равномерное диспергирование и распределение печатной краски в макулатурной массе без ее удаления [5, с.25]. Конструкция и технологические параметры работы диспергатора обеспечивают эти требования. Установлено, что после диспергирования белизна образцов бумаги из газетной и журнальной макулатуры повышается, то есть при роспуске макулатуры в воздушной среде происходит частичное отделение краски от волокон.

На лабораторной установке АДФ сформованы образцы бумаги из журнальной и газетной макулатуры марок МС-8В и МС-7Б. Стадия промывки заключалась в увлажнении макулатуры с последующим отжимом листов на вальцовом прессе. После отжима влажность материала составляла 50%. Влажную макулатуру распускали на волокна в диспергаторе. В процессе переработки вторичного сырья связующие и упрочняющие компоненты не вводили.

В таблице представлены показатели разрывной длины и белизны образцов бумаги. Степень белизны макулатуры марок МС-8В и МС-7Б с печатью перед диспергированием составляла 36,4 и 60,8%, соответственно.

Из таблицы видно, стадия промывки макулатуры повышает степень белизны изготавливаемой бумаги на 28% для журнальной и на 4,4% для газетной макулатуры по сравнению запечатанным листом. Значения прироста белизны для газетной и журнальной макулатуры согласуются с исследованиями по флотационной очистке сырья [6] и связаны со структурой бумаги, технологией её производства и спецификой локализации печатной краски на поверхности целлюлозного материала.

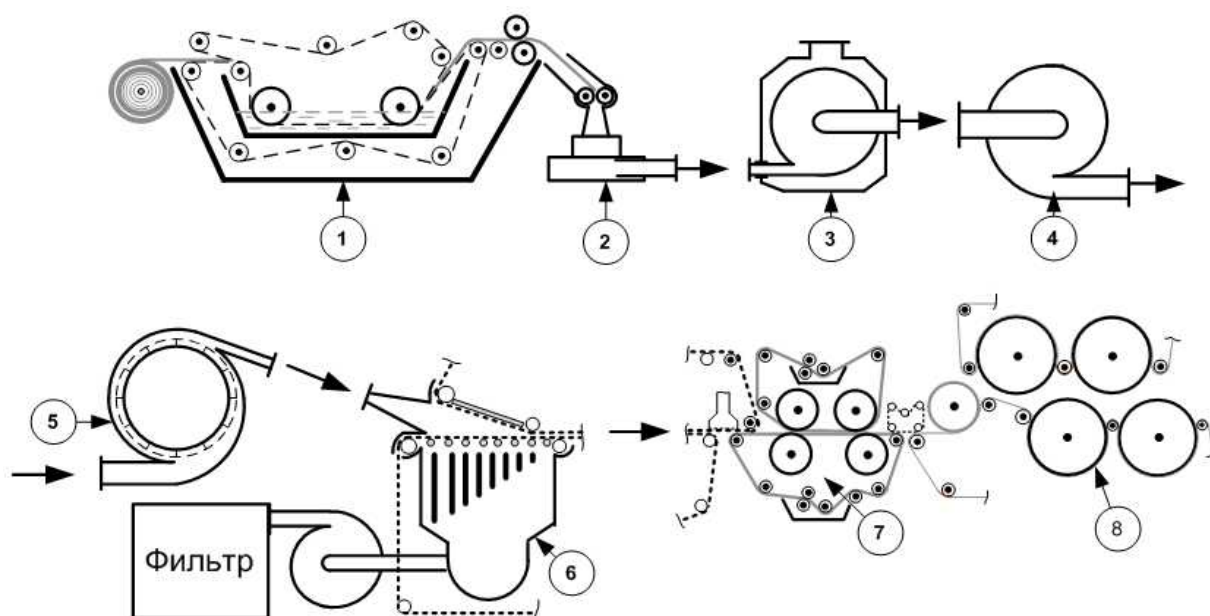
Величина зольности сформованных образцов бумаги из мелованной журнальной макулатуры МС-7Б оставалась на уровне 17,5–18,0%, потеря наполнителя в процессе формования образцов бумаги не превышала 2%. Ухудшения работы оборудования при переработке макулатуры с наполнителем не наблюдалось.

Предложена технологическая схема производства бумаги из макулатуры, поступающей на переработку в виде листов.

Представленная схема показывает, что стадии прессования (7) и сушки (8) полотна бумаги аналогичны традиционной технологии производства, отличия касаются подготовки макулатуры к роспуску, разволокнения материала и формования полотна бумаги. Технологию подготовки макулатуры к изготовлению бумаги или картона традиционным способом формования предлагается усовершенствовать за счет использования нового оборудования – диспергатора, осуществляющего роспуск при влажности сырья 50%. Способ аэроформования бумаги может рассматриваться как новый способ переработки макулатуры на компактных предприятиях при значительной экономии водных ресурсов.

Характеристики образцов бумаги АДФ из макулатуры

Марка макулатуры	МС-7Б		МС-8В	
Вид макулатуры	Разрывная длина, м	Степень белизны, %	Разрывная длина, м	Степень белизны, %
Без печати	2400	73,4	1200	51,8
Запечатанная	2400	63,0	1000	38,6
Запечатанная, после промывки	2380	88,7	1000	43,0



Технологическая схема производства бумаги из макулатуры: 1 – ванна для увлажнения слоя макулатурных волокон и отжима обработанного слоя до 50%-ной сухости; 2 – разрыватель слоя макулатурных волокон на элементы со средним диаметром ≈ 1 см; 3 – диспергатор для разделения элементов слоя макулатуры на отдельные волокна в потоке воздуха; 4 – пылевой вентилятор для подачи аэровзвеси волокон макулатуры в устройство формования однородного полотна бумаги; 5 – диспенсер – устройство для равномерного распределения потока аэровзвеси волокон макулатуры по ширине формируемого полотна бумаги; 6 – формер – устройство для равномерного осаждения волокон на быстро движущуюся сетку волокон, взвешенных в потоке воздуха; 7 – прессовые валы, обеспечивающие увлажнение поверхности волокон водой, отжимаемой из увлажненного прессового сукна, и отжим воды из полотна бумаги до ≈ 30 –40% сухости; 8 – сушильные цилиндры

Список литературы

1. Дробосюк В.М. Технология изготовления бумаги аэродинамическим способом: монография. СПб., 2011. 56 с.
2. Патент 2100508 (РФ). Способ аэродинамического изготовления картона, писчей или печатной бумаги / О.А. Терентьев, В.М. Дробосюк // БИ. 1997. №36.
3. Патент 2154706 (РФ). Диспергатор / В.М. Дробосюк. 2000. БИ. № 23.
4. Смирнов М.Н., Калычев Р., Аким Э.Л. Пути оптимизации водооборота при производстве бумаги и картона из макулатуры // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2004. №9, С. 82–87.
5. Горбушин В.А. Производство санитарно-бытовых видов бумаги. М., 1986, 236 с.
6. Шабалин М.Е. Влияние вида макулатурного сырья на эффективность флотационной очистки : автореф. дисс. канд. техн. наук. СПб., 2007. 20 с.

СОРБЦИОННО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БУМАГИ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА

**А.В. Желновач, А.М. Прожерина, П.А. Маслаков, И.Г. Первова, Т.И. Маслакова,
А.В. Вураско, Е.И. Фролова**

*Уральский государственный лесотехнический университет, Сибирский тракт, 37, Екатеринбург,
620100 (Россия), e-mail: unnamedknight@yahoo.com*

С помощью окислительно-органосольвентного способа на основе технической целлюлозы из шелухи риса и овса были созданы бумажные матрицы, функциональные группировки которых способны удерживать органические реагенты и ионы металлов на поверхности бумажного носителя, не оказывая существенного влияния на окраску соединений, образующихся на ней в процессе сорбционного извлечения. Полученные сравнительно недорогие целлюлозосодержащие сорбенты (ЦСС) могут с успехом быть применены для разработки экспресс-систем анализа природных и техногенных объектов с визуальным детектированием, сочетая сорбционное концентрирование микропримесей с их аналитическим определением.

Методом иммобилизации органических реагентов, в качестве которых были опробованы высокоокрашенные диметил-, дифенилпиримидинил- ($\lambda_{\text{макс.}} = 400\text{--}430$ нм) и бензтиазолилформазаны ($\lambda_{\text{макс.}} = 480\text{--}500$ нм), на твердофазный носитель ЦСС в статических условиях получены окрашенные модифицированные сорбенты. Выявлено, что строение выбранных формазанов оказывает влияние как на время установления сорбционного равновесия при модификации ЦСС (от 10 до 30 мин), так и на максимальное количество ($a_{\text{макс.}}$) закрепленных формазановых группировок. Так, при сорбции 1-фенилсодержащих формазанов $a_{\text{макс.}}$ находится в пределах 0,19–0,25 мкг/г для пиримидинил- и бензтиазолилформазанов соответственно, а при сорбции 1-(4-карбоксифенил)производных формазанов $a_{\text{макс.}}$ составляет 0,45–0,56 мкг/г. Изотермы сорбции данных формазанов на ЦСС имеют S-образный вид, обусловленный иммобилизацией реагентов по механизму ионного обмена за счет электростатических взаимодействий в системе «матрица – этанольный раствор формазана» с участием карбоксильных групп ЦСС. В пользу этого также свидетельствует смещение в низкочастотную область до 1620,8–1608,2 см⁻¹ полосы пропускания –C=O- группы в ИК-спектрах модифицированных сорбентов по сравнению со спектром исходной целлюлозосодержащей матрицы.

Кроме того, установлено, что при модификации ЦСС (в силу действия стерических требований как группировок носителя, так и заместителей в формазановой молекуле) наблюдается реализация определенной формы иммобилизованного гетарилформазанового реагента. Так, ди(метил)пиримидинилзамещенные формазаны, имеющие величины $pK_a=10\text{--}12$, «закрепляются» в неионизированной форме, о чем свидетельствует идентичность окраски матрицы и исходных этанольных растворов реагентов. А иммобилизация на ЦСС бензтиазолилформазанов ($pK_a = 6\text{--}8$) сопровождается батохромным смещением окраски носителя ($\Delta\lambda = 10\text{--}25$ нм) по сравнению с исходными растворами реагентов, что, очевидно, указывает на реализацию на бумаге частично ионизированной формы формазанов.

Благодаря высокому содержанию карбоксильных групп (89,8%) в составе ЦСС из шелухи риса и овса иммобилизованные формазаны прочно удерживаются на твердофазной матрице и при контакте с водными растворами солей меди (II), ртути (II), свинца (II) и никеля (II), образуя глубокоокрашенные комплексные соединения ($\Delta\lambda = 60\text{--}180$ нм). Следовательно, на основе таких модифицированных сорбентов возможна разработка средств оперативного (on-line) контроля содержания и/или присутствия токсичных металлов в объектах окружающей среды.

В работе показана возможность тест-определения в сточных и природных водах ртути (II), свинца (II) и меди (II) с использованием целлюлозосодержащих матриц, модифицированных 1-фенил- и 1-(*p*-карбоксифенил)-3-метил-5-(4,6-ди(метил)фенил-пиримидинил)формазанами, никеля(II) и меди(II) – с помощью ЦСС с иммобилизо-

ванными 1-фенил- и 1-(*p*-карбоксифенил)-3-этил-5-(бензтиазол-2-ил)формазаами. При этом нижняя граница определяемых содержаний ртути (II) составляет 0,05 мг/л, меди (II), свинца (II) и никеля (II) – 0,04 мг/л.

Измерены цветометрические характеристики модифицированных ЦСС до и после контакта с ионами меди (II), ртути (II), свинца (II) и никеля (II), определены координаты цвета в системе RGB (X, Y, Z), коэффициент отражения (R), координаты цвета в системе CIELAB (L, A, B), насыщенность (S), показатель белизны (W), желтизна (G). Выявленные линейные зависимости X, Y, Z, S, L от количества сорбированных ионов металлов позволяют использовать метод цветометрии для более точного визуального определения их концентраций (<0,05 мг/л) в водных средах.

Разработанные методики использованы для контроля качества природных вод и снежного покрова Екатеринбурга. Правильность методики подтверждена методом «введено – найдено».

НОВАЯ РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РЕКТИФИКАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ЭТАНОЛА

С.Ю. Никитина, О.Б. Рудаков

*Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, ул. 20-летия
Октября, 84, Воронеж, 394006 (Россия), e-mail: sunik@mail.ru*

Работа спиртовых заводов в условиях специфичной рыночной экономики России осуществляется при жесткой конкуренции с теневыми производителями, себестоимость продукции которых существенно ниже. К качеству легального этилового спирта, используемого для приготовления ликеро-водочных изделий, предъявляются все более возрастающие требования, что вызывает необходимость дальнейшего совершенствования процессов очистки, дающих возможность осуществлять практически полное выделение примесей. Внедрение новых технологических приемов, позволяющих повысить конкурентность готовой продукции, увеличить выход спирта без существенных материальных затрат; разработка новых ресурсосберегающих технологий брагоректификации представляются важными и актуальными задачами.

Сотрудниками Воронежского государственного архитектурно-строительного университета и ООО «Королан» (г. Черноголовка Московской обл.) была разработана и внедрена в спиртовом цехе филиала ООО «Башспирт» Стерлитамакского спиртоводочного комбината новая энергосберегающая технология брагоректификации [1, 2]. Увеличение производительности установки и улучшение качества готовой продукции достигнуто прежде всего за счет модернизации эшюраторного, разгонного узлов, организации работы всех колонн под разрежением и оптимизации режимов ректификации на основе предварительно проведенных расчетов [3–6]. Моделирование технологических процессов и подбор оборудования осуществлены в программе CHEMCAD с использованием литературных и экспериментальных данных по изучению фазовых равновесий жидкость – пар в тройных системах, встречающихся в спиртовом производстве.

Принципиальные особенности новой технологии:

– Традиционно брагоректификационная установка эксплуатируется под давлением 100–125 кПа, что приводит к новообразованию примесей в системе брагоректификации. В спиртовом цехе Стерлитамакского спиртоводочного комбината бражная колонна работает под давлением 20–35 кПа, а эшюраторная, спиртовая, разгонная, сивушная колонны и колонна окончательной очистки – под давлением 30–55 кПа.

– В типовых брагоректификационных установках бражная колонна обогревается открытым способом, что приводит к разбавлению барды конденсатом греющего пара, увеличению энергозатрат и снижению качества готового продукта. Согласно новой технологии бражная колонна обогревается через выносной кипятильник с принудительной циркуляцией кубовой жидкости, что позволяет повысить качество готовой продукции и снизить количество барды.

– В классических БРУ не предусмотрена очистка фракции из жидкой фазы средней зоны выварной части разгонной колонны, что отрицательно влияет на качество ректифицированного спирта. Данная фракция содержит значительные количества азотистых, сернистых, непредельных соединений, компонентов сивушного масла и т.д., которые, возвращаясь в эшюраторную колонну, концентрируются, химически взаимодействуют, закольцовываются в промышленном цикле. В новом варианте технологии ректификации фракция, отбираемая из жидкой фазы верхних тарелок отгонной части разгонной колонны, очищенная от органических кислот и других хвостовых примесей, поступает в сивушную колонну для дополнительного извлечения промежуточных примесей. Для дополнительной очистки этанола от азотистых, сернистых соединений предусмотрен отбор жидкости из средней части отгонной зоны разгонной колонны и ее очистка в сивушной колонне, что повышает качество конечного продукта по сравнению с известным способом и позволяет избежать накопления компонентов сивушного масла и других промежуточных примесей в отгонной зоне разгонной колонны.

– По известному способу фракцию из конденсатора сивушной колонны направляют в верхнюю часть элюционной колонны, что повышает крепость этилового спирта в этой зоне, снижая эффективность извлечения промежуточных примесей; по предлагаемому способу фракция данная фракция выводится из системы брагоректификации, что повышает качество готовой продукции.

– Традиционно фракцию, отбираемую из жидкой фазы тарелок концентрационной зоны сивушной колонны, направляют на повторную переработку в бражную или элюционную колонну. По предлагаемому способу указанную фракцию направляют в спиртовую колонну, либо выводят из системы брагоректификации и применяют в пищевой и химической промышленности, что снижает энергозатраты и улучшает органолептические и физико-химические показатели этилового спирта.

Внедрение технологии позволило получать 6000–6500 дал/сутки ректифицированного этанола с повышенными органолептическими и аналитическими свойствами (содержание примесей: изопропиловый спирт – не более 1 мг/дм³, метиловый спирт – не более 0,0005% об., органические кислоты – не более 4 мг/дм³, проба Ланга – не менее 24 мин) при отборе концентрата фракции головных и промежуточных примесей не превышающем 1,5–2% (из расчета на этиловый спирт). После реконструкции спрос на продукцию завода вырос, ликероводочная продукция из ректифицированного спирта, получаемого на модернизированной брагоректификационной установке, завоевала многочисленные награды.

Список литературы

1. Патент 2342432 (РФ). Способ получения этанола / С.Ю. Никитина. 27.12.2008. Бюл. №36.
2. Патент 2342433 (РФ). Способ получения этанола / С.Ю. Никитина. 27.12.2008. Бюл. №36.
3. Никитина С.Ю. Схемотехника и методики расчётов брагоректификационных установок. Воронеж, 2013. 209 с.
4. Антипов С.Т., Никитина С.Ю. Методика расчета эффектов выделения примесей в спиртовых колоннах брагоректификационных установок // Производство спирта и ликёроводочных изделий. 2011. №1. С. 25–27.
5. Перелыгин В.М., Никитина С.Ю., Порохова Н.А. Моделирование процесса элюации этилового спирта // Хранение и переработка сельхозсырья. 2003. №5. С. 29–31.
6. Антипов С.Т., Никитина С.Ю. Опыт внедрения новой технологии брагоректификации на филиале РПУП «Витебский ликёроводочный завод» // Производство спирта и ликёроводочных изделий. 2010. №2. С. 69–72.

ВЗАИМОСВЯЗЬ КОЭФФИЦИЕНТА ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ С ОТДЕЛЬНЫМИ БУМАГООБРАЗУЮЩИМИ СВОЙСТВАМИ ВОЛОКНИСТОЙ МАССЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБАХ ЕЕ ОБРАБОТКИ

А.И. Ларионова¹, Ю.Д. Алашкевич², А.А. Ерофеева¹

¹*Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: aleksakai@mail.ru*

²*Институт химии и химической технологии СО РАН, пр. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия) e-mail: chem.@icct.ru*

Процесс размола волокнистых суспензий является одним из важнейших процессов бумажного производства, позволяющих придавать определенные бумагообразующие свойства волокнистой суспензии [2].

Волокнистая суспензия определенных концентраций представляет собой неньютоновскую жидкость, поэтому режимы ее течения в рабочих органах размалывающих машин, насосах и трубопроводах требуют дополнительного исследования. Способность волокнистых полуфабрикатов к размолу определяется за счет гидродинамических сил реологическими характеристиками волокнистой суспензии. При течении волокнистых суспензий базовой реологической особенностью является их вязкость, которая позволяет судить о внутренних силах, действующих в потоке. Наиболее оптимальным параметром, служащим для полного представления о вязкости суспензии, является *коэффициент динамической вязкости*.

Определению численного значения коэффициента динамической вязкости волокнистой суспензии в целлюлозно-бумажной промышленности было посвящено большое количество работ. Так, во Владимирском научно-исследовательском институте синтетических смол попытки определить вязкость волокнистых суспензий с помощью вискозиметра, основанного на законе истечения жидкости из капиллярных трубок, и вискозиметра ротационного типа не дали положительных результатов. Причиной является забивание волокном капилляров в вискозиметрах и отжимание волокна вращающимся цилиндром в вискозиметрах ротационного типа. Также учениками О.А. Терентьева был сконструирован вискозиметр ротационного типа с использованием схемы с

противодавлением, при создании которого возникают большие погрешности, что отрицательно сказывается на воспроизводимости эксперимента [4].

В лаборатории кафедры «Машины и аппараты промышленных технологий» был сконструирован вискозиметр, который позволяет сохранять постоянный объем, обеспечиваемый принудительным движением жидкости с постоянно заданной скоростью, а также регулировать скоростные характеристики волокнистых суспензий [4].

Принцип определения коэффициента динамической вязкости волокнистых суспензий заключался в замере разности скоростей истечения исследуемых жидкостей и контроля времени их истечения, а также применения фундаментальной зависимости И. Ньютона [4].

$$\mu = \frac{\mu_e \cdot (v_2^e - v_1^e)^4}{(v_2^c - v_1^c)^4}, \quad (1)$$

где μ_e – коэффициент динамической вязкости воды, Па·с; $(v_2^e - v_1^e)$ – разность скоростей движения соседних слоев воды, м/с; $(v_2^c - v_1^c)$ – разность скоростей движения соседних слоев суспензии, м/с.

Время истечения волокнистой суспензии замерялось с помощью скоростной видеокамеры PentaxOptioP80 и последующей обработкой полученных результатов с помощью программы AVIMPEGASFWMVSplitter. Программа позволяет замерить время истечения с точностью до 0,001 с [5].

Для сравнения процессов размолы были выбраны два способа обработки волокнистой массы: ножевой и безножевой. В качестве ножевого размольного оборудования была выбрана дисковая полупромышленная мельница [3]. Безножевой способ размолы был осуществлен на установке типа «струя – преграда» [1]. Результаты экспериментов представлены на рисунках 1 и 2.

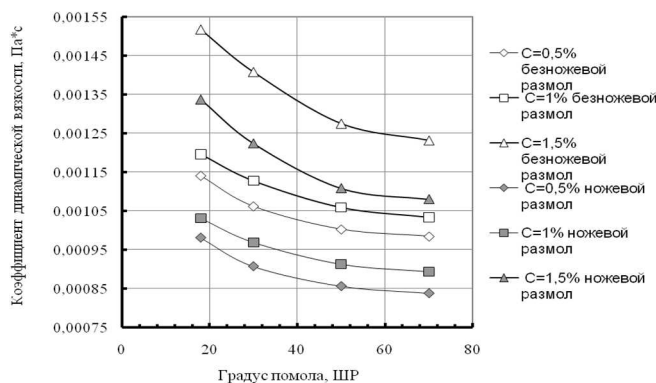


Рис. 1. Влияние коэффициента динамической вязкости на степень помола при двух способах обработки

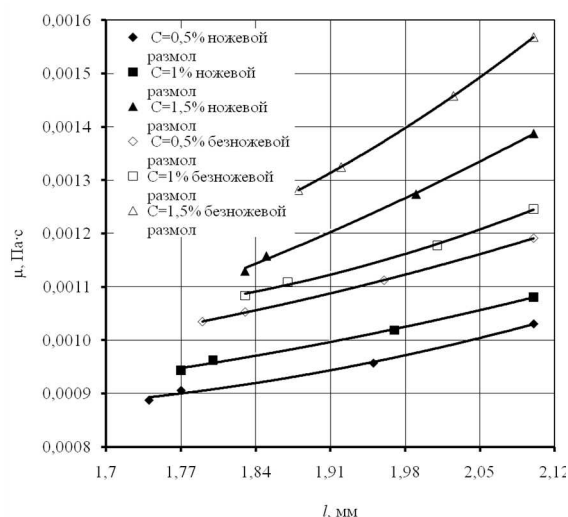


Рис. 2. Зависимость коэффициента динамической вязкости от длины волокна

Из графика, представленного на рисунке 1, следует, что с увеличением степени помола значения коэффициента динамической вязкости снижаются. Это можно объяснить тем, что с увеличением степени помола происходит разрушение структурного каркаса, и волокно становится более разработанным. В ножевых размалывающих машинах процесс укорочения волокна идет более интенсивно, чем в безножевых, следовательно коэффициент динамической вязкости волокна значительно ниже при ножевом размоле.

Длина волокна является важным качественным показателем для некоторых свойств готовой бумаги.

На рисунке 2 представлена зависимость коэффициента динамической вязкости от средней длины волокна.

Из графика следует, что с уменьшением количественного значения длины волокна коэффициент динамической вязкости также имеет тенденцию снижения.

Можно предположить, что влияние длины волокна на изменение вязкости волокнистых суспензий объясняется изменением структуризации волокон в потоке, то есть происходит более однородное ориентирование укороченных волокон суспензии. При ножевом размоле преобладает эффект рубки волокна, соответственно коэффициент динамической вязкости ниже чем в безножевых размалывающих машинах.

Выводы. За счет преобладания в ножевых размалывающих машинах рубящего эффекта увеличивается содержание короткого волокна, что приводит к более ориентированной структуризации волокон в потоке суспензии. Соответственно, значение коэффициента динамической вязкости волокнистой суспензии при ножевом размоле значительно ниже, чем при безножевом.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания по теме «Закономерности процессов и совершенствование оборудования при заготовке древесины, глубокой химической переработке биомассы дерева и восстановлении лесов Сибири».

Список литературы

1. Алашкевич Ю.Д. Гидродинамические явления при безножевой обработке волокнистых материалов: Красноярск, 2004. 80 с.
2. Ерофеева А.А., Ковалев В.И., Алашкевич Ю.Д. Особенности измерения вязкости волокнистых суспензий // Молодые ученые в решении актуальных проблем науки: Всероссийская научно-практическая конференция: сб. статей студентов и молодых ученых. Красноярск, 2009. Т. 1. С. 241–243.
3. Ерофеева А.А., Решетова Н.С., Алашкевич Ю.Д., Ковалев В.И. Определение коэффициента динамической вязкости волокнистых суспензий // Химия растительного сырья. 2010. №4. С. 177–182.
4. Алашкевич Ю.Д., Решетова Н.С., Гудовский В.П. Теория и конструкция машин и оборудования отрасли. Часть 2 : учебное пособие для студентов. Красноярск, 2006. 298 с.
5. Патент 1559026 (СССР). Установка для измельчения волокнистого материала / А.Г. Лахно, В.Г. Васютин, Ю.Д. Алашкевич, Н.А. Войнов, С.М. Репях. БИ. №15. 23.04.90.

ВЛИЯНИЕ СИЛ ТРЕНИЯ НА ВОЛОКНИСТЫЙ МАТЕРИАЛ РАБОЧИХ ОРГАНОВ УСТАНОВКИ С ИНЕРЦИОННЫМИ ТЕЛАМИ НА ПРОЦЕСС РАЗМОЛА

И.А. Воронин¹, Ю.Д. Алашкевич²

¹*Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: ivan_voronin@list.ru*

²*Институт химии и химической технологии СО РАН, пр. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия) e-mail: chem.@icct.ru*

В данной статье рассмотрено воздействие на волокно касательных сил сдвига при контакте ножей инерционного тела с ножами барабана, а также нормальная составляющая от удельного давления в месте контакта ножей рабочего тела с ножами барабана при воздействии инерционных сил.

В работах [1, 2] говорилось о том, что основной силой обеспечивающей разрушение волокна при его размоле на установке с инерционным движением рабочих тел является сила инерции J . Было доказано, что на разрушение волокна также влияют сила трения скольжения и сила трения качения.

Рассмотрим условие интенсивного воздействия на волокнистую массу рабочих органов в размольной установке. Под действием силы P_1 инерционное тело, находящееся на внутренней поверхности барабана, условно деформируется, вследствие чего он опирается не на одну точку, а на площадку больших или меньших размеров [3]. Это приводит к тому, что при качении тела точка «А» (рис.) приложения реакции опоры смещается немного вперед от вертикали, проходящей через центр тяжести тела, а линия действия силы реакции опоры R_A отклоняется немного назад от этой вертикали. При этом нормальная составляющая $R_n = N$ реакции опоры компенсирует силу инерции J (т.е. $R_n = -J$), а нескомпенсированная тангенциальная составляющая R_t реакции опоры направлена против движения тела и играет роль силы трения качения T_k^{TP} или силы трения о стенку барабана [3].

Модуль силы трения качения о стенку барабана T_k^{TP} определяются по формуле:

$$T_k^{TP} = \frac{f_k \cdot P_1}{r}, \quad (1)$$

где f_k – коэффициент трения качения равен 0,0005 м [4]; r – радиус инерционного тела равен 0,045 м.

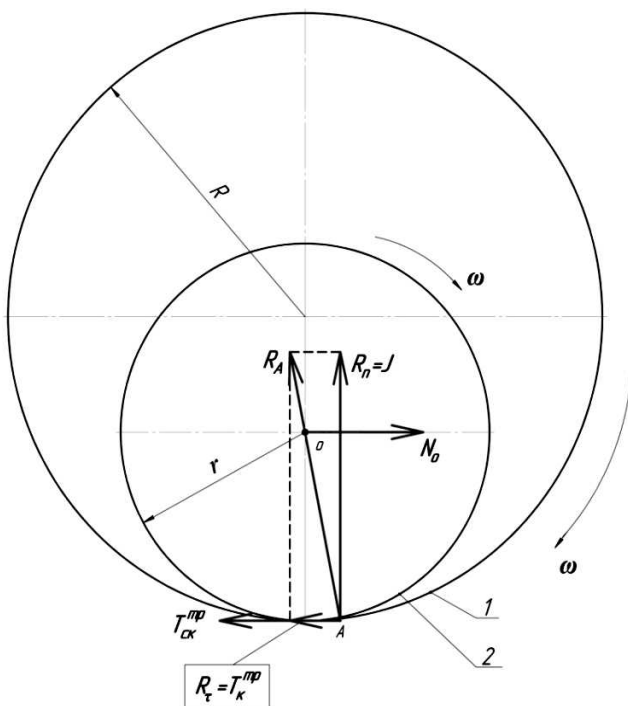


Схема воздействия инерционных тел на волокно за счет сил трения скольжения и трения качения: 1 – размольный барабан; 2 – инерционное тело; $T_{\kappa}^{\text{тр}}$ – сила трения качения о стенку барабана, Н; R_n – нормальная составляющая реакции опоры, Н; R_t – тангенциальная составляющая реакции опоры, Н; R_A – сила реакции опоры, Н; $T_{\text{ск}}^{\text{тр}}$ – сила трения скольжения о стенку барабана, Н

Сила трения скольжения $T_{\text{ск}}^{\text{тр}}$, Н, о стенку барабана определяется по формуле:

$$T_{\text{ск}}^{\text{тр}} = f_{\text{ск}} \cdot P_1. \quad (2)$$

Рассмотрим состояние инерционного тела при различной частоте вращения инерционного тела и изменении окружного усилия $N_{\text{окр}}$ [3]:

а) инерционное тело катится без скольжения, если $T_{\kappa}^{\text{тр}} < N_{\text{окр}} < T_{\text{ск}}^{\text{тр}}$; б) инерционное тело катится со скольжением, если $N_{\text{окр}} > T_{\text{ск}}^{\text{тр}}$.

Определим окружное усилие, действующее на инерционное тело $N_{\text{окр}}$, Н:

$$N_{\text{окр}} = \frac{P_{\text{ов}} \cdot \eta}{V_o}, \quad (3)$$

где $P_{\text{ов}}$ – мощность электродвигателя, кВт; η – коэффициент полезного действия механической передачи от двигателя [5]; V_o – окружная скорость вращения инерционного тела, м/с.

Коэффициент полезного действия механической передачи от двигателя определяется по формуле:

$$\eta = \eta_1^2 \cdot \eta_2 \cdot \eta_3 \cdot \eta_4, \quad (4)$$

где η_1 – потери на трение в подшипниках качения; η_2 – потери на трение в ременной передаче с клиновыми ремнями; η_3 – потери на трение в конической передаче; η_4 – потери в опорах вала привода аппарата.

$$V_o = \frac{\pi \cdot D_c \cdot n}{60}, \quad (5)$$

где D_c – диаметр инерционного тела, м.

Результаты расчета силовых параметров на волокно сведены в таблицу.

Из таблицы видно, что в пределах изменения частоты вращения инерционного тела до 883,5 об/мин, последнее катится по внутренней образующей поверхности барабана со скольжением, так как $N_{\text{окр}} > T_{\text{ск}}^{\text{тр}}$. При дальнейшем увеличении частоты вращения инерционного тела оно катится без скольжения [3], так как с этого момента с увеличением значения частоты вращения инерционного тела наблюдается снижение значения окружного усилия $N_{\text{окр}}$ и увеличение силы трения скольжения о стенку барабана $T_{\text{ск}}^{\text{тр}}$, что обеспечивает соблюдение условия $T_{\kappa}^{\text{тр}} < N_{\text{окр}} < T_{\text{ск}}^{\text{тр}}$. Вместе с тем сила инерции J с увеличением частоты вращения рабочих тел установки продолжает расти.

Силловые параметры воздействия на волокно при изменении частоты вращения инерционных тел

Частота вращения инерционного тела n , об/мин	Сила инерции J , Н	Окружное усилие инерционного тела $N_{окр}$, Н	Сила трения качения о стенку барабана $T_{к}^{тр}$, Н	Сила трения скольжения о стенку барабана $T_{ск}^{тр}$, Н
85,5	11,61	2497,05	0,13	2,32
114	20,64	1872,78	0,23	4,13
171	46,45	1248,52	0,52	9,29
228	82,58	936,39	0,93	16,52
256,5	104,51	832,35	1,17	20,90
798	1011,56	267,54	11,37	202,31
855	1161,23	249,70	13,05	232,25
883,5	1239,93	241,65	13,93	247,99
912	1321,22	234,10	14,85	264,24

Учитывая, что разрушающая способность установки обеспечивает максимальное значение частоты вращения инерционных тел, соответствующее 228 об/мин, последние движутся в установке со скольжением, что соответствует выполнению условия $N_{окр} > T_{ск}^{тр}$.

Таким образом, в пределах технических характеристик работы установки до максимальной скорости вращения инерционных тел 228 об/мин преобладающими силами воздействия на волокно при размоле являются силы инерции J и силы трения скольжения $T_{ск}^{тр}$.

Выводы. При движении инерционного тела в размольном барабане, воздействие на волокно в большей степени осуществляется за счет силы инерции J , и силы трения скольжения $T_{ск}^{тр}$ о стенку барабана, которая является наибольшей, обеспечивающей максимальное разрушающее воздействие на волокно. Сила трения качения $T_{к}^{тр}$ оказывает незначительное действие. Можно предположить, что при частоте вращения инерционного тела выше критической процесс размола начнет замедляться.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания по теме «Закономерности процессов и совершенствование оборудования при заготовке древесины, глубокой химической переработке биомассы дерева и восстановлении лесов Сибири».

Список литературы

1. Алашкевич Ю.Д., Воронин И.А., Ковалев В.И., Решетова Н.С. Размол волокнистых полуфабрикатов нетрадиционным способом // Химия растительного сырья. 2009. №2. С. 165–168.
2. Воронин И.А. Нетрадиционный способ обработки волокнистых суспензий с использованием инерционных тел в целлюлозно-бумажном производстве : автореф. дис. ... канд. тех. наук. Красноярск., 2011. 22 с.
3. Трение скольжения и трение качения [Электронный ресурс]: <http://tpmrgotups.narod.ru/tm/statika/4.htm>.
4. Ануриев В.И. Справочник конструктора-машиностроителя: в 3 т. / под ред. И.Н. Жестковой. 8-е изд., перераб. и доп. М., 2001. Т. 1. Справочник конструктора-машиностроителя. 920 с.

ЗАВИСИМОСТЬ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ БУМАГИ ОТ ХАРАКТЕРА СИЛОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРИ ОБРАБОТКЕ ВОЛОКНИСТОЙ МАССЫ

В.А. Кожухов¹, А.И. Ларионова¹, Н.Ю. Кожухова¹, Ю.Д. Алашкевич²

¹Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: vkozuhkhov@mail.ru

²Институт химии и химической технологии СО РАН, пр. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия) e-mail: chem.@icct.ru

Основой качества бумаги является правильный выбор способа обработки волокнистых материалов. В связи с этим большой интерес представляют исследования, направленные на сохранение исходной длины волокна с определенной его фибрилляцией в современных высокопроизводительных установках ножевого размола. Одним из направлений подобных исследований нам видится изучение механизма размола в ножевых размалывающих машинах с ударным воздействием на волокно, когда рабочая гарнитура будет оказывать в основном фибриллирующее воздействие.

При современном уровне развития ножевых размалывающих машин, тем не менее, при всех прочих равных условиях наивысшее качество обработки волокна можно достичь при обработке его в ступе (первое оборудование появилось для этой цели до появления ролла в XVII в.). И сейчас если в качестве основного критерия обработки волокон считать качественные показатели размола, то оборудование можно будет расположить следующим образом^ ступа, ролл, конические и дисковые мельницы.

Объяснить это можно тем, что как в роллах, так и в дисковых мельницах при любом режиме размола, наряду с разбиванием волокон, находящихся внутри пучка, накапливаемых на кромках ножей, наблюдается рубка волокон, непосредственно контактирующих с кромками ножей [3].

Считается, что главными управляемыми факторами процесса размола волокнистых полуфабрикатов является продолжительность размола и удельное давление на волокно, создаваемое в зоне размола, или удельная нагрузка на кромки ножей [2].

Для получения бумаги максимальной прочности следует воздействовать на волокно так, чтобы освободились содержащиеся в его наружных слоях гемицеллюлозы, частично или полностью разрушался наружный слой вторичной стенки и сохранялся неразрушенным средний слой. Подобная обработка без рубки волокон бывает при размоле волокнистых материалов ультразвуком, высокочастотными механическими пульсирующими воздействиями, электрогидравлическим ударом и т.п. Массу со стабильными свойствами можно получать, регулируя удельное давление при размоле [3].

При ударном воздействии на волокно как в ступе, так и в ножевых размалывающих машинах волокно в первую очередь стремиться разрушиться по более слабым связям, иначе говоря, при этих условиях волокно будет разрушаться в продольном направлении. Поэтому при ударном воздействии на волокно оно будет разрушаться по фибриллам и при отливе бумажного полотна на сетке бумагоделательной машины, из таких волокон, будут наблюдаться более прочные водородные связи в бумажном листе [4].

Характер распределения этих усилий зависит в первую очередь от расположения ножей ротора и статора относительно друг друга. Для обеспечения основных ударных воздействий при контакте ножей необходимо создать условия, при которых угол скрещивания пересекающимися ножами при набегании рабочих поверхностей ротора на рабочие поверхности статора приближается к нулю.

Спроектированная и изготовленная ножевая гарнитура с оригинальным рисунком позволяет свести к минимуму рубящий эффект, это достигается при одновременном контакте всех кромок ножей ротора с кромками ножей статора при отсутствии углов скрещивания (рис. 1) [1].

Для изучения воздействия ножевой ударной гарнитуры на физико-механические показатели готовой продукции при размоле в лаборатории кафедры «Машины и аппараты промышленных технологий» СибГТУ была проведена серия опытов на полупромышленной дисковой мельнице. Для сравнения приводятся данные размола на традиционной восьмисекторной ножевой гарнитуре с углом наклона ножей к радиусу 45° .

Как видно из рисунка 2, качественные зависимости прироста степени помола носят идентичный характер. Вместе с тем для гарнитур с наличием фасок под углом 5° и 15° количественные зависимости сопротивления бумаги излому отличаются друг от друга незначительно. Что же касается гарнитуры без скоса фаски, наблюдается некоторое снижение показателей числа двойных перегибов по сравнению с традиционной секторной гарнитурой.

На рисунке 3 представлен график изменения разрывной длины отливок, полученных из волокнистой массы, подвергнутой размолу на гарнитурах с различной конструкцией. Как видно из рисунка, для гарнитур не имеющих скоса фаски и имеющих скос до 15° , величина разрывной длины значительно выше, чем для традиционной ножевой гарнитуры. Вместе с тем разница в количественных значениях разрывной длины для гарнитур не имеющих фаски, и гарнитуры, имеющих фаску 5° и 15° , мало отличаются друг от друга.

Из графика на рисунке 4 видно, что качественные зависимости имеют одинаковый характер, однако количественные показатели существенно отличаются. Так, сопротивление продавливанию у гарнитуры с ударным эффектом и скосом фаски при 50° ШР имеет значение 405 кПа, а у традиционной восьмисекторной гарнитуры – 375 кПа, из этого следует, что гарнитура с ударным воздействием имеет более высокие показатели сопротивления продавливанию, чем традиционная гарнитура.

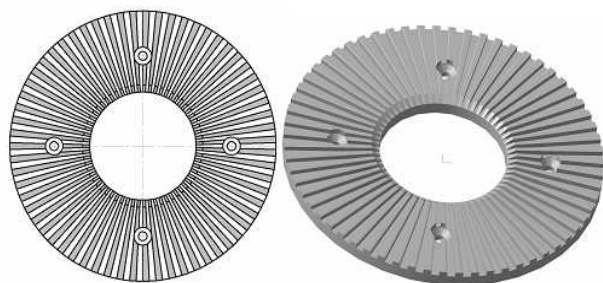


Рис. 1. Ножевая гарнитура для размола волокнистых полуфабрикатов с радиальным расположением ножей

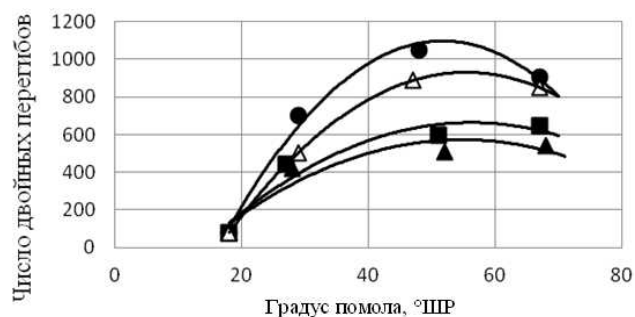


Рис. 2. Зависимость сопротивления бумаги излому от градуса помола: ▲ – ударная гарнитура без скоса фаски; ● – ударная гарнитура со скосом фаски 5° ; △ – ударная гарнитура со скосом фаски 15° ; ■ – традиционная гарнитура

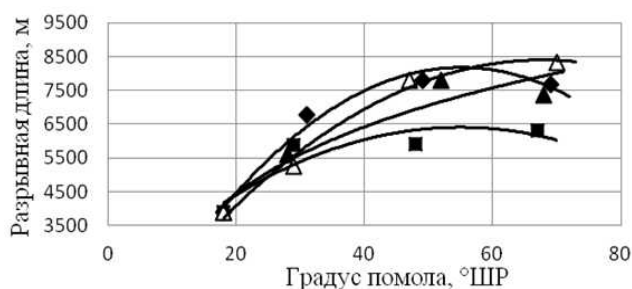


Рис. 3. Зависимость разрывной длины от градуса помола: ▲ – ударная гарнитура без скоса фаски; ● – ударная гарнитура со скосом фаски 5°; △ – ударная гарнитура со скосом фаски 15°; ■ – традиционная гарнитура

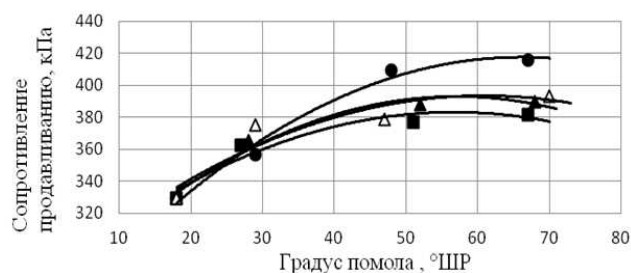


Рис. 4. Зависимость сопротивления продавливанию от градуса помола: ▲ – ударная гарнитура без скоса фаски; ● – ударная гарнитура со скосом фаски 5°; △ – ударная гарнитура со скосом фаски 15°; ■ – традиционная гарнитура

Выводы

1. Эффект ударного воздействия, который был положительным при размоле волокнистой массы в «ступе», удалось перенести в конструкцию высокоскоростной дисковой мельницы, что позволит повысить качество размола волокнистой массы (ударный эффект песта в ступе) и увеличить производительность размола (использование высокоскоростной современной дисковой мельницы).

2. Исследованиями подтверждается повышение физико-механических характеристик бумажных отливок при использовании гарнитуры без скоса фаски и с углами скоса 5° и 15° в сравнении с традиционной восьми-секторной ножевой гарнитурой, имеющей угол наклона ножей к радиусу 45°.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания по теме «Закономерности процессов и совершенствование оборудования при заготовке древесины, глубокой химической переработке биомассы дерева и восстановлении лесов Сибири».

Список литературы

1. Патент 2314379 (РФ). Размалывающая гарнитура для дисковой мельницы / Ю.Д. Алашкевич, В.И. Ковалев, В.А. Кожухов. 10.01.2008, БИ. №1. 5 с.
2. Алашкевич Ю.Д. Основы теории гидродинамической обработки волокнистых материалов в размольных машинах : дис. ... докт. техн. наук. Красноярск. 1986. 70 с.
3. Гончаров В.Н. Теоретические основы размола волокнистых материалов в ножевых машинах : дис. ... докт. техн. наук. Л., 1990. 433 с.
4. Иванов С.Н. Технология бумаги. Л., 1970. 695 с.

АНАЛИЗ СИЛОВЫХ ФАКТОРОВ ПРИ КОНТАКТЕ СТРУИ С ПРЕГРАДОЙ

В.И. Ковалев¹, Ю.Д. Алашкевич^{1,2}

¹Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: mapt@sibstu.kts.ru

²Институт химии и химической технологии СО РАН, пр. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: chem.@icct.ru

При исследовании гидродинамических явлений в процессе размола древесно-волокнистых полуфабрикатов в ножевых и неножевых машинах появляется необходимость оценки силовых факторов, возникающих в месте контакта струи суспензии с различными рабочими элементами, выполняющими роль преграды. Представляется, что для решения этой задачи сначала целесообразно проанализировать известные на данный момент работы, в которых подобная сравнительная оценка проводилась для водной струи. Трудность здесь состоит в том, что характер процессов, происходящих при мгновенном контакте водной струи с неподвижной преградой, имеет свои особенности и в известных работах объясняется неоднозначно. В дальнейшем полученные результаты предполагается использовать для решения подобной задачи с неньютоновской жидкостью, например, с мало консистентной струей суспензии волокнистых полуфабрикатов.

Причины возникновения силовых факторов, их количественная оценка. Данный вопрос в известных источниках трактуется неодинаково.

Трактовка Я.И. Перельмана. «...если бы падающая вода была абсолютно свободна от примесей, она не «долбила» бы камень. Но вода в природе всегда содержит в большем или меньшем количестве твердые частицы (например: кварцевый песок), способные оставлять следы. Как ни слабы эти следы, они, налагаясь один на другой, в течение весьма большого периода времени, производят заметные разрушения. Следовательно, не вода долбит камень, а те твердые незаметные для глаза частицы, которые она несет с собою» [1].

Трактовка Г.И. Покровского: «...при ударе капель о преграду в отличие от постоянно действующей струи происходит внезапно возникающий контакт воды с преградой. При таком внезапном контакте осуществляется явление, называемое гидравлическим ударом. При гидравлическом ударе происходит торможение движущейся жидкости. При этом навстречу движущейся массе в жидкости распространяется волна торможения. В жидкостях, в частности в воде, такие волны распространяются очень быстро.

Скорость их распространения равна скорости звука. В воде скорость звука равна 1500 м/с. При таких условиях силы инерции создают очень высокие давления гидравлического удара» [2].

Трактовка Н.Е. Жуковского [3]: «Очень схематично рассуждения Н.Е. Жуковского можно изложить следующим образом» [4]. В воде ударная волна распространяется со скоростью звука ($c \approx 1500$ м/с), что приводит к созданию очень высоких давлений в месте контакта. Рассчитаем давление, возникающее в момент удара, или при мгновенном контакте фронта струи с преградой. Согласно закону Ньютона сила инерции струи

$$F_{y\partial} = m \cdot a, \text{ Н}, \quad (1)$$

где m – масса остановленной струи, кг; a – ускорение движения струи;

$$a = \frac{\Delta v}{\Delta t}, \text{ м/с}, \quad (2)$$

Δv – изменение скорости движения струи, м/с; Δt – время, в течение которого изменилась скорость движения струи Δv , с.

Совместное решение уравнений (1) и (2) приводит к зависимости

$$F_{y\partial} = m \cdot \frac{\Delta v}{\Delta \tau}, \text{ Н}. \quad (3)$$

Масса струи, которую прошла ударная волна за время $\Delta \tau$:

$$m = c \cdot \Delta \tau \cdot S \cdot \rho, \quad (4)$$

где c – скорость движения ударной волны в струе воды ($c \approx 1500$ м/с); ρ – плотность воды, формирующей струю, кг/м³; S – площадь сечения струи, м².

$$S = \pi \cdot r^2, \text{ м}^2, \quad (5)$$

где r – радиус поперечного сечения струи, м.

Подставив (5) в (4), получим:

$$m = c \cdot \Delta \tau \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \rho. \quad (6)$$

Подставив выражение (6) в формулу (3), получим:

$$F_{y\partial} = c \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \rho \cdot \Delta v. \quad (7)$$

Запишем закон Ньютона в форме, определяющей давление в месте мгновенного контакта струи с преградой:

$$P_{y\partial} = \frac{F_{y\partial}}{S}, \text{ Па}. \quad (8)$$

Подставив (5) и (7) в (8), получим:

$$P_{y\partial} = c \cdot \rho \cdot \Delta v. \quad (9)$$

Так как изменение скорости струи Δv равно ее скорости v , то

$$P_{y\partial} = c \cdot \rho \cdot v \cdot \quad (10)$$

Трактовка закона давления в месте контакта струи с преградой. В известных источниках данный закон трактуется также неодинаково.

Трактовка С.С. Хилькевича. Известно, что давление непрерывно истекающей струи на неподвижную преграду при радиальном растекании её во все стороны (в форме диска с уменьшающейся к периферии толщиной) [4]:

$$P = \rho \cdot v^2, \text{ Па} \quad (11)$$

Для сравнения давлений P и $P_{y\partial}$, развивающихся в месте контакта струи с преградой, соотнесём правые и левые части выражений (10) и (11) [4]:

$$\frac{P_{y\partial}}{P} = \frac{c}{v} \cdot \quad (12)$$

Тогда, учитывая, что, как отмечалось выше, $c \approx 1500$ м/с, при скорости истечения струи в обоих случаях равной, например, $v=5$ м/с, согласно выражению (12), давление $P_{y\partial}$ должно в 300 раз превышать давление P [4]. При этом С.С. Хилькевич отмечает: «... тот факт, что вода находится в трубе, существенного значения не имеет. Если в некоторый момент о преграду ударяется свободная струя, то за малое время гидравлического удара ее форма не успевает существенно измениться и, в начальный момент времени, после удара, все происходит точно так же, как и в случае с водой, заключенной в трубу» [4].

Трактовка В.В. Майера. В.В. Майер [5], схематично изложив рассуждения Н.Е. Жуковского [3], также получил зависимость (10). Однако трактует ее абсолютно иначе и более глубоко: «Так как для воды $\rho=10^3$ кг/м³, $c \approx 1500$ м/с, а $g=9,8$ м/с², то при падении капли с высоты $h = 2$ м искомое давление $P \approx 9,4 \cdot 10^6$ Па. Но этого не может быть потому, что этого не может быть никогда! В самом деле, атмосферное давление составляет примерно 10^5 Па, значит, упавшая с высоты 2 м капля должна создавать давление, без малого в 100 раз превышающее атмосферное. Подставьте ладонь под такую каплю, и вы ощутите только легкий толчок. Но давление в 100 атм создает тело массой 100 кг, если площадь, на которую оно давит, составляет 1 см². Мысленно подставьте ладонь под такое тело! ... результат настолько сногсшибателен (в прямом смысле, – если капля с двухметровой высоты упадет на голову), что согласиться с ним мы никак не можем. Еще раз внимательно взглянем в злополучную формулу $P=c \cdot \rho \cdot v$. В ней не к чему придаться, и она, безусловно, верна. Но давление все же получается неприемлемо большим! Остается лишь одно: допустить, что какая – то из входящих в формулу величин необоснованно и сильно завышена. Параметры текущей жидкости ρ и v – вне подозрений, следовательно, нужно разбираться со скоростью звука, или упругой волны c .» [5]. Необходима проверка на достоверность величины этой скорости. Правомочность утверждения, что $c \approx 1500$ м/с, то есть скорости звука в безграничной вводной среде, для нашего случая нельзя принимать как аксиому [5]. Таким образом, трактовка зависимости (10) В.В. Майером [5] существенно отличается от трактовки С.С. Хилькевича [4]. Подтверждением этому служит ещё одно замечание: «...Если стенка трубы абсолютно жесткая, то скорость звука в заполняющей трубу жидкости, очевидно, такая же, как в безграничной. Если же стенка податлива, то энергия внезапно остановившейся жидкости расходуется не только на ее сжатие, но и на деформацию стенки трубы. Понятно, что скорость распространения сжатия (звука) в трубе с жидкостью при этом окажется иной, а именно меньшей, чем в безграничной жидкости» [5].

Обсуждение результатов. Трактовка Я.И. Перельмана представляется не достаточно обоснованной и неубедительной. Трактовка ряда других авторов, на наш взгляд, ближе к истине. При этом Н.Е. Жуковский вывел зависимость (10) для давления в месте контакта [3], Г. И. Покровский [2], С.С. Хилькевич [4] и В.В. Майер [5] оперировали ею, С.С. Хилькевич оценил соотношение давления удара струи о преграду и давления непрерывно текущей струи с той же скоростью [4], а В.В. Майер пришёл к выводу, что скорость движения продольной ударной волны в струе воды не звуковая, а какая-то другая.

На наш взгляд трактовка В.В. Майера [5] является наиболее глубокой и правильной.

Представляется также, что результаты проведённого анализа могут быть использованы для объяснения механизма процесса гидродинамического воздействия и для объективной оценки его силовых составляющих в месте мгновенного контакта мало концентрированных струй древесно-волоконистых водных суспензий с элементами, выполняющими функцию преграды, в ножевых и неножевых машинах.

Список литературы

1. Перельман Я.И. Знаете ли вы физику? Библиотечка квант. М., 1992.
2. Покровский Г.И. Гидродинамические механизмы. М., 1972.
3. Жуковский Н.Е. О гидравлическом ударе и водопроводных трубах. М., Л., 1949.
4. Хилькевич С.С. Физика вокруг нас. Библиотечка квант. Выпуск 40. М., 1985.
5. Майер В.В. Кумулятивный эффект в простых опытах. М., 1989.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КАЧЕСТВЕННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ВТОРИЧНОГО ВОЛОКНИСТОГО СЫРЬЯ ОТ СПОСОБА РАЗМОЛА

Р.А. Марченко¹, Ю.Д. Алашкевич²

¹*Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: r.a.marchenko@mail.ru*

²*Институт химии и химической технологии СО РАН, пр. К. Маркса, 42., Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: chem.@icct.ru*

В настоящее время в промышленности для роспуска вторичного волокнистого сырья в основном используются гидроразбиватели. Для окончательного разделения комочков и пучков волокон применяются дисковые и конические мельницы, использующие ножевое воздействие на вторичное сырье, волокна подвергаются рубке, что приводит к снижению прочностных показателей готовой бумаги и снижению процента вторичного сырья в общей композиции вырабатываемой бумаги. Безножевые же машины обеспечивают более мягкий, щадящий режим обработки, что особенно важно для вторичных волокон. Наиболее эффективного улучшения качественных показателей процесса размола, на наш взгляд, можно добиться с использованием установки комбинированного размола. Так как в данной установке возможно регулирование доли ножевого и безножевого воздействия на волокно в зависимости от требуемого качества вырабатываемой продукции [1–3].

В связи с этим нами была поставлена задача исследовать влияние способа размола на эффективность разработки вторичного волокнистого сырья.

Для проведения сравнительного анализа различных способов обработки волокнистого материала на рисунках 1 и 2 представлены результаты исследований размола в гидроразбивателе, дисковой мельнице и комбинированной установке оборотного брака при прочих равных условиях. Например, при достижении градуса помола 40 °ШР (рис. 1) время обработки оборотного брака в гидроразбивателе составляет 3490 сек., дисковой мельнице – 275 сек., комбинированной установке – 240 сек. По-видимому, более интенсивная обработка волокнистого материала в комбинированной установке объясняется тем, что в данной установке одновременно присутствуют два способа воздействия на волокно (безножевое и ножевое). Это позволяет при прочих равных условиях несколько интенсифицировать процесс обработки вторичного волокна.

В зависимости от способа размола можно получить массу, имеющую различные бумагообразующие показатели волокна, которые, как известно, влияют на физико-механические характеристики готовых отливок. На рисунке 2 представлены зависимости таких физико-механических показателей, как разрывная длина, число двойных перегибов, сопротивление продавливанию, сопротивление раздиранию, при прочих равных условиях от способа обработки волокнистого материала. Как видно из графиков, качественные зависимости изменения значения физико-механических показателей имеют схожий характер. Что касается количественных зависимостей, то здесь видно, что вид размалываемой массы оказывает существенное влияние на их значения. Так, при обработке волокнистого материала в комбинированной установке значения таких физико-механических показателей готовых отливок, как разрывная длина, число двойных перегибов, сопротивление продавливанию, сопротивление раздиранию, являются значительно выше, чем при обработке волокнистой суспензии в гидроразбивателе и дисковой мельнице. Это связано с тем, что физико-механические показатели готовых отливок в основном зависят от гибкости, прочности, шероховатости отдельных волокон, длины размалываемых волокон, внешней удельной поверхности и от сил связи между волокнами [1–3], а перечисленные бумагообразующие показатели выше при обработке волокнистого материала в комбинированной установке. Однако значение показателя сопротивления раздиранию волокон, обработанных в гидроразбивателе, выше, чем у волокнистого материала, обработанного другими способами, это можно объяснить тем, что на данный показатель особое влияние оказывают длина волокон и их прочность, значительного же развития сил связи для роста данного показателя не требуется [1, 2].

Рис. 1. Зависимость прироста градуса помола от времени размола при различных способах обработки: 1 – гидроразбиватель; 2 – дисковая мельница; 3 – комбинированная установка

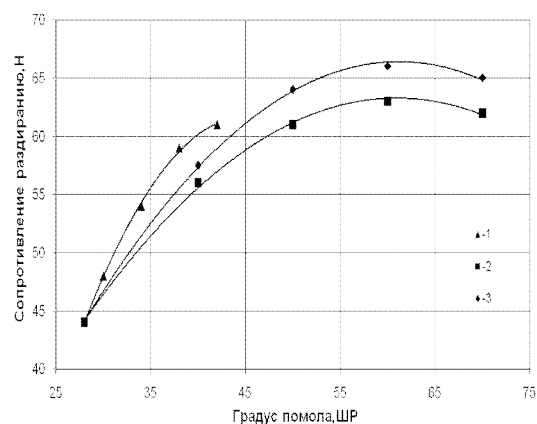
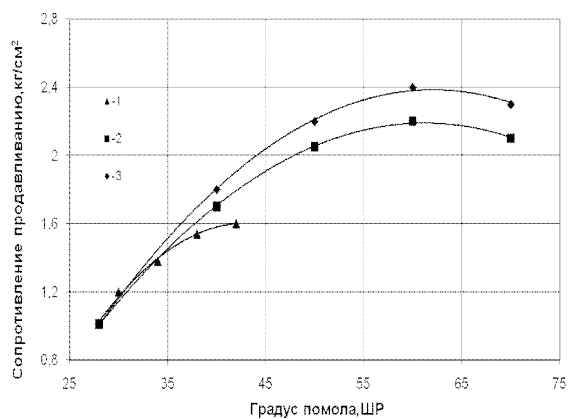
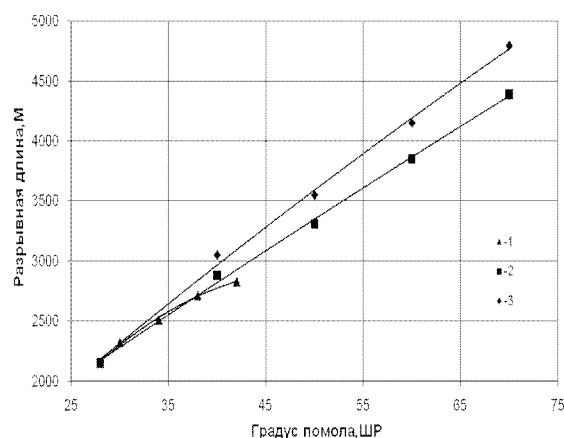
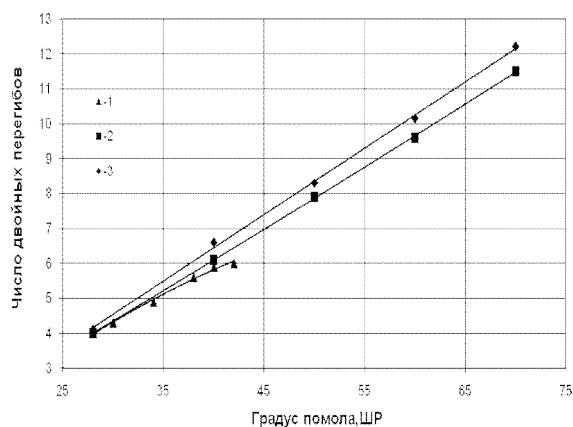
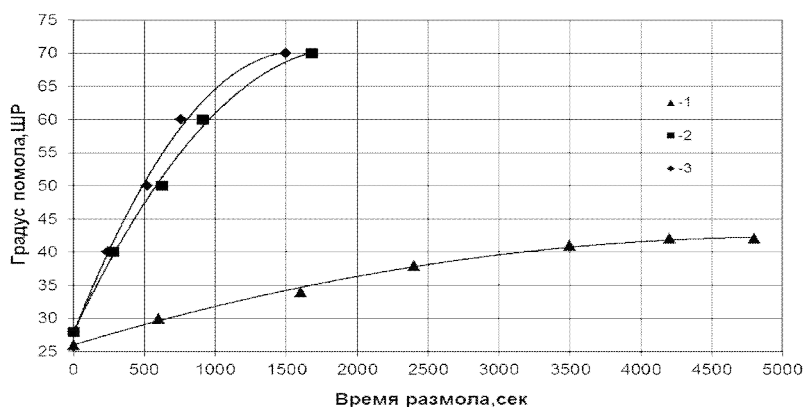


Рис. 2. Зависимость физико-механических показателей готовых отливок вторичного волокнистого материала при различных способах обработки: 1 – гидроразбиватель; 2 – дисковая мельница; 3 – комбинированная установка.

Выводы

1. Продолжительность размола вторичного волокнистого сырья комбинированным способом при прочих равных условиях сравнима с временем, затрачиваемым на размол ножевым способом. Это объясняется подбором оптимальных параметров работы безножевой установки (скорость истечения струи, расстояние от насадки до преграды и др.), позволившим приблизиться к ножевым установкам по производительности и приросту градуса помола.

2. Качественные показатели процесса размола (межволоконные силы связи, разрывная длина, сопротивление продавливанию и др.) при комбинированном способе размола более высокие по сравнению с размолем ножевым способом. Так как в ножевых размалывающих машинах волокна подвергаются сильному рубящему воздействию без значительного фибриллирования, что в конечном итоге приводит к снижению прочностных показателей готовой продукции.

3. При определенных параметрах работы комбинированной размольной установки (скорость истечения струи, расстояние от насадки до преграды, диаметр насадки, вид и форма преграды и др.) удельный расход электроэнергии может быть приближен к ножевому размолу.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания по теме «Закономерности процессов и совершенствование оборудования при заготовке древесины, глубокой химической переработке биомассы дерева и восстановлении лесов Сибири».

Список литературы

1. Иванов С.Н. Технология бумаги. Л., 1970. 695 с.
2. Ширенин В.М. Механизм гидродинамической обработки волокнистых материалов в безножевой размольной установке : дис. ... канд. техн. наук. Красноярск, 2003. 136 с.
3. Марченко Р.А. Решетова Н.С., Алашкевич Ю.Д. Сравнительная оценка показателей размола при ножевом и безножевом способах // Химия растительного сырья. 2012. №1. С. 191–198.

ВИХРЕВОЙ ИСПАРИТЕЛЬ В ТЕХНОЛОГИЯХ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Н.А. Войнов, Ю.Д. Алашкевич, О.П. Жукова, Д.А. Земцов

*Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049
(Россия), e-mail: voynov@siberianet.ru*

В технологических линиях по переработке растительного сырья в настоящее время наибольшее применение нашли пленочные испарители. Они имеют сравнительно высокие коэффициенты теплопередачи, эксплуатируются при достаточно низкой разности температуры и большой удельной нагрузке по пару.

Основными их недостатками являются высокая металлоемкость и неустойчивое пленочное течение, обуславливающее образование сухих, несмачиваемых пятен на теплообменной поверхности.

Указанные недостатки могут быть устранены при применении вихревого испарителя [1]. Наличие сил инерции, вызванных завихрителем, обеспечивает равномерное распределение жидкости по всей теплопередающей поверхности и устойчивое движение газо-жидкостного слоя.

В этой связи предложен способ снижения затрат пара на бражную колонну путем установки вихревого испарителя (рис. 1) на линии подачи пара в бражную колонну.

Первичный пар перед подачей в кубовую часть бражной колонны поступает в тангенциальный завихритель испарителя, приобретает там вращательное движение, обеспечивает на внутренней поверхности аппарата вращающийся кипящий газо-жидкостный слой барды (бражки), из которой образуется вторичный пар, который смешивается с основным потоком пара, что позволяет получить экономию по пару. Например, в испарителе диаметром один метр и длине 3 м, движущей силе процесса 30 °С, достигается расход вторичного пара 0,56 кг/с, что составляет экономию пара на бражную колонну 20%. При увеличении полезной разности температур (например, путем использования высокотемпературных газовых выбросов) экономия первичного пара на бражную колонну возрастает.

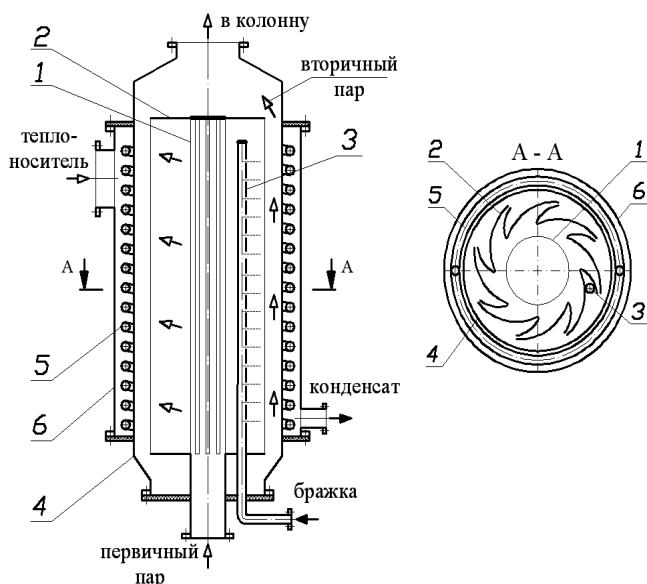


Рис. 1. Схема вихревого испарителя: 1 – труба с прорезями для прохода первичного пара; 2 – профили завихрителя; 3 – трубка для подачи барды; 4 – корпус; 5 – винтовая шероховатость; 6 – рубашка для подачи теплоносителя

К основным преимуществам вихревого испарителя можно отнести наличие небольшого количества рабочей жидкости в зоне парообразования, что позволяет перерабатывать термолабильные, токсичные и взрывоопасные вещества. Также обеспечивается беспрепятственный доступ к очистке теплопередающей поверхности испарителя (за счет устранения традиционного пучка труб и наличия уплотнения в нижней части рубашки), предотвращается образование несмоченных пятен, накипи, прогорания стенки при высокой полезной разности температуры, что обеспечивает высокий теплосъем и уменьшает габариты испарителя.

Разработан также вихревой конденсатор для конденсации паров скипидарной смеси в канифольно-терпентиновом производстве, в котором теплосъем осуществляется при вращении кипящей жидкости (воды) на теплопередающей поверхности. Оценка показателей вихревого теплообменника для конденсации паров скипидара показала снижение габаритов установки на порядок, в сравнении с кожухотрубчатый теплообменником.

Для конструирования вихревых теплообменников с целью поддержания вращательно поступательного движения воздуха наиболее перспективными являются тангенциальные завихрители с профилированными пластинами [2, 3].

Гидравлическое сопротивление вихревого контактного устройства при толщине вращающегося слоя жидкости 5 мм не превышает 200 мм. вод. ст, а величина коэффициента гидравлического сопротивления составляет 1,5–2.

Для обеспечения вращения газо-жидкостного слоя на теплопередающей поверхности величина диссипации энергии во вращающемся слое газо-жидкостной смеси поддерживается не менее [4] 200 Вт/кг. Величина угловой скорости вращающегося газо-жидкостного слоя составляет 5–15 с⁻¹.

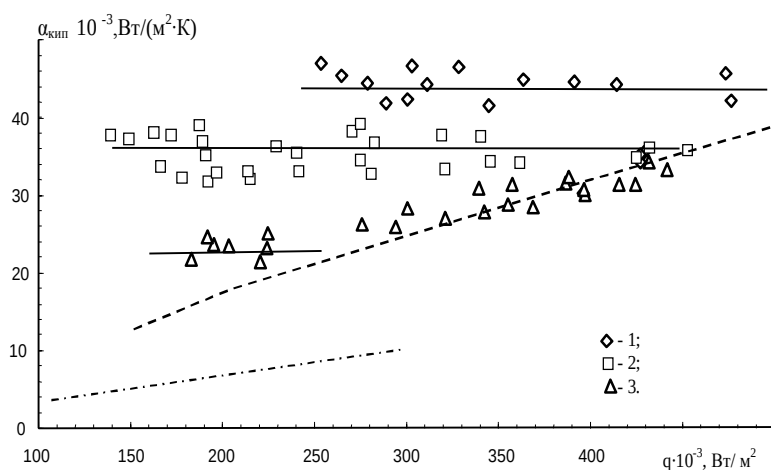


Рис. 2. Зависимость коэффициента теплоотдачи при кипении от удельной тепловой нагрузки: 1 – кипение во вращающемся слое при скорости газа в каналах завихрителя 74 м/с; 2 – 45 м/с; 3 – 30 м/с; штрих-пунктирная линия – кипение в стекающей пленке [5]; пунктирная линия – кипение в неподвижном объеме жидкости

Согласно экспериментальным данным, представленным на рисунке 2, достигнуто существенное увеличение интенсивности теплообмена в сравнении [5] с интенсивностью кипения в стекающей пленке воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания по теме «Закономерности процессов и совершенствование оборудования при заготовке древесины, глубокой химической переработке биомассы дерева и восстановлении лесов Сибири».

Список литературы

1. Ледник С.А. Совершенствование оборудования в технологиях переработки биомассы дерева на основе вихревых контактных ступеней : автореф. дис... канд. техн. наук. Красноярск, 2013. 21 с.
2. Войнов Н.А., Ледник С.А. Вихревая контактная ступень для бражных колонн // Химия растительного сырья. 2011. №4. С. 295–300.
3. Войнов Н.А., Ледник С.А. Гидродинамика и массообмен на ступени с профилированными тангенциальными каналами // Химическая промышленность. 2011. Т. 88, № 5. С. 250–256.
4. Войнов Н.А., Путинцева Н.А., Вырина Е.Е. Теплообмен в воздушном вихревом конденсаторе // Химическая промышленность, 2013. Т. 90, №6. С. 291–293.
5. Войнов Н.А., Николаев А.Н. Теплосъем при пленочном течении жидкости. Казань, 2011. 224 с.

ОТДЕЛЬНЫЕ БУМАГООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТОЙ МАССЫ ПРИ ЕЕ РАЗМОЛЕ В ДИСКОВОЙ МЕЛЬНИЦЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАРНИТУРЫ С КРИВОЛИНЕЙНОЙ ФОРМОЙ НОЖЕЙ

В.И. Шуркина¹, Ю.Д. Алашкевич², И.А. Воронин¹

¹*Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: vkozhukhov@mail.ru*

²*Институт химии и химической технологии СО РАН, пр. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия) e-mail: chem.@icct.ru*

Размол бумажной массы является исключительно важным этапом технологии производства бумаги, в процессе которого стремятся придать волокнистому материалу необходимый фракционный состав с тем, чтобы обеспечить при отливе на бумагоделательной машине требуемую структуру и плотность бумажного листа [1].

Размалывающая гарнитура – основной рабочий орган мельницы, осуществляющий непосредственное воздействие на волокна в процессе их обработки.

Известно, что характер исполнения рисунка ножевой размалывающей поверхности диска зависит от его геометрических особенностей [2, 3].

Основным оборудованием для размола волокнистой массы выбрана полупромышленная дисковая мельница [4].

В лаборатории кафедры «Машины и аппараты промышленных технологий» Сибирского государственного технологического университета были проведены исследования влияния рисунка ножевой размалывающей гарнитуры на качество обрабатываемого волокнистого материала. В качестве размалываемого материала использовали бисульфитную небеленую целлюлозу, полуфабрикат ООО «Енисейский ЦБК».

Величина степени помола волокнистой массы по шкале Шоппер – Риглера на размольной установке имела значения 18, 30, 55, 70 °ШР.

Был проведен сравнительный анализ бумагообразующих показателей при использовании ножевой гарнитуры с криволинейной (серповидной) формой ножей, спроектированной на кафедре МАПТ СибГТУ, и традиционной восьмисекторной ножевой гарнитуры с прямолинейными ножами с углом установки ножей к радиусу 45° [5].

Бумагообразующие свойства исходных волокнистых материалов в основном определяют такие свойства готовой бумаги, как механическая прочность, оптические свойства, электроизоляционные и другие специфичные для того или иного вида бумаги [6].

Определялись следующие бумагообразующие показатели: средняя длина волокна; внешняя удельная поверхность волокна, фракционный состав.

Эксперимент проводился при частоте вращения ротора 2000 об/мин, использовалась масса концентрацией 1%, межножевой зазор составлял 0,1 мм.

На основании экспериментальных данных построен график зависимостей изменения длины волокна от степени помола (рис. 1).

Из графика, представленного на рисунке 1, видно, что с увеличением градуса помола значение средней длины волокна снижается, что не противоречит данным, представленным в специальной литературе [7]. Интенсивнее процесс укорочения волокна происходит на традиционной гарнитуре с прямолинейными ножами. Вид кривых независимо от вида гарнитуры носит одинаковый качественный характер, они представляют собой параболические кривые. При этом изменяются количественные зависимости кривых при размоле с использованием данной гарнитуры по сравнению с бумажной массой, размолотой на гарнитуре традиционного типа.

На рисунке 2 представлена зависимость внешней удельной поверхности волокна от степени помола по °ШР.

Гарнитура с криволинейными ножами позволяет получить более высокие показатели внешней удельной поверхности волокна по сравнению с традиционной гарнитурой, что дает возможность судить о более качественной разработке волокнистого материала.

Из литературных источников известно, что основное содержание размолотой волокнистой суспензии должна составлять грубая фракция (72–83%), но должно содержаться и определенное количество средней и мелкой фракции (средней 10–12%, мелкой 3–8%), которые служат для заполнения пространства между крупной фракцией при формовании бумажного листа на сетке бумагоделательной машины [7]. Если содержание средней и мелкой фракции меньше, то бумажный лист по своей структуре получается неоднородным. Важным показателем является процент уноса волокна в сток. Процент уноса был рассчитан по методике, представленной в специальной литературе [7].

На рисунке 3 показан график зависимости изменения содержания волокна по проценту уноса в сток от степени помола по °ШР.

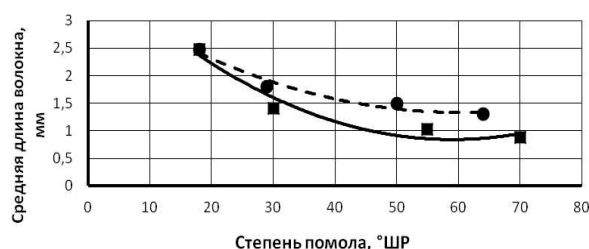


Рис. 1. Зависимость средней длины волокна от степени помола по ШР: 1 – гарнитура с криволинейной формой ножей; 2 – традиционная гарнитура

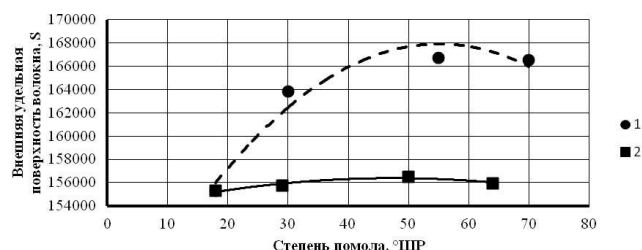
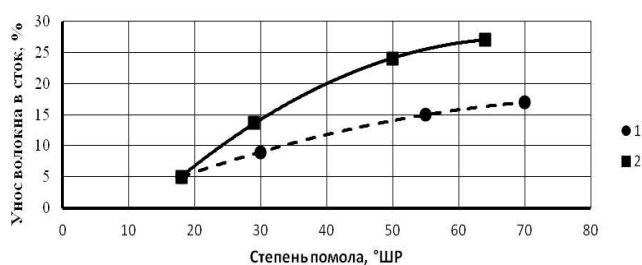


Рис. 2. Зависимость внешней удельной поверхности волокна от степени помола по ШР: 1 – гарнитура с криволинейной формой ножей; 2 – традиционная гарнитура

Рис. 3. График зависимости изменения содержания волокна по проценту уноса в сток от степени помола: 1 – гарнитура с криволинейной формой ножей; 2 – традиционная гарнитура



На рисунке 3 видно, что при 50° ШР количество волокна, уходящего в сток на традиционной гарнитура, может составлять 27%, а на гарнитура с криволинейной формой ножей это величина составляет до 17%.

Вывод. Использование гарнитуры с криволинейной формой ножей при размол волокнистых материалов позволяет получить хорошо разработанную длинноволокнистую массу с развитой внешней удельной поверхностью волокна. Данная гарнитура позволяет сохранить до 10% мелкой фракции и направить ее в технологический процесс, сберегая сырье.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания по теме «Закономерности процессов и совершенствование оборудования при заготовке древесины, глубокой химической переработке биомассы дерева и восстановлении лесов Сибири».

Список литературы

1. Пашинский В.Ф. Машины для размол волокнистой массы. М., 1972. С. 160.
2. Легоцкий С.С., Лаптев Л.Н. Размол бумажной массы. М., 1981. С. 93.
3. Оборудование целлюлозно-бумажного производства: под ред. В.А. Чичаева. М., 1981. Т. 1. С. 365.
4. Набиева А.А., Нестеров Е.Е., Мухачев А.П. Влияние основных технологических параметров ножевых размалывающих машин на процесс обработки волокнистых суспензий // Молодые ученые в решении актуальных проблем науки. Красноярск, 2007. Т. 1. С. 145–153.
5. Патент 2307883 (РФ). Размалывающая гарнитура / Ю.Д. Алашкевич, В.И. Ковалев, В.Ф. Харин, А.П. Мухачев. 2006.01.
6. Шуркина В.И., Алашкевич Ю.Д. Бумагообразующие свойства волокнистой массы повышенной концентрации при размол ее на установке с инерционным движением рабочих тел // Сборник научных трудов SWorld. Одесса, 2013. Т. 12. С. 54–59.
7. Иванов С.Н. Технология бумаги. М., 1970. 96 с.

ПРИКЛАДНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПОЛОЖЕНИЙ ПО ДИСПЕРГИРОВАННОМУ РЕЖИМУ ТЕЧЕНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ СУСПЕНЗИЙ

А.П. Руденко, Д.А. Иванов, К.А. Иванов

Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: tolyrudenko@yandex.ru

Несмотря на широкое использование гидравлических машин (аппараты перемешивания, массные бассейны) в целлюлозно-бумажной промышленности, до сих пор практически отсутствуют теоретически обоснован-

ные методы расчета и конструирования этого оборудования. Конструирование машин ведется по существующим работоспособным аналогам, а новое оборудование доводится до оптимальных показателей работы эмпирическим путем. Следует отметить, что таким способом возможно решение только частных задач, а для перспективного проектирования оборудования с учетом современных научно-технических требований он не имеет возможностей на существование. Отсутствие гидравлических методов расчета с учетом движения волокнистой суспензии объясняется, в первую очередь, сложностью получения и достоверной трактовки реологических характеристик бумажных масс [1].

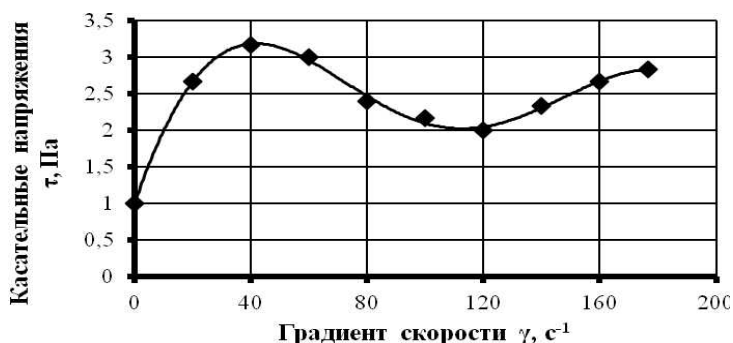
Важность практического использования реологических характеристик волокнистых суспензий заключается в том, что они позволяют определить градиент скорости, при котором наступает полная диспергация волокнистого материала в потоке рассматриваемой суспензии. Этот показатель принимается как критическое значение градиента скорости – $\gamma_{кр}$. Таким образом, если в проточном канале рассматриваемой машины или аппарата рабочий градиент скорости меньше $\gamma_{кр}$, то поток волокнистой суспензии будет проявлять склонность к флокуляции, если же рабочий градиент скорости больше $\gamma_{кр}$, то, в этом случае, можно предполагать с достаточной степенью вероятности, что поток находится в диспергированном состоянии.

Значение этого показателя для обеспечения эффективности технологического процесса чрезвычайно велико. В одних аппаратах требования по степени диспергации волокнистой суспензии чрезвычайно высоки, в других они значительно меньше. Однако можно с уверенностью утверждать, что нет ни одного вида оборудования в технологическом потоке приготовления и переработки волокнистой суспензии, где бы внутренняя структура потока не была связана с эффективностью процесса и не нуждалась в достаточно четком фактологическом определении. Наличие реологической характеристики позволяет достаточно однозначно выполнить решение этой важной практической задачи [2].

В зависимости от рассматриваемого технологического оборудования – бассейны хранения волокнистой массы, композиционные и массные бассейны – используя реологическую кривую волокнистой суспензии, определяются значения градиента скорости γ . Так, например, для суспензии сульфитной небеленой целлюлозы (17° ШР, $c = 0,9\%$) (рис.) градиент скорости равный $40 \leq \gamma < 80$ соответствует ламинарному режиму течения суспензии, характерный для бассейнов хранения целлюлозной суспензии; $80 \leq \gamma < 120$ – переходный режим течения – для волокнистой суспензии композиционного бассейна; $120 \leq \gamma$ – турбулентный (диспергированный) режим течения – для массных бассейнов.

В рамках системного подхода к решению этой задачи [3] была разработана методика теоретического расчета оптимальных технологических параметров оборудования посредством использования критического градиента скорости $\gamma_{кр}$, определяющего наличие в определенный момент диспергированного режима течения волокнистой суспензии.

Суть данной методики теоретического расчета оптимальных технологических параметров оборудования состоит в следующем порядке последовательно выполняемых действий.



Реологическая характеристика для суспензии сульфитной небеленой целлюлозы (17° ШР, $c = 0,9\%$)

В первый момент для рабочей волокнистой суспензии осуществляется построение экспериментальной реологической характеристики с использованием ротационного вискозиметра.

Затем, используя полученную экспериментальную реологическую характеристику, находится модифицированный теоретический критерий Рейнольдса $Re_M^{теор}$ по следующему аналитическому выражению [4]:

$$Re_M^{теор} = \frac{\gamma R^2}{\nu}. \quad (1)$$

Следует учесть, что градиент сдвига γ определяется по реологической характеристике, принимая, что $\gamma = [\gamma]_{кр}$, где $[\gamma]_{кр}$ – наибольшее значение критического градиента скорости на участке линейной зависимости $\tau = f(\gamma)$.

Используя в аналогичных гидродинамических условиях равенство

$$Re_M^{теор} = Re_M^{прак}, \quad (2)$$

находят скорость потока волокнистой суспензии при условии полной диспергации суспензии:

$$Re_M^{прак} = \frac{VD}{\nu} = Re_{теор}, \quad (3)$$

откуда

$$V = \frac{\nu Re_{теор}}{D}. \quad (4)$$

Используя значение скорости волокнистой суспензии V выражения (4), определяют частоту вращения перемешивающего устройства n :

$$n = \frac{60V}{\pi d_M}. \quad (5)$$

На заключительном этапе использования предлагаемой методики выполняется проверка данной скорости вначале по уравнению Навье – Стокса с построением эпюры скорости, причем диспергированное состояние суспензии будет в случае, когда эпюра скоростей будет представлять квадратическую параболу. Отклонение формы эпюры от квадратической параболы указывает на характер движения суспензии переходный, при котором наблюдается образование мелко масштабных флоккул в потоке (наличие флоккул в рабочей суспензии в окколосеточной области недопустимо):

$$Re_M^{теор} = \frac{\gamma R^2}{\nu}$$

И, наконец, окончательно производится экспериментальная проверка по замерам скорости потока в поперечном сечении проточной полости с последующим построением эпюры и ее сравнением с расчетной [5].

Представленная методика расчета технологического параметра была использована для расчета требуемых технологических режимов работы перемешивающего аппарата с диаметром корпусной части $D=1,4$ м с перемешивающим устройством в виде ротора геликоидального типа диаметром $d_M=0,7$ м, применяемого в трех вариантах базирования: бассейн хранения, композиционный бассейн и массный бассейн.

В качестве волокнистой суспензии использовалась суспензия сульфитной небеленой целлюлозы концентраций $c = 0,9\%$ со степенью помола 17° ШПР (рис). Результаты расчетов приведены в таблице.

Перенастройку промышленного технологического оборудования на требуемую частоту вращения ротора геликоидального типа, как один из практических вариантов, можно осуществить путем замены шкивов ременной передачи.

Результаты расчета технологических параметров работы оборудования по перемешиванию волокнистой суспензии

Показатель	Бассейн хранения	Композиционный бассейн	Массный бассейн	Примечание
Критический градиент сдвига, определяющий диспергированный режим течения волокнистой массы, $\gamma_{кр}, c^{-1}$	40	80	120	[5]
Значение модифицированного критерия Рейнольдса, $Re_M^{теор}$	1225	2450	4900	
Скорость суспензии, м/с	7	14	28	
Частота вращения перемешивающего устройства, об/мин	191	382	764	

Вывод. Предлагаемая методика настройки технологического оборудования по перемешиванию волокнистых суспензий, применяемых в ЦБП, на требуемый режим работы посредством использования реологических кривых волокнистых суспензий имеет большое практическое значение, позволяя снизить издержки времени на наладку и уменьшить затраты удельной электроэнергии в процессе эксплуатации данного оборудования.

Список литературы

1. Терентьев О.А. Гидродинамика волокнистых суспензий в целлюлозно-бумажном производстве. М., 1980. 248 с.
2. Иванов Д.А., Иванов К.А., Руденко А.П., Земляков Л.И. О разработке уравнения движения волокнисто-порошковых суспензий // Достижения и перспективы естественных и технических наук : сб. материалов I Международной науч.-практич. конф. Ставрополь, 2012. С. 50–53.
3. Руденко А.П. Теоретические основы и пути совершенствования процессов массоподготовки и принудительного формирования изделий из суспензий различного композиционного состава : дис. ... докт. техн. наук. Красноярск, 2001. 336 с.
4. Куров В.С. Разработка критериев подобия основных режимов течения бумажной массы : дис. канд. техн. наук. Л., 1983. 196 с.
5. Терентьев О.А. Гидродинамика волокнистых суспензий : методические указания к выполнению курсовой работы. Л., 1988. 27 с.

РАЗМОЛ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ГАРНИТУРЫ С ПРОСТРАНСТВЕННЫМ РАСПОЛОЖЕНИЕМ НОЖЕЙ

М.А. Карбышев¹, Ю.Д. Алашкевич^{1,2}

¹Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: mapt@sibstu.kts.ru, karbyshev@inbox.ru

²Институт химии и химической технологии СО РАН, пр. К. Маркса, 42., Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: chem.@icct.ru

Объектом исследования в лаборатории МАПТ является размол волокнистых полуфабрикатов с использованием полупромышленной дисковой мельницы и установленной на ней гарнитуры с пространственным расположением ножей XYZ (рис. 1) [3].

Предлагаемая размалывающая гарнитура с пространственным расположением ножей включает в себя закрепленные на дисках ряды взаимозаменяемых между собой концентрических колец (конических и прямолинейных) на поверхности ножа. Суммарная рабочая площадь колец разделена на секторы, на которых равномерно распределены совмещенные ножи и канавки с постоянной шириной и с одинаковым углом наклона α к одной из боковых сторон сектора.

Общий вид рисунка, создаваемый концентрическими кольцами, разнообразен, можно создать прямолинейную форму ножей от входа к выходу волокнистой массы, после чего необходимо зафиксировать рисунок для работы. Поворачивая кольца на заданный угол, можно создать форму ножей похожую на «елочку». На данной гарнитуре изменяется рисунок ножевого диска поворотом одним, несколькими или всеми кольцами на любой заданный угол от 0 до 360°. Также можно перекрывать межножевые канавки соседнего кольца ножами следующего, в связи с этим течение волокна будет затруднено, и волокнистая суспензия будет находиться в полости размола дольше. Конструктивно в данной гарнитуре предусмотрено изменение межножевой полости размола на три основных варианта (рис. 1. I, II, III).



Рис. 1. Ножевая размалывающая гарнитура с пространственным расположением ножей в трех плоскостях XYZ: I – коническая полость размола; II – волнообразная полость размола; III – плоская полость размола

Сравнивая традиционные ножевые гарнитуры с представленной, можно обнаружить ряд недостатков традиционных гарнитур, которые заключается в сложности обеспечения многовариантного исполнения рисунка её рабочей ножевой поверхности. Неразборное исполнение не позволяет решить данную задачу без значительных трудозатрат, требующихся при демонтаже устаревших, изготовлении новых ножей различной конфигурации и последующей их установкой.

Для изучения воздействия конфигурации ножевой полости размола гарнитур на волокнистый материал (рис. 1. I, II, III) в лаборатории «Машины и аппараты промышленных технологий» СибГТУ были произведены эксперименты. Для этого эксперимента изменяли следующие технологические и конструкционные параметры: концентрацию волокна, частоту вращения ротора и форму полости размола.

На рисунке 2 представлена зависимость времени размола волокнистой массы концентрацией 2% от конструкции гарнитуры с частотой вращения ротора 2000 об/мин.

Одним из важных факторов является время размола, с которым связано изменение основных свойств массы и бумаги. С увеличением времени размола повышается степень помола массы, происходит большее укорочение и расщепление волокон, но при этом снижается производительность размалывающего аппарата [1].

Из рисунка 2 видно, что прирост степени помола волокнистой массы до 50 ШР наблюдается интенсивнее у гарнитуры с конической полостью размола в 1,5 раза, чем у волнообразной и в 3,5 раза в сравнении с плоской полостью размола.

Это объясняется тем, что ножевая гарнитура с конической и волнообразной полостями размола имеют более высокое значение секундной режущей длины и размалывающей поверхности по сравнению с гарнитурой имеющую плоскую полость размола. Но гарнитура с волнообразной полостью размола имеет меньшую пропускную способность волокнистой суспензии, чем гарнитура с конической полостью размола, и это сказывается на снижении прироста градуса помола в 1,5 раза.

Как видно из рисунка 3, при увеличении частоты вращения ротора ножевой гарнитуры, уменьшается время размола волокнистой суспензии. Это достигается за счет возрастания эффекта гидроразмола.

На рисунке 4 показано влияние концентрации волокнистой суспензии и конструктивных особенностей гарнитуры на степень помола волокна при частоте вращения ротора 2000 об/мин и зазоре 0,2 мм. Из графика видно, что для достижения результата 50 ШР степени помола волокнистой массы концентрацией 1%, 2%, 3% и с полостями размола I, II, III необходимо затратить от 4 до 33 минут.

Из рисунка 4 видно, что гарнитура с конической полостью размола интенсивнее обрабатывает волокнистую массу концентрацией 1% в 1,75; 2% в 1,5; 3% в 1,25 раза, а волнообразная и 1% в 4; 2% в 3,5; 3% в 3 раза в сравнении с плоской полостью размола. На существенное снижение роста градуса помола влияет увеличение концентрации волокнистой массы и конструктивных характеристик гарнитур особенно полость размола.

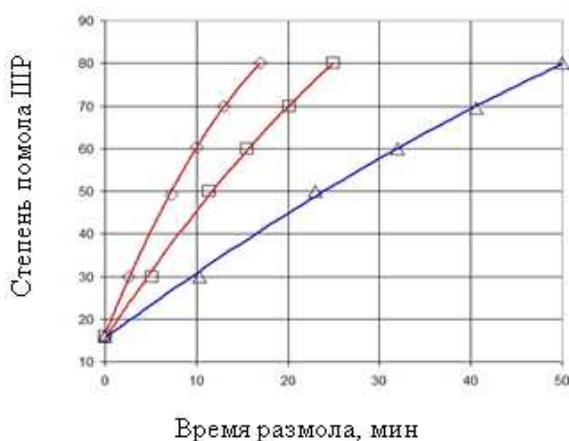


Рис. 2. Влияние конструктивных особенностей гарнитуры на степень помола волокна: $\diamond$ – I коническая полость размола, $\square$ – II волнообразная полость размола, Δ – III плоская полость размола

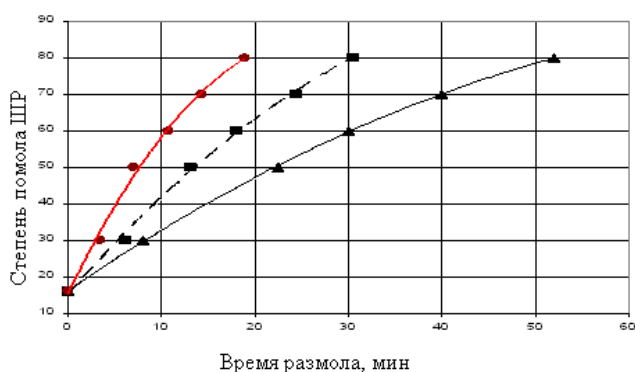


Рис. 3. Влияние частоты вращения ротора на степень помола волокна: $\bullet$ – 2000 об/мин, $\blacksquare$ – 1500 об/мин, $\blacktriangle$ – 1000 об/мин

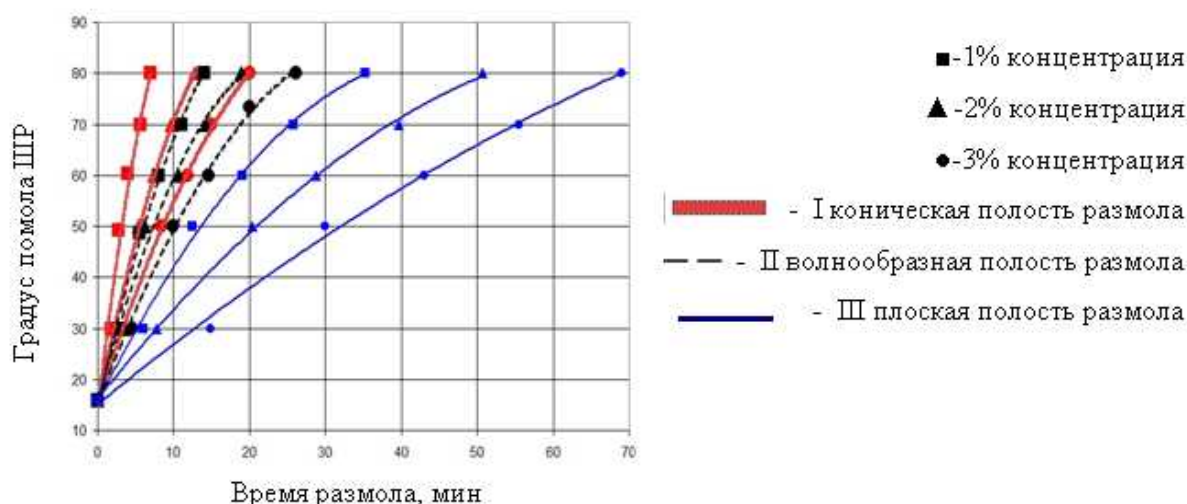


Рис. 4. Влияние концентрации волокнистой суспензии и конструктивных особенностей гарнитуры на градус помола волокна

Выводы: Ножевая гарнитура с пространственным расположением ножей по сравнению с традиционными гарнитурами позволила:

- повысить эффективность и высокое качество размола за счет правильного выбора режима траектории пути прохождения волокнистого полуфабриката через рабочую межножевую размольную полость;
- снизить энергозатраты за счет наиболее полного использования механической и гидродинамической энергии воздействия на волокнистый полуфабрикат;
- повысить производительность за счет сокращения количества циклов прохождения волокнистого полуфабриката через межножевую полость в единицу времени, при сохранении качества размола.

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы.

Список литературы

1. Легоцкий С.С., Гончаров В.Н. Размалывающее оборудование и подготовка бумажной массы. М., 1990. 224 с.
2. Алашкевич Ю.Д., Барановский В.П., Мицкевич Ф.И. и др. Машины для получения и размола волокнистой массы. Красноярск, 1980. 131 с.
3. Патент 2314380 (РФ). Размалывающая гарнитура дисковой мельницы / Ю.Д. Алашкевич, В.И. Ковалев, М.А. Карбышев, В.А. Кожухов, В.П. Барановский. 2007.

УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ С ЖИДКОЙ ФАЗОЙ

В.Н. Хмелев, С.Н. Цыганок, С.С. Хмелев

*Бийский технологический институт, ООО «Центр ультразвуковых технологий АлтГТУ»,
ул. Трофимова, 27, Бийск, 659305 (Россия), e-mail: vnh@bti.secna.ru*

Реализация технологических процессов требует мощнейших энергетических воздействий на различные среды как на этапе проведения научных исследований, так и при организации серийных крупномасштабных производств. Одним из наиболее эффективных энергетических воздействий, обеспечивающих изменение структуры и свойств любых материальных сред, является воздействие ультразвуковыми колебаниями высокой интенсивности. Уникальность и эффективность ультразвукового воздействия на дисперсные системы с жидкой фазой обусловлена формированием в жидкости кавитационных парогазовых пузырьков, накапливающих энергию при их расширении в один полупериод колебаний и образующих ударные волны и кумулятивные струи при сжатии, в другой полупериод колебаний. Энергетическое воздействие кавитационного процесса столь велико, позволяет изменять структуру и свойства веществ и материалов, увеличивать межфазную поверхность взаимодействия, ускорять процессы растворения, экстракции, диспергирования, эмульгирования, дегазации и т.п. [1–5].

Реализация новых подходов к проектированию электронных устройств и современные разработки пьезоэлектрических ультразвуковых колебательных систем позволили лаборатории акустических процессов и аппаратов Бийского технологического института, совместно с ООО «Центр ультразвуковых технологий АлтГТУ»

разработать высокоэффективные ультразвуковые аппараты различной мощности для интенсификации и ускорения широкого круга технологических процессов, реализуемых в различных средах (жидких, жидкодисперсных, полимерных и др.) и при различных условиях (повышенных температурах, давлениях, в агрессивных средах и т.п.) [6, 7].

В основу создаваемого оборудования положен новый тип ультразвукового аппарата, включающего в свой состав информационно-измерительную и управляющую системы, обеспечивающие оптимизацию воздействия при одновременном контроле процесса. В процессе работы созданное ультразвуковое оборудование, осуществляет непрерывный контроль акустических свойств обрабатываемой (кавитирующей) жидкой среды, объёмного содержания кавитационных пузырьков, удельного энергетического воздействия ударных волн при схлопывании кавитационных пузырьков с частотой и амплитудой ультразвуковых колебаний высокой интенсивности, создаваемых в жидкости. Непрерывный контроль физических характеристик обрабатываемых сред в различных состояниях (в том числе и в кавитирующем состоянии на различных стадиях развития кавитационного процесса) обеспечивает автоматическое установление оптимального режима воздействия.

Для лабораторных исследований технологических процессов в малых объемах создано специализированное оборудование, способное обеспечить кавитационную обработку жидких сред ультразвуковыми колебаниями с интенсивностью от 1 до 100 Вт/см² на частотах от 20 до 100 кГц (рис. 1).

Для мелкосерийных промышленных производств создано надежное специализированное оборудование, позволяющее интенсифицировать различные технологические процессы, в том числе протекающие под высоким давлением и при повышенной (до 1000 °С) температуре обрабатываемой среды (рис. 2) и на границе раздела фаз (рис. 3).

Для удовлетворения потребностей серийных промышленных производств разработано и предлагается специализированное оборудование мощностью до 8 кВА, характеризующееся высокой эффективностью, надежностью и относительно небольшой стоимостью (рис. 4).



Рис. 1. Ультразвуковое оборудование для лабораторных исследований



Рис. 2. Ультразвуковое оборудование кавитационной обработки жидких сред



Рис. 3. Ультразвуковое оборудование для интенсификации процессов на границе раздела двух фаз



Рис. 4. Промышленное ультразвуковое оборудование

Созданное ультразвуковое оборудование может стать новым рабочим высокоэффективным инструментарием химической промышленности и обеспечить дальнейшее развитие и совершенствование существующих и создание новых технологических процессов и продуктов.

Список литературы

1. Хмелев В.Н., Попова О.В. Многофункциональные ультразвуковые аппараты и их применение в условиях малых производств, сельском и домашнем хозяйстве. Барнаул, 1997. 173 с.
2. Хмелев В.Н., Леонов Г.В., Барсуков Р.В., Цыганок С.Н., Шалунов А.В. Ультразвуковые многофункциональные и специализированные аппараты для интенсификации технологических процессов в промышленности, сельском и домашнем хозяйстве Алт. гос. техн. ун-т, БТИ. Бийск, 2007. 400 с.
3. Хмелев В.Н., Шалунов А.В., Барсуков Р.В., Сливин А.Н., Цыганок С.Н. Применение ультразвуковых колебаний высокой интенсивности в промышленности. Барнаул, 2010. 200 с.
4. Хмелев В.Н., Шалунов А.В., Шалунова К.В., Барсуков Р.В., Сливин А.Н., Цыганок С.Н. Ультразвуковая коагуляция аэрозолей. Барнаул, 2010. 235 с.
5. Хмелев В.Н., Шалунов А.В., Шалунова А.В. Ультразвуковое распыление жидкостей. Барнаул, 2010. 271 с.
6. Хмелев В.Н., Хмелев С.С., Цыганок С.Н., Левин С.В. Источники ультразвукового воздействия: особенности построения и конструкции. Барнаул, 2013. 195 с.
7. Сайт ООО «Центр ультразвуковых технологий». Режим доступа: <http://u-sonic.com/> (дата обращения: 14.03.2014 г.)

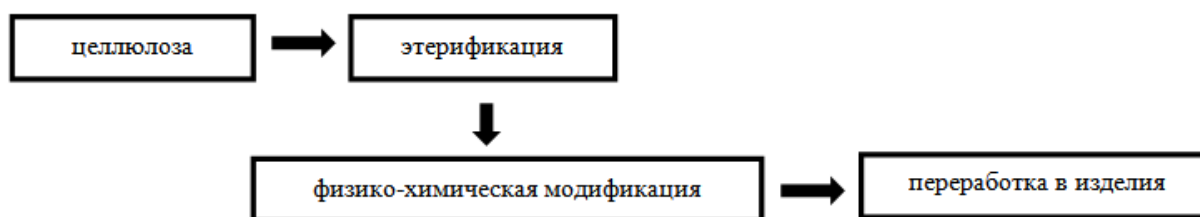
IV. ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСНОГО И ДРУГОГО ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ МЕТОДАМИ БИОТЕХНОЛОГИИ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

О.А Фридман, А.В. Сорокина

*Владимирский государственный университет, ул. Горького, 87, Владимир (Россия),
e-mail: ekliр.nauka@mail.ru*

Около 40% выпускаемых из полимерных материалов изделий имеют короткий срок службы, так как используются для упаковочных целей. В результате только в европейских странах ежегодно образуется 24,7 млн т полимерных отходов [1]. Начиная с 2009 г., количество используемых отходов пластмасс превысило сумму отправляемых на свалки. Тем не менее только в Европе ежегодно отправляется на свалки более 10 млн тонн в год полимерных отходов. Для их уничтожения предложены различные методы, однако биологическое компостирование оказалось наиболее выгодным [2]. Таким образом, к полимерным материалам сейчас предъявляются прямо противоположные требования: высокие теплофизические и механические характеристики и, в то же время, способность к быстрой биодegradации по окончании срока эксплуатации изделия. В этой связи возрастает роль биополимеров. Однако напрямую, без физико-химической модификации, они в производстве полимерных изделий конструкционного назначения с длительным сроком эксплуатации использоваться не могут. По этой причине в последние годы внимание исследователей было направлено на изучение следующей схемы использования одного из важнейших биополимеров – целлюлозы.



Предполагается, что физико-химическая модификация пластифицированных ацетатов целлюлозы позволит получить пластики конструкционного назначения, которые, тем не менее, по окончании срока эксплуатации изделия будут быстро разрушаться при биокомпостировании.

В представляемой работе сделана попытка улучшения теплофизических и механических свойств ацетат-целлюлозных пластиков путем привитой сополимеризации с олигомерными соединениями, имеющими концевые гидроксильные группы. Привитую сополимеризацию проводили в расплаве на роторном пластографе Брабендера с номинальным объемом камеры 30 см³ при 140–180 °С и частоте вращения смесительных элементов 30 об/мин. В ходе эксперимента снимали пластограммы – зависимость крутящего момента роторов пластографа во времени, что позволяет судить об изменении вязкости системы.

Анализ литературных данных показывает, что проведение реакций конденсации и поликонденсации в расплаве затруднено причинами диффузионного характера, а в случае реакции поликонденсации также и тем, что так или иначе образование гомополимера идет с большей скоростью, чем реакция, приводящая к образованию сополимера.

Значительный объем исследований в области поликонденсации посвящен созданию термопластичных биодegradируемых продуктов, в основном путем прививки на ацетат целлюлозы ϵ -капролактона, D- и L-лактидов [3–8]. В расплаве привитой полимер получают при температуре не ниже 180 °С в среде азота, с использованием или без использования катализаторов. Непрореагировавший мономер экстрагируют и/или вакуумируют, и/или получают эфиры мономера, например, с многоатомными спиртами.

По-видимому, привитая сополимеризация по реакции конденсации, осуществляемая путем использования полифункциональных соединений, является наиболее предпочтительным способом химической модификации ацетатов целлюлозы в расплаве. Так, в работе [9] привитой ацетат целлюлозы получали через 4,4'-дифенилметандиизоцианат, а также 2,4-толуилendiизоцианат. В качестве прививаемых олигомеров использовали поли-

этиленгликоль и полибутадиенстирол. Полученные привитые сополимеры тестировались на способность к биодegradации. Прививка олигомеров к ацетату целлюлозы с помощью промежуточного соединения, содержащего концевые NCO-группы, проводилась также в работе [10]. В качестве диизоцианата использовали 1,6-гексаметилендиизоцианат, а в качестве олигомеров – полиэтиленгликоли с молекулярной массой 200, 400 и 600.

В настоящей работе химическую модификацию ацетата целлюлозы проводили путем прививки олигомерных полиэфиров при 180 °С с использованием диизоцианатов. Результаты исследования показали зависимость теплостойкости и механических свойств получаемых продуктов от мольного соотношения:

ацетат целлюлозы – диизоцианат – олигоэфир

В зависимости от соотношения этих компонентов удалось получить продукты с резко различающимися свойствами. При этом по мере увеличения концентрации диизоцианата в исходной смеси, получаемые продукты сначала теряют растворимость в ацетоне, а затем перестают растворяться в диметилформамиде. Соответствующим образом меняются и другие свойства системы, позволяя получать практически значимые продукты.

Список литературы

1. Plastics Europe. Plastics – The Facts 2011 – An analysis of European plastics production, demand and recovery for 2010. [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.plasticseurope.org/documents/document/20111107101127-final_pe_factsfigures_uk2011_lr_041111.pdf.
2. Kale G., Kijchavengkul T., Auras R., Rubino M., Selke S.E., Singh S.P. Compostability of bioplastic packaging materials: an overview // *Macromol Biosci.* 2007. N7(3). Pp. 255–277.
3. Teramoto Y., Yoshioka M., Shiraishi N., Nishio Y. Plasticization of cellulose diacetate by graft copolymerization of ϵ -caprolactone and lactic acid // *Journal of Applied Polymer Science.* 2002. N84. Pp. 2621–2628.
4. Kusumi R., Teramoto Y., Nishio Y. Structural characterization of poly(ϵ -caprolactone)-grafted cellulose acetate and butyrate by solid-state ^{13}C NMR, dynamic mechanical, and dielectric relaxation analyses // *Polymer.* 2011. Vol. 52, N25. Pp. 5912–5921.
5. Luan Y., Wu J., Zhan M., Zhang Ji., Zhang J., He J. «One pot» homogeneous synthesis of thermoplastic cellulose acetate-graft-poly(l-lactide) copolymers from unmodified cellulose // *Cellulose.* 2013. Vol. 20, N1. Pp. 327–337.
6. Videki B., Klebert S., Pukanszky B. External and internal plasticization of cellulose acetate with caprolactone: Structure and properties // *Journal of Polymer Science.* 2007. N45. Pp. 873–883.
7. Klebert S., Nagy L., Domjan A., Pukanszky B. Modification of cellulose acetate with oligomeric polycaprolactone by reactive processing: efficiency, compatibility, and properties // *Journal of Applied Polymer Science.* 2009. Vol. 113. N5. Pp. 3255–3263.
8. Warth H., Muelhaupt R., Schaetzle J. Thermoplastic Cellulose Acetate and Cellulose Acetate Compounds Prepared by Reactive Processing // *Journal of Applied Polymer Science.* 1997. N64. Pp. 231–242.
9. Penn B. G., Stannett V. T., Gilbert R. D. Biodegradable Cellulose Graft Copolymers. 1. Condensation-Type Graft Reactions // *J. Macromol. Sci-Chem.* 1981. Vol. A16. N2. Pp. 473–479.
10. You T., Tan Y., Jang O. Preparation and properties of graft copolymers of polyethylene glycol and cellulose diacetate // *Chm. J. Appl Chem.* 2006. Vol. 23. N3. Pp. 346–348.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ВЫРАЩЕННОЙ НА ФЕРМЕНТАТИВНОМ ГИДРОЛИЗАТЕ МИСКАНТУСА

Е.К. Гладышева¹, И.В. Люханова²

¹ *Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 (Россия), e-mail: evg-gladysheva@yandex.ru*

² *Петрозаводский государственный университет, пр. Ленина, 33, Петрозаводск, Республика Карелия, 185910 (Россия), e-mail: luhanova@yandex.ru*

Технология БЦ развивается в странах ЕС, США и Японии с 40-х гг. XX в. В настоящее время достигнуты значительные успехи в данной области. Уникальные свойства БЦ делают ее применимой в различных отраслях народного хозяйства. Особенно широкое применение БЦ нашла в медицине [1].

Исследуемый в работе образец гель-пленки бактериальной целлюлозы получен в лаборатории биоконверсии ИПХЭТ СО РАН. Биосинтез проводили с применением 7-суточной культуры *Medusomyces sanguis* Lundau при температуре 25–29 °С в статических условиях в течение 7-суток на среде ферментативного гидролизата целлюлозы мискантуса. Гидролизат получен в ферментаторе объемом 11 л ферментативным гидролизом технической целлюлозы мискантуса, выработанной комбинированным способом. Концентрация РВ в гидролизате – 70 г/л, в том числе пентоз – 5,1 г/л.

Полученную гель-пленку очищали от нецеллюлозных примесей обработкой 1%-ным раствором гидроксида натрия на 24 ч. После этого пленку промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Затем для удаления солей помещали в 1%-ный раствор соляной кислоты на 24 ч. По истечении времени пленку промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Выход сухой очищенной целлюлозы составил 6,02%.

Рентгенографический эксперимент проводился на автоматизированных дифрактометрах ДРОН-6.0 в $\text{CuK}\alpha$ излучении и ДРОН-3М в $\text{FeK}\alpha$ излучении (табл. 1), монокроматор – пиролитический графит. Все рентгенограммы сняты в двух геометриях: на отражение и просвет.

На рисунке 1 сравниваются картины рассеяния образцом, полученные в геометриях на отражение и просвет, и теоретически рассчитанная штрихдиаграмма целлюлозы Ia. Видно, что зарегистрированная в геометрии на отражение дифракционная картина по соотношению интенсивностей отражений от кристаллической фазы резко отличается от таковой, зарегистрированной в геометрии на просвет. Это свидетельствует об анизотропии структуры изучаемого объекта. Ранее в Петрозаводском государственном университете были сняты рентгенограммы образцов бактериальной целлюлозы, выращенной на питательной среде, приготовленной раствором сахарозы и экстракте черного чая, в геометриях на отражение и на просвет [2].

В таблице 1 сравниваются результаты расчета размеров кристаллов (областей когерентного рассеяния, ОКР) и степени кристалличности (СК) для образцов бактериальной целлюлозы, выращенной на сахарозной среде и на среде ферментативного гидролизата технической целлюлозы мискантуса.

ОКР исследованных образцов практически равноосны по форме и в направлениях осей a и b элементарной ячейки практически совпадают друг с другом [2]. Можно отметить, что образец БЦ, выращенной на гидролизате мискантуса, имеет более высокую степень кристалличности.

Расчет данной рентгенограммы методом полнопрофильного анализа показал, что бактериальная целлюлоза состоит из двух различных кристаллических модификаций: триклинной Ia и моноклинной Ib (с антипараллельным расположением молекул). Процентное соотношение фаз Ia : Ib в образце составило 99 : 1 соответственно. Аномально высокая интенсивность отражения (100) связана с наличием текстуры (преимущественной ориентации кристаллитов) в фазе Ia: ось текстуры [010]. Коэффициент, учитывающий текстуру, больше 1, что свидетельствует об игольчатой форме кристаллов целлюлозы Ia. При этом плоскости (100) кристаллитов оказываются параллельны поверхности пленки. Графический результат уточнения профильных характеристик показан на рисунке 2.

Уточненные значения периодов a , b , c и углов α , β , γ элементарных ячеек обеих фаз представлены в таблице 2.

Рис. 1. Нормированные кривые распределения интенсивности рассеяния образцом гель-пленки бактериальной целлюлозы в геометриях : — на отражение, — на просвет, в сопоставлении со штрихдиаграммой целлюлозы Ia, рассчитанной по координатам атомов, приведенных в литературе [3]. Указаны индексы наиболее интенсивных отражений

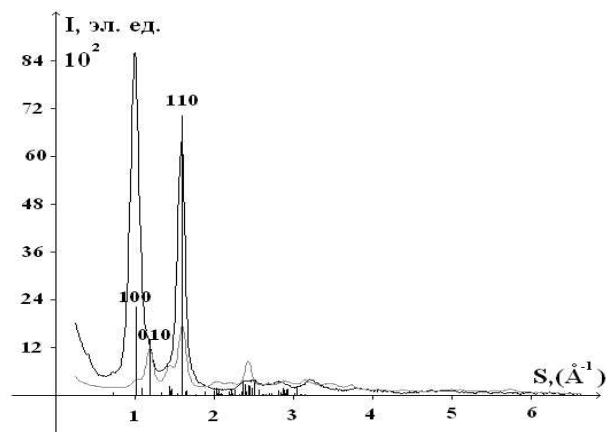


Таблица 1. Размеры ОКР в различных кристаллографических направлениях и степень кристалличности образцов бактериальной целлюлозы

Образец бактериальной целлюлозы выращенной	СК, %	Размер кристаллитов D (Å) в направлениях		
		[100]	[010]	[110]
на гидролизате мискантуса	95	48	38	51
на сахарозной среде [2]	89	51	57	57

Погрешность: $\Delta \text{СК} = \pm 5\%$; $\Delta D = \pm 5 \text{ Å}$

Таблица 2. Кристаллографические характеристики исследуемых образцов бактериальной целлюлозы

Образец		a , Å	b , Å	c , Å	α , (°)	β , (°)	γ , (°)	Rwp, %	Rp, %
на гидролизате мискантуса	1 α	6,74(5)	5,97(3)	10,(2)	117,(59)	112,(86)	81,(18)	12,26	8,50
	1 β	7,90(1)	8,18(2)	10,38(3)	90	90	98,(6)		
на сахарозной среде	1 α	6,82(8)	6,10(6)	10,35(2)	118,(10)	114,(17)	82,(6)	13,84	11,03
	1 β	8,171	7,846	10,340	90,00	90,00	96,4		

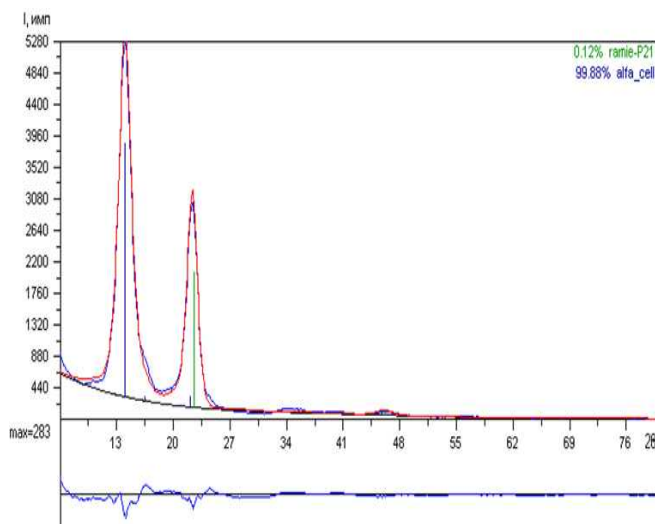


Рис. 2. Рентгенограммы: — теоретическая, рассчитанная по данным, полученным в результате уточнения профильных и структурных параметров, — экспериментальная для образца бактериальной целлюлозы. В нижней части рисунка показана разностная кривая; вертикальные линии соответствуют штрихдиаграмме: — 1 α , — 1 β

Преобладание низкосимметричной фазы 1 α в экспериментальном образце хорошо согласуется с литературными данными, свидетельствующими, что, в отличие от растительной целлюлозы, целлюлозы примитивных организмов характеризуются высоким процентом фазы 1 α (~70%). Также известно, что триклинная модификация целлюлозы 1 α метастабильна, поэтому её реакционная способность выше [4].

Список литературы

1. Belgacem M.N. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. Amsterdam, 2008. 553 p.
2. Алешина Л.А., Люханова И.В., Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю. Рентгенографические исследования бактериальной целлюлозы // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы V Всероссийской конференции с международным участием. Барнаул, 2012. С. 28–30.
3. Aabloo A., French A.D., Mikelsaar R.H., Pertsin A.J. Studies of crystalline native cellulose using potential – energy calculations // Cellulose. 1994. Vol. 1, Pp. 161–168.
4. Алешина Л.А., Глазкова С.В., Луговская Л.А., Подойникова М.В., Фофанов А.Д., Сирина Е.В. Современные представления о строении целлюлоз (обзор) // Химия растительного сырья. 2001. №1. С. 5–35.

ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ ГИДРОЛИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ СУБСТРАТА

Е.И. Макарова

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 (Россия), e-mail: massl@mail.ru

Исследования ферментативного гидролиза продуктов обработки целлюлозосодержащего сырья при увеличении начальных концентраций субстрата являются необходимыми для дальнейшего масштабирования процесса до промышленного производства [1–3].

Целью работы является исследование реакционной способности к ферментализу, а также зависимости конечного выхода редуцирующих веществ (РВ) от начальной концентрации субстрата при гидролизе целлюлоз мискантуса и плодовых оболочек овса, полученных различными способами.

В качестве субстратов в работе использовались образцы целлюлоз из мискантуса (Ц М) и плодовых оболочек овса (Ц ПОО), полученные азотнокислым (АК) [4] и комбинированным (КС) [5] способами. Массовые доли (м.д.) основных компонентов субстратов в пересчете на абсолютно сухое вещество, а также степень полимеризации (СП) представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики субстратов

Образец	Массовая доля, %				СП
	α -целлюлозы	остаточного лигнина	золы	пентозанов	
Ц М (АК)	90,3	3,6	4,20	1,7	660
Ц М (КС)	90,5	1,4	0,72	6,4	760
Ц ПОО (АК)	93,2	0,8	5,75	2,0	1140
Ц ПОО (КС)	93,0	0,5	0,12	6,9	1140

Химический состав целлюлоз-субстратов представлен в основном гидролизующей частью (целлюлозой и пентозанами), при этом Ц, полученные комбинированным способом, отличаются большим содержанием гидролизующих компонентов за счет большего содержания в них пентозанов: м.д. пентозанов в Ц (КС) – 6,4–7,0%, в Ц (АК) 1,7–2,0%. Ц ПОО характеризуются практически в два раза большей степенью полимеризации в сравнении с Ц М, полученных теми же методами: СП Ц ПОО – 1140, СП Ц М – 660–760.

Для более полного гидролиза целлюлоз применялась смесь ферментных препаратов (ФП) «Целлюлюкс-А» (производитель ПО «Сиббиофарм», Бердск) и «Брюзайм ВГХ» (поставщик компания «Русфермент», Москва). В соответствии с рекомендациями поставщиков ферментов расходы ФП на 1 г субстрата составили «Целлюлюкс-А» – 0,02 г и «Брюзайм ВГХ» – 0,02 см³.

На первой стадии проводилась оценка реакционной способности к ферментативному гидролизу четырех целлюлоз по накоплению РВ в течение 72 ч. Методика исследования реакционной способности субстратов к ферментализу подробно представлена в работе [6]. Начальная концентрация субстрата 33 г/л.

Показано, что по реакционной способности к ферментализу исследованные субстраты располагаются в следующей последовательности: Ц ПОО (КС) ≥ Ц М (КС) > Ц ПОО (АК) > Ц М (АК). Наибольшей и практически одинаковой реакционной способностью (контроль 72 ч) обладают целлюлозы, полученные комбинированным способом. В обоих случаях их гидролиз происходит с большей скоростью и наблюдается большее накопление РВ в гидролизатах: конечная концентрация РВ для Ц М (КС) – 30,0 г/л, для Ц ПОО (КС) – 30,8 г/л. В первую очередь это можно объяснить более высоким содержанием легкогидролизуемых гемицеллюлоз, присутствующих в качестве примесей в целлюлозах, полученных комбинированным способом. Меньшей реакционной способностью характеризуются целлюлозы, полученные азотнокислым способом, и если Ц ПОО (АК) незначительно уступает целлюлозам, полученным комбинированным способом, (конечная концентрация РВ 27,5 г/л), то Ц М (АК) характеризуется минимальными скоростью гидролиза и конечной концентрацией РВ 10,7 г/л.

Очевидно, что при пониженной начальной концентрации субстрата, как концентрация полученных сахаров в гидролизате, так и концентрация продуктов биосинтеза является низкой, поэтому на втором этапе был исследован гидролиз целлюлоз при повышенных нагрузках субстратом (60; 90 и 120 г/л) с целью дальнейшего масштабирования ферментации в водной среде.

Графики зависимости выхода глюкозы от исходной концентрации субстрата представлены на рисунке 2 и имеют линейный характер для всех четырех целлюлоз. При этом для трех целлюлоз наблюдается: уменьшение выхода РВ при увеличении концентрации субстрата, что можно объяснить проведением процесса без отвода продуктов реакции, т.е. смещением равновесия реакции в сторону субстрата. Для Ц М (АК), демонстрирующей наименьшую реакционную способность, данная зависимость носит иной характер: выход РВ практически не изменяется в диапазоне концентраций субстрата 15–120 г/л. Данные зависимости могут быть использованы в дальнейшем с целью выбора оптимальной начальной концентрации субстрата при масштабировании процесса, обеспечивающей получение качественных гидролизатов, пригодных для дальнейшего биосинтеза.

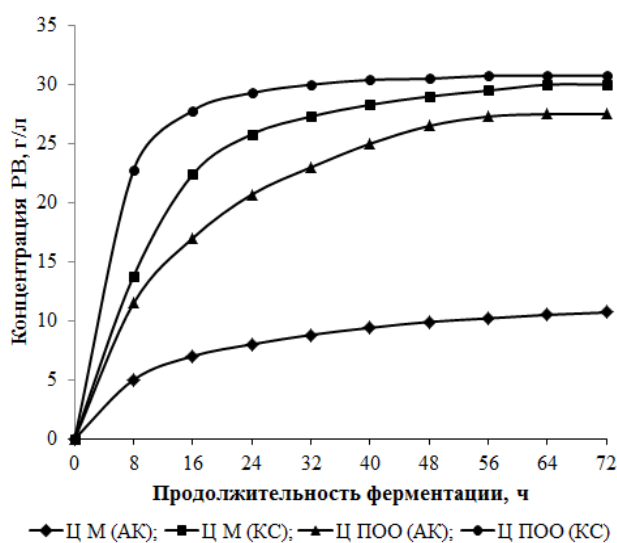


Рис. 1. Зависимость концентрации РВ от продолжительности ферментализу целлюлоз

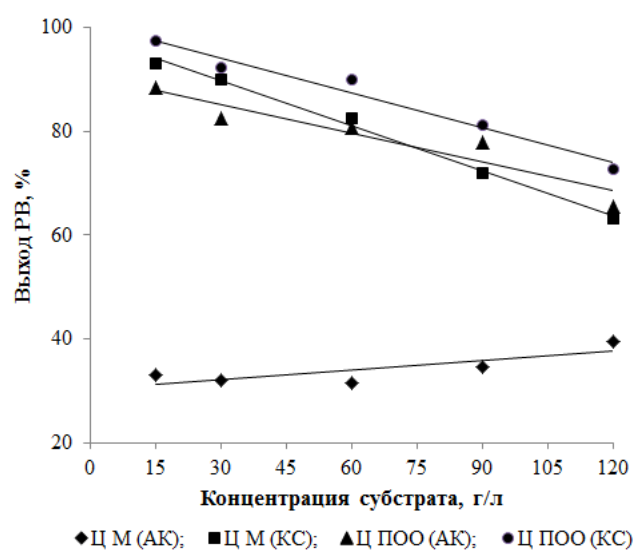


Рис. 2. Зависимость выхода РВ в пересчете на глюкозу от исходной концентрации субстрата при ферментации Ц М и Ц ПОО

Выводы. Исследована реакционная способность к ферментации целлюлоз мискантуса и плодовых оболочек овса, полученных азотнокислым и комбинированным способами, и выявлено, что изученные субстраты располагаются в следующем ряду: Ц ПОО (КС) $\geq$ Ц М (КС) > Ц ПОО (АК) > Ц М (АК). Для исследуемых целлюлоз определена зависимость конечного выхода РВ от начальной концентрации субстрата в диапазоне 15–120 г/л и выявлено, что она носит линейный характер.

Список литературы

1. Ioelovich M., Morag E. Effect of cellulose structure on enzymatic hydrolysis // BioResources. 2011. Vol. 6, N3. Pp. 2818–2834.
2. Ioelovich M., Morag E. Study of enzymatic hydrolysis of pretreated biomass at increased solids loading // BioResources. 2012. Vol. 7, N4. Pp. 4672–4682.
3. Xu L., Tschirner U. Peracetic acid pretreatment of alfalfa stem and aspen biomass // BioResources. 2012. Vol. 7, N1. P. 203–216.
4. Золотухин В.Н., Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю. Получение целлюлозы из недревесного сырья на опытной установке // Синтез и разработка технологии компонентов высокоэнергетических составов и химических продуктов гражданского применения : тезисы докладов научно-технической конференции, посвященной 50-летию отдела 20 ФГУП «ФНПЦ «Алтай» Бийск, 2010. С. 55–57.
5. Золотухин В.Н., Будаева В.В. Сравнительная характеристика целлюлоз, полученных щелочной делигнификацией из нетрадиционного сырья // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : материалы V Всерос. конф. Барнаул, 2012. С. 75–77.
6. Макарова Е.И., Будаева В.В., Скиба Е.А. Ферментативный гидролиз целлюлоз из плодовых оболочек овса при различных концентрациях субстрата // Химия растительного сырья. 2013. №2. С. 43–50.

РЕЗУЛЬТАТЫ ФЕРМЕНТОЛИЗА ТЕХНИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ЩЕЛОЧНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИЕЙ МИСКАНТУСА, В ДИАПАЗОНЕ РН 3,5–5,5

С.А. Студеникина¹, Е.И. Макарова², Е.А. Скиба²

¹Бийский технологический институт, ул. Трофимова, 27, Бийск, 659305 (Россия),
e-mail: sveta777_09@inbox.ru

²Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 (Россия), e-mail: massl@mail.ru

Известно, что значительное внимание в мире уделяется проблеме переработки биомассы с целью получения биотоплива. Комплексная переработка лигноцеллюлозы химическими и/или биотехнологическими методами в спектр конкурентоспособных продуктов и энергию (biorefinery) является современным и фундаментальным направлением промышленной биотехнологии и активно разрабатывается в индустриально развитых странах, в частности в Австрии ее вклад составляет уже 12%. Трансформация полисахаридов растительного сырья в раствор редуцирующих сахаров – это ключевая стадия производства. Получаемый раствор редуцирующих веществ (РВ) может быть превращён биотехнологическими методами не только в биотоплива (этанол, бутанол), но и в другие ценные соединения (от антибиотиков до аминокислот), так как является дешевой питательной средой для многих микроорганизмов.

Следует отметить, что в настоящее время изучение процесса ферментативного гидролиза полисахаридсодержащего сырья (ПСС) перестало ограничиваться рамками лабораторных исследований и испытаний. Круг источников ПСС постоянно обновляется. В работе [1] была проведена сравнительная оценка способности разных видов ПСС с точки зрения эффективности их ферментативного гидролиза. ПСС условно можно разделить на две группы:

а) сырье, являющееся отходами лесной или деревообрабатывающей промышленности, а также сельского хозяйства, и уже подготовленное к ферментативному гидролизу (в результате предшествующих операций);

б) отходы сельского хозяйства, пищевой, целлюлозно-бумажной и легкой промышленности, не прошедшие предобработки.

Известно, что наиболее приемлемыми с точки зрения эффективности, дешевизны и возможности организации непрерывного процесса являются методы взрывной дефибриляции по декомпрессионному принципу (паровой взрыв, автогидролиз, термомеханохимическая обработка). Но для понимания ферментации полисахаридов в сложнейшем по составу продукте обработки такого рода необходимо исследовать закономерности ферментации непосредственно целлюлозы и гемицеллюлоз [2].

Несмотря на достаточно значительный спектр исследуемых целлюлозных субстратов, отсутствуют результаты изучения ферментации целлюлозы, полученной щелочной делигнификацией из российского мискантуса.

Объектом исследования является техническая целлюлоза, полученная из мискантуса сорта Сорановский на опытно-промышленном производстве следующим образом: после предварительного гидролиза 0,5%-ным раствором азотной кислоты проведена обработка полупродукта в 4%-ном растворе гидроксида натрия при температуре 90-94 °С, затем кислотка 2%-ным раствором азотной кислоты, промывка, отжим. Обозначение субстрата ТЦ М. Анализ основных свойств ТЦ М, выполненный по стандартным методикам анализа продуктов переработки растительного сырья [3], показал следующие характеристики: зольность – 1,70%, массовую долю (м.д.) кислотонерастворимого лигнина – 4,0%, м.д. α -целлюлозы – 89,0%, м.д. пентозанов – 7,6%, степень полимеризации (СП) – 1470. Данная целлюлоза отличается от ранее описанной целлюлозы из мискантуса [4] высокой степенью полимеризации (1470 против 860).

Результаты исследования ферментализации ТЦ М при различных температурах приведены в работе [5], целью данной работы являлось исследование гидролиза при различной кислотности среды в диапазоне pH 3,5-5,5. Характеристика используемых ферментов представлена в таблице 1.

Условия ферментализации (концентрация субстрата, температура, pH среды и масса ферментов) субстрата с влажностью 70,7% приведены в таблице 2.

Для ферментализации в колбу емкостью 500 мл помещали навеску субстрата (в пересчете на 5 г абсолютно сухого вещества), 150 мл ацетатного буфера и ферментные препараты в количестве, представленном в таблице 2. Препараты внесены в избытке для избегания их адсорбции на субстрате и её влияния на результаты опытов [5]. Гидролиз проводили при температуре 50 °С в течение 72 ч при постоянном перемешивании на платформе ПЭ-6410М с частотой колебания 150 мин⁻¹. Первая проба отбиралась через 1 ч, а затем каждые 8 ч. Концентрация РВ определялась спектрофотометрическим методом на «UNICO UV-2804» с использованием динитросалицилового реактива. Метод основан на восстановлении редуцирующим сахаром 3,5 динитросалициловой кислоты в 3-амино-5 нитросалициловую кислоту, спектрофотометрирование проводили при длине волны 530 нм. Концентрацию пентозанов определяли через 72 ч ферментализации железно-орсиновым методом, основанным на образовании фурфурола из пентозанов, полученных при обработке целлюлозосодержащих продуктов 13%-ным раствором соляной кислоты при нагревании, и определении отогнанного фурфурола спектрофотометрическим методом при длине волны 630 нм [5].

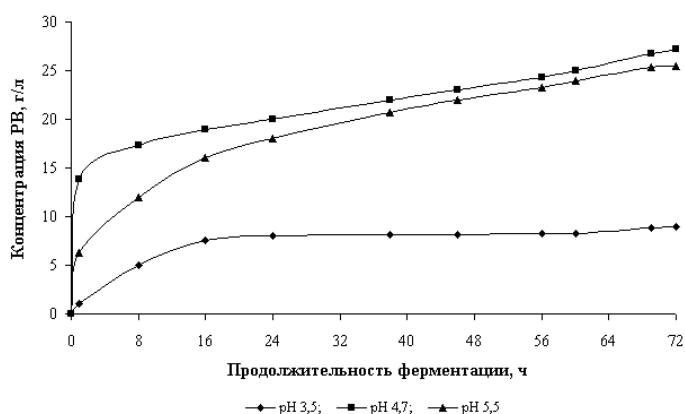
Зависимости концентрации РВ от продолжительности ферментализации для всех трех опытов представлены на рисунке.

Таблица 1. Ферментативные активности индивидуальных ферментных препаратов

Наименование препарата	Ферментативная активность
ЦеллоЛюкс-А (препарат стандартизирован по целлюлазе), грибного происхождения	целлюлазная: 2000±200 ед/г; ксилазная: 8000 КС; β -Глюканазная: до 1500 β -ГЛС;
Брюзайм ВGX (препарат стандартизирован по гемицеллюлазе), продуцент <i>Trichoderma longibrachiatum</i>	ксилазная: 6500 + 5% ед КС/см ³ ; β -Глюканазная: 1700 + 5% ед β -ГЛС/см ³ ; целлюлазная: 1500 ед. + 5% ед КМП/см ³

Таблица 2. Условия ферментализации влажного субстрата ТЦ М

№ п/п	Концентрация субстрата, г/л	Температура, °С	pH	Масса ферментов
Опыт 1	30	50	3,5	0,45 г Брюзайм и 0,45 г ЦеллоЛюкс-А
Опыт 2	30	50	4,7	0,45 г Брюзайм и 0,45 г ЦеллоЛюкс-А
Опыт 3	30	50	5,5	0,45 г Брюзайм и 0,45 г ЦеллоЛюкс-А



Зависимость концентрации РВ (в пересчете на глюкозу) в гидролизате от продолжительности процесса при ферментативном гидролизе ТЦ М при различных значениях pH

Спустя всего 1 ч ферментализа ТЦ М (рис.) наблюдали следующую зависимость концентраций РВ от рН: при рН 4,7 – 14,5 г/л, при рН 5,5 – 6 г/л, при рН 3,5 – 2 г/л. Через 8 ч и последующие 16 ч гидролиза характерная зависимость сохранилась, наивысшие значения концентрации РВ наблюдаются при рН 4,7.

Конечные концентрации РВ (через 72 ч) составили для образца при рН 3,5– 9 г/л, для образца при рН 4,7 – 30 г/л, для образца при рН 5,5 – 25 г/л (табл. 3). По полученным данным можно сделать вывод о следующей зависимости выхода РВ от кислотности среды: (рН 4,7)>(рН 5,5)>(рН 3,5).

Таблица 3. Результаты ферментализа ТЦ М через 72 ч

Образец	Конечная концентрация РВ, г/л	Выход РВ, % (0,9)	Конечная концентрация ксилозы, г/л
Опыт 1 (рН 3,5)	9	27	2,48
Опыт 2 (рН 4,7)	30	81	0,49
Опыт 3 (рН 5,5)	25	75	1,50

Следует обратить внимание, что в диапазоне рН 4,7–5,5 ферментализ целлюлозы со степенью полимеризации 1470 завершился высоким выходом РВ 75–81%, при этом концентрация ксилозы в гидролизате составила всего 0,5–1,5 г/л, что соответствует выходу ксилозы от массы субстрата 1,5–4,5%. Полученные результаты являются необходимыми для проведения эффективного ферментализа данного субстрата в водной среде.

Список литературы

1. Синицын А.П., Гусаков А.В., Черноглазов В.М. Биоконверсия лигноцеллюлозных материалов. М., 1995. 224 с.
2. Zhiying Yu. Evaluation of the factors affecting avicel reactivity using multi-stage enzymatic hydrolysis // Biotechnology and Bioengineering. 2011. URL: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/bit.24386/abstract>. DOI: 10.1002/bit.24386
3. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.
4. Золотухин В.Н., Будаева В.В. Сравнительная характеристика целлюлоз, полученных щелочной делигнификацией из нетрадиционного сырья // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : материалы V Всерос. конф., Барнаул, 2012. С. 75–77.
5. Студеникина С.А., Макарова Е.И. Исследование ферментативного гидролиза целлюлоз при различных температурах // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности : материалы VI Всерос. научно-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием. Бийск, 2013. С. 296–299.

МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ К ФЕРМЕНТАТИВНОМУ ГИДРОЛИЗУ

Т.П. Щербакова¹, Е.В. Удоратина¹, Е.И. Макарова², В.В. Будаева²

¹Институт химии Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, 167982 (Россия),
e-mail: sher.taty@mail.ru

²Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск,
659322 (Россия)

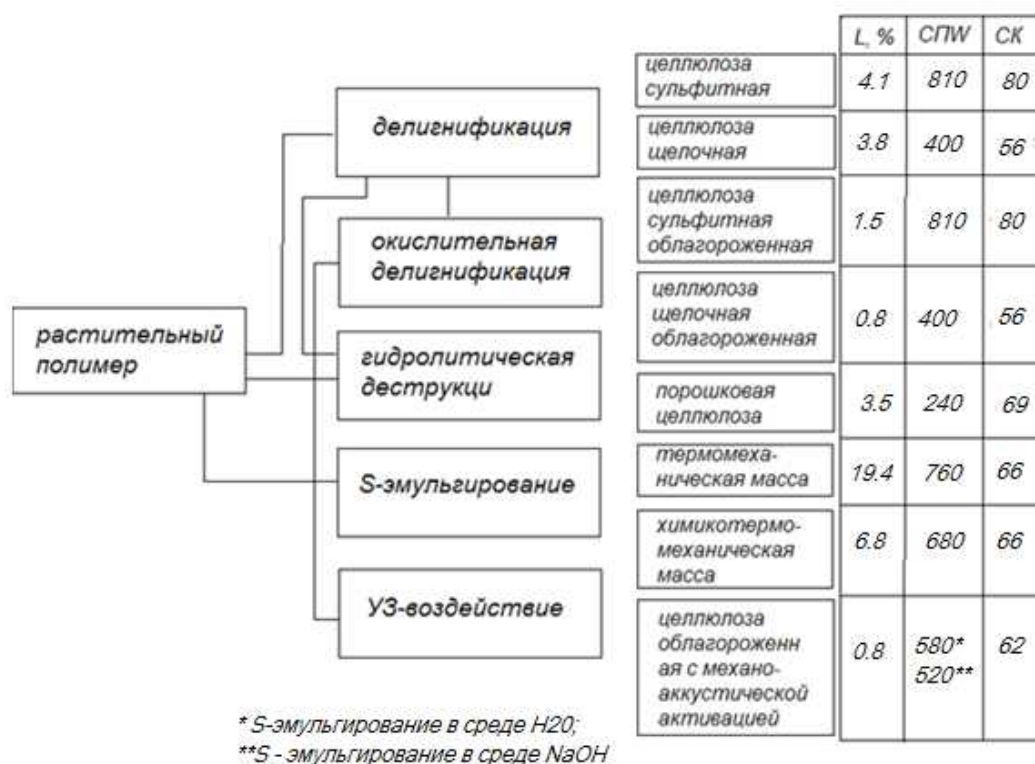
Разработка жизнеспособных и масштабируемых технологий производства биотоплива из возобновляемого растительного сырья и отходов растительного происхождения остается одним из стратегических направлений фундаментальных исследований Российской академии наук.

Представленная работа направлена на поиск эффективных методов повышения реакционной способности лигноцеллюлозных растительных материалов на пригодность для успешного ферментативного гидролиза.

В данной работе представлено исследование по влиянию предварительных обработок (химических, механохимических) на качество получаемых субстратов для ферментативного гидролиза с использованием в качестве сырья травянистого происхождения соломы ржи, отобранной в конце вегетативного периода (Республика Коми, г. Сыктывкар). Солома ржи характеризуется содержанием: целлюлозы – 35,0%, пентозанов – 31,0%, лигнина – 23,0%, минеральных веществ – 3,8%, экстрактивных веществ – 2,8%.

Известно [1–3], что качество субстрата для ферментативного процесса определяется рядом факторов: чистотой растительного полисахарида, степенью полимеризации (СП^W) и степенью кристалличности (СК).

Исследуемые образцы подвергнуты предварительной обработке в различных комбинаторных режимах: высокотемпературной делигнификации (сульфитным и щелочным методом), механическому S-эмульгированию и УЗ-воздействию (рис.).



Классификация обработок и качественная характеристика полученных образцов соломенной целлюлозы

В основу методов повышения реакционной способности лигноцеллюлозных растительных материалов положены химические (щелочная и кислотная делигнификация) и механохимические (S-эмульгирование, УЗ-активация) [4].

Высокотемпературная делигнификация позволяет добиться снижения содержания лигнина в образце соломы на 80% (с 23,0 до 4,1%). Выход образца составляет ~50%. Последующая окислительная делигнификация пероксидом водорода (в режиме образования гидропероксид-анионов) позволяет снизить содержание лигнина в образце до 0,8.

Процесс S-эмульгирования в водной среде характеризуется высоким выходом (~85÷95%) и практически полным сохранением природного компонентного состава (содержание лигнина снижается лишь на 3,6% и составляет 19,4%).

Процесс S-эмульгирования 1%-ном водном растворе гидроксида натрия характеризуется снижением выхода образца до 70% и снижением содержания лигнина в образце на 72% (до 6,8%).

Использование УЗ-интенсификации процесса на стадии окислительной делигнификации пероксидом водорода образца, полученного S-эмульгированием в водной среде в большей степени сказывается на значении содержания лигнина снижая его на 88% (до 0,8%), что сравнимо с высокотемпературной делигнификацией сырья.

Образцы, полученные высокотемпературной делигнификацией и механическим S-эмульгированием, незначительно отличаются по значению средней степени полимеризации (по вязкости в растворе кадоксена) и характеризуются значениями 810 и 760 соответственно. УЗ-интенсификация в процессе окислительной делигнификации пероксидом водорода способствует снижению СП на 28,4 и 35,8%, что соответствует СП 580 и 520 для водной и щелочной среды [5].

В процессе химической и механоакустической обработок происходят изменения не только в составе лигноцеллюлозных образцов, но и в надмолекулярной структуре полимера (соотношение кристаллических и аморфных участков). Проведен РФА: дифрактограммы всех образцов характерны для структурной модификации целлюлозы I. Расчет значений степени кристалличности (по методу Сегала) показал, что сульфитная высокотемпературная делигнификация образцов соломы с последующей окислительной делигнификацией пероксидом водорода приводит к повышению СК на 6% от исходного значения (75%), составляя при этом 80%. В результате S-эмульгирования растительного полимера в водной среде значение СК понижается до 66%, что указывает на аморфизацию образца. Комбинация механоакустических воздействий приводит к еще большей аморфизации, СК составляет 62% [5, 6].

Полученные образцы лигноцеллюлозных композиций были использованы в качестве субстратов для гидролиза ферментным комплексом, состоящим из препаратов «Брюзайм BGX» и «Целлолюкс-А».

Реакционную способность лигноцеллюлозных материалов при ферментативном гидролизе оценивали по накоплению редуцирующих веществ (РВ) и конечной концентрации пентоз в гидролизатах [2, 5].

Показано, что субстраты на основе соломы ржи характеризуются постепенным накоплением РВ в гидролизатах, причем более эффективно на субстрате, подготовленном сульфитной высокотемпературной делигнификацией и последующей окислительной делигнификацией стабилизированным перексидом водорода соломенного сырья. Вклад пентоз в выход РВ составляет всего 13%, что свидетельствует о получении глюкозо-пентозного гидролизата с преимуществом глюкозы [2].

Работа выполнена при поддержке совместного проекта фундаментальных исследований № 12-С-3-1007, выполняемого ИХ Коми НЦ УрО РАН совместно с ИПХЭТ СО РАН.

Список литературы

1. El-Zawawy W.K., Ibrahim M.M., Abdel-Fattah Y.R., Soliman N.A., Mahmoudc M.M. Acid and enzyme hydrolysis to convert pretreated lignocellulosic materials into glucose for ethanol production // Carbohydrate Polymers. 2011. Vol. 84. Pp. 865–871.
2. Будаева В.В., Скиба Е.А., Макарова Е.И., Золотухин В.Н., Сакович Г.В., Удоратина Е.В., Кувшинова Л.А., Щербакова Т.П., Кучин А.В. Получение лигноцеллюлозных материалов из недревесного сырья и исследование их в качестве субстратов ферментативного гидролиза // Ползуновский вестник. 2013. №1. С. 215–219.
3. Клесов А.А., Сеницын А.П. Влияние физико-химических и структурных факторов целлюлозы на эффективность ее ферментативного гидролиза // Биоорганическая химия. 1981. Т. 7, №12. С. 1801–1812.
4. Шаполова Е.Г., Бычков А.Л., Ломовский О.И. Механическая активация процесса ферментативного осахаривания углеводов рисовой шелухи // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. №5. С. 639–644.
5. Щербакова Т.П., Удоратина Е.В., Макарова Е.И., Будаева В.В. Влияние механохимических воздействий на эффективность ферментативного гидролиза лигноцеллюлозного сырья // Ползуновский вестник. 2013. №3. С. 225–230.
6. Щербакова Т.П., Котельникова Н.Е., Быховцова Ю.В. Сравнительные изучения образцов порошковой и микрокристаллической целлюлозы различного природного происхождения. Надмолекулярная структура и химический состав порошковых образцов // Химия растительного сырья. 2012. №2. С. 5–14.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ НА ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ ГИДРОЛИЗ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СЫРЬЯ

О.В. Голязимова, А.А. Политов

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия), e-mail: o.golyazimova@gmail.com

Лигноцеллюлозная биомасса – потенциальный источник для получения органических соединений, топлива, пищевых и кормовых добавок, медицинских препаратов, биопластиков и других полезных продуктов. В настоящий момент огромное количество исследований в мире посвящено теме получения биотоплива из растительных отходов, содержащих лигнин и целлюлозу. Одна из причин такого интереса – недостаток ископаемого топлива, другая – развитие и постепенное внедрение в химической промышленности «экологически безопасных» технологий. Экологически устойчивые технологии, то есть технологии безвредные для окружающей среды предполагают исключение агрессивных и потенциально опасных реагентов, максимально полное использование сырья, минимум побочных продуктов, использование катализаторов, в том числе ферментов и другие принципы «зеленой химии». Углеводная часть сырья может быть переработана с помощью ферментативного катализа в растворы моносахаридов и использованы для получения топлива, пищи, химических соединений. Та часть сырья, которая не подвергается гидролизу и содержит в основном полифенолы и остатки углеводов, также представляет собой ценный источник ароматических соединений и других продуктов, например, сорбентов, смол и биопластиков.

Еще одна причина такого широкого интереса к теме переработки растительных материалов – сложность объектов исследования: растительного сырья и ферментов. Растительное сырье не имеет строго определенного химического состава и строения, например количественный и качественный состав углеводной части сырья зависит от вида растения, его возраста и части растения (корень или листья будут иметь разный состав). Другая проблема – особенности ферментативного катализа полисахаридов: ингибирование ферментов продуктами реакции, лигнином и гемицеллюлозами, низкая скорость реакции гидролиза. Для активации гидролиза применяют разные методы увеличения реакционной способности лигноцеллюлозного сырья, в том числе механическую обработку.

Механическую обработку лигноцеллюлозного сырья – измельчение в мельницах и активаторах применяют для того, чтобы уменьшить размер частиц сырья и увеличить реакционную способность целлюлозного субстрата. При механическом воздействии на лигноцеллюлозное сырье происходит разрушение частиц, уменьшается их размер, происходит аморфизация целлюлозы, что увеличивает выход продуктов гидролиза. С другой сторо-

ны механическая обработка приводит разрушению лигнина и выходу растворимых осколков лигнина – лигнина механического размола, что должно негативно влиять на ферменты и уменьшать выход продуктов гидролиза.

Данная работа посвящена изучению влияния механической обработки на ферментативный гидролиз углеводной части сырья. Эксперименты проводили на лигноцеллюлозе масличной пальмы *Elaeis guineensis*, которая содержит 18% лигнина, 26% легкогидролизуемых углеводов и 40% трудногидролизуемых углеводов. Механическую обработку лигноцеллюлозного сырья проводили в лабораторной шаровой мельнице Fritsch pulverizette 5 (Fritsch, Германия). После обработки образцы рассеивали на фракции с разным размером частиц и проводили ферментативный гидролиз частиц лигноцеллюлозы разного размера.

Ферментативный гидролиз проводили при 50 °С, pH 4,7, с нагрузкой фермента 30 ед/г сырья, при гидро-модуле 20. Гидролизат встряхивали термо-шейкере с частотой 150⁻¹, затем определяли содержание продуктов гидролиза: глюкозы и восстанавливающих углеводов.

В работе было исследовано влияние размера частиц обработанной лигноцеллюлозы на выход продуктов гидролиза за первые 1–6 ч ферментативной реакции. Показана зависимость выхода продуктов реакции гидролиза от размера частиц (табл. 1) и индекса кристалличности целлюлозы (табл. 2). Показано уменьшение активности ферментов из-за инактивации ферментов растворимым лигнином механического размола (данные не представлены).

Получены следующие результаты. Чем меньше размер частиц, тем больше выход восстанавливающих сахаров. Выход глюкозы также зависит от размера частиц: частицы с размером 200–300 дают 5,5 мг глюкозы с 1 г сырья, а частицы меньше 32 мкм 10 мг глюкозы с 1 г сырья. Для частиц меньше 200 мкм зависимости от размера не наблюдали: выход глюкозы приблизительно одинаковый, что можно объяснить также инактивацией ферментов растворимыми низкомолекулярными фракциями лигнинов.

Для образцов лигноцеллюлозы с разным размером частиц, но одинаковой кристалличностью целлюлозы (пример в таблице 2, частицы 32–50 и 125–200 мкм, с индексом кристалличности 21 и 18%) характерен почти одинаковый выход сахаров (и глюкозы и восстанавливающих углеводов). Для лигноцеллюлозы с одинаковым размером частиц и разной кристалличностью целлюлозы (таблица 2, частицы 125–200 мкм, индекс кристалличности 18 и 60%) выход восстанавливающих сахаров тем больше, чем меньше кристалличность целлюлозы. Но выход глюкозы одинаковый для обоих образцов. Таким образом, выход продуктов гидролиза определяется не столько размером частиц лигноцеллюлозы, но в большей степени кристалличностью целлюлозы.

Таблица 1. Выход продуктов гидролиза за 1 ч в зависимости от размера частиц

Размер частиц, мкм	Продукты гидролиза мг/г сырья	
	Восстанавливающие углеводы	Глюкоза
Меньше 32	93±9	10,1±1,2
32–50	80±8,8	9,3±1
80–125	79±4	8,2±0,2
125–200	66±5,6	9,5±1,9
200–300	23±1,8	5,55±0,05

Таблица 2. Выход продуктов гидролиза за 1 ч в зависимости от размера частиц и индекса кристалличности целлюлозы. Лигноцеллюлозу измельчали в мельнице Fritsch pulverizette 5 в течение 30 и 70 мин

Размер частиц, мкм	Время обработки, мин	Продукты гидролиза, г/г сырья		Кристалличность, %
		Глюкоза	Восстанавливающие углеводы	
32–50	30	6,5±0,7	64	33
32–50	70	9±1	80	21
125–200	30	9,9±1,3	65,8	60
125–200	70	9,3±1,1	88,5	18

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ЦЕЛЛЮЛАЗНЫХ ФЕРМЕНТОВ

Ф.Б. Баймашева^{1,2}, А.А. Политов^{1,2}, О.В. Голязимова²

¹Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 (Россия)

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия), e-mail: farida.baimasheva@gmail.com

Возобновляемое лигноцеллюлозное сырье – это огромная сырьевая база для получения органических веществ, материалов и топлива. Полисахариды, входящие в состав растительного сырья, могут служить источни-

ком для получения пищевых и кормовых добавок, биопластиков, биотоплива. Но существующие в настоящий момент промышленные технологии переработки растительного сырья, во-первых, не удовлетворяют современным требованиям экологической безопасности, а во-вторых, позволяют получать ограниченное число продуктов. В группе реакционной способности твердых тел в ИХТТМ СО РАН и успешно развиваются методы получения биотоплива второго поколения из возобновляемой растительной биомассы.

Лигноцеллюлозная биомасса представляет собой сложный по составу и строению комплекс полисахаридов и лигнина. Углеводная часть растительного сырья при переработке подвергается гидролизу до моносахаридов. Гидролиз полисахаридов до моносахаров – это каталитический процесс, где в качестве катализатора может быть использованы кислоты или ферменты. Особенностью ферментного катализа является необходимость предварительной подготовки лигноцеллюлозного сырья, которую проводят для того, чтобы увеличить поверхность твердого субстрата, доступную для сорбции молекул ферментов и увеличения выхода продуктов реакции.

Реакция ферментативного гидролиза целлюлозы состоит из нескольких стадий: диффузии молекул ферментов к поверхности нерастворимого в воде субстрата, специфической сорбции ферментов и образования фермент-субстратного комплекса, реакции гидролиза и диффузии продуктов реакции в раствор. Лимитирующая стадия всего процесса – диффузия реагентов и продуктов реакции. Поэтому скорость реакции может быть увеличена с помощью предварительной механической обработки твердого целлюлозного субстрата в мельницах или специальных активаторах, в результате которой происходит измельчение, аморфизация и разупорядочение лигноцеллюлозных материалов, или ускорением массопереноса путем механического воздействия на реагенты во время протекания химической реакции. Для активации целлюлозных субстратов используют различные методы предварительной подготовки сырья: измельчение, удаление лигнина химическими реагентами. Многие из предлагаемых в литературе способов обработки лигноцеллюлозного сырья нельзя применить в промышленных масштабах из-за токсичности используемых реагентов, появления побочных продуктов или высокой стоимости такой обработки. Поэтому универсального метода предварительной обработки не существует, и проблема активации целлюлозных субстратов остается актуальной.

Механическая обработка лигноцеллюлозных субстратов по сравнению с другими методами имеет очевидные преимущества, такие как отсутствие токсичных химических реагентов, отсутствие побочных реакций и их продуктов.

Другое существенное преимущество механических методов обработки сырья – это возможность применения такой обработки непосредственно во время ферментативного гидролиза целлюлозы. Лимитирующая стадия ферментативной реакции гидролиза целлюлозы – диффузия реагентов и продуктов реакции. Поэтому применение механической обработки в процессе гидролиза позволяет одновременно увеличить выход глюкозы за счет активации целлюлозного субстрата и ускорить процесс гидролиза за счет преодоления диффузионных затруднений.

В основе нашей технологии лежат механо-ферментативные процессы, сочетающие ферментативный гидролиз твердого субстрата и различные виды механического воздействия на систему субстрат-фермент-раствор. Мы используем несколько различных видов обработки: обычное механическое перемешивание с помощью мешалки, ультразвуковую обработку системы субстрат – ферментный раствор. При механической обработке, наряду с ускорением гетерогенного гидролиза, наблюдается и инактивация фермента, таким образом, должны существовать некие оптимальные параметры проведения механо-ферментативного гидролиза.

Целью данной работы являлось изучение механической устойчивости ферментов при различных видах механического воздействия: ультразвуковой обработке системы фермент-субстрат, при перемешивании ферментного раствора.

Исследования выполнены на модельном целлюлозном субстрате, при проведении экспериментов использованы коммерческие целлюлазный ферментный препарат Целло-Люкс А, («СИББИОФАРМ» г. Бердск).

В работе приводятся результаты изменения активности гидролазных ферментов, находящихся в растворе и на поверхности субстрата при механической обработке, сравнивается устойчивость иммобилизованных и неиммобилизованных целлюлаз. Определены параметры механического воздействия, при котором наблюдается падение активности ферментов и даны рекомендации для оптимального проведения гидролиза модельных объектов.

ФЕРМЕНТАТИВНАЯ ОБРАБОТКА МОРСКИХ ВОДОРОСЛЕЙ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОРМОВЫХ ДОБАВОК ДЛЯ МАРИКУЛЬТУРЫ

И.А. Кадникова, Н.М. Аминина, А.М. Рогов

ФГУП ТИНРО-ЦЕНТР, пер. Шевченко, 4, Владивосток, 690091 (Россия), e-mail: kadnikova@tinro.ru

Современный уровень развития биотехнологии показывает, что ферментация – это наиболее эффективный способ обработки морского растительного сырья для получения различной продукции: пищевой, БАВ, кормовых добавок.

Ферментированные продукты растительного сырья оказывают положительный эффект на объекты животноводства и растениеводства. Продукты гидролиза водорослей широко используются в хозяйствах марикультуры за рубежом [1, 2]. Интенсивное развитие марикультуры на Дальнем Востоке увеличивает спрос на корма, в частности для трепанга, которые в нашей стране не производятся. Для молоди трепанга корма должны быть высокопитательными и легкоусвояемыми. Поиск ферментов для деструкции полисахарид-белковых комплексов является первоочередной задачей при получении ферментализатов из водорослей. Одним из простых вариантов в этом случае является использование ферментных комплексов организмов, питающихся водорослями.

Известно, что внутренности иглокожих содержат набор ферментов, действующих на полисахариды водорослей, в частности альгинатлиазы. Хотя до сих пор еще не ясно, вырабатывают ли эти ферменты иглокожие или это результат действия присутствующих в них микроорганизмов [3].

В связи с этим целью настоящей работы является исследование возможности ферментативной обработки морских водорослей с использованием комплекса ферментов внутренностей кукумарии *Cucumaria japonica*.

В качестве сырья использовали ламинарию (сахарину) японскую *Laminaria (Saccharina) japonica* воздушно-сухую шинкованную или в виде порошка.

Комплекс ферментов из мороженных внутренностей кукумарии получали экстракцией 0,2 М натриевым фосфатным буфером при pH 6, температуре 2–5 °C в течение 8 ч. Затем полученным ферментным комплексом обрабатывали морские водоросли. Водоросли заливали водой с гидромодулем (ГМ) 1 : 15 (воздушно-сухая ламинария:вода) или ГМ 1 : 10 (восстановленная ламинария:вода) или фосфатным буфером pH 6 с ГМ 1 : 8 (воздушно-сухая ламинария:буфер), с последующим добавлением свежеприготовленного комплекса ферментов в количестве 0,4–0,5 мл/г водоросли. Гидролиз проводили при температуре 30 °C в течение 8 ч. Смесь после обработки прогревали при температуре 80 °C в течение 20 °C. Экстракты после обработки сливали, образцы ламинарии сушили, измельчали.

Водоросли исследовали стандартными методами по ГОСТу 26188-84 [4]. Общее содержание азотистых веществ определяли микрометодом по Кьельдалю на приборе «Kjeltec auto» 10 SO Analyser (Tecator, Япония).

Содержание легкогидролизуемых полисахаридов проводили колориметрическим методом при длине волны 620 нм [5].

Содержание альгиновой кислоты определяли титрометрическим методом согласно методическим рекомендациям [6].

Относительную биологическую ценность водорослей до и после обработки проводили экспресс-методом на тест-культуре инфузорий *Tetrachymena pyriformis* [7].

Результаты химического состава водорослей свидетельствуют о прохождении в них ферментного гидролиза: количество легкогидролизуемых полисахаридов (ЛГП) уменьшается, а небелковый азот (N н/б) увеличивается (табл. 1). После обработки водорослей экстрактом теряются низкомолекулярные вещества, в том числе минеральные. За счет этого после обработки в водорослях увеличивается концентрация высокомолекулярных белков и полисахаридов (альгиновой кислоты). В буферном растворе сильнее идет гидролиз альгиновой кислоты, чем в воде, о чем свидетельствует уменьшение ее содержания в водоросли до 30,2%.

Таблица 1. Химический состав ламинарии японской до и после обработки ее комплексом ферментов из внутренностей кукумарии

Сырье	Условия гидролиза	Содержание, % сухого вещества				N н/б, мг/100 г
		Минеральные	Белок (Nx 6,25)	ЛГП (в пересчете на глюкозу)	Альгиновая кислота	
Шинкованная	-	18,9	6,6	39,0	33,6	290
Воздушно-сухая	ГМ 1 : 15, 30 °C, 8 ч	12,5	7,9	30,2	47,5	340
Восстановленная	ГМ 1 : 10, 30 °C, 8 ч	13,2	8,1	28,4	44,0	340
Восстановленная	ГМ 1 : 8, 30 °C, pH 6; 8 ч	16,2	7,7	28,3	30,2	340
Порошок воздушно-сухой	-	22,2	7,4	32,0	37,5	300
	ГМ 1:10, 30 °C, 8 ч	21,2	12,1	31,8	26,2	340

Таблица 2. ОБЦ ламинарии японской до и после ее обработки ферментным комплексом

Образец	ОБЦ, %
Порошок	10,7
Порошок после гидролиза	26,9

В результате обработки комплексом ферментов сухого порошка ламинарии гидролиз полисахаридов проходит интенсивнее, количество альгиновой кислоты уменьшается на 30%. Содержание легкогидролизуемых полисахаридов почти не меняется, вероятно, за счет перехода в эту категорию части альгиновой кислоты после ферментного гидролиза.

Исследовали относительную биологическую ценность (ОБЦ) образцов ламинарии до и после обработки ферментным комплексом из внутренностей кукумарии (табл. 2).

Показано, что в результате ферментативной обработки порошка наблюдается увеличение ОБЦ по сравнению с исходным образцом (10,7%)

Таким образом, данные по химическому составу свидетельствуют, что в результате обработки водорослей ферментным комплексом из внутренностей кукумарии в них происходит гидролиз белков и полисахаридов, причем интенсивнее при использовании в качестве среды буферного раствора (рН 6). Усиливает этот процесс и степень измельчения водоросли до порошка. Определение ОБЦ подтверждает эти выводы и позволяет предположить, что использование в марикультуре водорослей в виде кормовой добавки после ферментативного гидролиза будет более эффективным, чем применение необработанных водорослей.

Список литературы

1. Ashida T., Okimasu E., Amemura A. Effects of fermented vegetable product on hemolysis and lipid peroxidation of Japanese flounder *Paralichthys olivaceus* // Fish. Sci. 2002. Vol. 68. Pp. 1324–1329.
2. Yuan X., Yang Y., Zhou Y., Mao Y., Zhang T., Liu Y. The influence of diets containing dried bivalve feces and/or powdered algae on growth and energy distribution in sea cucumber *Apostichopus japonicus* (Selenka) (Echinodermata: Holothuriadea) // Aquaculture. 2006. Vol. 256. Pp. 457–467.
3. Богатыренко Е.А., Бузолева Л.С., Чши Ч. Потенциальные пробиотики дальневосточного трепанга *Apostichopus japonicus*, продуцирующие пищеварительные ферменты // Микробиология. 2010. Т. 79, №2. С. 193–198.
4. ГОСТ 26185-84. Водоросли морские, травы морские и продукты их переработки. Методы анализа. М., 1984. 53 с.
5. Крылова Н.Н., Ляковская Ю.Н. Физико-химические методы исследования продуктов животного происхождения. М., 1965. С. 34–38.
6. Аминина Н.М. Методы определения содержания альгиновой кислоты и соотношения в ней урановых кислот. Методические рекомендации. Владивосток, 1991. 16 с.
7. Шульгин Ю.П., Шульгина Л.В., Петров В.А. Ускоренная биогенная оценка качества и безопасности сырья и продуктов из водных биоресурсов: монография. Владивосток, 2006. 124 с.

ФЕРМЕНТАТИВНЫЕ ГИДРОЛИЗАТЫ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ КАК ПИТАТЕЛЬНАЯ СРЕДА ДЛЯ СИНТЕЗА БИОЭТАНОЛА

Е.А. Скиба¹, Е.Г. Шахматов², Е.В. Удоратина²

¹Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 (Россия), e-mail: ipcet@mail.ru, eas08988@mail.ru

²Институт химии Коми научного центра УрО РАН, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, 167982 (Россия), e-mail: sher.taty@mail.ru

Химический состав ферментативных гидролизатов (ФГ) определяется видом целлюлозосодержащего сырья, из которого получают гидролизат, способом его химической подготовки к ферментализу, селективностью действия ферментного комплекса и непосредственно условиями проведения ферментативного гидролиза. Кроме того, совокупность этих технологических операций определяет биологическую доброкачественность ферментативного гидролизата и, соответственно, его пригодность для биосинтеза этанола.

Сырьём для получения ФГ являлись биомасса энергетического растения *Мискантуса китайского* сорта Сорановский (М) и плодовые оболочки овса (ПОО). Методом азотнокислой варки из них получены лигноцеллюлозные материалы (ЛЦМ), которые использовались в качестве субстратов для ферментативного гидролиза. Характеристики субстратов приведены в таблице 1.

Ферментализ проводился смесью ферментных препаратов «Целлолюкс-А» в количестве 0,04 г /1 г субстрата и «Брюзайм» в количестве 0,2 г /1 г субстрата. Ферментация проводилась при температуре (46±2) °С при рН 4,6–4,8, в водной среде, перемешивание осуществлялось на платформе «ПЭ–6410 М» с частотой 150 об/мин в течение 72 ч. Концентрация субстрата – 90 г/л. В таблице 2 приведены результаты ферментализа. Выход редуцирующих веществ рассчитан с учетом коэффициента, связанного с присоединением молекулы воды к ангидрогликозным остаткам соответствующих мономерных звеньев в результате ферментативного гидролиза.

Таблица 1. Характеристики субстратов

Характеристики, м.д., %	Субстрат	
	ЛЦМ М	ЛЦМ ПОО
Целлюлоза по Кюршнеру*	88,6	79,2
Влага	6,2	5,1
Зола*	4,8	8,2
Пентозаны*	7,9	9,2
Лигнин*	10,8	13,8

* в пересчете на абсолютно сухое вещество

Таблица 2. Результаты ферментализации ЛЦМ

Показатели ферментализации	Субстрат	
	ЛЦМ М	ЛЦМ ПОО
Концентрация РВ в гидролизате, г/л	61,8	67,9
Выход РВ, % от массы субстрата	61,8	67,9
Выход РВ, % от массы гидролизуемых компонентов	71,7	94,2

Неполный гидролиз может объясняться как несогласованностью действия индивидуальных ферментов, входящих в состав ферментной композиции (известно, что триходермальные препараты обеднены целлюлазой [1]), так и явлениями субстратного ингибирования [2] и адсорбции ферментов на субстрате [3]. Высокий выход РВ на стадии ферментализации позволяет исключить версию об ингибировании ферментов лигнином, часто высказываемую в литературе [2, 4]. Нами было показано, что при азотнокислой варке происходит нитрование лигнина, а отмывка водой полученного ЛЦМ от продуктов нитрования позволяет получить субстрат с высокой реакционной способностью к ферментализации, несмотря на достаточно высокое содержание в субстрате лигнина (табл. 1). Таким образом, химическая предобработка сырья методом азотнокислой варки позволяет получать качественный субстрат для ферментализации в одну стадию [5].

Идентификацию моносахаридов (в виде соответствующих ацетатов-полиолов) проводили методом ГЖХ: SHIMADZU GC-2010AF (detector – FID, gas-carrier – He).

Глюкоза является основным моносахаридом ферментативных гидролизатов из обоих видов сырья. В пересчете на РВ её доля составляет 90,2% для ФГ ЛЦМ М и 84,0% для ФГ ЛЦМ ПОО. Следует отметить, что данным методом нельзя количественно определить наличие в гидролизатах ди-, три- и тетрасахаридов, которые могли образоваться при неполном ферментализации целлюлоз и гемицеллюлоз ЛЦМ. Качественно неполный ферментализ подтверждается при изменении условий определения моносахаридного состава, а именно, добавлении стадии гидролиза с помощью трифторуксусной кислоты (ТФУ). К навескам лиофильно высушенных при температуре 20 °С и конечном вакууме в 0,05 mBar гидролизатов добавляли 2 М ТФУ и гидролизовали 3 ч при 100–105 °С. После этого проводили стандартную подготовку и анализ образцов. После этого суммарное содержание моносахаридов увеличилось для ФГ ЛЦМ М на 1,85 % от массы СВ, для ФВ ЛЦМ ПОО – на 6,4 %.

Для определения биологической доброкачественности гидролизатов использовали штамм *Saccharomyces cerevisiae* ВКПМ У-1693. Вывод о доброкачественности делали по морфофизиологическим характеристикам дрожжей в процессе брожения и выходу этанола. Гидролизаты подвергали стерилизации при 0,5 атм в течение 30 минут. После проверки стерильности в гидролизаты вносили по 10 % засевных дрожжей, имеющих следующие характеристики: общее количество дрожжей 141,5 млн. КОЕ/мл, в том числе почкующихся – 27,6%. Культивирование проводилось в анаэробных условиях при 28 °С в течение 3 сут.

Анализируя морфофизиологическое состояние клеток дрожжей в процессе брожения (табл. 4), можно сделать вывод, что нативные гидролизаты не подавляют биологическую активность дрожжей (доля почкующихся и мертвых клеток соответствуют нормам, принятым в отрасли [6]), но и не являются полноценной питательной средой для их развития (общее количество дрожжей и доля упитанных клеток ниже нормы). Это можно объяснить недостатком азотного и фосфорного питания, внесение в среду источников аммонийного азота и азота аминокислот, а также фосфатов позволит скорректировать состав питательных сред и повысить выход этанола.

В данном случае, при сбраживании нативных гидролизатов, получен выход этанола от теоретического 70,9% для ФГ ЛЦМ М и 58,9% – для ФГ ЛЦМ ПОО. Эти результаты соответствуют выходу этанола на гидролизных заводах его: практический выход спирта на гидролизных заводах составляет 55–79% от теоретического [7].

По результатам данной работы можно сделать следующие выводы:

- показано, что ферментализацией ЛЦМ, выработанных методом азотнокислой варки из биомассы мискантуса или из плодовых оболочек овса, можно получить преимущественно глюкозные ферментативные гидролизаты;
- установлено, что ферментативные гидролизаты ЛЦМ являются биологически доброкачественной средой для биосинтеза этанола;
- получен биоэтанол с выходом, соответствующим выходу спирта на гидролизных заводах.

Таблица 3. Моносахаридный состав ферментативных гидролизатов

Моносахариды	Содержание, % к массе сухих веществ	
	ФГ ЛЦМ М	ФГ ЛЦМ ПОО
Рамноза	–	–
Арабиноза	–	–
Ксилоза	5,4	8,0
Манноза	2,2	1,7
Глюкоза	75,8	53,5
Галактоза	0,6	0,5
Итого:	84,0	63,7

Таблица 4. Морфофизиологические характеристики дрожжей в процессе спиртового брожения ФГ ЛЦМ

Продолжительность брожения, сутки	Количество дрожжей			
	всего, млн. КОЕ /мл	почкующихся, %	упитанных, %	мертвых, %
ФГ ЛЦМ М				
1	38,0	52,6	45	2
2	51,5	36,9	40	3
3	69,5	21,6	30	3
ФГ ЛЦМ ПОО				
1	36,0	41,6	45	1
2	52,0	25,0	40	2
3	52,5	21,3	35	2

Работа выполнена при поддержке совместного интеграционного проекта №11 фундаментальных исследований ИПХЭТ СО РАН и ИХ Коми НЦ УрО РАН «Химическая, механохимическая и ферментативная деструкция целлюлозосодержащего сырья для получения ценных продуктов».

Список литературы

1. Синицын А.П., Гусаков А.В., Скомаровский А.А., Кондратьева Е.Г., Осипов Д.О., Правильников А.Г., Андрианов Р.М., Окунев О.Н., Беккарев А.О., Матыс В.В., Кошелев А.В., Бубнова Т.В., Берлин А.Х. Новые препараты целлюлаз для высокоэффективного осахаривания лигноцеллюлозных материалов // Вестник биотехнологии и физико-химической биологии имени Ю.А. Овчинникова. 2010. Т. 6, №2. С. 11–15.
2. Синицын А.П., Гусаков А.В., Черноглазов В.М. Биоконверсия лигноцеллюлозных материалов. М., 1995. 224 с.
3. Zhiying Yu Evaluation of the factors affecting avicel reactivity using multi-stage enzymatic hydrolysis // Biotechnology and Bioengineering. 2012. Vol. 109, N5. Pp. 1131–1139.
4. Кислухина О., Кюдулас И. Биотехнологические основы переработки растительного сырья. Каунас, 1997. 183 с.
5. Скиба Е.А., Момот Т.О., Бычин Н.В., Золотухин В.Н. Ферментативный гидролиз лигноцеллюлозных материалов в зависимости от способа их подготовки // Ползуновский вестник. 2013. №3. С. 197–202.
6. Римарёва Л.В., Воронцова Н.Н. Микробиологический контроль спиртового и ферментного производств. М., 2005. 200 с.
7. Агеев Л.М., Корольков С.И. Химико-технический контроль и учёт гидролизного и сульфитно-спиртового производства. М., Л., 1953. 403 с.

ЗАВИСИМОСТЬ ВЫХОДА БИОЭТАНОЛА ОТ ВИДА СЫРЬЯ И СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ ЦЕЛЛЮЛОЗ

О.В. Байбакова

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 (Россия), e-mail: olka_baikakova@mail.ru

Комплексная переработка лигноцеллюлозной биомассы химическими и/или биотехнологическими методами в спектр конкурентоспособных продуктов и энергию (biorefinery) [1] является современным и фундаментальным направлением промышленной биотехнологии, использующей ежегодно возобновляемое растительное сырье для выработки индивидуальных веществ: моносахаридов, спиртов, кислот и мономеров биоразлагаемых полимеров для химической промышленности, энергетики и медицины. Приоритетным направлением данной области знаний является разработка способов получения биоэтанола второго поколения [2].

Производство биоэтанола второго поколения – биоэтанола из целлюлозосодержащего сырья – тормозится экономикой в плане затрат на предобработку, включающую физические, химические и термические процессы, в которых условия предобработки комбинируют все три эффекта. В ИПХЭТ СО РАН биоконверсия биомассы мискантуса и отходов переработки злаков в топливо осуществляется по следующей принципиальной схеме, приведённой на рисунке.

Целью данной работы являлось исследование зависимости выхода биоэтанола от вида сырья и способа получения технических целлюлоз (ТЦ).

Субстратами для получения биоэтанола являлись ТЦ, полученные азотнокислым (АС) и комбинированным способом (КС) на опытном производстве в ИПХЭТ СО РАН из энергетической злаковой культуры мискантус (М) *Miscanthus sinensis* – Andersson, веерник китайский сорта Сорановский, и многотоннажного отхода сельского хозяйства в Алтайском крае – плодовых оболочек овса (ПОО). Оба способа получения целлюлозы выбраны в силу доступности, простоты исполнения, дешевизны используемых реактивов, возможности выполнения на стандартном емкостном оборудовании. Азотнокислая варка заключается в обработке измельченного сырья разбавленной азотной кислотой и затем разбавленным раствором гидроксида натрия [3, 4]. При комбинированном способе сырьё обрабатывается теми же реактивами в обратном порядке [5].

Ферментативный гидролиз влажных ТЦ проводился в ферментаторе общим объемом 11 л [6] мультиэнзимной композицией, состоящей из доступных на рынке ферментных препаратов: «Брюзайм ВГХ», «Целлолюкс-А» и «Рапидаза ЦР» в количестве 0,04 г/г субстрата.

Гидролизаты после фильтрации и пастеризации без выдержки при 100 °С охлаждались и направлялись на сбраживание с помощью дрожжей ВКПМ *Saccharomyces cerevisiae* Y-1693 (ФГУП «ГосНИИгенетика», Москва). Количество инокулята – 5%. Брожение осуществлялось в анаэробных условиях при температуре 28 °С, активной кислотности 4,5 ед. рН в течение 3 сут.

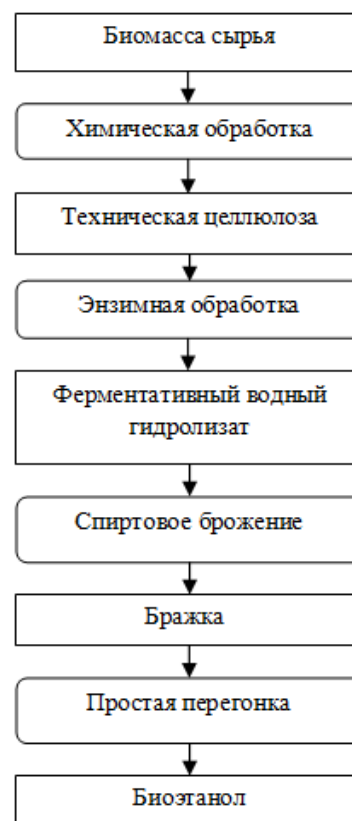
Концентрацию редуцирующих веществ (РВ) определяли спектрофотометрически с помощью реактива 3,5-динитро-салициловой кислоты (спектрофотометр «UNICO» UV-2804, США) в пересчете на глюкозу. Активная кислотность измерялась потенциометрически (рН-метр Cheser-1). Объемную долю спирта в бражках определяли ареометром в дистилляте, полученном перегонкой спирта из бражки согласно ГОСТ Р 51135-2003 [7]. Этанол из бражки сконцентрирован методом простой перегонки и дополнительной очистке не подвергался. Выход спирта из тонны сырья по литературным источникам и опытным данным представлен в сводной таблице.

В зависимости от вида сырья и способа варки технической целлюлозы выход спирта колеблется от 8,8 до 20,5%. Выход биоэтанола для опытных образцов сопоставим с выходом этанола из тонны картофеля или сахарной свеклы. Наиболее высокий выход получен для технической целлюлозы из плодовых оболочек овса (комбинированный способ) – 20,5%, он сопоставим с выходом этанола из древесного сырья. Комбинированный способ получения технических целлюлоз из плодовых оболочек овса и мискантуса позволяет получать этанол с выходом, более высоким, чем на действующих современных заводах по ферментативной переработке других видов недревесного целлюлозосодержащего сырья (соломы пшеницы и багассы): 16,5–20,5 дал/т сырья против 11,3–11,8 дал/т сырья [10, 11].

Представленные результаты показывают, что достаточно простые и технологичные способы переработки технических целлюлоз позволяют получить неплохой выход этанола.

Выход спирта из 1 тонны сырья

Сырье	Этанол из 1 т, дал
Пищевое сырье	
Картофель	10,0
Зерно	30,0–32,0
Сахарная свекла	12,0
Меласса	30,0–32,0
Непищевое сырье	
ПОО (химический гидролиз) [8]	5,7
Древесина (химический гидролиз) [9]	17,0–18,0
Солома пшеницы (ферментативный гидролиз) [10]	11,3
Багасса (ферментативный гидролиз) [11]	11,8
Опытные данные	
Мискантус (азотнокислый способ; ферментативный гидролиз)	8,8
Мискантус (комбинированный способ; ферментативный гидролиз)	16,5
Плодовые оболочки овса (азотнокислый способ; ферментативный гидролиз)	12,5
Плодовые оболочки овса (комбинированный способ; ферментативный гидролиз)	20,5



Принципиальная технологическая схема получения биоэтанола из биомассы мискантуса и плодовых оболочек овса

Список литературы

1. Кузнецова О.Ю. Современные аспекты развития бионано- и/или нанобиотехнологии // Вестник Казан. технол. ун-та. 2013. Т. 16, №3. С. 156–163.
2. Somerville C., Youngs H., Taylor C., Davis S.C., Long S.P. Feedstocks for lignocellulosic biofuels // Science. 2010. Vol. 329. P. 790–792.

3. Будаева В.В., Гисматулина Ю.А., Золотухин В.Н., Сакович Г.В., Вепрев С.Г., Шумный В.К. Показатели качества целлюлозы, полученной азотнокислым способом в лабораторных и опытно-промышленных условиях из мисканту-са // Ползуновский вестник. 2013. №3. С. 162–168.
4. Гисматулина Ю.А., Будаева В.В. Химический состав российского мисканту-са и качество целлюлозы, полученной из него // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. Т. 21, №5. С. 539–544.
5. Золотухин В.Н., Будаева В.В. Сравнительная характеристика целлюлоз, полученных щелочной делигнификацией из нетрадиционного сырья // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : материалы V Всерос. конф. Барнаул, 2012. С. 75–77.
6. Павлов И.Н. Установка для исследования биокаталитического превращения продуктов переработки недревесного сырья // Катализ в промышленности. 2014. №1. С. 66–72.
7. ГОСТ Р 51135-2003. Изделия ликероводочные. Правила приемки и методы анализа. Технические требования. Введ. 1998-03-02. М., 2003. 116 с.
8. Luciana Cristina Silveira Chaud, Débora Danielle Virgínio da Silva, Rafael Taino de Mattos and Maria das Graças de Almeida Felipe. Evaluation of Oat Hull Hemicellulosic Hydrolysate Fermentability Employing *Pichia stipites* // Brazilian archives of biology and technology. 2012. Vol. 55. N5. Pp. 771–777.
9. Гельфанд Е.Д. Основы технологии биоэтанола. Архангельск, 2005. 54 с.
10. Разумовский С.Д., Подмастерьев В.В., Зеленецкий А.Н. Механо-химические методы активации процессов предобработки биомассы // Катализ в промышленности. 2010. №5. С. 53–57.
11. Run-Cang Sun. Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels // Chemistry, Extractives, Lignins, Hemicelluloses and Cellulose. Elsevier, 2010. P. 154.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТЕЙ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГЛУБИННОГО МИЦЕЛИЯ СЕРНО-ЖЕЛТОГО ТРУТОВИКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БЕЛКОВЫХ ПИЩЕВЫХ И КОРМОВЫХ ПРОДУКТОВ

О.В. Киселева, С.В. Терентий, В.В. Тарнопольская, К.А. Квиткевич, П.В. Миронов

*Сибирский государственный технологический университет, ул. Мира, 82, Красноярск, 660049
(Россия), e-mail: ufimceva-olga@mail.ru*

Дефицит белка в России в последние годы оценивается величиной около 1 млн т в год. Сельское хозяйство в настоящее время и в ближайшем будущем не в состоянии обеспечить производство такого количества белка в виде продукции животноводства и птицеводства.

Альтернативой может стать высокоэффективное биотехнологическое производство белка на растительных углеводных субстратах, получение которых не является серьезной проблемой для сельского хозяйства. Биотехнологическое производство позволит получать продукцию в виде биомассы с высоким содержанием белка в десятки и сотни раз быстрее, чем при выращивании с/х животных [1].

Наиболее перспективной биотехнологией для получения белка в настоящий момент является глубинное культивирование мицелия съедобных базидиальных грибов. Грибной белок, как правило, характеризуется относительно сбалансированным аминокислотным составом и высоким содержанием незаменимых аминокислот [2]. Перспективным является также использование глубинного мицелия в качестве посевного материала для выращивания плодовых тел некоторых видов грибов. При этом следует отметить, что выращивание биомассы глубинным способом по скорости процесса более чем на порядок выше, чем традиционное получение плодовых тел [3].

Целью работы явилось исследование химического состава и оценка возможностей ее использования для получения белковых пищевых и кормовых продуктов. Для этого был изучен химический состав и проведена оценка безвредности биомассы мицелия, а так же исследован аминокислотный состав белков мицелия, определена ее биологическая ценность для дальнейшего использования биомассы мицелия в качестве белковых пищевых добавок.

Объектом исследования являлся штамм *Laetiporus sulphureus*, выделенный в виде чистой культуры из плодовых тел, собранных с хвойных деревьев *Larix sibirica* L. (лиственница сибирская) в лиственных и смешанных лесах Республики Тува. С 2008 г штамм под названием *Laetiporus sulphureus* Ls-06 передан на национальное патентное депонирование во «Всероссийскую Коллекцию Промышленных Микроорганизмов» (ВПКМ), ФГУП ГосНИИгенетика. Коллекционный номер ВПКМ F-982. Область применения: биотехнология, пищевая промышленность.

Глубинное культивирование проводили на среде с содержанием крахмала 3% с добавками питательных солей. Перед стерилизацией крахмальный клейстер обрабатывали при 60 °С промышленным ферментным препаратом – термостабильной α -амилазой (термоамил 120 L, Германия) для снижения вязкости среды, в лабораторном биореакторе «СЕСА» (Англия) объемом 6 л при pH = 4,2 и температуре (28±1) °С. Аэрация осуществлялась путем барботажа воздухом при расходе 100 л/ч на 1 л среды с дополнительным механическим переме-

шиванием ~500 об/мин мешалкой специальной конструкции (ротор геликоидального типа), обеспечивающей практически нетравматическое воздействие на мицелий.

Химический анализ биомассы мицелия проводили, используя стандартные химические и физико-химические методы анализа. Содержание белка в мицелии определяли по методу Кьельдаля и с красителем амидо-черным 10В [4]; аминокислотный состав белков – методом ионообменной хроматографии с использованием автоматического анализатора аминокислот AAA-339 М (MIKROTECHNA, Чехия).

Жирные кислоты анализировались в виде их метиловых эфиров на газожидкостном хроматографе «Agilent Technologies» с масс-селективным детектором, работающим в режиме электронного удара и регистрации разделенных компонентов по полному ионному току [5].

Содержание углеводов определяли по методу Бертрана; нуклеиновых кислот – спектрофотометрическим методом [6].

Исследован состав и содержание основных групп соединений: белков, углеводов, липидов, нуклеиновых кислот. Результаты приведены в таблице 1.

В сухой биомассе мицелия моно- и олигосахариды и легкогидролизуемые полисахариды составляют до 26,5%, в то время как трудногидролизуемые полисахариды – почти в пять раз меньше – около 5,5%. По содержанию и соотношению ЛГП/ТГП можно предполагать относительно высокую перевариваемость биомассы мицелия. В то же время наличие труднорастворимых полисахаридов, которые могут выполнять роль пищевых волокон, также будет являться немаловажным фактором при использовании биомассы в качестве пищевых добавок.

Биологическая ценность биомассы серно-желтого трутовика определялась, в первую очередь, по содержанию в ней незаменимых аминокислот. Современным стандартом качества пищевых белков является показатель скоры – скорректированного аминокислотного коэффициента усвояемости белков, рекомендованный для применения при оценке качества белков Объединенным экспертным советом ФАО/ВОЗ.

При исследовании аминокислотного состава белка обнаружено 9 незаменимых аминокислот (табл. 2).

Из приведенных данных следует, что как по относительно высокому содержанию белка (до 40%), так и по его благоприятному аминокислотному составу, биомасса мицелия серно-желтого трутовика может использоваться для обогащения высококачественным белком различных пищевых продуктов. Несмотря на то, что содержание таких аминокислот, как метионин и триптофан в биомассе мицелия меньше, чем в эталонном белке, по содержанию других высокоценных незаменимых аминокислот – белок мицелия превосходит эталон. Следует также отметить, что общее содержание незаменимых аминокислот в белке мицелия значительно превышает этот показатель в эталонном белке.

Таблица 1. Химический состав биомассы глубинного мицелия *L. Sulphureus*

Основные группы соединений	Содержание, % от (а.с.м.)
Общий белок	39,8±4,1
Липиды	14,4±0,7
Углеводный комплекс, в т.ч.:	31,9±2,2
– моносахариды	3,8±0,2
– олигосахариды и легкогидролизуемые (в т.ч. водорастворимые) полисахариды	22,7±1,2
– трудногидролизуемые полисахариды	5,5±0,3
Нуклеиновые кислоты	0,7±0,3
Минеральные вещества (зольность)	3,7±0,3

Таблица 2. Аминокислотный состав белков биомассы глубинного мицелия *L. sulphureus*

Аминокислоты	Содержание в белке, %					
	Эталонный белок (казеин)	Скор, %	Мицелий СЖТ	Скор, %	Плодовые тела СЖТ*	Скор, %
Изолейцин	4,0	100	4,8	120	6,04	151
Лейцин	7,0	100	7,4	105	2,07	29,57
Лизин	5,5	100	7,4	148	5,77	104,91
Метионин+Цистин	3,5	100	2,8	81	11,63	332,29
Треонин	4,0	100	4,8	121	2,89	72,25
Валин	5,0	100	7,4	148	3,34	66,80
Фенилаланин+Тирозин	6,0	100	11,3	188	9,41	104,17
Триптофан	1,0	100	0,8	80	3,61	–
Аспарагиновая			6,9		5,77	
Аргинин			7,1		3,44	
Серин			4,8		1,81	
Глютаминовая			9,0		6,85	
Пролин			0,3		7,39	
Глицин			10,0		3,41	
Аланин			12,0		2,4	
Гистидин			3,1		3,7	

* Гарибова Л.В., 2005; Агафонова С.В., 2007

Общее содержание липидов в биомассе глубинного мицелия относительно невелико – около 14–15% (табл. 1). При этом жирнокислотный состав липидов является достаточно благоприятным по содержанию ненасыщенных и полиненасыщенных жирных кислот с точки зрения использования биомассы в качестве пищевых добавок и продуктов (табл. 3).

Как видно из таблицы, в обеих фракциях липидов – нейтральной и полярной – преобладают ненасыщенные жирные кислоты. Общее содержание двух ненасыщенных жирных кислот – олеиновой и линолевой – достигает 75,48%. На долю двух насыщенных жирных кислот – пальмитиновой и стеариновой – приходится 20,3%. В наибольшем количестве в обеих фракциях находится линолевая кислота.

Следует также отметить, что глубинный мицелий может использоваться как посевной материал для инокуляции блоков растительных субстратов (солома, мякина, опилки лиственных пород и т.д.) с целью выращивания плодовых тел грибов. При этом проросший мицелием субстрат становится обогащенным белком и в дальнейшем может использоваться в качестве белковых кормовых добавок.

Таблица 3. Состав жирных кислот липидных фракций мицелия *L. sulphureus*

Наименование кислоты	Содержание жирных кислот в липидах, %	
	Нейтральные липиды	Полярные липиды
Лауриновая	0,09±0,01	0,30±0,02
Миристиновая	0,05±0,01	0,92±0,02
Пентодекановая	0,08±0,01	0,24±0,02
Пальмитиновая	2,05±0,05	13,64±0,05
Маргариновая	0,92±0,02	0,34±0,02
Стеариновая	2,03±0,05	2,51±0,02
Олеиновая	17,51±0,05	15,3±0,05
Линолевая	19,21±0,05	23,46±1,5
Лигноцериновая	0,29±0,02	0,34±0,02

Выводы. Показано, что белки и липиды мицелия характеризуются высокой биологической ценностью: в белках содержатся все незаменимые аминокислоты, а их доля в суммарном содержании всех аминокислот выше, чем в эталонном белке; в липидах преобладают ненасыщенные жирные кислоты – не менее 75%. Это дает основания считать биомассу *Laetiporus sulphureus* перспективным продуктом для использования в качестве пищевых добавок.

Список литературы

1. Бирюков В.В. Основы промышленной биотехнологии. М., 2004. 296 с.
2. Горленко М. В. Грибы как источник пищевых белков // Микология и фитопатология. 1983. Т. 17, №3. С. 177–181.
3. Соломко Э.Ф. Сравнительный химический состав и питательная ценность мицелия съедобных грибов, выращенных глубинным методом // Производство высших съедобных грибов в СССР. Киев, 1978. С. 98–104.
4. Бузун Г.А., Джемухадзе К.М., Милешко Л.Ф. Определение белка в растениях с помощью амидо-черного // Физиология растений. 1982. Вып. 1. С. 198–204.
5. Кейтс М. Техника липидологии. М., 1975. 322 с.
6. Рязанова Т.В., Чупрова Н.А., Исаева Е.В. Химия древесины. Красноярск, 1996. 358 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТЕЙ РЕЗУЛЬТАТОВ ГИДРОТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СЫРЬЯ ОТ УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА В РЕАКТОРЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

И.Н. Павлов

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 (Россия), e-mail: ipcet@mail.ru, pawlow-in@mail.ru

Снижение мировых запасов углеводов выводят на первый план технологии выработки биотоплив второго поколения, из потенциально дешевых и доступных лигноцеллюлоз: сельскохозяйственные отходы, отходы зерновых производств и воспроизводимые (быстрорастущие) растения [1]. Проблемой процесса биопереработки таких материалов является разработка технологий с оптимальными технико-экономическими показателями. Прежде всего, это достижение низкой себестоимости и высокой экологичности процесса предварительной обработки, превращающей сырье в форму, пригодную к ферментативному воздействию [2, 3]. Проведение разрушения или разрыхления лигноцеллюлозной структуры является необходимым условием последующего ферментализации углеводов. Поэтому поиск эффективных методов делигнификации является актуальной задачей при переработке используемых источников недревесного сырья, характеризующихся индивидуальной структурой лигноцеллюлозной матрицы [4]. До сегодняшнего дня один из наиболее

перспективных методов основан на автогидролизе сырья паром высокого давления с последующей резкой взрывной выгрузкой, которая подвергает сваренный материал разрыву и фрагментации на структурные элементы [5, 6]. В данной работе приведены результаты исследований обработки плодовых оболочек овса (ПОО) в различных условиях гидротермобарического воздействия на универсальной термобарической установке (УТБ).

Ранее были получены результаты исследований при создании различных технологических условий воздействия на исследуемый материал: гидротермической обработке (варке) в перегретой воде при динамичном перекачивании без взрывной выгрузки [7] и предварительной обработке сырья в статичных условиях (нагрев и выдержка) с последующей взрывной выгрузкой [8]. По их итогам определены основные рабочие параметры обработки ПОО на УТБ: гидромодуль подготавливаемой суспензии 1:10, давление в реакционной камере 1,5 МПа, температура в реакционной камере 197 °С. На следующем этапе необходимо исследовать гидротермобарическое воздействие на исходный материал в динамичных условиях при качании реакционной камеры при нагреве и выдержке при заданных рабочих параметрах. Для этого навеска сырья 150 г предварительно замачивалась в течение 24 ч, загружалась в реакционную камеру и достигались указанные выше рабочие параметры: продолжительность выдержки, уровень давления и температура в камере. В соответствии с дополнительными условиями процесса после выхода на рабочие параметры осуществляли: выгрузку продукта без проведения декомпрессии, взрывную выгрузку из камеры при декомпрессии системы, слив избыточной жидкой фракции из камеры и последующую декомпрессию системы. Условия проведения обработки ПОО в установке приведены в таблице 1.

Полученную реакционную массу количественно собирали, проводили промывку дистиллированной водой до нейтральной реакции при интенсивном перемешивании в течение 30 мин. Далее продукт фильтровали и полученную влажную массу разделяли на две части. Одну часть высушивали при комнатной температуре и анализировали на содержание основных компонентов. Вторую часть отправляли на одностадийную отбелку.

Массовые доли (м.д.) основных компонентов полученных волокнистых продуктов в пересчете на абсолютно сухое вещество представлены в таблице 2.

При варке в перегретой воде под избыточным давлением без взрывной выгрузки (декомпрессии) полученный волокнистый продукт (ВП) сохраняет первоначальную форму исходного сырья (обр. №1). Тем не менее отмечено изменение окраски до темно-коричневого цвета и изменение значения pH варочного раствора до 4,0. Это свидетельствует об образовании органических кислот, в частности уксусной и муравьиной, что характерно для метода взрывного автогидролиза. Наличие кислот, высокая температура и продолжительность действия оказывают гидролитическое расщепление на лигноуглеводный комплекс и легкогидролизуемые углеводы (пентозаны). В итоге содержание пентозанов в этих образцах снизилось в 2,5 раза и составило 12,08%. При проведении взрывной выгрузки (декомпрессии) при тех же рабочих параметрах обработки снижение уровня пентозанов увеличилось еще вдвое – до 5,17% (обр. №2). В результате удаления большей части пентозанов вследствие гидролиза и выхода растворимой части в жидкую фазу произошло увеличение концентрации целлюлозы в твердой фазе, т.к. она в меньшей мере подвергается гидролитическому расщеплению в данных условиях. В итоге ее концентрация повысилась до уровня 74,94%, а доля кислотонерастворимого лигнина увеличилась до 26,14%. Увеличение времени выдержки до 1500 с и удаление избыточной жидкой фазы из камеры перед проведением декомпрессии не дает заметного эффекта в изменении количественного состава ВП (обр. №3).

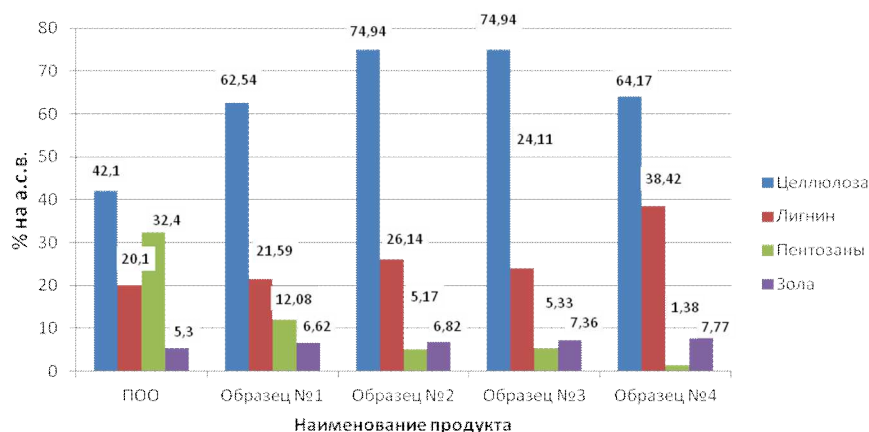
На рисунке представлены диаграммы, демонстрирующие сравнение химического состава исходного сырья и ВП, полученных на УТБ.

Таблица 1. Условия получения волокнистых продуктов на УТБ

Образец	Условия обработки			
	Давление, МПа	Время выдержки, с	Температура, °С	Дополнительные условия
1	1,5	600	197	без взрывной выгрузки
2	1,5	600	197	взрывная выгрузка
3	1,5	1500	197	удаление избыточной жидкой фазы и взрывная выгрузка
4	1,5	600	197	изоляция сырья в объеме камеры (сетчатый цилиндр меньшего диаметра, располагаемый в центральной части камеры) и взрывная выгрузка

Таблица 2. Характеристики волокнистых продуктов

Образец	Целлюлоза по Кюршнеру, %	Кислотонерастворимый лигнин, %	Пентозаны, %	Зола, %	Выход, %
1	62,54	21,59	12,08	6,62	48,1
2	74,94	26,14	5,17	6,82	41,4
3	74,94	24,11	5,33	7,36	42,6
4	64,17	38,42	1,38	7,77	40,7



Химический состав ПОО и
ВП ПОО, полученных на
УТБ

Помещение исходных ПОО перед началом проведения процесса в изолированный объем внутри камеры (обр. № 4) позволяет исключить контакт ПОО с жидкой фазой во время проведения процесса. Тем самым ПОО подвергаются действию только водяных паров, образующихся в камере при заданных рабочих параметрах. В этих условиях характер воздействия при тех же параметрах отличен, о чем свидетельствует изменение состава полученного ВП. Происходит снижение уровня пентозанов до 1,38% для ВП ПОО, что свидетельствует о более глубоком протекании гидролитических процессов и расщеплении легкогидролизуемых углеводов. В то же время протекание побочных реакций реполимеризации растворенного лигнина при взаимодействии с продуктами деструкции гемицеллюлоз приводит к увеличению содержания лигнина и, как следствие, снижению концентрации целлюлозы до 64,2%. Снижение общего выхода до 40,7% связано с образованием водорастворимых органических соединений (сахаров, уксусной кислоты, фурфурола, низкомолекулярного лигнина), что подтверждается увеличением кислотности реакционной массы до pH 4,0, а также с синтезом газообразных продуктов реакции (этилацетата, сложных эфиров), удаляемых из аппарата с неконденсируемыми газами.

Проведенные экспериментальные исследования по гидротермобарической обработке ПОО на УТБ при условиях динамического ведения процесса при отсутствии декомпрессии образцов приводят к получению продуктов с меньшей концентрацией целлюлозы, т.к. сохраняется значительная часть гемицеллюлоз. Накопление наибольшей концентрации целлюлоз происходит при проведении декомпрессии, при этом сохраняется на высоком уровне концентрация лигнина в продуктах, который представляет высокомолекулярный нерастворимый псевдолигнин, не переходящий в раствор водорастворимых органических соединений после промывки.

Все экспериментальные исследования приводят к позитивному нарушению структуры исходного сырья с образованием волокнистых продуктов, что должно способствовать удалению лигнина при отбелке продукта и обеспечению большей доступности целлюлозных волокон для действия ферментов.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта фундаментальных исследований №5 «Химическое обогащение возобновляемого «концентрированного» целлюлозосодержащего сырья в различных средах в реакторах под давлением» Программы 3 Президиума РАН.

Список литературы

1. Варфоломеев С.Д. Биотоплива – энергоносители из возобновляемого сырья // Катализ в промышленности. 2010. №5. С. 8–10.
2. Zaldivar S., Nielsen J., Olsson L. Fuel ethanol production from lignocellulose: a challenge for metabolic engineering and process integration // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2001. Vol. 56. Pp. 17–34.
3. Харина М.В., Григорьева О.Н. Предварительная обработка лигноцеллюлозного сырья с целью повышения эффективности производства этанола // Вестник Казанского технологического университета. 2011. №6. С. 158–166.
4. Моисеев И.И., Платэ Н.А., Варфоломеев С.Д. Альтернативные источники органических топлив // Вестник РАН. 2006. Т. 76, №5. С. 427–437.
5. Гравитис Я.А. Теоретические и прикладные аспекты метода взрывного автогидролиза растительной биомассы // Химия древесины. 1987. №5. С. 3–21.
6. Ефремов А.А., Кузнецова С.А., Баловсяк М.Т., Винк В.А., Кузнецов Б.Н. Комплексная переработка древесины методом взрывного автогидролиза // Сибирский химический журнал. 1992. №6. С. 29–33.
7. Павлов И.Н., Макарова Е.И., Чибиряев Д.А. Изучение реакционной способности к ферментативному гидролизу субстратов на основе продуктов безреагентного метода предобработки плодовых оболочек овса // Ползуновский вестник. 2013. №3. С. 193–197.
8. Павлов И.Н., Будаева В.В., Сакович Г.В. Термобарическая обработка плодовых оболочек овса в водной среде // Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов : тезисы докладов IV Международной конференции РХО им. Д.И. Менделеева. М., 2012. Т. 2. С. 135–137.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ДРЕВЕСНОЙ БИОМАССЫ ПОСЛЕ ВОДНОЙ ОБРАБОТКИ НА СИНТЕЗ ПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО ПРОДУКТА

С.И. Цыганова, И.В. Королькова, О.Ю. Фетисова, В.Ф. Каргин

Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, 50–24, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: light@icct.ru

Несмотря на большое число теоретических и практических работ по синтезу углеродных сорбентов из древесины исследований по влиянию природных факторов разложения древесины на пористую структуру углеродных сорбентов немного. Что касается многочисленных исследований влияния воды на структуру древесины, включая разрушение и поддержание процессов гниения и разложения, этот характер до конца не ясен [1]. Цель настоящей работы заключалась в изучении влияния предварительной обработки (длительного вымачивания) березовых опилок в воде на структурные изменения древесины и свойства углеродного продукта на ее основе.

Опилки древесины березы (ДБ) фракции помещали в воду в массовом отношении 1 : 7 и выдерживали в течение 3 месяцев в закрытой емкости. Смесь березовых опилок с водой (ДБВ) перемешивали с периодичностью 1 раз в неделю. Затем смесь сушили до постоянного веса при 105 °С. Для получения углеродного продукта (УП) опилки до и после водного вымачивания карбонизовали в проточной установке в токе аргона при скорости нагрева 10 °С·мин⁻¹ до температур 400 и 800 °С. Термический анализ образцов проводили на термоанализаторе STA 449 F1 Jupiter в среде аргона и скорости нагрева 10 °С·мин⁻¹.

РФЭС анализ этих образцов показывает (рис. 1), что после обработки водой наблюдается «мягкая модификация» образца. На дифрактограмме видны два основных пика при $2\Theta=15-16^\circ$ и $22,6^\circ$, характеризующие аморфно-кристаллическое строение целлюлозы. Можно сказать, что спектр целлюлозы содержит два перекрывающихся рефлекса (101) и (002), соответствующих α - и β -целлюлозе. При этом плотность рассеивающих атомов в плоскости (101) заметно уменьшается после обработки древесины водой, а основной рефлекс отражения (002) остается практически неизменным. Известно, что α -целлюлоза метастабильна и ее реакционная способность выше, чем у β -целлюлозы [2], поэтому уменьшение α -целлюлозы в ДБВ обусловлены главным образом изменением двухфазной системы и в меньшей степени размерами кристаллитов.

На рисунке 2 представлены ИК-спектры исходных образцов до и после обработки в воде. Спектры обоих образцов имеют сходную базовую структуру: сильная широкая полоса О-Н-группы в области 3300–3600 см⁻¹, С-Н-связи в интервале 2800–3000 см⁻¹ и полосы поглощения в области (fingerprint region) 1750–500 см⁻¹. Однако в спектре образца, выдержанного в воде, заметно повышается интенсивность полос поглощения, одной из причин которого может быть повышенное содержание гидроксильных групп в отдельных компонентах древесины – целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина.

Для выявления влияния воды на реакционную способность компонентов и функциональных групп в структуре древесины в таблице 1 приведены отношения интенсивностей характеристических полос для спектров образцов до и после обработки и разность этих отношений.

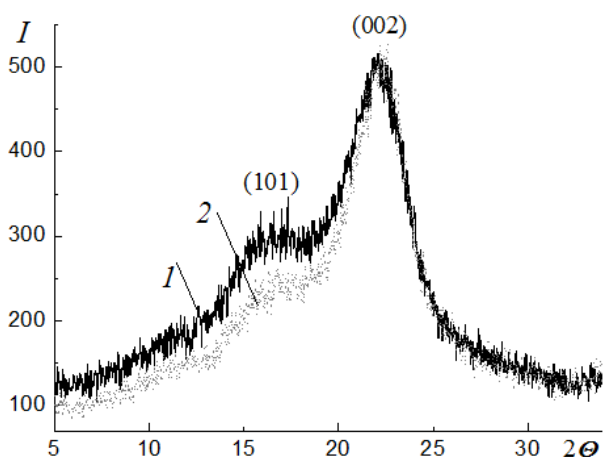


Рис. 1. Дифрактограмма древесины березы до (1) и после (2) ее вымачивания в воде

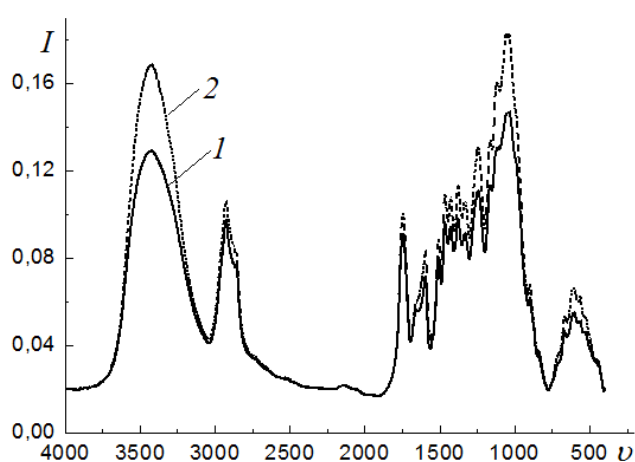


Рис. 2. ИК-спектры исходной древесины до (1) и после (2) вымачивания в воде

Таблица 1. Отношения интенсивностей полос поглощения в спектрах древесины березы до и после обработки водой

образец	$I_{1595/3428}$	$I_{1595/1036}$	$I_{1595/1745}$	$I_{1595/1505}$	$I_{1595/1036}$	$I_{1595/1426}$	$I_{1595/1377}$	$I_{1595/607}$
ДБ	0,557	0,735	0,788	0,891	0,489	0,760	0,730	1,302
ДБВ	0,496	0,785	0,830	0,946	0,457	0,775	0,735	1,253
Δ	0,061	-0,05	-0,045	-0,055	0,032	-0,015	0,005	0,049

Величина интенсивности полосы поглощения при 1595 см^{-1} выбрана в качестве числителя, характеризующая одновременно возбужденное состояние воды и колебания $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$ ароматического кольца в лигнине. Как видно, отношения интенсивностей в спектре этих образцов отличаются; их разница имеет положительные или отрицательные значения. Разности отношения интенсивностей $I_{1595/3428}$, $I_{1595/1036}$, $I_{1595/1377}$ и $I_{1595/607}$ (положительные значения) указывают, что адсорбция воды в капиллярах, внеплоскостные деформационные колебания гидроксильных и спиртовых групп в целлюлозе идут легче, чем возбуждение состояния воды и скелетные колебания бензольного кольца в лигнине. Разница $I_{1595/1036}$, $I_{1595/1745}$, $I_{1595/1505}$, $I_{1595/1426}$ (отрицательные значения) характеризует обратную зависимость, т.е. меньшую реакционную способность функциональных групп при 2923, 1745, 1505 и 1426 см^{-1} , чем при 1595 см^{-1} .

Таким образом, пики с максимумами при 3424, 1377, 1036 и 607 см^{-1} можно отнести к наиболее чувствительным полосам поглощения в спектре на процесс вымачивания, т.е., водная обработка заметно влияет на валентные, деформационные колебания гидроксильной группы в макроструктуре древесины и целлюлозе. Более того, реакционно-способность функциональных групп к воде можно расположить в ряду частот ИК-спектра древесины следующим образом: $3428 > 607 > 1036 > 1377 > 1426 > 1745 > 2923 > 1505$.

Характеристики карбонизованных образцов приведены в таблице 2. Выход УП практически не зависит от предварительной обработки, а удельная поверхность повышается с ростом температуры нагрева. Причем удельная поверхность углеродного продукта, полученного из ДБВ при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, практически на порядок выше в сравнении с удельной поверхностью продукта, полученного при той же температуре из ДБ.

Морфология углеродных продуктов свидетельствует (рис. 3), что частицы УП из ДБ являются более крупными, при этом раскрывается текстура исходной древесины в сравнении с частицами УП из ДБВ, которые имеют мелкодисперсный, рыхлый вид. Более того, дифрактограмма углеродных продуктов показывает, что УП, полученный из ДБВ, имеет более аморфную структуру, чем продукт из ДБ.

Таким образом, показана возможность получения пористых углеродных материалов из опилок березы, подвергнутых природному разложению в воде. Установлено, что углеродный продукт, полученный из них, имеет удельную поверхность практически на порядок выше, чем удельная поверхность продукта, полученного из обычных опилок при температуре $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Таблица 2. Характеристика углеродного продукта, полученного из древесины березы до (ДБ) и после (ДБВ) водной обработки при температурах $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $800\text{ }^{\circ}\text{C}$

Образец	Выход, мас. %	Удельная поверхность, $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$
ДБ ($400\text{ }^{\circ}\text{C}$)	27,5	6,0
ДБВ ($400\text{ }^{\circ}\text{C}$)	27,5	1,5
ДБ ($800\text{ }^{\circ}\text{C}$)	18,9	27,3
ДБВ ($800\text{ }^{\circ}\text{C}$)	21,4	214,1

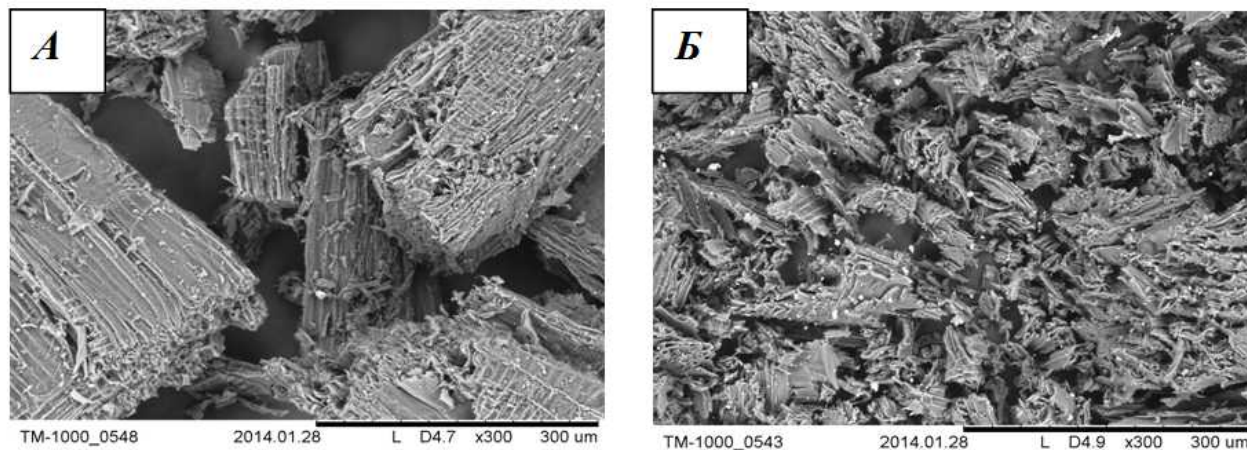


Рис. 3. Микрофотографии углеродного продукта, полученного из древесины березы до (А) и после (Б) ее вымачивания в воде при температуре $800\text{ }^{\circ}\text{C}$

Список литературы

1. Englund E.T., Thygesen L.G., Svensson S., Hill C.A.S. A critical discussion of the physics of wood–water interactions // Wood Sci. Technol. 2013. Vol. 47. Pp. 141–161.
2. Алешина Л.А., Глазкова С.В., Луговская Л.А. и др. Современные представления о строении целлюлоз (обзор) // Химия растительного сырья. 2001. №1. С. 5–36.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ КОРЫ СОСНЫ ГРИБАМИ РОДА *FUSARIUM*

М.А. Пикозина, Ю.А. Литовка, Н.А. Чупрова, Т.В. Рязанова

*Сибирский государственный технологический университет, ул. Мира, 82, Красноярск, 660049
(Россия), e-mail: bioleif@yandex.ru*

В настоящее время из отходов зелёной части древесных растений, а также коры, опилок, щепы можно получать очень ценную и востребованную продукцию, например, белково-витаминные концентраты и другие биологически активные добавки для нужд, сельского хозяйства [1].

Поэтому данная работа посвящена исследованию воздействия некоторых штаммов грибов рода *Fusarium* на растительные субстраты, в частности на кору сосны обыкновенной, и выявлению изменений химического состава коры в процессе биологической деструкции.

На первом этапе работы проводили культивирование штаммов *Fusarium* на кристаллической целлюлозе [2] и определение динамики роста различных штаммов гриба.

Для определения динамики роста штаммов *Fusarium* на микрокристаллической целлюлозе из музея микроорганизмов СибГТУ были отобраны 20 штаммов *Fusarium* (АСС, ТЗеС, КХ1СМЛ, Т4СС, ПЗ-07, Л8.1, ДМ1СС, Б1СМЛ, Gl2, Т1СС, Л914', Z18, КХ1П, Ш2СМЛ, Ш1П, ЛЗ.2, Кр2СЕ, Z37-4, Z37-2, Gl1), которые были посеяны в чашки Петри на питательную среду с микрокристаллической целлюлозой. Культивирование вели в термостате при температуре 28–29 °С, относительной влажности 70–75% до тех пор, пока колонии гриба полностью не заполняли всю площадь чашки Петри. Пробы отбирали каждые два-три дня, при этом измеряли диаметр колонии и визуально оценивали состояние культуры.

По результатам эксперимента 10 наиболее быстрорастущих штаммов (АСС, ТЗеС, КХ1СМЛ, Т4СС, ПЗ-07, Л8.1, ДМ1СС, Б1СМЛ, Gl2, Т1СС) были отобраны для проведения биодеструкции коры сосны. Биодеструкция на субстрате проводилась в тех же условиях, что и на микрокристаллической целлюлозе. Продолжительность эксперимента составила 26 суток.

Культивирование грибов вели до заполнения колониями микроскопических грибов всей поверхности субстрата, после чего деструктированную кору, вместе с биомассой грибов, высушивали и исследовали.

Результаты исследования показали, что отобранные штаммы обладали разной скоростью роста на коре сосны и динамикой развития. Все исследуемые штаммы по скорости роста условно были разбиты на медленно-, средне- и быстрорастущие. Полученные данные представлены в таблице 1.

Медленнорастущими штаммами оказались Gl2 и ТЗСС, которые за время эксперимента выросли в среднем на 2–5 мм. Штамм ТЗСС также отличается крайне низкой скоростью роста на коре сосны, возможно, этот штамм обладает слабой адаптационной способностью к изменяющимся условиям культивирования (новая питательная среда) или же, как и в случае со штаммом Gl2, следует говорить о том, что данный субстрат не подходит для нормального роста микромицета.

В группу среднерастущих штаммов были включены штаммы, КХ1СМЛ, ПЗ-07, Л8.1, ДМ1СС, Б1СМЛ, Т1СС со средней скоростью роста и относительно длинной фазой адаптации (около 9–14 суток).

Таблица 1. Скорость роста различных штаммов грибов рода *Fusarium* на коре сосны

Штамм	Сутки культивирования							
	1	4	9	12	14	16	19	26
	Диаметр колонии, мм							
Gl2	12	12	12	12	12	12	12	12
ТЗСС	12	12	12	12	13	14	14,5	15
Д1СМЛ	12	12	13	17	19	23	34	63
Л8.1	12	12,2	13,5	21	30	35	41	63
Т1СС	12	12,4	13	27	36	39	48	70
Б1СМЛ	12	12,4	15	20	27	33	44	77
КХ1СМЛ	12	12,5	14	22	24	50	62	85
АСС	12	13	15	50	73	90	90	90
Т4СС	12	14	25	30	40	56	90	90

В целом эта группа ведет себя однородно по отношению друг к другу по скорости роста, хотя обращает на себя внимание резкое увеличение диаметра мицелия на последние сутки культивирования у таких штаммов как КХ1СМЛ, Б1СМЛ и Д1СМЛ.

В группу были включены два штамма Т4СС и АСС, обладающих наибольшей скоростью роста. Субстраты до и после культивирования на них быстрорастущих штаммов грибов рода *Fusarium* были высушены до воздушно сухого состояния при комнатной температуре, после чего подвергались химическому анализу по методикам, используемым в химии растительного сырья [4]. Полученные результаты представлены в таблице 2.

Как видно из таблицы 1, наиболее существенным были уменьшение содержания полисахаридной части субстратов и значительное увеличение содержания экстрактивных веществ. Однако по полученным результатам некорректно судить об абсолютном изменении содержания различных групп веществ, т.к. в процессе биодеструкции происходит потребление веществ субстрата, изменяются его качественный и количественный составы. С целью сравнения полученных результатов с данными по химическому составу коры сосны до биодеструкции были учтены убыль массы деструктированных субстратов и химический состав питательной среды с мицелием гриба *Fusarium*.

Из таблицы 1 видно, что значительно повысилось содержание экстрактивных веществ в деструктированной коре сосны по сравнению с исходной корой (в 2,6 раза и почти в 3 раза для штаммов АСС и Т4СС соответственно).

Воздействие гриба рода *Fusarium* оказало значительное влияние также и на полисахаридный состав коры сосны. А именно полисахаридная часть субстрата, конвертируемого штаммом АСС, уменьшилась в 2,3 раза, штаммом Т4СС – в 2,7 раза.

Таблица 2. Химический состав коры сосны до и после биодеструкции грибами рода *Fusarium*, штаммы АСС и Т4СС

Показатель	Содержание, % а.с.с		
	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Водорастворимые вещества	6,27	16,42	17,97
Трудногидролизуемые полисахариды (ТГП)	30,92	14,02	11,65
Легкогидролизуемые полисахариды (ЛГП)	12,14	4,20	4,34
Сумма полисахаридов	43,06	18,52	15,99
Лигноподобные вещества	43,97	35,03	36,08
Убыль массы субстратов	–	10,73	15,57

Примечание: Образец 1 – исходная кора; образец 2 – кора, подвергшаяся биоконверсии штаммом АСС (показания за 26 сут. культивирования); образец 3 – кора, подвергшаяся биоконверсии штаммом Т4СС (показания за 26 сут. культивирования)

Больше всего биодеструкции подверглись легкогидролизуемые полисахариды. Для обоих штаммов их содержание уменьшилось примерно в 3 раза. Трудногидролизуемые полисахариды также были частично деструктированы. Их общее количество снизилось в 2 раза для штамма АСС и в 2,5 раза для штамма Т4СС.

Полученные данные говорят о том, что углеводная часть была успешно использована грибами рода *Fusarium* для наращивания биомассы.

Содержание лигнина в процессе эксперимента изменилось не значительно – 43,57% в исходной коре, 35,03% после биодеструкции штаммом АСС и 36,08% для штамма Т4СС.

Таким образом, в результате проведенных исследований по изучению динамики роста штаммов грибов *Fusarium* и химического состава деструктированных штаммами АСС и Т4СС субстратов было выяснено, что наиболее быстрорастущим и более полно потребляющим питательные вещества коры сосны обыкновенной штаммом является штамм Т4СС. Этот штамм, по-видимому, является наиболее пригодным для биодеструкции коры сосны. Также можно сказать, что кора сосны обыкновенной вполне может служить субстратом для биологической деструкции грибами *Fusarium* и, возможно, для получения большого ассортимента конечной товарной продукции.

Список литературы

1. Емельянова И.Н. Химико-технический контроль гидролизных производств. М., 1969. 368 с.
2. Литовка Ю.А., Громовых Т.И. Биоконверсия растительного сырья: лабораторный практикум для студентов специальности 0700100 Биотехнология: всех форм обучения. Красноярск, 2007. 100 с.
3. Дружинин В.В., Пикозина М.А., Чупрова Н.А., Рязанова Т.В. Динамика роста штаммов грибов рода *Fusarium* на растительных субстратах // Молодые ученые в решении актуальных проблем науки : сб. ст. по материалам Всерос. науч.- практ. конф. с междуна. уч. Красноярск, 2012. Т. 1. С. 266–268.
4. Чупрова Н.А., Исаева Е.В. Химия древесины и синтетических полимеров: Лабораторный практикум к изучению и выполнению лабораторных. Красноярск, 2008. 64 с.

РЕКУЛЬТИВАЦИЯ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ЗЕМЕЛЬ БИОСОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ

Т.В. Рязанова, О.С. Федорова

Сибирский государственный технологический университет, ул. Мира, 82, Красноярск, 660049
(Россия), e-mail: OC-57@mail.ru

Проблемы сохранения природы, рекультивации нарушенных территорий в местах добычи, транспортировки и переработки углеводородов нарастают с каждым годом и требуют поиска новых решений для интенсификации восстановительных процессов. Актуальность проблемы усиливается с учетом работы предприятий топливно-энергетического комплекса России, в том числе – по добыче и переработке нефти, которые остаются крупнейшим источником загрязнителей окружающей среды.

Сбор и локализация избытка нефтепродуктов в местах разлива осуществляется механическими или сорбционными методами, но полное очищение остаточных концентраций углеводородов в почве и водоемах может осуществляться только ферментативно [2].

Экологическая биотехнология предполагает восстановление нефтезагрязненных территорий активацией собственной микрофлоры почвы созданием оптимальных условий для усиления окислительной ферментативной активности, что в северных территориях крайне проблематично.

Наиболее перспективны технологии иммобилизации углеводородоокисляющей микрофлоры на биоутилизируемом сорбенте. Такие методы предполагают внесение закрепленных биологических агентов без последующего сбора носителя.

Определенные преимущества в этом случае имеют биосорбенты, комбинированного действия. Благодаря высокопористой структуре, сорбент полученный на основе карбамида, обладает высокой нефтеемкостью и достаточной прочностью. В то же время он может быть механическим носителем для микроорганизмов, с одной стороны, а с другой – его компоненты создают благоприятное соотношение биогенов в системе углерод : азот : фосфор и используются клетками в процессе метаболизма, ускоряя окисление компонентов загрязнителя.

Применение биосорбента позволяет осуществлять одновременно сбор и удержание нефти, локализацию разлива и биоокисление углеводородов *in situ*, на месте, с использованием ферментативных возможностей микроорганизмов. Свойства сорбента – носителя были улучшены внесением в состав композиции добавок растительного происхождения: тонко измельченной коры – отходов деревообработки, что важно – повышает его гидрофильность, расширяет элементную базу и повышает механическую устойчивость.

Мазут – это тяжелый вязкий загрязнитель, жидкий остаток после отгонки из нефти легких фракций, состоящий из смеси высокомолекулярных углеводородов, нефтяных смол, асфальтенов, карбенов, карбоидов и сложных органических соединений. Глубина проникновения в почву зависит от различных причин, но основное количество задерживается в 10 см слое.

Исследования показали, что в загрязненных почвах ограничивается доступ воды, угнетается биоценоз в целом, снижается активность большинства почвенных ферментов, резко снижается интенсивность дыхания [3].

Загрязнение изменяет структуру и активность почвенного микробиоценоза, его видовой состав, скорость биохимических реакций, останавливает жизненные процессы.

Главную роль в процессах утилизации нефтепродуктов играют микроорганизмы: известно, что они относятся к несбраживаемым субстратам и подвергаются деградации только путем ферментативного окисления [1].

В тех случаях, когда удаление или ликвидация загрязнения известными способами невозможны или не эффективны, единственно приемлемым средством может быть биовосстановление с использованием биомассы микроорганизмов.

Условием их эффективности *in situ* является: допустимое соотношение биогенных элементов углерода, азота и фосфора, доступность субстрата, воды и кислорода [1]. Экспериментальные исследования и практика ликвидации загрязнений (п. Кедровый) показали, что процессы деструкции углеводородов, входящих в состав мазута, протекают особенно медленно.

Актиномицеты из-за медленного роста доминируют на поздних стадиях развития микробной сукцессии, когда создаются условия для использования труднодоступных субстратов, поэтому и были использованы для получения биопрепарата на основе полимерного сорбента, модифицированного корой.

Для определения условий эффективного биоокисления компонентов мазута была поставлена серия модельных почвенных экспериментов с задачей определить соотношение параметров, при которых процесс биодegradации будет проходить достаточно быстро даже при высоких исходных концентрациях мазута.

Испытания выделенных мазутоокисляющих штаммов *Streptomyces exfoliatus*. проводили в нестерильных условиях, в контейнерах с искусственно загрязненной мазутом почвой с концентрацией 30% (мас) в нескольких вариантах внесенного биосорбента – 1, 3 и 5% от массы почвы.

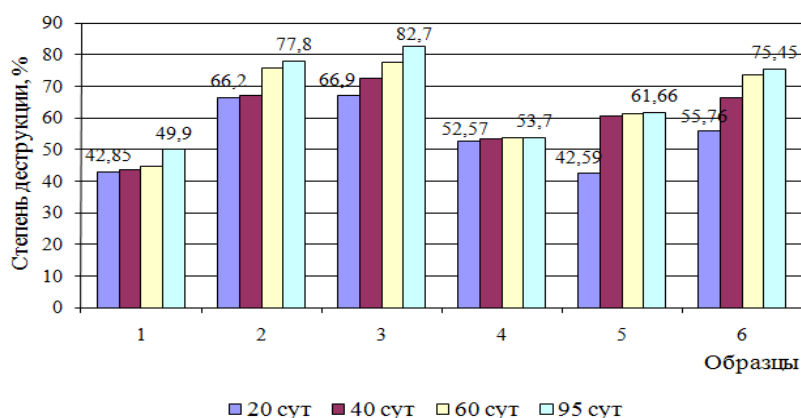
Эксперимент проводили 25 недель при 18 °С, при регулярном рыхлении почвы и поддержании влажности на уровне 60–65%.

Наличие 30% (мас) мазута в почве является сильным загрязнением и процессы окисления углеводов *in situ* протекают крайне медленно без внешнего вмешательства, в нашем случае процесс восстановления свойств почвы протекал 3,5 мес. Если учитывать, что естественный процесс может быть растянут на много лет, это относительно короткий срок.

Вносимый сорбент, кроме расширения питательной базы, играет и роль мелиоранта, улучшая структуру почвы и доступность кислорода. Количественно процесс снижения концентраций мазута оценивался в динамике на 20, 40, 60, 95-е сутки экспозиции (рис.).

Результаты показывают, что внесение сорбента в количестве 1% объемных недостаточно – в любом варианте модификации. В случае модификации корой березы максимальная деструкция за три месяца составляет менее 50%, с корой лиственницы сразу в первые 20 сут. составила 52,6% и практически осталась на этом уровне, несмотря на повторное внесение биомассы. Лимитируется процесс видимо недостатком азота и (или) кислорода в среде.

Максимальная в опыте концентрация внесенного сорбента – 5% – дает улучшение деструкции в случае с березой всего на пять процентов, нежели при 3% внесении, а с корой лиственницы более чем на 14%. Следовательно экономическая эффективность внесения сорбента с модификацией корой березы выше даже в невысоких дозах внесения.



Деструкции мазута модифицированными сорбентами в модельном опыте: 1 – сорбент с корой березы, 1%; 2 – сорбент с корой березы, 3%; 3 – сорбент с корой березы, 5%; 4 – сорбент с корой лиственницы, 1%; 5 – сорбент с корой лиственницы, 3%; 6 – сорбент с корой лиственницы, 5%

Хотя в целом более полное разрушение углеводов мазута происходит при участии в процессе биодеструкции сорбента, модифицированного измельченной корой березы и составляет 82,7% за 95 сут.

Поскольку после 60 сут. эксперимента уровень загрязнения снижается до 23% от исходного и за весь следующий месяц изменяется незначительно, то рыхление и полив обработанных почв возможно ограничить сроком в два месяца. После снижения основной концентрации загрязнителя следует использовать агротехнические методы, т.е. проводить посев травосмесей, устойчивых к остаточным концентрациям углеводов в почве. Корневая система растений также участвует в процессах восстановления.

Контроль токсичности с применением семян кресс-салата по окончании эксперимента в варианте с сорбентом в модификации с корой березы с 3% внесением всхожесть составила 60%, а с концентрацией 5–40% от количества посеянных семян.

Полученные результаты показали, что использование биосорбентов с внесенными в композицию растительных отходов деревообработки эффективно для биоокисления высокомолекулярных углеводов даже при значительных залповых загрязнениях и при относительно невысокой температуре, за один вегетационный период при условии частого рыхления и полива.

Список литературы

1. Федорова О.С., Рязанова Т.В., Кириенко И.А. Эффективность деструкции нефтепродуктов иммобилизованной микрофлорой при разных уровнях загрязнения почвы // Вестник КрасГАУ. 2009. №5. С. 81–85
2. Ступин Д.Ю. Загрязнение почв и новейшие технологии их восстановления. СПб.; М.; Краснодар, 2009. 432 с.
3. Федорова О. С. Получение комбинированного биопрепарата для борьбы с нефтяными загрязнениями на основе иммобилизованной аборигенной микрофлоры : автореферат дис. ... канд. техн. наук. Красноярск, 2005. 23 с.

СОСТАВ И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ УДОБРЕНИЙ «АМИНОБЕСТ» И «ГРИЙНФОЛ»

Д.И. Якимов¹, М.П. Пашев², П.Т. Недков³, Т. Илиева¹, Е. Николова¹

¹*Высшая школа агробизнеса и развития регионов, Пловдив (Болгария),
e-mail: dimit.yakimov@gmail.com*

²*Тракийский университет – Ст. Загора, Стара Загора (Болгария)*

³*Институт органической химии с Центром фитохимии, БАН, София (Болгария)*

Чтобы активно внедрять агроэкологические технологии в практику, требуются применение технологических инноваций, совершенствование сельскохозяйственной политики, социально-экономические изменения, но в основном более глубокое понимание необходимости прочного взаимодействия между ресурсами, людьми и окружающей их средой [1]. Непреднамеренные негативные воздействия человека на биосферу привели к необходимости развития теории взаимодействия природы и общества, а самое главное – к неотложному решению практических задач экологии [2]. Динамическое изменение климата, длительная засуха и дефицит водных ресурсов стали серьезным испытанием для производства сельскохозяйственных культур, и их преодоление является основной задачей сельскохозяйственных наук [3]. Защита окружающей среды влияет не только на качество конечного производства сельскохозяйственных культур, но и на устойчивость агроэкосистем и плодородие почвы. Существенное развитие получает применение жидких органических удобрений, которые не загрязняют окружающую среду, а также способствуют производству вкусной и здоровой пищи и устойчивых урожаев в течение долгого времени [5]. В последние годы биоудобрения стали перспективным компонентом интегрированной системы для получения продуктов питания в сельском хозяйстве [6].

Большинство исследований показывают, что в первый год перехода на органическое земледелие выход выращенных обычным способом овощей оказался выше, чем тех, которые выращивались с добавлением органических удобрений [7], но в последующие отмечена статистическая разница между двумя системами хозяйства, где приоритет отдается в пользу последней [8]. Биоудобрения определяются как альтернатива химическим удобрениям для повышения плодородия почвы и урожайности сельскохозяйственных культур в стремлении к устойчивому сельскому хозяйству.

К сожалению, практика современного сельского хозяйства такова, что получается замкнутый круг, в котором обогащение и поддержание плодородия почв за счет увеличения количества химических удобрений, которые повышают потребление гумуса и минеральных элементов, приводят к еще большей потребности в удобрениях [9]. Растет интерес к биоудобрениям и биопрепаратам как у фермеров, так и у исследователей в этой области [10].

Экспериментальная часть. Органическое жидкое удобрение «Грийнфол» содержит две симбиотических бактерии растений рода *Bacillus* и губку из рода *Trichoderma*, которая несет микоризный симбиоз. Эти бактерии рода *Bacillus*, как и *Trichoderma* обладают противогрибковой и антибактериальной активностью. Кроме того, «Грийнфол» содержит гидролизат подсолнечного шрота в виде аминокислоты и низкоцепные пептиды. Их получают путем ферментативного гидролиза двух бактерий, культивируемых в течение 24 ч в оптимальных условиях. Протеазы секретируются при pH 8 и температуре около 37 °C. Выпущенные протеазы имеют различную оптимальную активность при различных значениях pH. Таким образом, культивирование проводят сначала в щелочной среде, а затем в кислой среде. Кроме бактерий, первоначально в смесь добавляются целлюлазы и щелочные протеазы в чистом виде. Целлюлазы включены с целью получения простых сахаров из целлюлозы, необходимы для нормального накопления биомассы бактерий, а также для того, чтобы частично разрушать клеточные мембраны и таким образом увеличивать поверхность контакта между белками и протеазами. После 8 ч культивирования для оптимального роста бактерий добавляют несколько микроэлементов, в качестве источника азота выступает KNO_3 , который необходимо вводить в дозах, не предполагающих остаточный нитрат в растении. Среда получена из семян подсолнечника без лузги, и поэтому характеризуется высоким содержанием белка – $44 \pm 1\%$ (основываясь на нашем анализе – сертификат производителя на 45%).

«Аминобест» содержит смесь гидролизата из подсолнечного шрота, получен из чистой щелочной протеазы, которая является стандартом активности фермента, и экстракта компоста в виде растворимых гуматов калия. Были полученные аминокислоты и низкоцепные пептиды путем гидролиза длительностью 1 ч и 15 мин, так как условия среды соответствуют максимальной активности фермента.

Общее содержание азота в «Грийнфоле» и «Аминобесте» исследовалось с помощью двух методов – по Бренстеду и Лоури, а также Кьельдалю. Два различных подхода были использованы, чтобы проанализировать азот только в полученном гидролизате, без микроорганизмов, которые могут повлиять на количество азота (по Кьельдалю) при разложении органических веществ. Определено общее содержание азота (по Кьельдалю) в фильтрате из компоста, который зарегистрирован как коммерческий продукт под названием «Биобест».

Химический анализ «Аминобест» и «Биобест» провели в аккредитованной лаборатории по всем показателям, необходимым для регистрации в качестве коммерческих продуктов. Выявлены следующие особенности жидких органических удобрений БДС EN: органических веществ – БДС EN 13039:12; БДС EN твердых – 13040:07, P, K, Na, Ca, Mg, Cu, Zn, Mn, Fe, Pb, Cd, Cr – БДС EN 13650:03; общего азота (по Кьельдалю) – БДС EN 13654/1: 04.

Для выяснения влияния органических удобрений «Аминобест» и «Грийнфол» на скорость роста сеянцев пшеницы (*Triticum aestivum* L.) проведен сосудистый опыт с обработкой семян. Семена были посажены в аллювиально-луговую почву с низким содержанием гумуса, полученную с глубины около 1 м. Анализ проводили в тепличных условиях. «Биобест» не включен в этот опыт, так как он содержит высокий процент компонента «Аминобест». Указанный метод был модифицирован нами и заключается в предпосевной обработке семян. На восьмой день после укладки проросших семян определены длины coleoptила и корней.

Статистическая обработка результатов проведена через критерий Стьюдента для определения достоверности разницы t : $p \leq 5\%$ (*); $p \leq 1\%$ (**); $p \leq 0,1\%$ (***). Результаты представлены средними значениями $\pm SD$ (стандартное отклонение).

Результаты и обсуждение. По Брэнстеду и Лоури было определено, что в «Аминобесте» содержание азота 0,64%, в «Грийнфоле» – 0,81%. Результаты химического анализа «Аминобеста» представлены в таблице 1.

«Аминобест» содержит смесь гидролизата подсолнечного шрота и экстракта компоста в виде растворимых гуматов калия в соотношении 1 : 2. Результаты химического анализа только экстракта из компоста, который зарегистрирован как отдельный продукт – «Биобест», представлены в таблице 2.

«Биобест» характеризуется высоким содержанием органических веществ, которые являются гуминовыми соединениями, по сравнению с другими жидкими удобрениями на основе экстракта компоста из бычьего навоза. Эта особенность объясняется двумя причинами: 1) длительное пребывание в сырье красных калифорнийских червей; 2) хорошее прессование с помощью гидравлического пресса, так как фильтрация выполняется посредством двух фильтров с различными размерами пор.

Таблица 1. Количество анализируемых веществ и минеральных элементов в жидких органических удобрениях «Аминобест»

Показатель	Единица показателя	Норматив	Результат	Норма
pH	–	БДС EN 13037:12	13,03	–
Сухие вещества	%	БДС EN 13040:07	11,18	–
Органические вещества	%	БДС EN 13039:12	5,67	–
Общий азот	mg/g	БДС EN 13654/1:04	6,66	–
фосфор	mg/l	БДС EN 13650:03	1527	–
калий	mg/l	БДС EN 13650:03	6845	–
натрий	mg/l	БДС EN 13650:03	3222	–
кальций	mg/l	БДС EN 13650:03	10,14	–
магний	mg/l	БДС EN 13650:03	90,85	–
медь	mg/l	БДС EN 13650:03	20,21	70 mg/kg
цинк	mg/l	БДС EN 13650:03	3,14	200 mg/kg
марганец	mg/l	БДС EN 13650:03	5,33	–
свинец	mg/l	БДС EN 13650:03	1,43	45 mg/kg
кадмий	mg/l	БДС EN 13650:03	<0,05	0,7 mg/kg
хром	mg/l	БДС EN 13650:03	0,42	70 mg/kg

Таблица 2. Количество анализируемых веществ и минеральных элементов в жидких органических удобрениях «Биобест»

Показатель	Единица показателя	норматив	Результат	Норма
pH	–	БДС EN 13037:12	12,65	–
Сухие вещества	%	БДС EN 13040:07	6,18	–
Органические вещества	%	БДС EN 13039:12	2,2	–
Общий азот	mg/g	БДС EN 13654/1:04	3,24	–
фосфор	mg/l	БДС EN 13650:03	2051	–
калий	mg/l	БДС EN 13650:03	10860	–
натрий	mg/l	БДС EN 13650:03	2465	–
кальций	mg/l	БДС EN 13650:03	24,5	–
магний	mg/l	БДС EN 13040 :12	60,85	–
мед	mg/l	БДС EN 13039:12	2,81	70 mg/kg
цинк	mg/l	БДС EN 13650:03	4,86	200 mg/kg
марганец	mg/l	БДС EN 13650:03	3,38	–
свинец	mg/l	БДС EN 13650:03	2,14	45 mg/kg
кадмий	mg/l	БДС EN 13650:03	<0,05	0,7 mg/kg
хром	mg/l	БДС EN 13650:03	0,42	70 mg/kg

Таблица 3. Длина coleoptila и корней на 8-й день после обработки семян раствором органических удобрений «Аминобест» и «Грийнфол». Данные представлены средними значениями $\pm$ SD

Варианты	Coleoptila		Корешёк	
	длина, см	% к контролю	длина, см	% к контролю
Контроль	15,3 $\pm$ 0,56 ***	100%	15,6 $\pm$ 0,47 ***	100%
«Аминобест» (6%, v/v)	21,5 $\pm$ 0,37 ***	140%	18,5 $\pm$ 0,37 ***	119%
«Грийнфол» (6%, v/v)	20,0 $\pm$ 0,31 ***	137%	18,9 $\pm$ 0,38 ***	121%
«Грийнфол» (6%, v/v) с последующей сушкой семян	21,9 $\pm$ 0,45 ***	143%	18,5 $\pm$ 0,28 ***	119%

По результатам измерения длины стебля и корня на 8-й день предпочтение отдано семенам, замоченным в течение 3 ч в изучаемых жидких органических удобрениях (см. табл. 1).

На 8-й день отмечено повышение длины как coleoptila, так и корней с высоким уровнем значимости ($p \leq 0,1\%$).

При применении «Грийнфола» той же концентрации, но с предлагаемой нами сушкой семян результаты длины coleoptila и корня практически идентичны тем способам, когда семена не сушили после замачивания в удобрении. Это указывает на то, что данный способ может быть успешно применен в случае, когда ботанические семена высеиваются машиной, а также для длительного хранения семян.

По проведенным исследованиям можно сделать следующие **выводы**:

1. Применяемые методы и наличие сырья позволяют получать в Болгарии новые органические жидкие удобрения с высоким содержанием органических веществ, которые легко усваиваются растениями.

2. Было обнаружено, что предварительная обработка семян мягкой пшеницы путем вымачивания в растворе жидких удобрений «Аминобест» и «Грийнфол» увеличивает длину корней и coleoptila на 8-й день. Это означает, что эти удобрения могут успешно применяться для предварительной обработки семян.

3. Сушка семян после обработки раствором «Грийнфола» не изменяет скорости роста саженцев пшеницы, из чего следует, что этот способ может быть с пользой применен к посеву сеялкой, а также для длительного хранения семян.

Список литературы

- Иванова М., Якимов Д. Агроэкология. В. Търново, 2012, 163 с.
- Будаева В.В. Состав, свойства и получение экстрактов биологически активных из плодов-ягодных шротов и жомов : дис. ... канд. хим. наук. Бийск. 2012. 177 с.
- Петкова Р., Стоянова А., Павлов Д. Хранителна стойност на зърното от зимуваш грах сорт «Мир» в зависимост от нарастващите дози минерален азот и растежни регулатори // Economics and Society development on the Base of Knowledge : материалы конф. Ст. Загора. 2009. Т. 1. С. 482–487.
- Люпке В., Якимов Д., Суванджиев М., Божанков Е., Андонов И. Фуражната добавка Биоктив Пулвер – гарантия за оптимално органично земеделие // Ново знание, гр. Пловдив. 2013. №1. С. 194–196.
- Иванова М., Илиева Т., Якимов Д. Биологично земеделие. Б. Търново, 192 с.
- Shehata M.M., El-Khawas S.A. Effect of two biofertilizers on growth parameters, yield characters, nitrogenous components, nucleic acids content, minerals, oil content, protein profiles and DNA Banding Pattern of Sunflower (*Helianthus annuus* L. cv. Vedock) Yield // Pakistan Journal of Biological Sciences. 2003. Vol. 6, N14. Pp. 1257–1268.
- Gregori M., Prestamburgo M. Produzioni biologiche e adattamenti d'impresa // F. Angeli, Milano. 1996. 234 p.
- Steffen K.L., Dann M.S., Harper J.K., Fleischer S.J., Mkhize S.S., Grenoble D.W., MacNab A.A., Fager K., Russo J.M. Evaluation of the initial season for implementation of four tomato production systems // J. Amer. Soc. Hort. Sci. 1995. Vol. 120, N2. Pp. 148–156.
- Сенгалевиц Г. Значение на хуматните торове // Сб. «Хумустим – дар от природата». София, 2007. С. 7–8.
- Russo R., Berlin G. The Use of Organic Biostimulants to Help Low Input Sustainable Agriculture // Journal of Sustainable Agriculture. 1990. Vol. 1, N2. Pp. 19–21.

СОДЕРЖАНИЕ АНТИОКСИДАНТОВ В РЕДКОИСПОЛЗУЕМЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЛАХ

Н.В. Сизова

Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 3, Томск, 634055 (Россия),
e-mail: sizovaNV@mail.ru

В настоящее время качественное растительное масло является предметом функционального питания, и как следствие, для получения масел с новыми биологически- активными веществами осваивается экзотическое сырье. В зависимости от сырья, метода получения, степени очистки, масло может иметь большую или меньшую пищевую ценность, которая зависит от состава жирных кислот и минорных компонентов. В работе исследова-

ны редко используемые масла на содержание липидных антиоксидантов (АОХ), как правило, это комплекс токоферолов (ТФ), фенолов, убикинонов, флавоноидов и каротиноидов, поэтому, чем выше содержание антиоксидантов, тем большую пищевую ценность имеет масло. Как правило, за АОХ-активность масла отвечают биологически-активные соединения, которые одновременно проявляют противовирусный, противовоспалительный эффект, т.е. говоря об натуральных антиоксидантах мы говорим о лечебной ценности масел [1].

Метод микрокалориметрии. Используемый в работе метод МК основан на регистрации теплоты реакции окисления модельной реакции инициированного окисления кумола, что по периоду индукции окисления позволяет оценивать суммарное содержание антиоксидантов в растительных маслах. Методика измерений и прибор микрокалориметр МКДП-2 описаны в работах [2-4]. Метод подходит для определения общей антиоксидантной активности сложных природных смесей, например, нефтяных объектов, растительных масел, углекислотных и масляных экстрактов, эфирных масел.

Объекты исследования. В работе использовали масла, приготовленные в процессе работы, приобретенные в торговых и аптечных сетях, или любезно предоставленные производителями. Экзотические масла привезены из Египта, Таиланда, Турции. Образцы Вьетнамских масел произведенных в частных хозяйствах и предоставлены коллегами из Вьетнама. Масло амаранта получено прессованием в лаборатории ООО ПКП «Провансаль» (Томск).

Результаты и обсуждение. В таблице приведены результаты измерений, из которых видно, все жирные масла содержат антиоксидант-токоферол, его количество для пищевых масел в основном составляет значения 40–70 мг%. Для группы масел семейства крестоцветных среднее значение ТФ выше – от 80 до 120 мг%, эти масла (например, рыжиковое) включаются в диеты для профилактики сердечно-сосудистых заболеваний. На двух образцах этой группы масел было показано, что в процессе дезодорации масла наблюдается уменьшение токоферолов на 10%. Полученные нами на микрокалориметре данные подтвердились данными газовой капиллярной хроматографии: установлено уменьшение токоферолов в процессе рафинации, дезодорации масла рыжика со 105 до 91 мг% [4], нашим методом определено уменьшение со 117 до 102 мг%. Завышенные значения, получаемые по нашей методике объясняются эффектами синергизма, и вкладом других компонентов в суммарное содержание АОХ. Для образцов кунжутного масла, произведенного в разных странах, значения отличаются всего на 10%, а для оливковых масел наблюдается большой разброс данных: максимальное значение ТФ превышает в 2,5 раза минимальное (табл.1).

Минимальное содержание токоферола установлено в маслах кокосовом и ананасовом, в масле «Алоэ» АОХ отсутствуют, по внешнему виду этот продукт напоминает гель, и по физико-химическим параметрам не является маслом. Наиболее богаты антиоксидантами масла зародышей пшеницы («СибТар», Новосибирск) и образцы масел черного тмина (Египет), эти масла рекомендованы к применению как лекарственные масла. В масле черного тмина установлено содержание хинонов, которые обладают высокой АО-активностью: тимохинон, дитимохинон, тимогидрохинона и тимол HPLC [5]. Именно хиноны совместно с ТФ показали такие высокие значения АОХ масла черного тмина.

Содержание антиоксидантов-токоферолов в маслах разных производителей. Определение токоферола-антиоксиданта в маслах проведено на модельной реакции окисление кумола (кислород, $t=60\text{ }^{\circ}\text{C}$, скорость инициир. $w_i=6,8\cdot 10^{-8}\text{ л/(моль с)}$).

Название масла 1	Производитель 2	АО, 10^{-3} моль/кг 3	ТФ, мг% 4
Оливковое масло	Taris, Izmir, Турция	0,7	30
	«Шихаби&Джжазар\Olive House», Сирия	1,16	50
	CRETAN MYTHOS Крит, Греция	1,35	58
	Holiblanca Aceite De oliva, Испания	1,77	76
	Celeste, Испания.	1,13	47
Масло абрикосовое, персиковое	Произведено в Италии, расфасовано на ОАО	1,28	55
холодного отжима	«Фармацевтическая фабрика Санкт-Петербурга»	1,29	57
Масло тыквенное	ООО «Жить долго», Томск	1,5	65-73
	ООО «Лаборатория Рузаева»	1,7	75
Масло красное пальмовое	Малайзия «Unitata berhad»	4,0	189
Масла черного амаранта	Получено прессованием в лабораторных условиях	3,4	145
Масла белого амаранта		6,3	270
Масло зародышей пшеницы (Triticum)	ООО «СибТар», Новосибирск	8,20–9,8	350–420
Масла, произведенные в Египте, Вьетнаме, Таиланде			
Масло Алоэ вера 100 % натуральное	Kalt Gepresst Product by MBM	–	–
Ананасовое масло Pineapple 100% Virgin	«Дом здоровья», Таиланд	0,1	4

1	2	3	4
Кокосовое масло (Coconut oil)	«Nature Product», Таиланд	0,65	25–28
	Кокосовое масло (аптечная сеть)	0,12	5–7
	NUTCHA, Пхукет	0,10	5
	Вьетнам (частное хозяйство)	0,12	5–7
Масло жожоба	EL Captain Company, Египет	0,68	29
	ООО «Натуральные масла», Солнечногорск (РФ)	0,72	31
Арахисовое масло	Вьетнам (частное хозяйство)	1,03	44
Масло циперуса <i>Superus oil</i> (масло сыти)	EL Captain Company, Египет	1,67	72
Масло кунжутное	Product by MBM, Египет	1,4	60
	«Жить долго», Томск	1,66	65–71
	Тыонг Ан" (Tuong An). Вьетнам	1,72	74
	ИП Шмаль Е., г. Томск	1,3	56
Соевое масло (Soybean oil)	«Simply», Вьетнам	2,75	118
	«Идеал», Аргентина	3,14	136
Масло черного тмина Black Seed oil	Kalt Gepresst Product by MBM, Египет	10,8	460
	EL Captain Company, Египет	4,0–8,8	180–380
Масла семян семейства крестоцветных			
Горчичное масло (<i>Brassica juncea</i>)	ООО «Сарепта Помидор-Пром» Г. Волгоград, РФ	1,84	80
Масло конопляное	ООО «Лаборатория Рузаева», г. Томск, РФ	1,98	85
Масло руколы (<i>Brassicaceae</i>)	EL Captain Company, Египет	1,86	82
Сурепное масло (<i>Verbarea vulgaris</i>)	ООО ПКП «Провансаль», Томск (РФ)	2,35	102
Масло рапсовое (<i>Brassica napus oleifera</i>)	ООО ПКП «Провансаль», Томск (РФ)		
Нерафинированное		1,97	85
Рафинированное, дезодорированное		1,80	77
Масло рыжиковое, (<i>Camelina sativa</i>)	ООО ПКП «Провансаль», Томск (РФ)		
Нерафинированное		2,73	117
Рафинированное, дезодорированное		2,39	102

Выводы. Применяемая нами методика определения антиоксидантов в маслах, позволяет рассчитать содержание витамина Е, но часто это значение завышено, так как метод чутко реагирует на наличие компонентов в масле, усиливающих действие токоферола. Метод позволяет также обнаружить наличие экзогенных антиоксидантов. Не смотря на то, что константа скорости реакции взаимодействия токоферол-пероксирадикал, которая характеризует активность антиоксиданта, не уступает по величине констант для трет-бутилфенолов (БОА, БОТ) [3], на образцах нескольких масел показано, что защитить масло от прогорания токоферол не в состоянии.

В работе показано, что количество антиоксиданта-токоферола является показателем пищевой ценности масла, и зависит от природы сырья, способа получения, и срока хранения масла. Предлагаемая методика определения токоферолов может быть использована для оценки качества масла и присутствия синтетических антиоксидантов.

Список литературы

1. Шиков А.Н., Макаров В.Г., Рыженков В.Е. Растительные масла и масляные экстракты. Технология, стандартизация, свойства. М., 2004.
2. Патент 224205 (РФ). Способ количественного определения токоферолов в растительных маслах / А.А. Великов, Н.В. Сизова. №9, 2005.
3. Сизова Н.В., Андреева Н.Ю. Определение витамина Е в растительных маслах методом микрокалориметрии // Химико-фармацевтический журнал. 2007. №6. С. 49–52.
4. Сизова Н.В., Пикулева И.В., Чикунова Т.М. Жирнокислотный состав масла *Camelina sativa* (L.) Crantz и выбор оптимального антиоксиданта // Химия растительного сырья. 2003. №2. С. 27–31.
5. EL-Dakhkhny M., Madin J., Lember N., Ammon H.P.T. Nigella saliva oil, nigellone and derived thymoquinone inhibit synthesis of 5-lipoxygenase products in polymorphonuclear leukocytes from rats // Journal of ethnopharmacology. 2002, vol. 81, no. 2, pp. 161–164.

ДЕСТРУКЦИЯ ЛИГНИНА И УГЛЕВОДОВ ДРЕВЕСИНЫ ПРИ ОЗОНИРОВАНИИ

С.А. Аутлов¹, Н.А. Мамлеева², Н.Г. Базарнова¹, В.В. Лунин²

¹Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия),
e-mail: maxtanly@gmail.com

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
Ленинские горы, 1/3, Москва, ГСП-1, 119991 (Россия), e-mail: mamleevana@bk.ru

Среди делигнифицирующих реагентов, экологически наиболее безопасными являются источники активных форм кислорода, такие как пероксид водорода, пероксикислоты и озон.

Изучены закономерности превращений древесины осины и сосны при озонировании. Рассмотрена роль воды, присутствующей в древесине, в процессе озонирования.

Содержание остаточного лигнина в озонированной древесине определяется количеством поглощенного озона. Показана возможность проведения делигнификации лиственной и хвойной древесины до степеней делигнификации 93 и 80%, соответственно. Установлены основные направления превращений лигнина при озонировании древесины осины и сосны [1].

Показано, что при озонировании происходит деструкция углеводов древесины - гемицеллюлоз и целлюлозы древесины. Определена степень полимеризации (СП) и молекулярно-массовое распределение целлюлозы, выделенной из озонированной древесины. При увеличении удельного поглощения озона СП целлюлозы снижается от 700 до 210 (осина), а для сосны от 750 до 510.

Результаты изучения озонирования древесины нашли применение при проведении предобработки растительного сырья с целью последующего ферментативного гидролиза целлюлозы в сахара [2].

Список литературы

1. Mamleeva N.A., Autlov S.A., Bazarnova N.G., Lunin V.V. // Pure Appl. Chem, 2009. v. 81, pp. 2081–2091.
2. Бенько, Е.М., Манисова О.Р., Лунин В.В. // Журнал физической химии. 2013. Т. 87, №7. С. 1131–1137.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абдуганиев Б.Ё.	216	Бровко О.С.	282
Абеуова С.Б.	130, 131	Будаева В.В.	22, 24, 39, 410
Абилов Ж.А.	256, 253, 280	Булатова С.В.	146
Абуладзе Т.А.	152	Бурашева Г.Ш.	253, 254, 256
Агеев М.А.	369	Бурова А.Е.	273
Адекенов С.М.	129, 156, 267, 268, 269, 270, 271, 314	Бычков А.Л.	15, 17, 95, 107, 326, 328
Аёшина Е.Н.	173	Бычкова Ю.О.	274
Айрапетян С.А.	189	Вандышев В.В.	274
Алаудинова Е.В.	261, 296	Варданын Л.Р.	189
Алашкевич Ю.Д.	381, 383, 385, 387, 390, 392, 394, 398	Варданын Р.Л.	189
Александрова И.А.	296	Варламова А.И.	168
Александрова Т.Н.	101, 309	Васенева И.Н.	338
Алексеева Л.И.	150, 184	Васильев В.Г.	137
Алибеков Д.Т.	269	Васильева Н.Ю.	175, 177
Алябьев Б.А.	93	Васфилова Е.С.	263
Аминина Н.М.	66, 415	Вахитова Ю.В.	126
Андрухович А.А.	283	Вдовина О.С.	375
Андышева Е.В.	134	Величко Н.А.	173
Антипова Е.А.	278	Венгрина А.П.	58
Арефьева О.Д.	361	Веприкова Е.В.	74, 76
Артемкина Н.А.	259	Вигдорович В.И.	318
Архипов И.А.	168	Визуэтэ Кастро П.	254
Асеева Т.А.	324	Власенко Н.Г.	307
Атажанова Г.А.	129, 267, 268, 269, 271	Власова Е.А.	341
Ауглов С.А.	86, 436	Власова Е.Н.	34
Бабаева Е.Ю.	273, 274	Войнов Н.А.	392
Бабкин В.А.	119	Волков Е.А.	87
Базарнова Н.Г.	83, 86, 101, 233, 364, 366, 368, 436	Володин В.В.	281
Байбакова О.В.	418	Воробьева В.М.	249
Байкова В.С.	15	Воронин И.А.	383, 394
Баймашева Ф.Б.	413	Воронкова М.С.	141
Барбаш В.А.	336	Ворошилов А.И.	273
Барышников С.В.	68	Ву Тхи Нгок Ань	199
Бахтенко Е.Ю.	146, 157	Вураско А.В.	334, 378
Безбородов Ю.Н.	111	Высочина Г.И.	139, 263
Белоусов А.И.	171	Габрук Н.Г.	79
Белый В.А.	348	Габтрахманова М.Н.	161
Береговцова Н.Г.	294	Гаголишвили М.Ш.	224
Березин Д.Б.	241	Галамбози Б.	144
Березин М.Б.	241	Гарынцева А.И.	29
Блинова И.А.	369	Гарынцева Н.В.	59
Боголицын К.Г.	49, 105, 282, 284	Гемеджиева Н.Г.	280
Бойко Ю.А.	226	Геньш К.В.	233
Бойцова Т.А.	282	Гисматулина Ю.А.	22
Болдырев В.В.	166	Гладышева Е.К.	404
Болотник Е.В.	184	Глазков С.С.	356, 357
Боначева В.М.	120	Гламаздин И.И.	168
Ботиров Э.Х.	120, 121, 125	Глухих В.В.	347
Боханов Б.С.	270	Гоготов А.Ф.	350
Бочек И.В.	26	Головина В.В.	72
Боярских И.Г.	137	Голязимова О.В.	412, 413
Бровкина Ю.	96	Голятин П.С.	366, 368
		Гончарова Н.В.	283, 352
		Григорьева Е.Д.	148
		Гришечко Л.И.	54

Гришина Е.С.	340	Инишева Л.И.	292
Губаненко Г.А.	214	Ирбе З.	96
Гурулёва О.Н.	66	Исаева Е.В.	247, 309
Гусакова М.А.	284	Искандеров А.Н.	130, 131
Дворникова Л.Г.	244	Итжанова Х.И.	314
Дейнека В.И.	197, 198, 199,	Ихсанов Е.С.	253, 254
Дейнека Л.А.	197	Кадникова И.А.	415
Демин В.А.	338	Кажмуканова А.Р.	270
Денисова М.Н.	35, 332	Казаков Я.В.	27
Дикусар Е.А.	129	Казаченко А.С.	59, 175
До Тьем Тай	350	Кайгородов К.Л.	113, 115
Долотова Е.С.	157	Калюта Е.В.	101, 103, 309
Домрачев Д.В.	201	Канафин Е.Н.	269
Дребушак В.А.	165	Каницкая Л.В.	350
Дренин А.А.	125	Капуцкий Ф.Н.	47
Дубов А.В.	74, 76	Карбышев М.А.	398
Дудкин Д.В.	359	Каргин В.Ф.	425
Дучко М.А.	290	Каримов Д.Р.	241
Душкин А.В.	164, 165, 168, 171,	Карпова Е.В.	200
	228	Касымова А.Е.	256
Евсеенко В.И.	164	Катохин А.В.	171
Евстафьев С.Н.	64	Катраков И.Б.	101, 366, 368
Еременко О.Н.	352	Качкин К.В.	265
Еремина А.О.	72	Кашевский А.В.	187, 192
Ерофеева А.А.	381	Квиткевич К.А.	296, 420
Ефремов А.А.	194, 201, 203, 205,	Киселева О.В.	296, 420
	207, 209, 220, 258,	Кишкентаева А.С.	129, 269
	301, 312	Клецков А.В.	129
Ефремов Е.А.	205, 312	Кляченкова О.А.	19
Жабаета А.Н.	314	Князева Л.Г.	318
Жанымханова П.Ж.	156	Ковалев В.И.	387
Желновач А.В.	378	Ковальская А.В.	126
Женис Ж.	256	Ковернинский И.Н.	371
Жукова Н.А.	171	Ковехова А.В.	277
Жукова О.П.	392	Ковшун А.А.	361
Жуковская Н.А.	129	Кожевников С.Ю.	371, 372, 374, 375,
Жумаганбетова Ж.М.	280	Кожухов В.А.	385
Забивалова И.В.	26	Кожухова Н.Ю.	385
Заболотная А.М.	58	Козлов Н.Г.	129
Зарудий Ф.С.	126	Козлова С.А.	90
Земнухова Л.А.	81, 277, 361	Козловская А.В.	157
Земцов Д.А.	392	Колосов П.В.	364
Зиганшина Л.А.	161	Коркина О.А.	79
Зимица И.А.	49	Корнева А.Ю.	255
Золотарев Е.Е.	187	Королькова И.В.	425
Зубец О.В.	47	Коротких М.О.	124
Зыкова И.Д.	201, 203, 209, 301	Корулькин Д.Ю.	255
Зяблицева М.П.	354	Косман В.М.	144
Ибрагимов А.А.	216	Костиков Д.К.	222
Ибраева А.Д.	271	Костикова В.А.	222
Ибраева А.К.	130, 131	Котельникова Н.Е.	34
Иванов Д.А.	395	Коцупий О.В.	251
Иванов И.П.	70	Кошелева Е.А.	150
Иванов К.А.	395	Кравченко И.А.	226
Иванова С.А.	161	Краснов Е.А.	258
Иванченко Н.М.	68, 99, 182	Кручин С.О.	241
Ивасенко С.А.	269	Кудрик Е.В.	340
Ивахнов А.Д.	282	Кузнецов А.И.	29
Ивашкевич О.А.	47	Кузнецов Б.Н.	41, 54, 59, 62, 90,
Игамбердиева П.К.	216		179
Илиева Т.	431	Кузнецова А.А.	240
Ильин А.А.	113	Кузнецова Е.Г.	318
Ильичева Т.Н.	364	Кузнецова С.А.	99, 165

Кукина Т.П.	230, 231	Мелкадзе Р.Г.	152, 154
Кукушкина Т.А.	137, 139, 222, 237, 263	Мельникова Е.А.	298
Курапов П.Б.	157, 218	Мерхатулы Н.	130, 131
Кустов А.В.	241	Мечикова Г.Я.	305
Кучин А.В.	24	Микова Н.М.	70
Кушекова Н.Д.	268	Микушина И.В.	83
Кушнир Е.Ю.	86	Миронов М.Е.	131
Лагуткина Е.В.	56, 87, 89	Миронов П.В.	261, 296, 298, 420
Лакевич В.	96	Мирошниченко Л.А.	288
Ларина Г.В.	292	Михайленко М.А.	165
Ларионов Л.П.	184	Михайленко О.А.	210
Ларионова А.И.	381, 385	Михаилиди Н.Е.	34
Лебедев Д.Г.	27	Михайлова Е.А.	281
Лебедева В.С.	186	Михеев А.Н.	330
Лебедева Е.Л.	299	Мишура П.В.	352
Левданский А.В.	32, 41, 62, 175, 177, 179, 182	Мокеев М.М.	34
Левданский В.А.	32, 41, 62, 179, 182	Мордвинов В.А.	171
Левинский А.Б.	157	Морозов А.А.	111
Лежнева М.Ю.	270	Морозова Е.А.	131
Лейтес Е.А.	278	Мохаммед Али	226
Леонов В.В.	278	Музычкина Р.А.	255
Литвиненко Ю.А.	253, 254	Мукушева Г.К.	156
Литвинова Л.В.	376	Мчедлури Т.Т.	224
Литовка Ю.А.	427	Мяделец М.А.	303
Лобанова И.Е.	139	Нагорная Ю.Н.	336
Лобанова И.Ю.	286	Назирова Р.А.	312
Ломовский И.О.	15, 159, 324	Найденко Е.А.	247
Ломовский О.И.	17, 95, 107, 162, 324, 326, 328	Недков П.Т.	431
Лунин В.В.	320, 436	Нейберте Б.	96
Любарь А.В.	288	Некрасова Н.И.	148
Ляханова И.В.	404	Неудачина Л.К.	299
Ляхов Н.З.	171	Нефедов А.А.	200
Мазуркова Н.А.	139	Никитина С.Ю.	379
Макара Н.С.	126	Николенко Ю.М.	81
Макаревич Е.В.	139	Николова Е.	431
Макаров В.В.	241	Новоселов И.В.	26
Макаров В.Г.	144	Одинцова Л.С.	240
Макаров С.В.	341	Озолыныш Ю.	96
Макарова Д.Л.	201	Олейникова И.И.	79
Макарова Е.В.	51	Омарова А.Т.	130, 131
Макарова Е.И.	24, 406, 408, 410	Орлов А.С.	105
Макарова О.Г.	249	Орлов Д.И.	15
Максимов Н.Г.	99	Осинская Н.С.	216
Маликов В.М.	121	Осовская И.И.	15
Малиновская Г.К.	376	Остапенко А.А.	374
Мальцев М.И.	101, 309	Острик С.И.	372
Маляр Ю.Н.	165	Павлов И.Н.	422
Мамлеева Н.А.	436	Паламарчук И.А.	282
Мамонтова Е.В.	354	Панкратова Г.А.	148
Мамылов С.Г.	107	Панкрушина Н.А.	124, 330
Мапалхан Н.	256	Паренаго О.О.	320
Маргалиташвили Д.А.	224	Парфенова Л.Н.	105
Маркин В.И.	83, 101, 103, 364, 366, 368	Патова Е.Н.	281
Мартакова Н.Е.	34	Пахарукова М.Ю.	171
Марченко Р.А.	390	Пашев М.П.	431
Маслаков П.А.	378	Первова И.Г.	378
Маслакова Т.И.	378	Петерсон И.В.	175, 177
Матвеев Е.В.	173	Петкевич С.К.	129
Маткаримов А.Д.	121	Петрашев А.И.	318
		Петров А.В.	59
		Петрова Д.Н.	161
		Петрова П.И.	146
		Петрова П.Р.	126

Петрова С.Н.	186, 240	Скрипников А.И.	29
Петрук А.А.	139	Скрипников А.М.	90
Пикозина М.А.	427	Слобода А.А.	284
Подгорбунских Е.М.	17, 328	Смирнова М.А.	44
Пожарицкая О.Н.	144	Соболев А.А.	72
Пожидаева А.Е.	356, 357	Соловьева Л.В.	47
Покровский М.А.	131	Сонникова А.Е.	124
Покровский О.И.	320	Сопов К.Ю.	83
Покрышкин С.А.	284	Сорокина А.В.	403
Полина С.А.	194	Станкевич В.К.	350
Политов А.А.	412, 413	Стась И.Е.	109
Полторацкий Г.М.	15	Степанова В.	96
Поляков В.В.	270	Степина И.В.	19
Поляков Н.Э.	165, 228	Стрельникова Е.Б.	290
Полякова Н.В.	81	Студеникина С.А.	408
Попейко О.В.	281	Ступина Л.А.	103
Попова Д.А.	253	Султанова Н.А.	256, 280
Попова Н.Р.	49	Сунцова Л.П.	164, 165
Поткин В.И.	129	Сурсо М.В.	105
Прейс Ю.И.	290	Сухенко Л.Т.	212
Прожерина А.М.	378	Сячинова Н.В.	283
Прокофьев В.Ю.	343	Тарабанько В.Е.	44, 111, 113, 115
Прощенко Е.В.	244	Тарнопольская В.В.	296, 420
Разговоров П.Б.	343, 345	Темиргазиев Б.С.	267, 270, 271
Разговорова М.П.	343, 345	Теплякова О.И.	307
Раимбаева Д.А.	253	Терентий С.В.	420
Реутов В.А.	58	Тихова В.Д.	107
Рогачева О.Л.	265	Тихонова Е.В.	148
Рогов А.М.	415	Ткачев А.В.	200, 201
Романенко Е.П.	200	Тойгамбекова Н.Н.	156
Романченко А.С.	32	Толстикова Т.Г.	131, 171, 228
Ромашкина М.И.	270	Торгашов В.И.	47
Роптопуло С.И.	296	Торцева Т.В.	49
Ростовская М.Ф.	93	Трошин Д.П.	347
Роцин В.И.	235, 236	Трошина А.В.	235
Рудаков О.Б.	288, 356, 357, 379	Труфанова М.В.	105
Руденко А.П.	395	Тумурова Т.Б.	283
Рыбин В.Г.	277	Турецкова В.Ф.	286
Рязанова Т.В.	352, 427, 429	Турысбаева А.Ш.	156
Рязанцев О.Г.	129, 267, 268	Тхоренко Р.С.	109
Савельева Е.Е.	258	Тырков А.Г.	212
Савицкий Д.П.	51	Тюлькова Ю.А.	352
Саволайнен А.С.	296	Удоратина Е.В.	24, 338, 348, 410, 416
Саенко И.И.	197	Умбетова А.К.	256, 280
Салахутдинов Н.Ф.	118	Уразова Т.С.	95
Сальникова О.И.	230	Устинов А.Ю.	81
Сапрыкина Н.Н.	34	Устинович К.Б.	320
Сарычева С.Н.	89	Фаустова Н.М.	144
Сафронов А.Ю.	187, 192	Федорова О.С.	429
Седельникова Л.Л.	237	Федосеева Л.М.	275
Селзард А.	54	Федяева И.М.	359
Селянина С.Б.	105	Фетисова О.Ю.	425
Семенова Е.В.	148	Филиппова Е.И.	139
Серебреникова О.В.	290	Фридман О.А.	403
Серебров В.В.	317	Фролова Е.И.	334, 378
Серов И.В.	26	Фролова Т.С.	230
Сидоров А.Н.	198	Хазиев Р.Ш.	161
Сизова Н.В.	433	Халиков С.С.	168, 171, 307
Симакова И.Л.	111	Халявин И.А.	56
Сиромля Т.И.	265	Харитонов Ю.В.	131
Ситанов С.В.	345	Харлампович Т.А.	275
Скворцова Г.П.	99, 175, 177	Хвостов М.В.	171, 228
Скиба Е.А.	24, 408, 416		

Хмелев В.Н.	400	Шарапова И.Э.	281
Хмелев С.С.	400	Шарыпов В.И.	68, 294
Холомейдик А.Н.	81	Шахматов Е.Г.	338, 416
Хохобашвили Т.В.	224	Шахтшнейдер Т.П.	165
Храмова Е.П.	134	Шепелева О.В.	247, 309
Цыганова С.И.	425	Шиков А.Н.	144
Цыганок С.Н.	400	Ширеторова В.Г.	217
Цыпышева И.П.	126	Шишлов О.Ф.	347
Челбина Ю.В.	44, 113	Шубаков А.А.	281
Чепрасова М.Ю.	83	Шульга Г.	96
Черников Д.А.	192	Шульц Э.Э.	131
Чернышева О.А.	236	Шуркина В.И.	394
Черняк М.Ю.	111	Шутеева Т.А.	79
Чесноков Н.В.	70, 72, 74, 76, 99	Шушеначева А.М.	220
Чечикова Е.В.	64	Щербаков Д.Н.	233, 317
Чиркова В.Ю.	109	Щербакова Т.П.	24, 410
Чистяченко Ю.С.	168, 171, 228	Щипицына О.С.	207
Чудина А.И.	29, 294	Юлдашев М.П.	121
Чупрова Н.А.	427	Юнусов М.С.	126
Чухарева Н.В.	363	Юртаева Е.А.	212
Чухчин Д.Г.	27, 105	Ющишена О.В.	172
Шаин С.С.	218	Якимов Д.Й.	431
Шалдаева Т.М.	263	Якушева А.А.	35, 37
Шаманаури Л.Г.	152	Яременко А.Н.	233
Шаполова Е.Г.	162	Яценкова О.В.	29, 90

Научное издание

**НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ**

МАТЕРИАЛЫ

VI ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ

Публикуется в авторской редакции

Редактор: Е.М. Федяева

Подготовка оригинал-макета: П.В. Колосов, К.В. Генъш, В.И. Маркин

Дизайн обложки: Т.И. Котикова

Подписано в печать 31.03.2014. Формат 60 × 84/8. Бумага офсетная. Печать
трафаретная. Усл. печ. л. 51,1. Тираж 300 экз. Заказ

Издательство Алтайского государственного университета:
656049, г. Барнаул, ул. Димитрова, 66