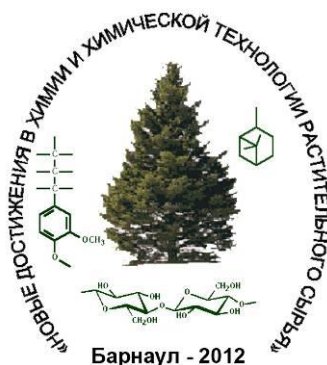


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
Администрация Алтайского края  
РОССИЙСКАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПЛАТФОРМА  
«Биоиндустрия и Биоресурсы – BioTech2030»  
РОССИЙСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА  
Алтайский государственный университет  
Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН  
Сибирский государственный технологический университет

# НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

МАТЕРИАЛЫ V ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ  
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ



Барнаул

Издательство Алтайского  
государственного университета  
2012

УДК 54(045)  
ББК 24я431+35я431

Н 766

**Н 766 Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья :** материалы V Всероссийской конференции. 24–26 апреля 2012 г. / под ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. – Барнаул : Изд-во Алт. ун-та, 2012. – 533 с.

В сборнике опубликованы доклады, представленные на V 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 и свойства низкомолекулярных веществ, в том числе физиологически активных, выделенных из растительного сырья»; «Усовершенствование действующих и создание новых технологий химической переработки растительных материалов. Химия и технология целлюлозы и бумаги»; «Экология и химическая переработка растительного сырья»; «Биоэкономика: глубокая переработка растительного сырья в продукты с большой добавленной стоимостью».

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

УДК 54(045)  
ББК 24я431+35я431

ISBN 978-5-7904-1212-7

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

Конференция проведена при  
финансовой поддержке  
Российского фонда фундаментальных  
исследований по проекту  
№12-03-06009-г



ISBN 978-5-7904-1212-7

© Оформление. Издательство  
Алтайского государственного  
университета, 2012

## СОДЕРЖАНИЕ

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

|                                                                                                                                                                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Нугманов О.К., Григорьева Н.П., Лебедев Н.А.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ТРАВЯНИСТЫХ РАСТЕНИЙ .....                                                                                          | 19 |
| <i>Гисматулина Ю.А., Будаева В.В.</i> ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ РОССИЙСКОГО МИСКАНТУСА- ПЕРВОГОДКА УРОЖАЯ 2011 г. ....                                                                                              | 22 |
| <i>Базарнова Н.Г., Бакулин В.Т., Хардыкайнен А.Н.</i> ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЛИГНИНА В ДРЕВЕСИНЕ ТОПОЛЯ БЕЛОГО ( <i>POPULUS ALBA L.</i> ) В ПРЕДЕЛАХ СТВОЛА ДЕРЕВА ...                            | 24 |
| <i>Алешина Л.А., Мелех Н.В.</i> СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕБЕЛЕННОЙ И БЕЛЕННОЙ ХВОЙНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗ .....                                                                                                     | 26 |
| <i>Алешина Л.А., Люханова И.В., Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю.</i> РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ .....                                                                            | 28 |
| <i>Кувшинова Л.А., Фролова С.В., Рязанов М.А.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ .....                                               | 31 |
| <i>Быховцова Ю.В., Котельникова Н.Е., Щербакова Т.П.</i> РАСТВОРЕНИЕ ПОРОШКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РАСТВОРИТЕЛЕ ДМАА-LiCl И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕГЕНЕРИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ .....                       | 31 |
| <i>Быховцова Ю.В., Котельникова Н.Е., Щербакова Т.П.</i> ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ НА РАСТВОРЕНИЕ ПОРОШКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РАСТВОРИТЕЛЕ ДМАА-LiCl И СВОЙСТВА РЕГЕНЕРИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ..... | 32 |
| <i>Денисова М.Н., Огиенко А.Г.</i> АНАЛИЗ ГИДРОТРОПНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ .....                                                                                            | 33 |
| <i>Горина Я.В., Головченко В.В., Оводов Ю.С., Краснов Е.А.</i> ВЫДЕЛЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛИСАХАРИДОВ ЗВЕЗДЧАТКИ СРЕДНЕЙ ( <i>STELLARIA MEDIA L.</i> ) .....                                              | 34 |
| <i>Денисова М.Н.</i> ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ГИДРОТРОПНОЙ ВАРКИ МИСКАНТУСА НА КАЧЕСТВО ТЕХНИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ .....                                                                                        | 35 |
| <i>Будаева В.В., Сакович Г.В.</i> МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НЕТРАДИЦИОННЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗ И ПОЛУЧЕНИЕ ЭФИРОВ .....                                                                                              | 37 |
| <i>Корж А.П., Белоусов М.В., Гурьев А.М., Юсубов М.С.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИСАХАРИДОВ <i>INULA HELENIUM L.</i> .....                                                                       | 40 |
| <i>Куковинец О.С., Мударисова Р.Х., Тарасова А.В., Зарипова А.З.</i> ВЫДЕЛЕНИЕ ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ РАЗЛИЧНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ, ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ФАРМАКОФОРАМИ .....   | 41 |
| <i>Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н.</i> ИЗУЧЕНИЕ СУЛЬФАТОВ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННЫХ СУЛЬФАТИРОВАНИЕМ ХЛОРСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ДИОКСАНЕ .....                             | 43 |

|                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Якушева А.А., Золотухин В.Н., Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю.</i> НИТРАТЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ РОССИЙСКОГО МИСКАНТУСА И ОТХОДОВ ЗЛАКОВ .....                                                                                                | 46 |
| <i>Калюта Е.В., Титова О.И., Базарнова Н.Г.</i> МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТНО-КИСЛЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРЯМЫМ НИТРОВАНИЕМ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ.....                                                                | 48 |
| <i>Лагуткина Е.В., Тюникова Г.А.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА И ПРОДУКТОВ ФОСФОРИЛИРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ХЛОРИДОМ ФОСФОРА (III).....                                                                                                        | 49 |
| <i>Чепрасова М.Ю., Квашина Е.Ю., Маркин В.И., Базарнова Н.Г.</i> КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СРЕДЕ N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИДА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ .....                                                    | 51 |
| <i>Чепрасова М.Ю., Квашина Е.Ю., Калюта Е.В., Маркин В.И., Базарнова Н.Г.</i> МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ В СРЕДЕ N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИДА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ..... | 52 |
| <i>Будаева В.В., Скиба Е.А., Золотухин В.Н., Макарова Е.И., Сакович Г.В., Удоратина Е.В., Щербакова Т.П., Кучин А.В.</i> РЕЗУЛЬТАТЫ ГИДРОЛИЗА ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНЫМИ ФЕРМЕНТНЫМИ ПРЕПАРАТАМИ .....                   | 53 |
| <i>Макарова Е.И.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА ТЕХНИЧЕСКИХ ЦЕЛЛЮЛОЗ МИСКАНТУСА И ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК ОВСА.....                                                                                                            | 55 |
| <i>Пикозина М.А., Чупрова Н.А., Рязанова Т.В.</i> ВЛИЯНИЕ ГРИБОВ РОДА <i>TRICHODERMA</i> НА ПОЛИСАХАРИДЫ ВЕГЕТАТИВНОЙ ЧАСТИ ТОПИНАМБУРА .....                                                                                        | 58 |
| <i>Володченко И.И., Лесишина Ю.О., Дмитрук А.Ф.</i> КИСЛОТНЫЙ ГИДРОЛИЗ КРАХМАЛА В СРЕДЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ .....                                                                                                                    | 60 |
| <i>Винокуров А.Ю., Куценко С.А.</i> ПУТИ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ПРОИЗВОДСТВА КАТИОННОГО КРАХМАЛА .....                                                                                                                                    | 61 |
| <i>Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н., Яценкова О.В., Скрипников А.М., Чудина А.И., Головина В.В., Еремина А.О.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА САХАРОЗЫ НА ОБРАБОТАННЫХ КИСЛОТАМИ УГЛЕРОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ.....                        | 63 |
| <i>Микушина И.В., Базарнова Н.Г.</i> СТРУКТУРНЫЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ БИОПОЛИМЕРОВ ПРИ ПРИГОТОВЛЕНИИ ТВЕРДЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНООБРАБОТКИ.....                                                               | 65 |
| <i>Барбаш В.А.</i> МЕТОДОЛОГИЯ СРАВНЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССОВ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ.....                                                                                                                             | 67 |
| <i>Вураско А.В., Дриккер Б.Н., Мертин Э.В., Минакова А.Р., Близнякова Е.И.</i> ПРИМЕНЕНИЕ СТУПЕНЧАТОЙ ЩЕЛОЧНО-ОКИСЛИТЕЛЬНО-ОРГАНОСОЛЬВЕНТНОЙ ВАРКИ ДЛЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ НЕДРЕВЕСНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ .....                         | 69 |
| <i>Удальцов В.А., Давляшин К.С., Пазухина Г.А.</i> ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ В СИСТЕМЕ ГИДРОКСИД КАЛИЯ – ИЗОБУТАНОЛ – ВОДА В ПРИСУТСТВИИ ГИДРАЗИНА.....                                                                               | 71 |
| <i>Митрофанов Р.Ю., Завьялкина Д.А.</i> ИЗУЧЕНИЕ СОЛЬВОЛИЗНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ МИСКАНТУСА КИТАЙСКОГО.....                                                                                                                              | 72 |
| <i>Золотухин В.Н., Будаева В.В.</i> СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЦЕЛЛЮЛОЗ, ПОЛУЧЕННЫХ ЩЕЛОЧНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИЕЙ ИЗ НЕТРАДИЦИОННОГО СЫРЬЯ .....                                                                                        | 75 |
| <i>Чибиряев Д.А., Будаева В.В., Цуканов С.Н.</i> ПОЛУЧЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ ГИДРОТЕРМОБАРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА .....                                                                                                          | 77 |



|                                                                                                                                                                                                                     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Вишкова И.А., Каретникова Н.В., Пен Р.З., Бышев А.В.</b> ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ПШЕНИЧНОЙ СОЛОМЫ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ .....                                              | 79  |
| <b>Тарабанько В.Е., Кайгородов К.Л., Челбина Ю.В., Коропачинская Н.В., Ильин А.А.</b> КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФЕРМЕНТАТИВНЫХ ЛИГНИНОВ – ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА БИОБУТАНОЛА ИЗ ДРЕВЕСИНЫ .....                         | 80  |
| <b>Данилов В.Г., Яценкова О.В., Грязина Е.Ф., Кузнецов Б.Н.</b> ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ АВТОГИДРОЛИЗОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ .....                                                      | 83  |
| <b>Судакова И.Г., Гарынцева Н.В., Кузнецов Б.Н.</b> СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЛИГНИНОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ПИХТЫ, БЕРЕЗЫ И ОСИНЫ.....                                                                 | 85  |
| <b>Шарыпов В.И., Барышников С.В., Береговцова Н.Г., Гришечко Л.И., Селзард А., Кузнецов Б.Н.</b> ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ ЛИГНИНА В ЭТАНОЛЕ В ДО- И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ.....                                   | 87  |
| <b>Шарыпов В.И., Тарасова Л.С., Береговцова Н.Г., Гришечко Л.И., Селзард А., Кузнецов Б.Н.</b> ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ ЛИГНИНА, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ ..... | 90  |
| <b>Хвиузов С.С., Зубов И.Н., Лобанова М.А., Гусакова М.А., Боголицын К.Г.</b> ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИГНИНА МОЖЖЕВЕЛЬНИКА <i>JUNIPERUS</i> .....                                                               | 92  |
| <b>Колосов П.В., Базарнова Н.Г., Маркин В.И., Феллер С.В., Курчанова Е.А., Фролова Н.С.</b> ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФЕНОЛЬНЫХ ГИДРОКСИЛЬНЫХ И КАРБОНИЛЬНЫХ ГРУПП ЛИГНИНА .....                           | 93  |
| <b>Маркин В.И., Феллер С.В.</b> РАСЧЕТ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МЕХАНИКИ НЕКОТОРЫХ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННЫХ ФРАГМЕНТОВ ЛИГНИНА.....                                                                                       | 95  |
| <b>Исаева Е.В., Рязанова Т.В.</b> ГЛУБОКАЯ ПЕРЕРАБОТКА БИОМАССЫ ТОПОЛЯ.....                                                                                                                                         | 97  |
| <b>Шаполова Е.Г., Бычков А.Л., Ломовский О.И.</b> ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ С РАЗНЫМ ТИПОМ МЕХАНИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ХИМИЧЕСКУЮ И БИОЛОГИЧЕСКУЮ ДОСТУПНОСТЬ КОМПОНЕНТОВ РИСОВОЙ ЛУЗГИ.....                               | 99  |
| <b>Щербакова Т.П., Удортатина Е.В., Кучин А.В., Будаева В.В., Скиба Е.А., Сакович Г.В.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНУЮ МАТРИЦУ .....                                               | 100 |
| <b>Удортатина Е.В., Щербакова Т.П., Фролова С.В., Торлопов М.А., Кучин А.В.</b> ХИМИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕННЫХ ПРОДУКТОВ.....                                            | 101 |
| <b>Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Лунин В.В.</b> ОЗОНИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА.....                                                                                             | 102 |
| <b>Бенько Е.М., Манисова О.Р., Лунин В.В.</b> ОЗОННАЯ ПРЕДОБРАБОТКА В ПРОЦЕССЕ ФЕРМЕНТАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ В САХАРА.....                                                                                                  | 104 |
| <b>Лагуткина Е.В., Тюникова Г.А.</b> ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФОСФАТОВ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ.....                                                                                                                 | 106 |
| <b>Микушина И.В., Базарнова Н.Г., Маркин В.И., Калюта Е.В.</b> ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНАЯ КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В ПРОДУКТЫ ЦЕЛЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ .....                                             | 108 |
| <b>Аутлов С.А., Базарнова Н.Г., Кушнир Е.Ю.</b> НОВЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ .....                                                                                        | 110 |

|                                                                                                                                                                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Колосов П.В., Базарнова Н.Г., Маркин В.И., Дорогайкина Д.А., Заздравных Л.Ю.</i> СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ, ПРЕДОБРАБОТАННОЙ СМЕСЬЮ УКСУСНАЯ КИСЛОТА – ПЕРЕКИСЬ ВОДОРОДА – МОЛИБДАТ АММОНИЯ ..... | 111 |
| <i>Катраков И.Б., Базарнова Н.Г., Маркин В.И., Воробьева Е.А., Стригунов В.В.</i> ОБРАБОТКА МИКРОВОЛНОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ .....                                                                                                         | 113 |
| <i>Макаренко Н.В., Земнухова Л.А., Кавун В.Я., Меркулов Е.Б.</i> ПРОИЗВОДНЫЕ ФОСФОИНОЗИТИДОВ ИЗ МУЧКИ И ШЕЛУХИ РИСА.....                                                                                                                           | 114 |
| <i>Харченко У.В., Макаренко Н.В., Земнухова Л.А.</i> АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИСАХАРИДОВ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ.....                                                                                                                         | 116 |
| <i>Тарабанько В.Е.</i> ЭКСТРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ДРЕВЕСИНЫ И УГЛЕВОДОВ .....                                                                                                                                                  | 118 |
| <i>Матонина Н.А., Чухчин Д.Г., Новожилов Е.В.</i> НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОДУКТЫ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ДРЕВЕСИНЫ .....                                                                                                                           | 120 |
| <i>Инишева Л.И., Ларина Г.В., Бессонова Н.М., Илакова А.А.</i> ХАРАКТЕРИСТИКА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ТОРФОВ И ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ .....                                                                                                    | 121 |
| <i>Мальцева Е.В., Юдина Н.В., Буркова В.Н.</i> СОСТАВ И СВОЙСТВА ЛИПИДОВ ТОРФА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТИПА ЭКСТРАГЕНТА .....                                                                                                                             | 124 |
| <i>Ефанов М.В., Новоженев В.А.</i> ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ТОРФА .....                                                                                                                                                                              | 125 |
| <i>Мамылов С.Г., Ломовский О.И.</i> ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАКТИВИРОВАННЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ.....                                                                                                                                       | 127 |
| <i>Черкашина О.М., Ильина С.А., Рязанова Т.В., Тихомирова Г.В.</i> ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ТЕРПЕНОВЫХ УГЛЕВОДРОДОВ НА ПРИРОДНОМ ЦЕОЛИТЕ «САХАПТИН» .....                                                                                                      | 129 |
| <i>Разговорова М.П., Разговоров П.Б., Селявин А.В.</i> ОСОБЕННОСТИ СВЯЗЫВАНИЯ ПРИМЕСНЫХ ВОСКОВ В РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЛАХ .....                                                                                                                         | 131 |
| <i>Кузнецова О.Ю., Юмаева Л.Р., Сысоева М.А.</i> ОЦЕНКА ШРОТА, ОСТАЮЩЕГОСЯ ПОСЛЕ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ ЧАГИ РАЗЛИЧНЫМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ .....                                                                                                               | 133 |
| <i>Куатбеков Н.А., Кедельбаев Б.Ш., Сатаева Ж.И., Таишкареев Р.А.</i> ПОЛУЧЕНИЕ КСИЛОЗЫ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ .....                                                                                                                               | 135 |
| <i>Куатбеков Н.А., Кедельбаев Б.Ш., Сатаева Ж.И.</i> МОНОСАХАРИДЫ <i>ARTEMISIA CINA BERG</i> .....                                                                                                                                                 | 137 |

## II. СОСТАВ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ, В ТОМ ЧИСЛЕ, ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

|                                                                                                                                                                                                                             |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Дикусар Е.А., Поткин В.И., Шункевич А.А., Поликарпов А.П., Ювченко А.П.</i> 2-АРИЛ-1,3-ДИОКСОЛАНЫ И 2-АРИЛ-1,3-ДИОКСАНЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗАЛЬДЕГИДОВ ВАНИЛИНОВОГО РЯДА.....                                      | 139 |
| <i>Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Жуковская Н.А., Стёпин С.Г., Тлегенов Р.Т.</i> МЕТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ (Е,2S,3S)-2-АРИЛИДЕНАМИНО-3-МЕТИЛВАЛЕРИАНОВЫХ КИСЛОТ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗАЛЬДЕГИДОВ ВАНИЛИНОВОГО РЯДА ..... | 141 |
| <i>Соколов Д.Н., Лузина О.А., Шернюков А.В., Салахутдинов Н.Ф.</i> СИНТЕЗ ФЛАВОНОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ УСНИНОВОЙ КИСЛОТЫ.....                                                                                          | 143 |

|                                                                                                                                                                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Харитонов Ю.В., Шульц Э.Э., Миронов М.Е., Толстиков Г.А.</i> СИНТЕТИЧЕСКИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ ЛАМБЕРТИАНОВОЙ КИСЛОТЫ ПО ФУРАНОВОМУ ФРАГМЕНТУ КАК ОСНОВА СОЗДАНИЯ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ АГЕНТОВ.....                               | 145 |
| <i>Яковинин Л.А., Гришковец В.И., Белаш Д.Ю., Яровой И.Р., Корж Е.Н.</i> СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТРИТЕРПЕНОВЫХ ГЛИКОЗИДОВ С ЦИТРАТОМ СИЛДЕНАФИЛА: ОБРАЗОВАНИЕ В ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ.....            | 147 |
| <i>Гарифуллин Б.Ф., Стробыкина И.Ю., Катаев В.Е.</i> МАКРОЦИКЛЫ, СОСТОЯЩИЕ ИЗ ДВУХ ИЛИ ЧЕТЫРЕХ МОЛЕКУЛ ДИТЕРПЕНОИДА ИЗОСТЕВИОЛА, СВЯЗАННЫХ ДИЭФИРНЫМИ И ДИГИДРАЗИДНЫМИ СПЕЙСЕРАМИ.....                                                   | 148 |
| <i>Андреева О.В., Стробыкина И.Ю., Катаев В.Е.</i> МАКРОЦИКЛЫ, ОБРАЗОВАННЫЕ ДВУМЯ И БОЛЕЕ МОЛЕКУЛАМИ ДИТЕРПЕНОИДА ИЗОСТЕВИОЛА.....                                                                                                       | 150 |
| <i>Беленок М.Г., Никиташина А.Д., Хайбуллин Р.Н., Петров К.А., Зобов В.В., Стробыкина И.Ю., Катаев В.Е.</i> СИНТЕЗ И АНТИХОЛИНЭСТЕРАЗНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ ДИТЕРПЕНОИДОВ ИЗОСТЕВИОЛА И СТЕВИОЛА, СОДЕРЖАЩИХ ХОЛИНОВЫЙ ФРАГМЕНТ..... | 152 |
| <i>Демакова М.Я., Судариков Д.В., Рубцова С.А., Кучин А.В.</i> ОКИСЛЕНИЕ МОНОТЕРПЕНОВЫХ СУЛЬФАНИЛИМИДАЗОЛОВ ДИОКСИДОМ ХЛОРА.....                                                                                                         | 154 |
| <i>Матцат Ю.В., Хлебникова Т.Б., Пай З.П.</i> КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОГО ОКИСЛИТЕЛЯ .....                                                                                   | 155 |
| <i>Ерастов А.С., Галкин Е.Г.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВКЛАДОВ ДИАСТЕРЕОМЕРОВ ХИНОЛИЗИДИНОВЫХ АЛКАЛОИДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПО РЕАКЦИИ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ЭЛЕКТРОННОГО УДАРА.....                                            | 157 |
| <i>Левданский В.А., Левданский А.В., Иванченко Н.М., Кузнецов Б.Н.</i> ИЗУЧЕНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ БЕТУЛИНА ИЗ БЕРЕСТЫ БЕРЕЗЫ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ.....                                                                 | 158 |
| <i>Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н.</i> ВЫДЕЛЕНИЕ БЕТУЛИНА АЛИФАТИЧЕСКИМИ СПИРТАМИ C <sub>3</sub> –C <sub>4</sub> ИЗ БЕРЕСТЫ БЕРЕЗЫ, ГИДРОЛИЗОВАННОЙ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ЩЕЛОЧИ ...                                         | 161 |
| <i>Кузнецова С.А., Маляр Ю.Н., Скворцова Г.П., Ханчич О.А.</i> ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ЩЕЛОЧИ НА ВЫХОД БЕТУЛИНСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ И СОДЕРЖАНИЕ В НИХ БЕТУЛИНА .....                                                              | 163 |
| <i>Коптелова Е.Н., Кутакова Н.А., Третьяков С.И.</i> ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ БЕТУЛИНА ИЗ ТЕХНИЧЕСКОЙ БЕРЕСТЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ УЛЬТРАЗВУКА.....                                                                               | 165 |
| <i>Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н.</i> СУЛЬФАТИРОВАНИЕ БЕТУЛИНА ХЛОРСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ДИОКСАНЕ И ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ .....                                                                                             | 167 |
| <i>Васильева Н.Ю., Скворцова Г.П., Королькова И.В., Кузнецов Б.Н.</i> СУЛЬФАТИРОВАНИЕ БЕТУЛИНА ХЛОРСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ПИРИДИНЕ .....                                                                                                 | 170 |
| <i>Кузнецова С.А., Скворцова Г.П., Скурыдина Г.П., Чесноков Н.В., Ханчич О.А.</i> ТРАНСФОРМАЦИЯ БЕТУЛИНА В АЛЛОБЕТУЛИН.....                                                                                                              | 172 |
| <i>Шахтинейдер Т.П., Кузнецова С.А., Михайленко М.А., Замай Т.Н., Маляр Ю.Н., Скворцова Г.П., Болдырев В.В.</i> СОЗДАНИЕ ПРОТИВООПУХОЛЕВОГО СРЕДСТВА НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ БЕТУЛИНА С ПОЛИМЕРАМИ.....                                     | 174 |
| <i>Низамов И.С., Сабирзянова Г.Р., Мартьянов Е.М., Габдуллина Г.Т., Альметкина Л.А., Черкасов Р.А.</i> ДИТИОФОСФОРНЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ НА ОСНОВЕ ТЕРПЕНОЛОВ .....                                                                | 177 |
| <i>Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю., Смирнова М.А., Морозов А.А.</i> СИНТЕЗ ФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОВ.....                                                                                               | 177 |

|                                                                                                                                                                                                                     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Макаров В.В., Кручин С.О., Березин Д.Б.</i> РАСЧЕТ ВКЛАДОВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ МОЛЕКУЛЫ ХЛОРОФИЛЛА А И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ НА ПРИМЕРЕ МОДЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ.....               | 180 |
| <i>Кишкентаева А.С., Альмурзин Н.Д., Джалмаханбетова Р.И., Есенбаева А.Е., Атажанова Г.А., Адекенов С.М.</i> ГЕРБОЛИД А ИЗ <i>ARTEMISIA PORRECTA</i> KRASCH. EX POLJAKOV .....                                      | 181 |
| <i>Есенбаева А.Е., Джалмаханбетова Р.И., Кишкентаева А.С., Адекенов С.М.</i> НИМФАЙОЛ ИЗ <i>ARTEMISIA NITROSA</i> WEB. ....                                                                                         | 182 |
| <i>Душкин А.В., Гуськов С.А., Метелева Е.С., Прибыткова Л.Н., Медведева Е.Н., Остроухова Л.А., Бабкин В.А.</i> ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМОСТИ СУБСТАНЦИЙ ФЛАВОНОИДОВ РУТИНА, КВЕРЦЕТИНА И ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА ..... | 183 |
| <i>Ломовский И.О., Политов А.А.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ГИПЕРИЦИНА В СОСТАВЕ ТРАВЫ ЗВЕРОБОЯ СПЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ .....                                                     | 184 |
| <i>Лигостаева Ю.В., Ханина М.А.</i> ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА КАЧЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ СОДЕРЖАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ БЕРЕСТЫ.....                                                | 185 |
| <i>Рябинина Е.И., Зотова Е.Е., Пономарева Н.И.</i> КИНЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД В АНАЛИЗЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ.....                                                                                | 187 |
| <i>Зиятдинова Г.К., Зиганишина Э.Р., Будников Г.К.</i> АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА МОРИНА В ЛЕКАРСТВЕННОМ РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ ПО ДАННЫМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ.....                                                          | 190 |
| <i>Сажина Н.Н., Мисин В.М.</i> ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ СОКОВ СУККУЛЕНТНЫХ РАСТЕНИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ .....                                                                                       | 191 |
| <i>Сизова Н.В.</i> СОДЕРЖАНИЕ АНТИОКСИДАНТОВ КАК КРИТЕРИЙ КАЧЕСТВА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ.....                                                                                                                          | 193 |
| <i>Назмутдинова Е.Е., Щипицына О.С., Ефремов А.А.</i> ВЕГЕТАТИВНЫЕ ЧАСТИ ДЯГИЛЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО КАК ИСТОЧНИК АНТИОКСИДАНТОВ.....                                                                                     | 196 |
| <i>Алексеева Л.И., Болотник Е.В.</i> РОЗМАРИНОВАЯ КИСЛОТА И АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ <i>PRUNELLA GRANDIFLORA</i> L. И <i>PRUNELLA VULGARIS</i> L. ....                                                            | 198 |
| <i>Лубсандоржиева П.Б., Балдандоржиева М.В.</i> АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ АДАПТОГЕННОГО СРЕДСТВА И ЕГО КОМПОНЕНТОВ <i>IN VITRO</i> .....                                                                           | 199 |
| <i>Варданян Р.Л., Варданян Л.Р., Атабекян Л.В.</i> ДИНАМИКА НАКОПЛЕНИЯ АНТИОКСИДАНТОВ В ЛИСТЬЯХ КРАПИВЫ КОЛЮЧЕЙ ( <i>URTICA DIOICA</i> L.) И БАРБАРИСА ( <i>BERBERIS</i> L.).....                                   | 200 |
| <i>Магеррамов М.А., Асланова М.С.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ЕСТЕСТВЕННЫХ АНТИОКСИДАНТОВ В ПЛОДАХ НОВЫХ СОРТОВ ГРАНАТА .....                                                                                                  | 203 |
| <i>Маланина О.О., Петрова С.Н.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ЭКСТРАКТОВ УКРОПА ОГОРОДНОГО <i>ANETHUM GRAVEOLENS</i> .....                                                                             | 205 |
| <i>Докторова Л.Ю., Иванова Г.А., Сысоева М.А.</i> ВЛИЯНИЕ АМИНОГРУПП ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИМЕРА НА АНТИОКСИДАНТНУЮ АКТИВНОСТЬ МЕЛАНИНА ЧАГИ.....                                                                  | 206 |
| <i>Иванова В.Д., Каряка Н.С.</i> ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ НА ВЫХОД ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА ВЫТЯЖЕК ИЗ НЕТРАДИЦИОННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ.....                                       | 206 |
| <i>Васильева С.Ю., Котова Д.Л., Зенищева А.В., Крысанова Т.А.</i> ВЫДЕЛЕНИЕ АЛЬФА-ТОКОФЕРОЛА ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА .....                                                                                           | 208 |

|                                                                                                                                                                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Тырков А.Г., Дегтярев О.В., Акмаев Э.Р.</b> ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ПРОТИВОГРИБКОВАЯ АКТИВНОСТЬ МАСЛА ИЗ СЕМЯН <i>SOPHORA JAPONICA</i> L. АСТРАХАНСКОГО РЕГИОНА .....                                                      | 209 |
| <b>Краснов Е.А., Ефремов А.А., Кадырова Т.В., Каминский И.П.</b> КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА ВАСИЛЬКА ШЕРОХОВАТОГО.....                                                                                            | 210 |
| <b>Ефремов А.А.</b> ДИНАМИКА ВЫДЕЛЕНИЯ, КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ, АНТИОКСИДАНТНАЯ И БАКТЕРИЦИДНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ДИКОРАСТУЩИХ РАСТЕНИЙ СИБИРИ.....                                                                   | 212 |
| <b>Ефремов Е.А., Полина С.А., Струкова Е.Г., Ефремов А.А.</b> АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ НЕКОТОРЫХ ДИКОРАСТУЩИХ РАСТЕНИЙ СИБИРИ .....                                                                       | 214 |
| <b>Ивкова А.В., Петрова С.Н.</b> АНТИОКСИДАНТНАЯ СПОСОБНОСТЬ ГЕКСАНОВОГО ЭКСТРАКТА ЛИСТЬЕВ ШИПОВНИКА .....                                                                                                                | 216 |
| <b>Полина С.А., Ефремов А.А.</b> ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА ЗОПНИКА КЛУБНЕНОСНОГО СИБИРИ.....                                                                                        | 216 |
| <b>Шушеначева А.М., Оффан К.Б., Пиляева О.С., Ефремов А.А.</b> КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА ПЛОДОВ БОРЦЕВИКА РАССЕЧЕННОГО КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ.....                                                                   | 218 |
| <b>Зыкова И.Д., Ефремов А.А.</b> КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ ВОЛОДУШКИ ЗОЛОТИСТОЙ СИБИРСКОГО РЕГИОНА .....                                                                                         | 220 |
| <b>Зыкова И.Д., Ефремов А.А.</b> КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА <i>SOLIDAGO DANURICA</i> (ASTCRACEAE) .....                                                                                                           | 222 |
| <b>Зыкова И.Д., Ефремов А.А.</b> К ИЗУЧЕНИЮ СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА <i>CHELIDONIUM MAJUS</i> (PAPAVERACEAE) .....                                                                                                          | 223 |
| <b>Трошина А.В., Рощин В.И.</b> СОСТАВ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ИЗ ОТДЕЛЬНЫХ ЧАСТЕЙ КРОНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ ( <i>LARIX SIBIRICA</i> LDB.) .....                                                                                  | 225 |
| <b>Атажанова Г.А., Садырбеков Д.Т., Рязанцев О.Г., Кенесов Б.Н., Адекенов С.М.</b> КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА <i>ARTEMISIA PORRECTA</i> KRASCH. EX POLJAKOV .....                                                 | 228 |
| <b>Мяделец М.А., Васильева О.Ю., Домрачев Д.В.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЭФИРНЫХ МАСЕЛ <i>ORIGANUM VULGARE</i> L. С РАЗЛИЧНОЙ ОКРАСКОЙ ЦВЕТКОВ.....                                                            | 229 |
| <b>Поляков Н.А., Дубинская В.А., Ефремов А.А., Ефремов Е.А.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ «ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ – БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЭФИРНОГО МАСЛА» С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИОТЕСТ-СИСТЕМ <i>IN VITRO</i> . .....            | 230 |
| <b>Курилов Д.В., Щеглова Т.А., Стреляева А.В., Стрельцова Е.Д., Зубарева Н.Д.</b> СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭФИРНОГО МАСЛА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ЛИСТЬЕВ ШАЛФЕЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО РАЗЛИЧНОГО СРОКА ХРАНЕНИЯ.....                        | 233 |
| <b>Атажанова Г.А.</b> ИСТОРИЯ И СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ РАСТЕНИЙ ФЛОРЫ КАЗАХСТАНА .....                                                                                                              | 235 |
| <b>Павлова Л.В., Платонов И.А., Мышенцева Ю.Б., Никитченко Н.В.</b> СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ ЭВКАЛИПТА ПРУТОВИДНОГО ( <i>EUCALYPTI VIMINALIS</i> ) И ПРЕПАРАТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ..... | 237 |
| <b>Бобылева М.С., Куликов Н.С., Вьюков А.А., Трубников А.Н.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ДОКРИТИЧЕСКОГО CO <sub>2</sub> -ЭКСТРАКТА МЯТЫ ПЕРЕЧНОЙ ( <i>MINTHA PIPERITA</i> L.) .....                                                   | 239 |
| <b>Масленников П.В.</b> СОДЕРЖАНИЕ РУТИНА В ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЯХ БОТАНИЧЕСКОГО САДА БФУ ИМ. И. КАНТА (КАЛИНИНГРАД).....                                                                                                | 242 |
| <b>Саввин П.Н., Комарова Е.В., Подрезова А.А.</b> ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КАТЕХИНОВ НА СТАБИЛЬНОСТЬ И СВОЙСТВА АНТОЦИАНОВОГО КРАСИТЕЛЯ.....                                                                                      | 244 |

|                                                                                                                                                                                                                                                 |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Адекенов С.М.</b> ПОИСК СЕСКВИТЕРПЕНОВЫХ ЛАКТОНОВ В РАСТИТЕЛЬНЫХ ИСТОЧНИКАХ. ВЫДЕЛЕНИЕ, ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ И ИХ СВОЙСТВА .....                                                                                                        | 246 |
| <b>Великородов А.В., Анциферова М.В., Батчаева Ю.А.</b> ИЗУЧЕНИЕ СЕСКВИТЕРПЕНОВЫХ ЛАКТОНОВ ПОЛЫНИ ЛЕРХА .....                                                                                                                                   | 249 |
| <b>Бахшиева Н.Ч., Нагиева Д.Н., Серкерев С.В.</b> ВЛИЯНИЕ ДИГИДРОТАУРИНА И АРТЕМИНА НА ОБЛУЧЕННЫЕ СЕМЕНА ЛУКА-БАТУНА .....                                                                                                                      | 250 |
| <b>Лютикова М.Н., Туров Ю.П.</b> ТЕРПЕНОИДНЫЙ СОСТАВ ДИКОРАСТУЩИХ ЯГОД БРУСНИКИ VACCINIUM VITIS-IDAEA L., ПРОИЗРАСТАЮЩИХ В ХАНТЫ-МАНСИЙСКОМ АВТОНОМНОМ ОКРУГЕ – ЮГРА (СЕВЕР ТЮМЕНСКОЙ ОБЛАСТИ).....                                             | 251 |
| <b>Кукина Т.П., Синицина О.И., Фролова Т.С.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ СОЕДИНЕНИЙ ТРИТЕРПЕНОВОГО РЯДА, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТЕНИЯ CHAMAENERION ANGUSTIFOLIUM.....                                                     | 253 |
| <b>Куркин В.А., Правдивцева О.Е.</b> ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ТРАВЫ HYPERICUM PERFORATUM L.....                                                                                                                                             | 255 |
| <b>Рахимова Б.Б., Гатилов Ю.В., Смаилова Ж.Р., Турдыбеков К.М., Адекенов С.М.</b> ФЛАВОНОИД ИЗ ARTEMISIA SEMIARIDA (KRASCH. ET LAVR.) FILAT. ....                                                                                               | 256 |
| <b>Рахимова Б.Б., Ивасенко С.А., Жанымханова П.Ж., Адекенова А.С., Али А., Велямов М.Т., Дудикова Г.Н., Адекенов С.М.</b> КОЛИЧЕСТВЕННОЕ СОДЕРЖАНИЕ РЕСВЕРАТРОЛА В ВИНОГРАДНОМ СЫРЬЕ .....                                                      | 257 |
| <b>Авдеева Е.Ю., Краснов Е.А., Семенов А.А., Соколова С.Н.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СОССЮРЕИ СПОРНОЙ .....                                                                                                                         | 259 |
| <b>Дворникова Л.Г., Турецкова В.Ф., Николаева Н.В., Мазко О.Н., Золовкина А.Г., Волобой Н.Л., Смирнов И.В., Щербаков Ю.Н.</b> ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КУКУРУЗЫ СТОЛБИКОВ С РЫЛЦАМИ КАК ОСНОВА СОЗДАНИЯ ПРЕПАРАТА ГЕПАТОПРОТЕКТОРНОГО ДЕЙСТВИЯ..... | 260 |
| <b>Кащенко Н.И., Танхаева Л.М., Оленников Д.Н.</b> ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ПОЛИСАХАРИДЫ СОЦВЕТИЙ TAGETES PATULA .....                                                                                                                            | 262 |
| <b>Костикова В.А., Высочина Г.И.</b> ДИНАМИКА НАКОПЛЕНИЯ ФЛАВОНОЛОВ У РАСТЕНИЙ РОДА SPIRAEA L.....                                                                                                                                              | 264 |
| <b>Мовсумов И.С., Юсифова Дж.Ю., Гараев Э.А.</b> ФЛАВОНОИДЫ RUMEX TUBEROSUS L., ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО В АЗЕРБАЙДЖАНЕ .....                                                                                                                            | 265 |
| <b>Мягчилов А.В., Соколова Л.И., Гончаренко О.Э., Горовой П.Г.</b> ВЫДЕЛЕНИЕ ФЛАВОНОИДОВ ИЗ НАЗЕМНОЙ ЧАСТИ СЕРПУХИ ВЕНЦЕНОСНОЙ SERRATULA CORONATA L. ....                                                                                       | 266 |
| <b>Мельник А.В., Соколова Л.И., Мягчилов А.В., Горовой П.Г.</b> ВЫДЕЛЕНИЕ ФЛАВОНОИДОВ ИЗ НАЗЕМНОЙ ЧАСТИ BUPLEURUM SCORZONERIFOLIUM WILLD. (ВОЛОДУШКИ КОЗЕЛЦОВОЛИСТНОЙ) .....                                                                    | 267 |
| <b>Наймушина Л.В., Матвеева В.И.</b> ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ БИОФЛАВОНОИДОВ ЛАМИНАРИИ МЕТОДОМ УФ- И ВИДИМОЙ СПЕКТРОСКОПИИ .....                                                                                                                  | 268 |
| <b>Каримов А., Юлдашев М.П., Сиддиков Г.У., Ботиров Э.Х.</b> ФИТОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФЛАВОНОИДОВ РАСТЕНИЙ РОДА SCUTELLARIA L.....                                                                                                               | 270 |
| <b>Боначева В.М., Ботиров Э.Х.</b> ГЛИКОЗИДЫ ФЛАВОНОИДОВ EQUISETUM SILVATICUM L. ХАНТЫ-МАНСИЙСКОГО АВТОНОМНОГО ОКРУГА.....                                                                                                                      | 271 |
| <b>Столповская Е.В., Трофимова Н.Н., Бабкин В.А., Костыро Я.А.</b> БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА С ИОНАМИ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ .....                                                                                  | 273 |

|                                                                                                                                                                                                                                                               |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Волкова О.В., Зибарева Л.Н., Морозов С.В., Черняк Е.И.</b> ФИТОЭКДИСТЕРОИДЫ <i>SILENE FRIVALDSZKYANA</i> HAMPE. ....                                                                                                                                       | 273 |
| <b>Селиверстова А.А., Зибарева Л.Н., Еремина В.И.</b> ФИТОЭКДИСТЕРОИДЫ <i>SILENE COLPORHYLLA</i> WRIGLEY. ....                                                                                                                                                | 276 |
| <b>Наймушина Л.В., Карасева А.Ю.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ НАКОПЛЕНИЯ ХЛОРОФИЛЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ В ЭКСТРАКТАХ МЕЛИССЫ ЛЕКАРСТВЕННОЙ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЫ РАСТВОРИТЕЛЕЙ .....                                                                         | 277 |
| <b>Мелкадзе Р.Г.</b> КУМАРИНЫ ЛИСТЬЕВ ГРУЗИНСКИХ СОРТОВ ИНЖИРА .....                                                                                                                                                                                          | 279 |
| <b>Курбанова Ф.К., Серкерев С.В.</b> КУМАРИНЫ ЗРЕЛЫХ ПЛОДОВ <i>HERACLEUM TRANSCAUCASICUM</i> MANDEN. EX GROSSH. И ЦВЕТОЧНЫХ ЗОНТИКОВ <i>SESELI TRANSCAUCASICUM</i> (SCHISCHK.) M.PIMEN. ET SDOBN. ....                                                        | 282 |
| <b>Касумова Г.К., Серкерев С.В.</b> НОВЫЕ КОМПОНЕНТЫ КОРНЕЙ <i>PEUCEDANUM RUTHENICUM</i> M.B. ....                                                                                                                                                            | 284 |
| <b>Цыпышева И.П., Халилова И.У., Федоров Н.И., Каримова О.А., Галкин Е.Г., Абрамова Л.М., Юнусов М.С.</b> АЛКАЛОИДЫ <i>THERMOPSIS LANCEOLATA</i> , <i>GENISTA TINCTORIA</i> И <i>CHAMAECYTISUS RUTHENICUS</i> , ПРОИЗРАСТАЮЩИХ В ЮЖНО-УРАЛЬСКОМ РЕГИОНЕ ..... | 286 |
| <b>Кузванова О.А., Лаишманова Е.А., Дымова О.В.</b> СОДЕРЖАНИЕ В-КАРОТИНА И КСАНТОФИЛЛОВ В ПЛОДАХ ДИКОРАСТУЩИХ ВИДОВ.....                                                                                                                                     | 287 |
| <b>Юсенко Е.В., Ефремов А.А.</b> ОПРЕДЕЛЕНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ХВОЕ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ ( <i>PINUS SYLVESTRIS</i> ) МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ .....                                                                              | 289 |
| <b>Алаудинова Е.В., Симкина С.Ю., Шимова Ю.С., Миронов П.В.</b> НЕПРОТЕИНОГЕННЫЕ АМИНОКИСЛОТЫ ВЕГЕТАТИВНЫХ ОРГАНОВ ЕЛИ СИБИРСКОЙ.....                                                                                                                         | 291 |
| <b>Жданова А.В., Вялых Е.А., Иларионов С.А.</b> АМИНОКИСЛОТНЫЙ СОСТАВ ГУМУСОПОДОБНЫХ ВЕЩЕСТВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО ОПАДА .....                                                                                                                         | 292 |
| <b>Кукина Т.П., Имашева Н.М., Утегенова А.Ж.</b> ЛИПОФИЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ ПЛОДОВ ЛОХА УЗКОЛИСТНОГО .....                                                                                                                                                           | 293 |
| <b>Джан Т.В., Коновалова Е.Ю., Клименко С.В., Григорьева О.В.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ НАКОПЛЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ЛИСТЬЯХ ХУРМЫ ВИРГИНСКОЙ ( <i>DIOSPYROS VIRGINIANA</i> L.) .....                                                                    | 295 |
| <b>Шевченко А.С., Цой М.А., Музычкина Р.А., Коруткин Д.Ю.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СОДЕРЖАНИЯ ОСНОВНЫХ ГРУПП БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ КАЗАХСТАНСКОГО ВИДА <i>POLYGONUM MINUS</i> HUDS. ....                                                            | 297 |
| <b>Цой М.А., Шевченко А.С., Музычкина Р.А., Коруткин Д.Ю.</b> РАСТИТЕЛЬНОЕ КАЗАХСТАНСКОЕ СЫРЬЕ <i>POLYGONUM UNDULATUM</i> MURRAY КАК ОСНОВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ФИТОПРЕПАРАТА ОТ КАШЛЯ .....                                                                         | 298 |
| <b>Хохрина Е.А., Шпатов А.В., Попов С.А., Ум Б.Х.</b> ЛИПОФИЛЬНЫЕ ЭКСТРАКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА ИЗ ХВОИ, ПОБЕГОВ И КОРЫ СОСНЫ <i>PINUS DENSIFLORA</i> .....                                                                                                          | 298 |
| <b>Хохрина Е.А., Шпатов А.В., Шмидт Э.Н., Ум Б.Х., Попов С.А.</b> СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЛИПОФИЛЬНЫХ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДВУХВОЙНЫХ СОСЕН СЕВЕРО-ВОСТОЧНОЙ АЗИИ.....                                                                                          | 299 |
| <b>Нарцуганов А.Н., Ефремов А.А.</b> ИСЧЕРПЫВАЮЩАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ТЕРПЕНОИДОВ ИЗ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСТВОРИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПОЛЯРНОСТИ.....                                                                                                        | 300 |
| <b>Минь Нгуен Туан, Ведерников Д.Н., Роцин В.И.</b> ЭКСТРАКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА ЛИШАЙНИКА <i>PARMELIA SULCATA</i> .....                                                                                                                                            | 302 |

|                                                                                                                                                                                                                                    |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Тигунцева Н.П., Евстафьев С.Н. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ<br/>ОДУВАНЧИКА <i>TARAXACUM OFFICINALE</i>.....</b>                                                                                                      | <b>303</b> |
| <b>Никитина С.А., Хабибрахманова В.Р., Сысоева М.А. БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ<br/>МЕЛАНИНА <i>INONOTUS OBLIQUUS</i>.....</b>                                                                                              | <b>305</b> |
| <b>Боймирзаев А.С. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ЭКСКЛЮЗИОННОЙ<br/>ХРОМАТОГРАФИИ АРАБИНОГАЛАКТАНА .....</b>                                                                                                        | <b>305</b> |
| <b>Куркина А.В. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТАНДАРТИЗАЦИИ ФАРМАКОПЕЙНЫХ<br/>РАСТЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ФЛАВОНОИДЫ .....</b>                                                                                                            | <b>307</b> |
| <b>Рязанова Т.К., Куркин В.А. АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ СТАНДАРТИЗАЦИИ ПЛОДОВ ЧЕРНИКИ<br/>ОБЫКНОВЕННОЙ.....</b>                                                                                                                           | <b>309</b> |
| <b>Акушская А.С., Куркин В.А. АКТУАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ СТАНДАРТИЗАЦИИ ЛЕКАРСТВЕННОГО<br/>СЫРЬЯ И ПРЕПАРАТОВ ЖЕНЬШЕНЯ .....</b>                                                                                                           | <b>311</b> |
| <b>Хазиев Р.Ш., Тынчерова А.А. СТАНДАРТИЗАЦИЯ ЦВЕТКОВ ЛАБАЗНИКА ВЯЗОЛИСТНОГО<br/>ПО СОДЕРЖАНИЮ СУММЫ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ОКИСЛЯЕМЫХ ВЕЩЕСТВ.....</b>                                                                                   | <b>313</b> |
| <b>Макарова О.Г., Турецкова В.Ф., Кудрикова Л.Е. ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО<br/>ОПРЕДЕЛЕНИЯ САЛИЦИНА В ЭКСТРАКТЕ КОРЫ ОСИНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ СУХОГО МЕТОДОМ<br/>ВЭЖХ .....</b>                                                 | <b>315</b> |
| <b>Косман В.М., Пожарицкая О.Н., Шиков А.Н., Макаров В.Г. РАЗРАБОТКА И ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИКИ<br/>КОЛИЧЕСТВЕННОЙ СТАНДАРТИЗАЦИИ ПРЕПАРАТА, СОДЕРЖАЩЕГО СУХОЙ ЭКСТРАКТ<br/>ШАЛФЕЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО <i>SALVIA OFFICINALIS L.</i> .....</b> | <b>316</b> |
| <b>Музычкина Р.А., Коруткин Д.Ю. БИОСКРИНИНГ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ ПРЕПАРАТОВ ИЗ<br/>КАЗАХСТАНСКИХ РАСТЕНИЙ СЕМЕЙСТВА <i>POLYGONACEAE</i> .....</b>                                                                                        | <b>318</b> |
| <b>Мустафин Р.Н. ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ЭКСТРАКТОВ АЛЬФРЕДИИ .....</b>                                                                                                                                                          | <b>319</b> |
| <b>Струсовская О.Г., Видинеев М.П. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТРОЙ ТОКСИЧНОСТИ <i>CAPSELLA BURSA-<br/>PASTORIS</i> (BRASSICACEAE L.).....</b>                                                                                                   | <b>320</b> |
| <b>Алинкина Е.С., Воробьёва А.К., Мишарина Т.А., Фаткуллина Л.Д., Бурлакова Е.Б. ВЛИЯНИЕ ПРИЕМА<br/>МАЛЫХ ДОЗ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ НА ПОКАЗАТЕЛИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СТРЕССА У МЫШЕЙ.....</b>                                                  | <b>322</b> |
| <b>Бурлакова Е.Б., Мишарина Т.А., Воробьёва А.К., Фаткуллина Л.Д., Алинкина Е.С. ПРОТИВОРАКОВОЕ<br/>И ПРОФИЛАКТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ МАЛЫХ ДОЗ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ НА МЫШЕЙ.....</b>                                                          | <b>324</b> |
| <b>Ковалева А.В., Голубничая М.С., Панкова А.С., Каниболоцкая Л.В., Шендрик А.Н. АНТИРАДИКАЛЬНАЯ<br/>ЕМКОСТЬ ВОДНЫХ ЭКСТРАКТОВ МАКРОМИЦЕТОВ .....</b>                                                                              | <b>326</b> |
| <b>Иванова И.К., Корякина В.В., Шиц Е.Ю. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРЕОБРАЗОВАННОСТИ<br/>МЕДА МЕТОДОМ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ <sup>13</sup>C ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ .....</b>                                                                     | <b>327</b> |
| <b>Чинь Х.Ф., Царев Г.И., Роцин В.И. ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЖИРНЫХ КИСЛОТ.....</b>                                                                                                                                                  | <b>327</b> |
| <b>Зубов К.В., Зубов А.В., Зубов В.А. СОСТОЯНИЕ ВОДЫ В БИОМАТРИЦЕ ЛИСТА ЛАВРА .....</b>                                                                                                                                            | <b>329</b> |
| <b>Зыкова И.Д., Ефремов А.А., Герасимов В.С., Лешок А.А. МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТЫ СТЕБЛЕЙ,<br/>ЛИСТЬЕВ И СОЦВЕТИЙ <i>FILIPENDULA ULMARIA (L.) MAXIM</i> .....</b>                                                                    | <b>332</b> |
| <b>Ибраева А.С., Литвиненко Ю.А. МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ <i>RUMEX<br/>CONFERTUS WILLD.</i>.....</b>                                                                                                                 | <b>333</b> |
| <b>Ершова Ю.М., Литвиненко Ю.А. МАКРО - И МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ<br/>ЩАВЕЛЯ ТЯНЬ-ШАНЬСКОГО (<i>RUMEX TIANSHANICUS A. LOS.</i>).....</b>                                                                            | <b>334</b> |
| <b>Круглова М.Ю., Круглов Д.С. ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ ЛАБАЗНИКА<br/>ВЯЗОЛИСТНОГО И СУММАРНОГО ВОДНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ НЕГО .....</b>                                                                                      | <b>335</b> |



|                                                                                                                                                             |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Шичкина Е.С., Саввин П.Н., Комарова Е.В., Болотов В.М.</i> ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРАЛЬНЫХ И ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭКСТРАКТОВ СМЕСЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ..... | 337 |
| <i>Земнухова Л.А., Цой Е.А., Панасенко А.Е.</i> АМОРФНЫЙ ДИОКСИД КРЕМНИЯ И КРЕМНИЙ ИЗ СОЛОМЫ РИСА ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫХ СОРТОВ.....                               | 339 |

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

|                                                                                                                                                                                                                     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Каян Е.С., Зиновьев Г.О., Роцин В.И.</i> КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ЕЛИ ЕВРОПЕЙСКОЙ.....                                                                                                         | 342 |
| <i>Жабаева А.Н., Итжанова Х.И., Кенжебеков А.О., Адекенов С.М.</i> РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ТАБЛЕТОК «ЭКДИФИТ» ПОКРЫТЫХ ОБОЛОЧКОЙ.....                                                                                 | 343 |
| <i>Жусупова Г.Е., Шалахметова Т.М., Абилов Ж.А., Гадецкая А.В., Айбулатова С.В., Касымова Д., Умарова А.</i> СТАНДАРТИЗАЦИЯ СУБСТАНЦИИ И МАЗИ «ЛИМОНИДИН» И ИХ ПРОМЫШЛЕННЫЙ ВЫПУСК .....                            | 344 |
| <i>Нугманов О.К., Григорьева Н.П., Нусинович Д.С., Лебедев Н.А.</i> ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ СОЛОМЫ ТРАВЯНИСТЫХ РАСТЕНИЙ.....                                                                              | 346 |
| <i>Сергеев А.Д., Заяц Ю.Н., Мандре Ю.Г., Коваленко М.В., Книгин О.А., Атьман О.П., Аким Э.И.</i> ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ОТЛИЧИЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ РАСТВОРИМОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ, СОСНЫ И ОСИНЫ..... | 348 |
| <i>Манахова Т.Н., Казаков Я.В.</i> ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ВОЛОКОН ХВОЙНОЙ СУЛЬФАТНОЙ НЕБЕЛЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРОЦЕССАХ ПРОИЗВОДСТВА.....                                                                                  | 350 |
| <i>Обрезкова М.В.</i> ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОСТОГО ЭФИРА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК ОВСА .....                                                                                                           | 353 |
| <i>Инагамов С.Я., Ахмаджонов З.И., Мухамедов Г.И.</i> РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИКОМПЛЕКСОВ НА БАЗЕ НАТРИЙКАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ.....                                                                      | 355 |
| <i>Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Мертин Э.В., Воронина А.В., Никифоров А.Ф., Маслакова Т.И., Близнякова Е.И.</i> ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ОДНОЛЕТНИХ РАСТЕНИЙ .....                               | 357 |
| <i>Ильясов С.Г., Черкашин В.А., Сакович Г.В.</i> ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЛИГНИНА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ .....                                                                                                              | 359 |
| <i>Гоготов А.Ф., Дам Тхи Тхань Хай, Каницкая Л.В.</i> ЛИГНИН КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ СУБСТРАТ ДЛЯ СИНТЕЗА ФЕНОЛЬНЫХ ИНГИБИТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ.....                                                                        | 362 |
| <i>Тюлькова Ю.А., Рязанова Т.В., Еременко О.Н.</i> ПОЛУЧЕНИЕ ДУБИЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ ИЗ КОРЫ ХВОЙНЫХ ПОРОД .....                                                                                                       | 364 |
| <i>Хуришайнен Т.В., Скрипова Н.Н., Королева А.А., Кучин А.В.</i> СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЙТРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ХВОЙНЫХ ПОРОД .....                                                            | 366 |
| <i>Павлов И.Н.</i> ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ В УСЛОВИЯХ ВЗРЫВНОГО ГИДРОЛИЗА ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ОБРАБОТКЕ НЕДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ.....                                                                 | 367 |
| <i>Заболотная А.М., Реутов В.А.</i> СПОСОБЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ОКРАШИВАЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ШЕЛУХИ ГРЕЧИХИ .....                                                                                                                 | 369 |
| <i>Ширеторова В.Г.</i> ПРИМЕНЕНИЕ СВЧ-ЭНЕРГОПОДВОДА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КЕДРОВОГО МАСЛА ЭКСТРАКЦИЕЙ ЭТИЛОВЫМ СПИРТОМ .....                                                                                                | 371 |

|                                                                                                                                                                                                           |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Орлов С.Е., Кухленко А.А. МЕТОД РАСЧЕТА ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ ИЗ ЧАСТИЦ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ, АДАПТИРОВАННЫЙ ДЛЯ ЭВМ.....</b>                                                                             | <b>373</b> |
| <b>Рычков Д.А., Ломовский О.И. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ СЕРОТОНИНСОДЕРЖАЩИХ ПРЕПАРАТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ .....</b>                                                                              | <b>375</b> |
| <b>Бычков А.Л., Ломовский О.И. МИКРОМЕХАНИКА ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....</b>                                                                                                             | <b>376</b> |
| <b>Мирошниченко В.В. СПОСОБ ВЫДЕЛЕНИЯ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ИЗ ХВОЙНОЙ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ .....</b>                                                                                                                 | <b>378</b> |
| <b>Разговоров П.Б., Селявин А.В., Разговорова М.П. ВОЗМОЖНОСТИ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ РАФИНАЦИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ .....</b>                                | <b>379</b> |
| <b>Курзин А.В., Евдокимов А.Н., Савченко Ю.А., Трифонова А.Д. ПРИМЕНЕНИЕ ДИМЕРНЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ.....</b>                                                           | <b>381</b> |
| <b>Сушкова В.И., Яроцкий С.В., Сухоженко А.В. ПРОЦЕСС ЭКСТРАКТИВНОЙ АЦЕТОНО-БУТИЛОВОЙ ФЕРМЕНТАЦИИ.....</b>                                                                                                | <b>382</b> |
| <b>Скиба Е.А. МАСШТАБИРОВАНИЕ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА ТЕХНИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МИСКАНТУСА.....</b>                                                                                                         | <b>384</b> |
| <b>Скиба Е.А., Будаева В.В., Сакович Г.В., Золотухин В.Н., Макарова Е.И., Павлов И.Н. БИОЭТАНОЛ ИЗ МИСКАНТУСА И ОТХОДОВ ЗЛАКОВ .....</b>                                                                  | <b>386</b> |
| <b>Гоготов А.Ф., Левчук А.А., Дам Тхи Тхань Хай, Каницкая Л.В. ПЕРСУЛЬФАТЫ КАК УНИВЕРСАЛЬНЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ЭФФЕКТИВНЫХ ФЕНОЛЬНЫХ ИНГИБИТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ .....</b>                               | <b>387</b> |
| <b>Иванов А.А., Савельева А.В., Юдина Н.В., Буркова В.Н. АДСОРБЦИЯ КАТИОННОГО КРАСИТЕЛЯ ТОРФЯНЫМИ ЭНТЕРОСОРБЕНТАМИ .....</b>                                                                              | <b>390</b> |
| <b>Смолин А.С., Шабиев Р.О., Николаев Е.С. ФОРМИРОВАНИЕ МАКРОСТРУКТУРЫ БУМАЖНОГО ЛИСТА.....</b>                                                                                                           | <b>392</b> |
| <b>Агеев М.А., Шаклеин А.С., Беляков А.С., Агеев А.Я. СПОСОБНОСТЬ БУМАЖНОГО ПОЛОТНА К ОБЕЗВОЖИВАНИЮ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МЕХАНИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ .....</b>                                                        | <b>395</b> |
| <b>Константинова С.А., Коротков А.Н., Никольский С.Н., Шевченко А.О. МОДИФИЦИРОВАНИЕ БУМАГИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ.....</b>                                                                       | <b>397</b> |
| <b>Кузнецов А.Г., Махотина Л.Г., Князева Ю.А., Аким Э.Л. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АРАБИНОГАЛАКТАНА – ПРОДУКТА КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННОЙ – ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ТАРОУПАКОВОЧНЫХ ВИДОВ БУМАГИ .....</b> | <b>399</b> |
| <b>Ковернинский И.Н., Дулькин Д.А., Кожевников С.Ю. ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СРЕДСТВ В ТЕХНОЛОГИИ РЕЦИКЛИНГА ТАРНОГО КАРТОНА ИЗ МАКУЛАТУРЫ.....</b>                                  | <b>401</b> |
| <b>Мусина Л.Р., Галиханов М.Ф. ПРИМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ГОФРИРОВАННОГО КАРТОНА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СТАТИЧЕСКИХ НАГРУЗОК .....</b>                                | <b>403</b> |
| <b>Кожевников С.Ю. ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ НА ПРОЧНОСТЬ ТАРНОГО КАРТОНА ИЗ МАКУЛАТУРЫ.....</b>                                                                                                                  | <b>405</b> |
| <b>Остапенко А.А., Мороз В.Н., Кожевников С.Ю. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛА НА ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ВТОРИЧНЫХ ВОЛОКОН.....</b>                                                                    | <b>407</b> |

|                                                                                                                                                                                                       |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Евсеев М.М., Макаренко А.А.</i> МИНЕРАЛЬНЫЕ ДОБАВКИ В МАССУ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА БУМАГИ И КАРТОНА ИЗ МАКУЛАТУРЫ.....                                                                             | 408 |
| <i>Алашкевич Ю.Д.</i> СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗМОЛА ВОЛОКНИСТЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ И ОБОРУДОВАНИЯ В ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ .....                                              | 411 |
| <i>Марченко Р.А., Алашкевич Ю.Д.</i> ИНТЕНСИФИКАЦИЯ БЕЗНОЖЕВОГО РАЗМОЛА ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ.....                                                                                                   | 413 |
| <i>Кожухов В.А., Кожухова Н.Ю., Алашкевич Ю.Д.</i> РАЗМОЛ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАДИАЛЬНОЙ КОНСТРУКЦИИ НОЖЕВОЙ ГАРНИТУРЫ.....                                                   | 415 |
| <i>Марченко Р.А., Алашкевич Ю.Д.</i> РАСЧЕТ ОБЪЕМА СУСПЕНЗИИ, ПРИХОДЯЩЕЙСЯ НА ПРИЕМНОЕ УСТРОЙСТВО ПОДВИЖНОЙ ПРЕГРАДЫ БЕЗНОЖЕВОЙ РАЗМОЛЬНОЙ УСТАНОВКИ.....                                             | 417 |
| <i>Воронин И.А., Алашкевич Ю.Д.</i> РЕГРЕССИОННЫЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА РАЗМОЛА ВОЛОКНИСТОЙ МАССЫ В УСТАНОВКЕ С ИНЕРЦИОННЫМ ДВИЖЕНИЕМ РАБОЧИХ ТЕЛ.....                                                      | 420 |
| <i>Дирацуян А.А., Нестеров Е.Е., Алашкевич Ю.Д.</i> УТОЧНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА РАЗМОЛА ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ В НОЖЕВЫХ РАЗМАЛЫВАЮЩИХ МАШИНАХ.....                                 | 422 |
| <i>Ерофеева А.А., Алашкевич Ю.Д.</i> ВЛИЯНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ ВОЛОКНИСТЫХ СУСПЕНЗИЙ НА КАЧЕСТВЕННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА БЕЗНОЖЕВОГО РАЗМОЛА .....                                   | 424 |
| <i>Ковалев В.И., Алашкевич Ю.Д.</i> ЭФФЕКТ ПРОСКАЛЬЗЫВАНИЯ РЕЖУЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НОЖЕВЫХ МАШИН .....                                                                                                      | 425 |
| <i>Антонов А.В., Петрушева Н.А., Алашкевич Ю.Д., Чижов А.П.</i> МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПОЛУЧЕНИЯ ДВП СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ.....                                                                   | 427 |
| <i>Антонов А.В., Петрушева Н.А., Алашкевич Ю.Д., Чижов А.П.</i> ОБОСНОВАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВЕРМИКУЛИТА В ПРОИЗВОДСТВЕ ДВП СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ.....                                              | 429 |
| <i>Катраков И.Б., Хардыкайнен А.Н., Сонин А.В., Сонин С.С.</i> ПЛИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ, ПОДВЕРГНУТОГО ГИДРОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ.....                                    | 432 |
| <i>Войнов А.Н., Жукова О.П., Войнов Н.А.</i> КОЛОННА С ВЫСОКОЙ РАЗДЕЛЯЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ НА ОСНОВЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ РЕКТИФИКАЦИИ.....                                                                       | 433 |
| <i>Войнов Н.А., Ледник С.А., Жукова О.П.</i> ВИХРЕВЫЕ КОНТАКТНЫЕ СТУПЕНИ РЕКТИФИКАЦИОННЫХ КОЛОНН.....                                                                                                 | 434 |
| <i>Киселёв В.П., Ефремов А.А., Кеменев Н.В., Бугаенко М.Б.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА СКОРЛУПЫ МАНЬЧЖУРСКОГО ОРЕХА МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ГАЗОВОЙ И ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ..... | 436 |
| <i>Киселёв В.П., Ефремов А.А., Кеменев Н.В., Бугаенко М.Б.</i> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА СКОРЛУПЫ МАНЬЧЖУРСКИХ ОРЕХОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ДОРОЖНО-СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....                      | 438 |
| <i>Плехова Е.Л., Лесишина Ю.О., Дмитрук А.Ф.</i> ТЕКСТУРА ПОВЕРХНОСТИ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ.....                                             | 440 |
| <i>Ефремов Г.И., Тарчигина Н.Ф., Батов В.А., Харичев О.Е.</i> КИНЕТИКА СУШКИ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО КВАЗИСТАЦИОНАРНОГО МЕТОДА.....                                         | 442 |
| <i>Скворцова А.Е., Степычева Н.В.</i> ГЛЮТЕН В СОСТАВЕ КОМПЛЕКСНОГО ХЛЕБОПЕКАРНОГО УЛУЧШИТЕЛЯ.....                                                                                                    | 446 |

#### IV. ЭКОЛОГИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

|                                                                                                                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Цыганова С.И., Бондаренко Г.Н., Фетисова О.Ю., Каргин В.Ф.</i> СИНТЕЗ ПОРИСТЫХ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ .....                                                  | 447 |
| <i>Колташева А.В., Сторожева А.А., Маслакова Т.И., Вураско А.В., Первова И.Г., Мертин Э.В.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ СОРБЕНТОВ В КАЧЕСТВЕ МАТРИЦ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ РТУТИ (II).....  | 449 |
| <i>Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Одинцова О.И., Ефимов Н.А., Знаткова А.В.</i> ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ИОНОВ $Cu(II)$ И $Ni(II)$ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЛЬНЯНЫМ ВОЛОКНОМ.....                             | 450 |
| <i>Еремина А.О., Головина В.В., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н., Рудковский А.В.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ КОРЫ ЛИСТВЕННИЦЫ В СОРБЦИИ ФЕНОЛА И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ..... | 452 |
| <i>Еремина А.О., Иванов И.П., Микова Н.М., Головина В.В., Чесноков Н.В.</i> АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ОПИЛОК ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ.....                                  | 455 |
| <i>Солдаткина Л.М.</i> ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА БИОСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ СТЕБЛЕЙ ТОПИНАМБУРА.....                                                                                                        | 457 |
| <i>Веприкова Е.В., Кузнецова С.А., Чесноков Н.В.</i> ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ КОРЫ БЕРЕЗЫ ВЗРЫВНЫМ АВТОГИДРОЛИЗОМ НА СВОЙСТВА ЭНТЕРОСОРБЕНТОВ .....                                       | 458 |
| <i>Тихонова Т.А., Федорова О.С., Рязанова Т.В.</i> ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОРОЙ БЕРЕЗЫ И ЛИСТВЕННИЦЫ, ДЛЯ ОЧИСТКИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ.....               | 460 |
| <i>Чепрасова М.Ю., Михаилиди А.М., Маркин В.И., Базарнова Н.Г.</i> СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ, КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННОЙ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ .....                    | 462 |
| <i>Белый В.А., Удоратина Е.В.</i> КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПИРОЛИЗ ДРЕВЕСИНЫ И ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ.....                                     | 464 |
| <i>Катраков И.Б., Базарнова Н.Г., Маркин В.И., Лазарев А.С.</i> КАВИТАЦИЯ КАК ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ .....                                                   | 466 |
| <i>Уразова Т.С., Бычков А.Л., Шуваева О.В., Ломовский О.И.</i> ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЧАСТИЦ-СОРБЕНТОВ СОСТАВА «ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОЕ ЯДРО – ГУМИНОВАЯ ОБОЛОЧКА» .....          | 467 |
| <i>Чухарева Н.В., Блохина О.Л., Маслов С.Г.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ НЕФТЕЁМКОСТИ ТОРФА.....                                                                                                               | 468 |
| <i>Николенко Ю.М., Холомейдик А.Н., Земнухова Л.А., Устинов А.Ю., Полякова Н.В.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА РИСА .....                             | 470 |
| <i>Балдынова Ф.П., Бубеев А.Т.</i> К ВОПРОСУ ОБ УТИЛИЗАЦИИ ДРЕВЕСНОЙ ХВОЙНОЙ ЗЕЛЕНИ БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ СПОСОБОМ.....                                                                               | 472 |
| <i>Носов А.И., Сысоева М.А., Зиятдинова Г.К., Будников Г.К.</i> ВЫБОР СПОСОБА ЭКСТРАКЦИИ ТРУТОВЫХ ГРИБОВ.....                                                                                      | 474 |
| <i>Велешко И.Е., Румянцева Е.В., Велешко А.Н., Буданцева Н.А.</i> ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАДИОНУКЛИДОВ С МЕЛАНИНОМ ГРИБНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ.....                                                             | 474 |
| <i>Торгашов В.И., Капуцкий Ф.Н., Зубец О.В., Герт Е.В.</i> ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ОТХОДОВ ВАРКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ .....                                                                                   | 477 |

|                                                                                                                                                                                           |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Березин Д.Б., Звездина С.В., Березин М.Б., Кустов А.В., Березин Б.Д.</i> КРАШЕНИЕ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ХЛОРОФИЛЛОВЫМИ ПИГМЕНТАМИ И ИХ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ .....           | 478 |
| <i>Семенухин И.Д., Бабаева Е.Ю., Зверева В.И., Копылова И.Е.</i> НАКОПЛЕНИЕ ИНУЛИНА СЫРЬЕМ ДЕВЯСИЛА ВЫСОКОГО В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВОЗРАСТА РАСТЕНИЙ .....                                     | 480 |
| <i>Лебедева Е.Л., Неудачина Л.К.</i> ПРИМЕНЕНИЕ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ В ПОЧВАХ, УДОБРЕНИЯХ И РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ.....                                            | 481 |
| <i>Селянина С.Б., Парфенова Л.Н., Труфанова М.В.</i> ЭКСТРАКЦИЯ ВЕРХОВОГО ТОРФА СУБАРКТИЧЕСКОЙ ЗОНЫ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ.....                                                     | 483 |
| <i>Слобода А.А., Гусакова М.А., Боголицын К.Г.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ «ПРИОРИТЕТНЫХ» ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СТОЧНЫХ ВОДАХ ПРОИЗВОДСТВА СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ .....                             | 485 |
| <i>Арефьева О.Д., Ковшун А.А., Щитовская Е.В., Земнухова Л.А.</i> УДАЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ГИДРОЛИЗЕ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ .....                          | 486 |
| <i>Гаврилова Н.А., Гусакова М.А., Боголицын К.Г.</i> К ВОПРОСУ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОКАЗАТЕЛЯ ХПК ДЛЯ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ ЦБП .....                                         | 488 |
| <i>Белых Е.В., Жданов А.А., Новожилов Е.В.</i> ХАРАКТЕРИСТИКА СКОПА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ ЛОКАЛЬНОЙ ОЧИСТКЕ ВОЛОКНОСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД .....                                              | 490 |
| <i>Веселкова Н.С., Морозова О.Г., Миронов П.В., Пен Р.З., Стародубцева Ж.А., Устинович О.В.</i> О КАЧЕСТВЕ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ТЕРРИТОРИИ БОРЕАЛЬНОЙ ЗОНЫ ЛЕСОВ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ .....        | 491 |
| <i>Ефремов Е.А., Ефремов А.А.</i> К ВОПРОСУ О СОДЕРЖАНИИ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ТЕРПЕНОИДОВ В ВОЗДУХЕ ХВОЙНОГО ЛЕСА.....                                                                          | 493 |
| <i>Медведев С.О., Степень Р.А.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ПИХТЫ СИБИРСКОЙ ЛЕСОСИБИРСКОГО ЛЕСОПРОМЫШЛЕННОГО КОМПЛЕКСА В ЦЕЛЯХ ПРОМЫШЛЕННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ.....                 | 495 |
| <i>Ставникова Л.В., Есякова О.А., Степень Р.А.</i> ЗАГРЯЗНЕНИЕ АТМОСФЕРЫ КРАСНОЯРСКА ПРОМЫШЛЕННЫМИ И АВТОТРАНСПОРТНЫМИ ВЫБРОСАМИ .....                                                    | 497 |
| <i>Артекина Н.А.</i> ОСОБЕННОСТИ НАКОПЛЕНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В <i>EMPETRUM HERMANNODITUM</i> HAGER. В РАЗЛИЧНЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ.....                                           | 499 |
| <i>Романов А.Н., Куликова М.В.</i> О ВОЗМОЖНОСТИ ВТОРИЧНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ РАСТЕНИЕВОДСТВА.....                                                                                    | 501 |
| <i>Новинюк Л.В.</i> ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОВЫШЕНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ПИЩЕВОЙ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ .....                                                                              | 503 |
| <br><b>V. БИОЭКОНОМИКА: ГЛУБОКАЯ ПЕРЕРАБОТКА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В ПРОДУКТЫ С БОЛЬШОЙ ДОБАВЛЕННОЙ СТОИМОСТЬЮ</b>                                                                          |     |
| <i>Вережагина Т.В.</i> ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ – ВАЖНЕЙШИЙ ИННОВАЦИОННЫЙ ФАКТОР БИОЭКОНОМИКИ РОССИИ.....                                                               | 505 |
| <i>Попова И.С., Шарахова Е.Ф.</i> РОЛЬ АЛТАЙСКОГО БИОФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО КЛАСТЕРА В ИСПОЛЬЗОВАНИИ БИОРЕСУРСОВ РЕГИОНА .....                                                                 | 507 |
| <i>Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Медведева Е.Н., Иванова С.З., Трофимова Н.Н., Иванова Н.В., Малков Ю.А.</i> БИОМАССА ЛИСТВЕННИЦЫ: ОТ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ДО ИННОВАЦИОННЫХ ПРОДУКТОВ..... | 508 |

|                                                                                                                                                                                                                                                          |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Даваа В.В., Костыро Я.А., Алексеев К.В., Лепехова С.А., Петрова Е.Н., Иванова Н.В., Бабкин В.А.</i><br>ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ В МЕДИЦИНЕ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ ЦЕННЫХ ПРОДУКТОВ<br>КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ..... | 510 |
| <i>Руденко Н.Б., Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н.</i> ГЛУБОКАЯ ПЕРЕРАБОТКА КОРЫ БЕРЕЗЫ В ПРОДУКТЫ<br>С ДОБАВЛЕННОЙ СТОИМОСТЬЮ .....                                                                                                                         | 511 |
| <i>Микова Н.М., Иванов И.П., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н., Жижаев А.М.</i> ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ<br>ПРЕДОБРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ И ОСИНЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНОЙ<br>СТРУКТУРЫ В ПРИСУТСТВИИ КОН И NAOH .....                                          | 513 |
| <i>Дычко К.А., Рыжова Г.Л., Тюнина М.А., Коршиков В.А.</i> ВОДНАЯ ВИБРОМАГНИТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ<br>ГИДРОФОБНЫХ И ГИДРОФИЛЬНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ПЕЛОИДОВ<br>РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗА.....                                                         | 515 |
| <i>Тюнина М.А., Рыжова Г.Л., Дычко К.А.</i> ПРИМЕНЕНИЕ ВИБРОМАГНИТНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ<br>ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОДУКТА «ПАСТА-ПЕЛОИД» ИЗ САПРОПЕЛЯ.....                                                                                                            | 517 |
| <i>Петренко Е.В., Паршикова В.Н., Степень Р.А.</i> ГИДРОТЕРМОПЕРЕРАБОТКА ЕЛОВО-ПИХТОВОЙ<br>ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ.....                                                                                                                                         | 520 |
| <i>Медведев С.О., Степень Р.А.</i> ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ОТРАБОТАННОЙ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ПИХТЫ<br>НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ .....                                                                                                 | 522 |
| <i>Устюжанинова Л.В., Сушкова В.И.</i> ПОЛУЧЕНИЕ КОРМОВЫХ ПРОБИОТИКОВ НА ОСНОВЕ<br>ФЕРМЕНТОЛИЗАТА ОТРУБЕЙ.....                                                                                                                                           | 523 |
| <i>Катраков И.Б., Базарнова Н.Г., Маркин В.И., Верещагина Т.В.</i> ОПЫТ СОЗДАНИЕ МАЛЫХ<br>ИННОВАЦИОННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ В ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ УЧРЕЖДЕНИЯХ НА ПРИМЕРЕ<br>ООО «ЭКОХИМИЯ-УНИВЕРСУМ».....                                                            | 526 |
| АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ.....                                                                                                                                                                                                                                 | 527 |

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

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ТРАВЯНИСТЫХ РАСТЕНИЙ

**О.К. Нугманов, Н.П. Григорьева, Н.А. Лебедев**

ОАО «НИИнефтепрохм», ул. Н. Ершова, 29, Казань, 420061 (Россия),

e-mail: nugmanovok@rambler.ru

**Введение.** В последнее время из-за дефицита целлюлозного сырья на отечественном рынке все больший интерес проявляют к дешевому и ежегодно возобновляемому источнику сырья – соломе травянистых растений. Травяная целлюлоза по основным физико-химическим характеристикам не уступает древесной целлюлозе [1–3]. Для организации технологических процессов производства травяной целлюлозы и обеспечения требуемых потребительских свойств готовой продукции важными являются характеристики, отражающие структуру (надмолекулярную, кристаллическую и молекулярную) и состояние наружной оболочки волокон.

Цель настоящей работы – идентификация и сравнение структуры травяных целлюлоз, полученных термомеханохимическим способом [4–6], с хлопковой и древесной целлюлозами – физическими методами.

**Экспериментальная часть.** Объектами исследования были образцы травяных целлюлоз, полученных термомеханохимическим способом [3–6] на пилотной установке АШБ-50 (аппарат шнековый бучильный, диаметр валов 50 мм), из льна, мискантуса, рапса и камыша. В качестве контрольных образцов использовали хлопковую и древесную целлюлозы.

Исследования полученных образцов целлюлоз проводили методами ИК-спектроскопии, порошковой рентген-дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии.

ИК-спектры образцов снимали на ИК-фурье спектрометре Tensor 27 фирмы БРУКЕР (Германия), которые прессовались в виде таблеток с бромистым калием.

Порошковые дифрактограммы получали на автоматическом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance. Использовали  $\text{Cu K}_\alpha$  излучение ( $\lambda$  1.54063 Å), монохроматизированное изогнутым монохроматором Йохансона, режим работы рентгеновской трубки 40 kV, 40 mA. Эксперименты выполняли при комнатной температуре в геометрии Брэгг-Брентано с плоским образцом. Дифрактограммы регистрировались в диапазоне углов рассеяния  $2\theta$  – 2–60°, шаг – 0,008°, время набора спектра в точке – 0,1–0,5 сек.

Анализ морфологической структуры целлюлоз проводили методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе HITACHI TM-1000.

**Обсуждение результатов.** Сопоставление ИК-спектров контрольных образцов хлопковой и древесной целлюлоз с ИК-спектрами целлюлоз (рис. 1) из льна, мискантуса, рапса и камыша показало, что в спектрах всех образцов наблюдаются полосы характерные для целлюлозы.

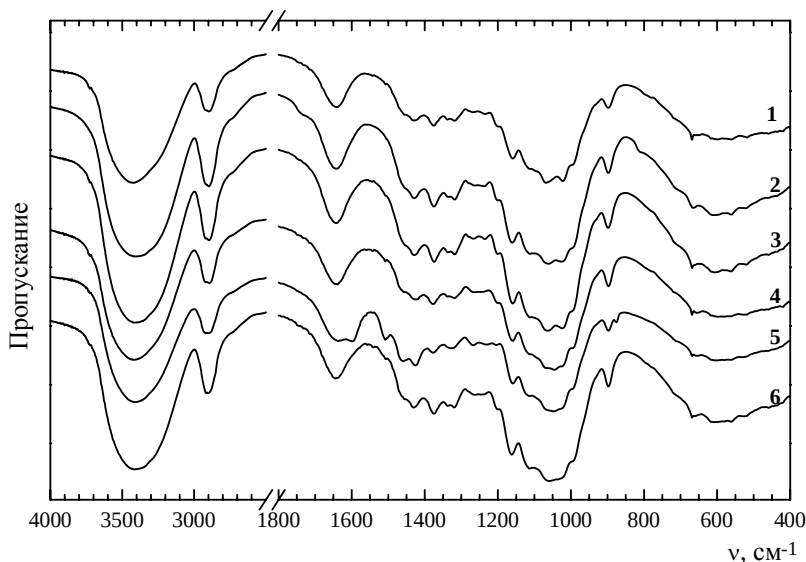


Рис. 1. ИК-Фурье спектры целлюлоз:

- 1 – хлопковая; 2 – древесная;
- 3 – из льна; 4 – из мискантуса;
- 5 – из рапса; 6 – из камыша

Из рисунка 1 видно, что ИК-спектры целлюлоз травянистого происхождения из льна, мискантуса и камыша практически идентичны спектру хлопковой целлюлозы. В ИК-спектре древесной целлюлозы наблюдается плечо около  $1733\text{ см}^{-1}$ , относящееся к поглощению карбонильной группы, связанное, по всей видимости, с окислением древесной целлюлозы в процессе ее получения. В ИК-спектре целлюлозы из рапса, помимо полос поглощения, присущих целлюлозе, зафиксированы небольшие по интенсивности полосы  $1597$ ,  $1508$ ,  $1459$ ,  $1268$ ,  $876\text{ см}^{-1}$  неидентифицированной примеси. Полосы около  $1600$ ,  $1500$  и  $875\text{ см}^{-1}$  могут быть отнесены к колебаниям ароматических фрагментов, полоса при  $1267\text{ см}^{-1}$  может быть связана с валентными колебаниями группы  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ , полоса при  $1460\text{ см}^{-1}$  обусловлена деформационными колебаниями метиленовых групп в молекулах примеси. Можно предположить, что эта примесь является лигнином, поскольку в молекулярной структуре лигнина присутствуют все названные фрагменты.

На рисунке 2 приведены дифрактограммы, полученные для всех исследуемых образцов целлюлозы. Штрихами на рисунке показаны положения интерференционных пиков для кристаллической моноклинной формы природной целлюлозы (код соединения №00-003-0289 по PDF-2). Результаты анализа показали, что в основном дифрактограммы всех видов целлюлоз идентичны и соответствуют дифрактограммам для аморфно-кристаллических веществ. Также для всех исследуемых образцов характерно наличие на дифрактограммах интерференционных пиков той или иной степени выраженности, соответствующих кристаллической фазе целлюлозы. Как видно из сравнения полученных кривых, существенных отклонений углового положения дифракционных пиков для различных образцов не наблюдается, причем положения пиков достаточно хорошо согласуются с положениями пиков демонстрационной кривой. С точки зрения выраженности пиков выделяются образцы хлопковой и льняной целлюлозы по наибольшему содержанию кристаллической фазы. На дифрактограммах образцов целлюлозы из рапса и льна, кроме интерференционных пиков, соответствующих кристаллической целлюлозе, наблюдаются рефлексы, указывающие на наличие дополнительного вещества кристаллической структуры.

Электронно-микроскопическое исследование (рис. 3) показало, что хлопковая целлюлоза представляет собой крученые, слегка уплощенные волокна, толщиной от 5 до 10 мкм. В древесной целлюлозе, которая в отличие от хлопковой имеет небольшую длину, присутствует большое количество уплощенных волокон толщиной от 3 до 10 мкм. Волокна целлюлозы из рапса, толщиной от 1.1 до 13.6 мкм, расщепляются на тонкие протяженные волокна. На волокнах видны поры разных размеров от 1.35 до 3.11 мкм. Льняная целлюлоза имеет прямые и протяженные волокна, но встречаются и скрученные, размером от 2.82 до 7.89 мкм. Волокна целлюлозы из камыша уплощенные, средней длины, но с разной структурой поверхности: гладкие, трубчатые, с перфорированной поверхностью, которая представляет собой многослойную структуру, с толщиной слоя от 2 до 6 мкм. Во всех образцах целлюлоз, кроме хлопковой, наблюдается присутствие неволоконистых элементов.

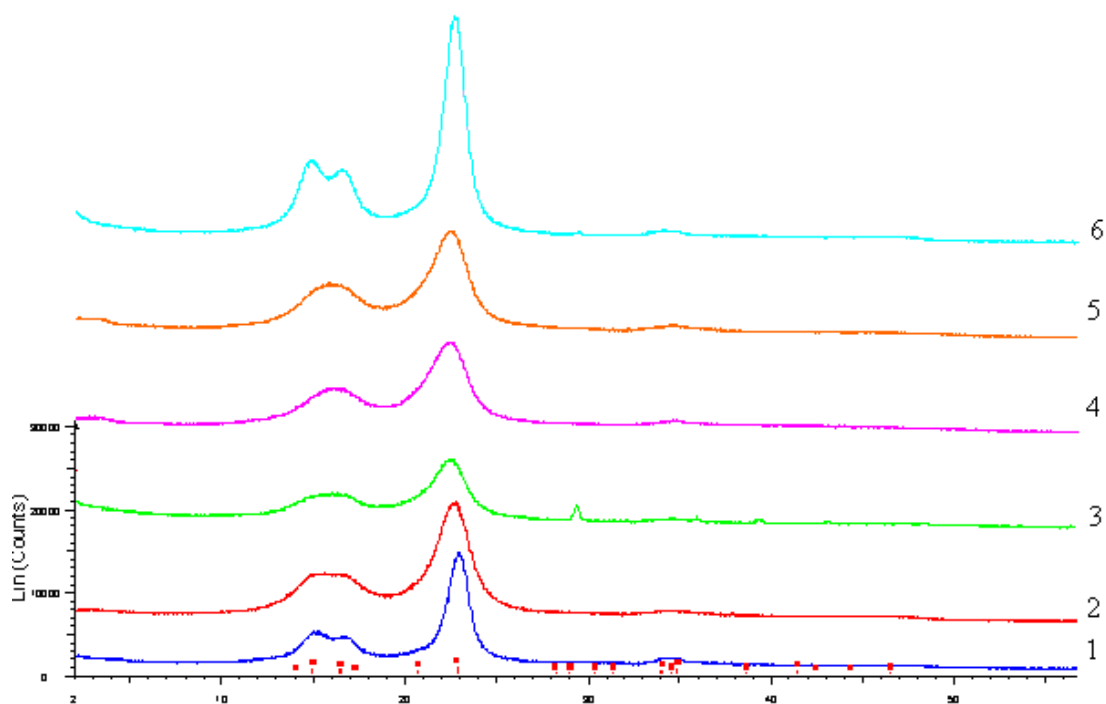
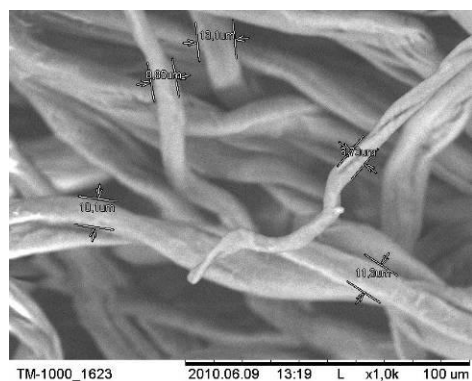
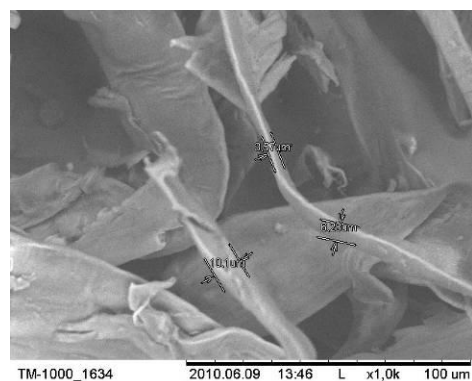


Рис. 2. Дифрактограммы исследованных образцов целлюлозы: 1 – из хлопка; 2 – из древесины; 3 – из рапса; 4 – из мискантуса; 5 – из камыша; 6 – из льна (Кривые сдвинуты друг относительно друга по оси интенсивностей для наглядности)

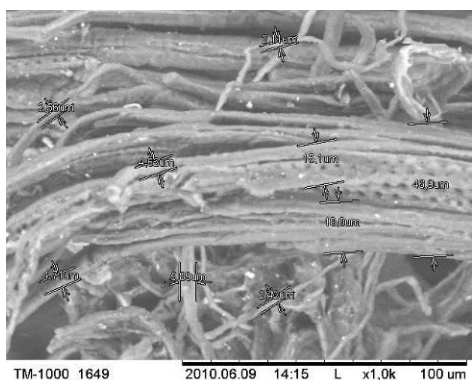




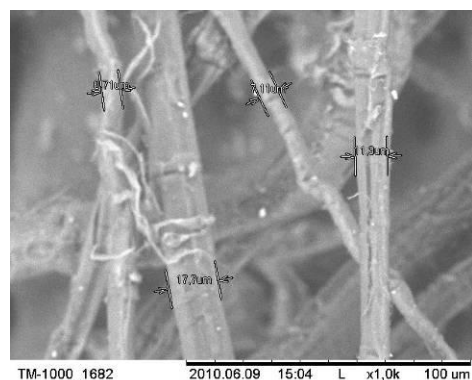
1



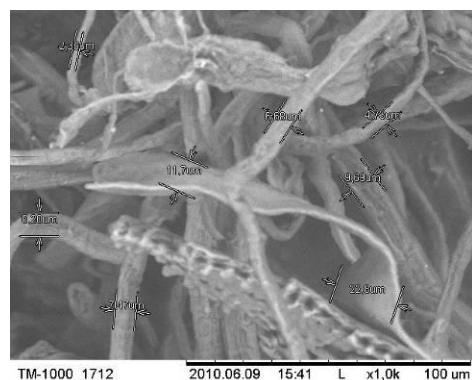
2



3



4



5

Рис. 3. Микрофотографии целлюлоз различного происхождения (увеличение  $\times 1000$ ): 1 – из хлопка; 2 – из древесины; 3 – из рапса; 4 – из льна; 5 – из камыша

**Выводы.** Обнаружено полное сходство ИК-спектров и рентгенограмм контрольных образцов и целлюлоз травянистого происхождения. Более того, молекулярная и кристаллическая структура названных целлюлоз практически идентична хлопковой целлюлозе. Незначительное отличие ИК-спектров и дифрактограмм целлюлоз, выделенных из рапса и льна, связано с присутствием остаточного лигнина. Очевидно, что для устранения лигнина в данных видах сырья необходим «индивидуальный» подход, связанный с корректировкой технологических параметров варки сырья и последующей очистки полуцеллюлозы. Однако, и в данном виде, как показали испытания, названное сырье вполне пригодно для получения дешевой упаковочной бумаги и тарного картона.

Электронно-микроскопические исследования выявили определенные различия в морфологической структуре волокон и наличие примесей неволоконистого характера, начиная с древесной целлюлозы. Кроме того, на волокнах целлюлоз различных травяных культур выявлены поры с размерами 1,4–3,2 мкм. Данные обстоятельства свидетельствуют о более развитой поверхности целлюлоз названных культур. Вместе с тем, для всех исследованных образцов, кроме древесной, наблюдается сложная многослойная морфологическая структура волокон, состоящая из более ее тонких образований с поперечными размерами, лежащими в пределах 1,3–6,0 мкм. Данные эксперимента позволяют допустить, что названное сырье может быть использовано также для получения изделий медицинского назначения, в частности гигиенической ваты, фильтро-вспомогательных материалов и микрокристаллической целлюлозы.

## Список литература

1. Вураско А.В., Дриккер Б.Н., Земнухова Л.А. Ресурсосберегающая технология получения целлюлозы при комплексной переработке соломы риса // Химия растительного сырья. 2007. №2. С. 21–25.
2. Торгашов В.И., Герт Е.В., Зубец О.В., Капуцкий Ф.Н. Сравнительное исследование условий выделения, морфологии и свойств целлюлозы из стеблей злаковых и масличных культур // Химия растительного сырья. 2009. №4. С. 45–54.
3. Григорьева Н.П., Нугманов О.К., Нусинович Д.С., Сопин В.Ф., Лебедев Н.А. Технология получения целлюлозы из травянистых растений и ее свойства // Вестник Казанского технологического университета. 2011. №3. С. 165–169.
4. Патент №2343241 (РФ). Способ получения целлюлозы / О.К. Нугманов, Н.П. Григорьева, Н.А. Лебедев, В.Н. Хлебников, Р.Н. Яруллин / 10.01.09, БИ. №1. 6 с.
5. Патент №2378432 (РФ). Способ получения целлюлозы / О.К. Нугманов, Н.П. Григорьева, Н.И. Гайнуллин, Н.А. Лебедев / 10.01.10, БИ №1. 6 с.
6. Патент №2413808 (РФ). Способ получения целлюлозы / О.К. Нугманов, Н.П. Григорьева, Д.С. Нусинович, Н.А. Лебедев / 10.03.2011, БИ. №7. 6 с.

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ РОССИЙСКОГО МИСКАНТУСА-ПЕРВОГОДКА УРОЖАЯ 2011 ГОДА

**Ю.А. Гисматулина, В.В. Будаева**

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

Целлюлоза представляет собой ценное сырье для химической промышленности и производства энергии. С этих позиций в настоящее время в мире существует только один промышленно значимый источник целлюлозы – древесина. Но с целью сбережения лесного богатства исследователи всего мира рассматривают в качестве целлюлозосодержащего сырья (ЦСС) недревесные растения.

Одним из таких промышленно-значимых растений является Мискантус (лат. *Miscanthus*) – легко возобновляемый многолетний злак до 3 м высотой. Ботанический вид мискантусов характеризуется содержанием целлюлозы около 44 и 24% гемицеллюлозы [1]. Авторская форма ИЦиГ СО РАН мискантуса – Веерник китайский *Miscanthus sinensis* – Anders является технической культурой для выращивания в Западной Сибири, нетребовательной к почве. Ее можно выращивать на землях, непригодных для возделывания зерновых культур. Авторы делают вывод о перспективности организации агропромышленного производства ЦСС на основе технологии выращивания мискантуса китайского в России [2].

Целью данной работы являлось определение химического состава российского мискантуса-первогодка, выращенного в Алтайском крае.

Объектом исследования являлся мискантус-первогодок *Miscanthus sinensis* – Anders урожая 2011 года, который был выращен на экспериментальной плантации ИПХЭТ СО РАН. Посадочный материал был любезно предоставлен сотрудниками ИЦиГ СО РАН в мае 2011 года. Мискантус был высажен на выровненной земельной площадке без вспахивания почвы в борозды, выращивался без подкормки, рыхления, прополки и с редким поливом. В течение четырех месяцев растение сформировало ленточные поросли, местами очень плотные. Часть растений образовало соцветия-метелки, что свидетельствовало о спелости мискантуса. 5 октября 2011 года был произведен сбор урожая срезом всех растений.

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 экстрактивных веществ (экстрагент – дихлорметан, в пересчете на а.с.с.), массовой доли кислотонерастворимого лигнина (в пересчете на а.с.с.), массовой доли целлюлозы методом Кюршнера (в пересчете на а.с.с.) проводилось по стандартным методикам анализа растительного сырья [3]. Влажность определяли на анализаторе влажности МВ 23/МВ 25.

Следует отметить, что собранный урожай мискантуса характеризовался низкой влажностью и активно сохл на открытом воздухе до 7–12%, что соответствовало влажности воздушно сухого сырья. Обращала внимание на себя особая прочность листьев сухого мискантуса, которые не становились хрупкими в процессе хранения в сравнении с соломой культурных злаков. Растения были окрашены в желтый цвет с красным оттенком.

Урожай мискантуса с площади 61 кв. метр составил 848 растений (рис. 1), из которых 30 растений были с метелками, что составляет 3,5% от общего урожая. Плотность посадки 14 растений на 1 кв. метр. Масса всего урожая 2750 кг, масса мискантуса без метелок 2500 кг (91%). Самое длинное растение высотой 160 см (длина метелки 28 см, количество листьев – 9 штук, длина листа 40–55 см).

Химический состав мискантуса-первогодка: растения в целом, листьев и стеблей отдельно, представлен в таблице и в виде диаграммы на рисунке 2.

Как следует из данных таблицы, мискантус – растение в целом – характеризуется удовлетворительным содержанием целлюлозы 41,70%, повышенными массовой долей кислотонерастворимого лигнина 22,23% и зольностью 6,30% в сравнении с мискантусом-первогодком урожая 2009 года с плантации Новосибирской области: 18,46 и 5,56% соответственно. Массовая доля жировосковой фракции в растении в целом – 5,71% – превышает данные для первогодка, выращенного в более холодном районе – 4,30% [4]. Химический состав жировосковой фракции, определенный газожидкост-



Рис. 1. Плантация мискантуса в ИПХЭТ СО РАН

ной хроматографией по стандартным методам анализа состава растительных масел, показал наличие 24 жирных кислот, большинство которых неидентифицированы, поскольку отсутствуют в российской библиотеке данных для пищевых и технических масел. Среди идентифицированных кислот: миристиновая, пальмитиновая, пальмитолеиновая, стеариновая, олеиновая, линолевая, линоленовая, арахидовая, бегеновая. Данные результаты согласуются с информацией о наличии непредельных жирных кислот в составе ЖВФ зарубежного взрослого мискантуса [5].

Сравнение химического состава листа и стебля отдельно (рис. 2) свидетельствует о более высоком содержании нецеллюлозных примесей: ЖВФ (7,70 против 4,30%), золы (11,50 против 2,96%), кислотонерастворимого лигнина (23,94 против 20,51%) в листьях мискантуса. Данное растение выращено без подкормки удобрениями и на неподготовленной почве, поэтому повышенное содержание золы в листьях мискантуса можно объяснить только ботанической особенностью растения. Механическую прочность листьев мискантуса можно связать именно с повышенным содержанием лигнина, придающего пластичность длинным и гибким листьям растения.

Химический состав мискантуса-первогодка урожая 2011 г.

| Компонент, %                                 | Растение в целом | Лист  | Стебель | Погрешность определения, % |
|----------------------------------------------|------------------|-------|---------|----------------------------|
| Влажность                                    | 10,0             | 11,0  | 6,7     | ±0,5                       |
| Жировосковая фракция (ЖВФ)*                  | 5,71             | 7,70  | 4,30    | ±0,50                      |
| Зольность*                                   | 6,30             | 11,50 | 2,96    | ±0,05                      |
| Массовая доля кислотонерастворимого лигнина* | 22,23            | 23,94 | 20,51   | ±0,50                      |
| Массовая доля целлюлозы*                     | 41,70            | 38,74 | 54,09   | ±1,00                      |

\* в пересчете на а.с.с.

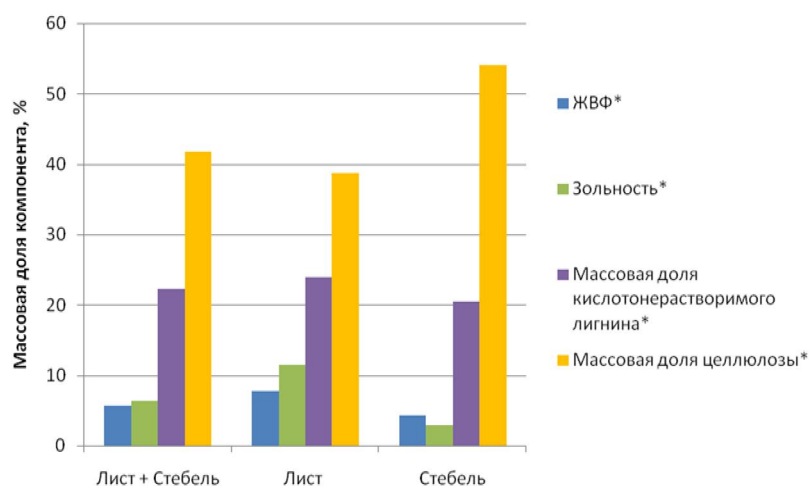


Рис. 2. Массовые доли жировосковой фракции, золы, кислотонерастворимого лигнина, целлюлозы в мискантуса-первогодке: в растении в целом, листе и стебле отдельно

Поскольку массовая доля листьев в мискантусе-первогодке составляет примерно 35–40%, то в процессе взросления плантации (уплотнения зарослей) с уменьшением доли листьев в урожае содержание нецеллюлозных примесей будет соответственно снижаться. Известно, что однолетние недревесные растения – соломы злаковых культур – характеризуются различием содержания целлюлозы в листьях и стеблях, именно поэтому для получения целлюлозы рекомендовано использовать стебли (соломины) злаков, которые являются общедоступным ЦСС [6]. Другими словами, стебли мискантуса-первогодка с высоким содержанием целлюлозы 54% выглядят достаточно привлекательным сырьем, учитывая, что содержания золы и лигнина составляют всего 3 и 20,5% соответственно.

Таким образом, по результатам исследования химического состава мискантуса-первогодка, выращенного в Алтайском крае, можно сделать выводы о том, что даже молодой мискантус можно и нужно рассматривать как промышленно-значимый источник целлюлозы.

*Работа выполнена в рамках партнерского проекта фундаментальных исследований №11, выполняемых СО РАН совместно с УрО РАН.*

### Список литературы

1. Jones M.B., Walsh M. *Miscanthus: For Energy and Fibre*. Earthscan, 2001. 192 p.
2. Шумный В.К. и др. Новая форма Мискантуса китайского (веерника китайского, *Miscanthus sinensis* Anders.) как перспективный источник целлюлозосодержащего сырья // Вестник ВОГиС. 2010. Т. 14, №1. С. 122–126.
3. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. С. 73–75, 79–80, 106–107, 161–164.
4. Будаева В.В., Золотухин В.Н., Митрофанов Р.Ю., Архипова О.С. Свойства целлюлозы мискантуса // Ползуновский вестник. 2010. №3. С. 240–245.
5. Villaverde J.J. *Miscanthus x giganteus* extractives: a source of valuable phenolic compounds and sterols // J. Agric. Food Chem. 2009. V. 57. Pp. 3626–3631.
6. Лендзел П., Моравли Ш. Химия и технология целлюлозного производства. М., 1978. С. 131–133, 447–450.

## ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЛИГНИНА В ДРЕВЕСИНЕ ТОПОЛЯ БЕЛОГО (*POPULUS ALBA* L.) В ПРЕДЕЛАХ СТВОЛА ДЕРЕВА

Н.Г. Базарнова<sup>1</sup>, В.Т. Бакулин<sup>2</sup>, А.Н. Хардыкайнен<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия),  
e-mail: bazarnova@chemwood.asu.ru

<sup>2</sup>Центральный сибирский ботанический сад СО РАН, ул. Золотодолинская, 101, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: botgard@ngs.ru

Возрастающий спрос на древесину, сокращение лесных площадей требуют введения в лесохозяйственное производство быстрорастущих древесных пород. Одной из них является тополь. В России площадь, занятая тополями, составляет примерно 19,75 млн га [1].

Род тополей подразделяется на пять секций: туранговые, белые с осиной, черные, бальзамические и белоподобные. Тополь белый – *Populus alba* L. (*Salicaceae*) занимает обширный ареал, протяженностью от Атлантического побережья до Западной Сибири. Наиболее северные популяции этого тополя расположены в пойме Оби, где он проникает до 58° 15' с.ш. Биологическая и хозяйственная значимость белотопольников Западной Сибири состоит в том, что здесь они находятся на северо-восточной границе ареала вида и в силу этого обладают наиболее высокой зимостойкостью по сравнению с другими, более южными и западными популяциями. О белотопольниках этого региона имеются лишь краткие сведения.

Исследования последних лет показали, что тополь белый в Западной Сибири обладает широким спектром хозяйственно-полезных признаков и свойств (2). Растет быстро. Естественные насаждения его относятся к I–II классам бонитета. В 40-летнем возрасте объем стволовой древесины находится в пределах 320–442 м<sup>3</sup>/га со средним годичным приростом 8,00–11,05 м<sup>3</sup>/га. Это хорошие показатели для суровых условий Сибири. Стволы деревьев практически не имеют морозобойных трещин, что отличает этот вид от осины, тополя лавролистного и тополя душистого, растущих в Сибири. В спелых насаждениях, не поврежденных пожарами, сердцевинная гниль в стволах отсутствует [2].

В литературе имеются только общие сведения о составе древесины вида тополя, так содержание холоцеллюлозы – 78,4 %, целлюлозы – 51,0 %, лигнина – 17,6 %, пентозанов – 19,9 % [3].

Все это свидетельствует о целесообразности более глубокого и разностороннего изучения химии древесины этого вида тополя.

Цель настоящей работы – определить содержание основных структурных компонентов древесины тополя, в зависимости от возраста дерева и высоты ствола, с которой взят образец. Полученные данные приводятся впервые.

Полевой материал собран в естественных насаждениях, произрастающих в пойме р. Оби. На выделенных участках леса заложены пробные площади, на каждой из которых было свалено среднее модельное дерево. Спилы древесины сделаны с высоты ствола, равной 1,3 м от поверхности почвы, а также с 1/2 и 3/4 его высоты.

Образцы древесины для сравнительных химических исследований взяты с поперечных срезов ствола (с высоты 1,3 м), соответствующих возрастному периоду дерева, равному: 1–3 года, 5–20 лет, 21–40 лет, старше 40 лет.

Для исследования содержания компонентов древесины по высоте ствола, образцы древесины взяты из 10 последних (периферийных) годовичных колец, образовавшихся по всему дереву в одни и те же календарные годы.

Химический состав древесины одной и той же породы не является постоянным и изменяется в зависимости от различных факторов: района обитания, условий произрастания, возраста дерева.

В полученных образцах определили содержание лигнина – по общепринятой методике Комарова [4], целлюлозу выделяли с помощью 15% надуксусной кислоты (НУК) [5].

По высоте ствола наблюдаются небольшие различия в химическом составе древесины. Из таблицы 2 видно, что с увеличением высоты ствола содержание целлюлозы уменьшается с 55,7 до 51,4%, а лигнина увеличивается с 20,3 до 22,1%.

Полученные данные показывают, что содержание целлюлозы с возрастом дерева увеличивается, а содержание лигнина уменьшается.

Таблица 1. Краткая характеристика объекта исследований

| Условное обозначение объекта           | Место сбора материала                                            | Характеристика насаждения |         |                | Модельное дерево |           |                    |
|----------------------------------------|------------------------------------------------------------------|---------------------------|---------|----------------|------------------|-----------|--------------------|
|                                        |                                                                  | состав                    | полнота | класс бонитета | возраст, лет     | высота, м | диаметр ствола, см |
| Тополь белый ( <i>Populus alba</i> L.) |                                                                  |                           |         |                |                  |           |                    |
| ПК-27 (1,3 м)                          | р. Обь, правый берег, напротив г. Камень-на-Оби (Алтайский край) | 6 Тб 4 Тч                 | 0,78    | Iб             | 56               | 29,3      | 40,0               |
| ПК-27 (14,6 м)                         |                                                                  | то же с середины ствола   |         |                |                  | 14,6      | 29,0               |
| ПК-27 (22,0 м)                         |                                                                  | то же с 3/4 длины ствола  |         |                |                  | 22,0      | 15                 |

\* Тб – тополь белый, Тч – тополь черный

Таблица 2. Содержание целлюлозы и лигнина в древесине 10 последних (периферийных) годовичных колец тополя белого (*Populus alba* L.), взятых по высоте ствола

| Место отбора по высоте ствола, м | Целлюлоза, % | Лигнин, % |
|----------------------------------|--------------|-----------|
| 1,3                              | 55,7         | 20,3      |
| 14,6 (1/2)                       | 53,6         | 20,7      |
| 22,0 (3/4)                       | 51,4         | 22,1      |

Таблица 3. Содержание целлюлозы и лигнина в древесине тополя белого (*Populus alba* L.), соответствующие возрастному периоду дерева

| Возраст дерева, г | Целлюлоза, % | Лигнин, % |
|-------------------|--------------|-----------|
| 1–3               | 52,2         | 25,9      |
| 5–20              | 55,3         | 24,2      |
| 21–40             | 54,2         | 24,9      |
| 46–56             | 55,7         | 20,3      |

### Список литературы

1. Цивенкова Н.М., Самылин А.А. Быстрорастущие плантации тополя – новая энергетическая сырьевая база // Лес-ПромИнформ. 2005. №8. С. 58–63.
2. Бакулин В.Т. Интенсивность роста тополя белого в Западной Сибири и возможность использования его в зеленом строительстве и селекции // Научные ведомости Белгородского гос. ун-та. 2011. №3 (98). Вып. 14/1. С. 177–182.
3. Фенгел, Д. Древесина (Химия, ультраструктура, реакции) : пер. с англ. / Д. Фенгел, Г. Вегенер : под ред. А.А. Леоновича. М., 1988. 512 с.
4. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.
5. Калюта Е.В. Молекулярно-массовые характеристики эфиров целлюлозы, полученных при карбоксиметилировании и нитровании древесины : дис. ... канд. хим. наук. Красноярск, 2007. 141 с.

# СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕБЕЛЕННОЙ И БЕЛЕННОЙ ХВОЙНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗ

Л.А. Алешина, Н.В. Мелех

Петрозаводский государственный университет, пр. Ленина, 33, Петрозаводск, Республика Карелия, 185910 (Россия), e-mail: natalie\_melekh@mail.ru

В настоящей работе исследовались различия в атомно-молекулярной структуре образцов, полученных в Институте химии Коми НЦ УрО РАН из небеленой и беленой хвойной сульфатной целлюлозы: исходной, микрокристаллической, мерсеризованной целлюлозы, а также мерсеризованных целлюлоз, модифицированных эпихлоргидрином (ЭХГ), ЭХГ в среде бензола и бромистым этилом в среде бензола с целью получения гидрокси-пропилцеллюлозы с различной степенью замещения гидроксильных групп.

На рисунках 1 и 2 приведены нормированные рентгенограммы образцов исходной небеленой и беленой хвойной сульфатной целлюлозы и продуктов их химической обработки. На штрихдиаграммах, рассчитанных по координатам атомов целлюлозы I $\beta$  с антипараллельной упаковкой целлюбиозных остатков в элементарной ячейке (рис. 2а) и целлюлозы II (рис. 2б), указаны индексы основных отражений.

Как следует из рисунков 1, 2, все образцы характеризуются четко выраженной аморфно-кристаллической структурой, за исключением модифицированных мерсеризованных целлюлоз (рис. 1в-д и 2в), рентгенограммы которых достаточно диффузны, что свидетельствует об аморфизации материала в процессе обработки.

В таблице 1 приведены результаты расчета степени кристалличности (СК) и размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) исследованных образцов.

Анализ данных, приведенных в таблицы 1, показывает, что СК МКЦ как у беленой, так и у небеленой целлюлозы на 7% выше, чем в исходном состоянии. Процесс отбеливания не изменяет СК.

Размеры ОКР беленой целлюлозы при переходе в МКЦ состояние возрастают в направлениях [100], [001] примерно на 10 Å, то есть в направлениях координатных осей x и z размер ОКР увеличивается на 1 элементарную ячейку в каждую сторону. При переходе в МКЦ состояние небеленой целлюлозы размеры ОКР возрастают в направлениях [100], [001] на 4÷10 Å, то есть в направлениях координатных осей x и z размер ОКР увеличивается на 0,5 и 1 элементарную ячейку соответственно.

Как в направлении оси волокна [001], так и в направлении толщины элементарной фибриллы [100], размеры ОКР беленой МКЦ выше таковых для небеленой, то есть размер элементарных фибрилл МКЦ при отбелке возрастает. Для исходной целлюлозы наблюдается лишь увеличение длины элементарных фибрилл в процессе отбелки. Следует отметить, что различие в размерах ОКР, рассчитанных по Коши и Гауссу, не превышает 10 Å.

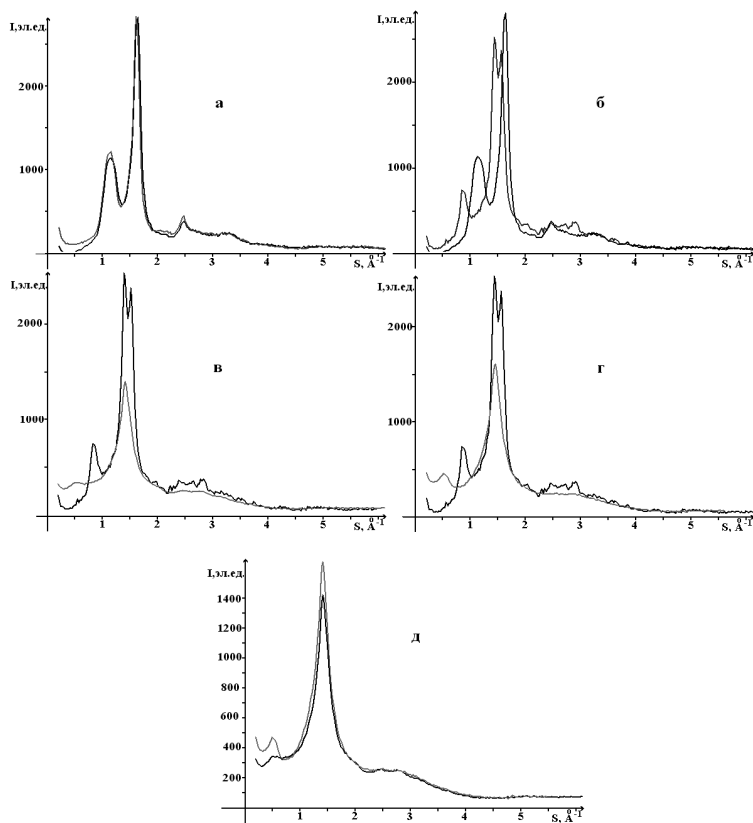


Рис. 1. Рентгенограммы хвойных небеленых сульфатных целлюлоз: а) исходной — и МКЦ —; б) исходной — и мерсеризованной —; в, г) мерсеризованной — и модифицированных — ЭХГ (в) и ЭХГ в среде бензола (г); д) модифицированных — ЭХГ и ЭХГ в среде бензола —

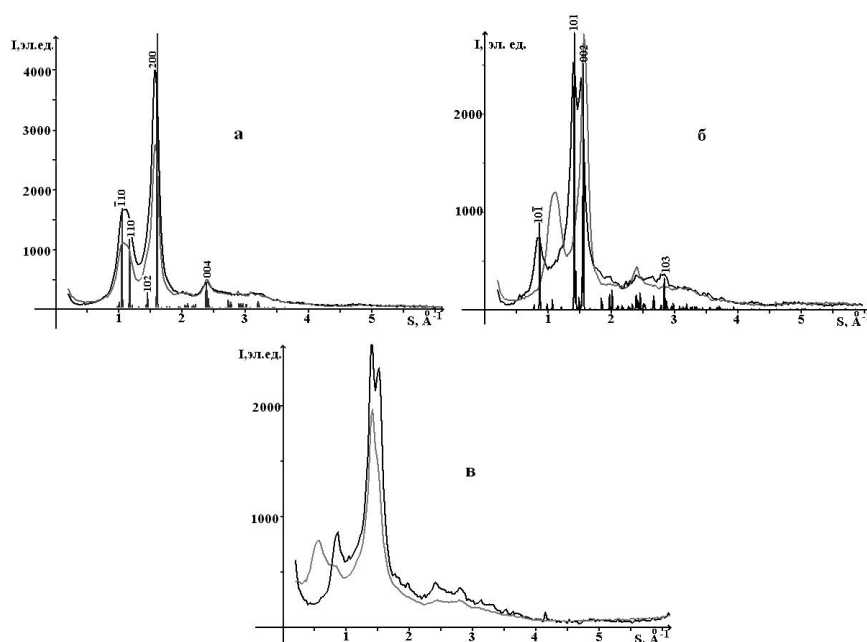


Рис. 2. Рентгенограммы хвойных беленых сульфатных целлюлоз: а) исходной —, МКЦ — и расчет для модели целлюлозы Iβ; б) МКЦ —, мерсеризованной —, расчет для модели целлюлозы II; в) мерсеризованной — и модифицированной бромистым этилом в среде бензола —

Таблица 1. Значения СК и размеры ОКР ( $D_{hkl}$ ) (аппроксимация контура отражения функциями Гаусса и Коши соответственно) образцов хвойной сульфатной целлюлозы

| Образец   | СК, % | Индексы отражений (hkl) | $2\theta_{hkl}^{\circ}$ | $D_{hkl}, \text{\AA}$ Гаусс | $D_{hkl}, \text{\AA}$ Коши | $\Delta D_{hkl}, \text{\AA}$ | Индексы нормалей [hkl] |
|-----------|-------|-------------------------|-------------------------|-----------------------------|----------------------------|------------------------------|------------------------|
| Небеленая |       |                         |                         |                             |                            |                              |                        |
| Исходный  | 69±3  | $\bar{1}10$             | 18,63                   | 33                          | 37                         | 1                            | $\bar{1}10$            |
|           |       | 110                     | 20,73                   | 39                          | 45                         | 1                            | 110                    |
|           |       | Аморф,                  | 23,64                   | 10                          | 10                         | 1                            |                        |
|           |       | 102                     | 25,87                   | 58                          | 71                         | 6                            | 102                    |
|           |       | 200                     | 28,43                   | 40                          | 47                         | 1                            | 100                    |
|           |       | 004                     |                         | 40                          | 44                         | 2                            | 001                    |
| МКЦ       | 76±3  | $\bar{1}10$             | 18,47                   | 33                          | 38                         | 1                            | $\bar{1}10$            |
|           |       | 110                     | 20,37                   | 39                          | 45                         | 2                            | 110                    |
|           |       | аморф,                  | 23,50                   | 12                          | 12                         | 1                            |                        |
|           |       | 102                     | 25,83                   | 52                          | 63                         | 6                            | 102                    |
|           |       | 200                     | 28,20                   | 44                          | 51                         | 1                            | 100                    |
|           |       | 004                     | 43,56                   | 51                          | 58                         | 3                            | 001                    |
| Беленая   |       |                         |                         |                             |                            |                              |                        |
| Исходный  | 70±5  | $\bar{1}10$             | 18,43                   | 33                          | 38                         | 1                            | $\bar{1}10$            |
|           |       | 110                     | 20,33                   | 39                          | 41                         | 1                            | 110                    |
|           |       | аморф,                  | 23,55                   | 10                          | 10                         | 1                            |                        |
|           |       | 102                     | 26,03                   | 58                          | 72                         | 4                            | 102                    |
|           |       | 200                     | 28,30                   | 40                          | 47                         | 2                            | 100                    |
|           |       | 004                     | 43,45                   | 54                          | 61                         | 3                            | 001                    |
| МКЦ       | 78±4  | $\bar{1}10$             | 18,53                   | 32                          | 37                         | 2                            | $\bar{1}10$            |
|           |       | 110                     | 20,43                   | 35                          | 40                         | 6                            | 110                    |
|           |       | аморф,                  | 23,09                   | 10                          | 11                         | 1                            |                        |
|           |       | 102                     | 26,23                   | 47                          | 62                         | 3                            | 102                    |
|           |       | 200                     | 28,37                   | 52                          | 63                         | 5                            | 100                    |
|           |       | 004                     | 43,69                   | 63                          | 72                         | 5                            | 001                    |

Методом полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов установлено, что структура исследованных образцов хвойной беленой и небеленой исходной и МКЦ целлюлоз описывается моделью целлюлозы Iβ с антипараллельной упаковкой молекул в моноклинной элементарной ячейке. Пространственная группа симметрии  $P2_1$ . Результаты расчета периодов и угла моноклинности элементарной ячейки, а также значения весового профильного ( $R_{wp}$ ) и профильного ( $R_p$ ) факторов недостоверности приведены в таблице 2.

Из приведенных в таблице 2 данных следует, что периоды а, b и объем V элементарной ячейки целлюлозы в МКЦ состоянии выше, чем в исходном. Период c элементарной ячейки минимален для беленой целлюлозы в исходном состоянии и максимален для МКЦ из указанной целлюлозы. Как следствие, угол изгиба целлюбиозного фрагмента составляет  $120,1^\circ$  для исходной беленой целлюлозы и  $120,8^\circ$  для МКЦ из указанной целлюлозы.

Результаты расчета периодов и угла моноклинности элементарной ячейки мерсеризованной хвойной сульфатной целлюлозы, структура которой описывается моделью целлюлозы II, а также значения весового профильного ( $R_{wp}$ ) и профильного ( $R_p$ ) факторов недостоверности приведены таблице 3.

Как следует из таблицы 3, значения кристаллографических характеристик мерсеризованных целлюлоз из хвойной небеленой и беленой целлюлозы практически совпадают, за исключением периода с элементарной ячейки.

Таблица 2. Периоды и углы элементарной ячейки, значения профильных факторов, рассчитанные из рентгенограмм хвойной сульфатной целлюлозы

| Образец            | a, Å        | b, Å        | c, Å        | $\gamma^\circ$ | V, Å <sup>3</sup> | $R_{wp}, \%$ | $R_p, \%$ |
|--------------------|-------------|-------------|-------------|----------------|-------------------|--------------|-----------|
| Небеленая исходная | 7,954±0,002 | 8,03 ±0,03  | 10,44±0,02  | 96,0±0,3       | 662,(2)           | 8,1          | 6,1       |
| Небеленая МКЦ      | 7,995±0,003 | 8,05±0,02   | 10,42±0,03  | 95,5±0,2       | 668,(2)           | 7,8          | 5,84      |
| Беленая исходная   | 7,966±0,003 | 8,04 ±0,02  | 10,30 ±0,03 | 95,7±0,1       | 661,(1)           | 8,8          | 6,3       |
| Беленая МКЦ        | 7,980±0,001 | 8,049±0,001 | 10,47±0,02  | 95,9±0,1       | 670,(1)           | 7,5          | 5,7       |

Таблица 3. Периоды и углы элементарной ячейки, значения профильных факторов, рассчитанные из рентгенограмм мерсеризованной хвойной сульфатной целлюлозы

| Мерсеризованная целлюлоза | a, Å | b, Å | c, Å  | $\gamma^\circ$ | $R_{wp}, \%$ | $R_p, \%$ |
|---------------------------|------|------|-------|----------------|--------------|-----------|
| Из небеленой              | 8,11 | 9,18 | 10,37 | 117,7          | 7,0          | 5,5       |
| Из беленой                | 8,11 | 9,19 | 10,34 | 117,7          | 4,82         | 3,77      |

Таким образом, метод рентгеноструктурного анализа позволил выявить изменения, происходящие в атомно-молекулярной структуре хвойной сульфатной целлюлозы в результате ее отбелки, перевода в микрокристаллическое состояние как небеленой, так и беленой целлюлоз, а также мерсеризации. Установлено, что гидроксипропилцеллюлоза аморфна (рис. 1д) и ее рентгенограмма отличается от рентгенограммы исходного сырья смещением первого максимума в область малых углов рассеяния (рис. 2в).

*Работа выполнялась в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг., ГК №П415 от 30.07.2009.*

*Авторы выражают благодарность сотрудницам Института химии Коми НЦ УрО РАН, канд. хим. наук С.В. Фроловой и канд. хим. наук Е.В. Удортиной за предоставленные образцы.*

## РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Л.А. Алешина<sup>1</sup>, И.В. Люханова<sup>1</sup>, В.В. Будаева<sup>2</sup>, Р.Ю. Митрофанов<sup>2</sup>

*Петрозаводский государственный университет, пр. Ленина, 33, Петрозаводск, Республика Карелия, 185910 (Россия), e-mail: luhanova@yandex.ru*

<sup>2</sup>*Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 (Россия), e-mail: budaeva@ipcet.ru*

Целлюлоза является одним из самых распространенных биополимеров на земле. Одним из способов ее получения является процесс биосинтеза у некоторых микроорганизмов. Получаемая в результате бактериальная целлюлоза благодаря своим уникальным свойствам находит широкое применение в химической и пищевой промышленности. Перспективность использования бактериальной целлюлозы в медицине обусловлена высокой степенью чистоты и биологической совместимостью с человеческим организмом, в отличие от синтетических полимеров.

Исследуемый в работе образец гель-пленки бактериальной целлюлозы получен в лаборатории биоконверсии ИПХЭТ СО РАН [1]. Биосинтез проводили с применением 7-суточной культуры *Medusomyces gisevii* J. Lindau при температуре 25–29 °С в статических условиях в течение 7 суток на питательной среде, приготовленной растворением сахарозы в экстракте черного чая. Полученную таким образом пленку очищали от нецеллюлозных примесей. Выход сухой очищенной целлюлозы составил 6,12% (в пересчете на 100 г сахарозы).

Рентгенографирование проводилось на автоматизированном дифрактометре ДРОН-6.0 в  $\text{CuK}\alpha$  излучении, монохроматор – пиролитический графит. 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. Однако последняя аналогична рент-



генограмме, полученной в работе [2] в той же геометрии на просвет от отожденного образца бактериальной целлюлозы, синтезированной бактериями *Acetobacter*. Следует отметить, что рассеяние аморфной составляющей на рентгенограмме исследованного в данной работе образца слабее, чем на приведенных в [2] рентгенограммах всех трех образцов.

В таблице 1 сравниваются результаты расчета размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния, ОКР) и степени кристалличности (СК) для образцов бактериальной целлюлозы, исследованных в данной работе и в [2].

ОКР исследованного образца практически равноосны по форме и в направлениях осей а и b элементарной ячейки совпадают со значениями, полученными в [2] для отожденного образца. По степени кристалличности исследуемая бактериальная целлюлоза выше, чем *Acetobacter*.

Как уже отмечалось (рис. 1), рентгенограммы исследованного образца, полученные в геометрии на просвет и отражение, резко различаются. Это свидетельствует об анизотропии структуры изучаемого объекта. Полученная в [4] в геометрии на отражение рентгенограмма бактериальной целлюлозы *Acetobacter* в целом качественно подобна рентгенограмме, приведенной нами на рис. 1. Однако особенностью данной рентгенограммы исследованного образца является аномально интенсивное (в том числе и по сравнению с теоретическим расчетом) отражение (100).

Расчет данной рентгенограммы методом полнопрофильного анализа показал, что бактериальная целлюлоза состоит из двух различных кристаллических модификаций: триклинной I $\alpha$  и моноклинной I $\beta$  (с антипараллельным расположением молекул). Процентное соотношение фаз I $\alpha$  : I $\beta$  в образце составило 95 : 5 соответственно. Аномально высокая интенсивность отражения (100) связана с наличием текстуры (преимущественной ориентации кристаллитов) в фазе I $\alpha$ : ось текстуры [010]. Коэффициент, учитывающий текстуру, больше 1, что свидетельствует об игольчатой форме кристаллов целлюлозы I $\alpha$ . 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  **$\alpha$** ,  **$\beta$** ,  **$\gamma$**  элементарных ячеек обеих фаз представлены в таблице 2.

В таблице 3 сравниваются межплоскостные расстояния, размеры ОКР в различных кристаллографических направлениях и СК, рассчитанные для исследованных образцов из рентгенограмм, полученных на просвет и отражение. Резкое возрастание межплоскостных расстояний, рассчитанных из рентгенограмм, снятых на отражение, свидетельствует о наличии либо растягивающих макронапряжений в направлении, параллельном поверхности пленки, либо напряжений сжатия в направлении нормали к поверхности.

Рассчитанные значения СК и размеры ОКР рассчитанные из ширин трех отражений целлюлозы, индексы которых указаны на рисунке 1, приведены в таблице 3. Видно, что СК не зависит от геометрии исследований.

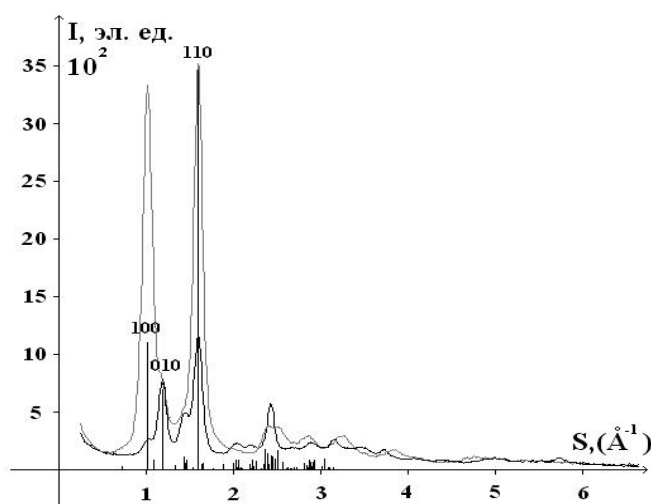


Рис. 1. Кривые распределения интенсивности рассеяния образцом гель-пленки бактериальной целлюлозы в геометриях на: ———— отражение, ————— просвет, в сопоставлении со штрихдиаграммой целлюлозы I $\alpha$ , рассчитанной по координатам атомов, приведенных в литературе [3]. Указаны индексы наиболее интенсивных отражений

Таблица 1. Размеры ОКР в различных кристаллографических направлениях и степень кристалличности образцов бактериальной целлюлозы

| Источник,<br>(геометрия на просвет) | Образец                              |           | Размер кристаллитов D(Å) |                  |                  | СК (%) |
|-------------------------------------|--------------------------------------|-----------|--------------------------|------------------|------------------|--------|
|                                     |                                      |           | D <sub>100</sub>         | D <sub>010</sub> | D <sub>110</sub> |        |
| [2]                                 | <i>Acetobacter</i>                   | нативная  | 34                       | 101              | 75               | 44     |
|                                     |                                      | Отжиг 15' | 64                       | 96               | 65               | 55     |
|                                     |                                      | Отжиг 30' | 54                       | 85               | 60               | 63     |
| Данная работа                       | <i>Medusomyces gisevii</i> J. Lindau |           | 51                       | 57               | 57               | 89     |

Таблица 2. Кристаллографические характеристики исследуемого образца в сопоставлении с данными, приведенными в литературе.  $R_{wp}=13,84\%$ ,  $R_p=11,03\%$ .

| Образец                       | a, Å       | b, Å      | c, Å     | $\alpha$ , (°) | $\beta$ , (°) | $\gamma$ , (°) |
|-------------------------------|------------|-----------|----------|----------------|---------------|----------------|
| I [5] (бактер. целл.)         | 8,205(35)  | 7,908(10) | 10,34(2) | 90             | 90            | 98,09(11)      |
| I $\alpha$ [5] (комп. модель) | 6,740      | 5,930     | 10,360   | 117,00         | 113,00        | 81,3           |
| Данная работа                 | I $\alpha$ | 6,82(8)   | 6,10(6)  | 10,35(2)       | 118,(10)      | 114,(17)       |
|                               | I $\beta$  | 8,171     | 7,846    | 10,340         | 90,00         | 90,00          |
|                               |            |           |          |                |               | 82,(6)         |
|                               |            |           |          |                |               | 96,4           |

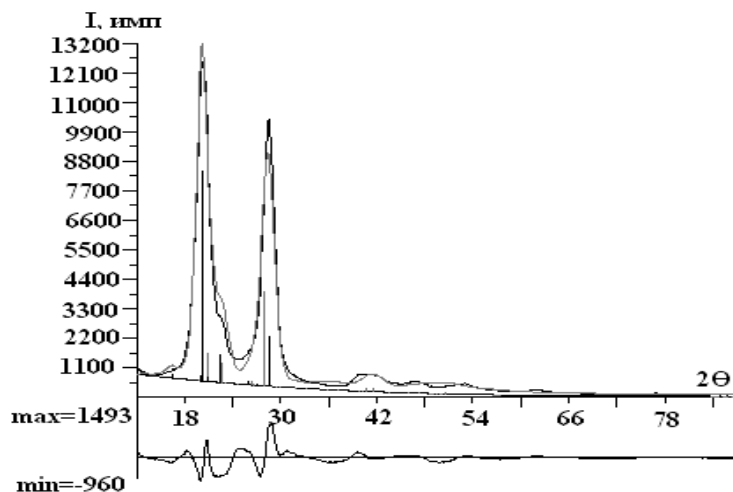


Рис. 2. Рентгенограммы: — теоретическая, рассчитанная по данным, полученным в результате уточнения профильных и структурных параметров, - - - экспериментальная для образца бактериальной целлюлозы. В нижней части рисунка показана разностная кривая; вертикальные линии соответствуют штрихдиаграмме: — I $\alpha$ , — I $\beta$

Таблица 3. Межплоскостные расстояния, размеры ОКР в различных кристаллографических направлениях и СК

| Источник, (геометрия)     | Межплоскостные расстояния d (Å) |                  |                  | Размер кристаллитов D(Å) |                  |                  | СК, (%) |
|---------------------------|---------------------------------|------------------|------------------|--------------------------|------------------|------------------|---------|
|                           | d <sub>100</sub>                | d <sub>010</sub> | d <sub>110</sub> | D <sub>100</sub>         | D <sub>010</sub> | D <sub>110</sub> |         |
| Данная работа, (просвет)  | 6,16(1)                         | 5,31(1)          | 3,942(5)         | 51                       | 57               | 57               | 89      |
| Данная работа (отражение) | 6,28(1)                         | 5,36(1)          | 3,968(5)         | 42                       | 57               | 49               | 89      |
| [6], (отражение)          | 6,14                            | 5,30             | 3,94             | 52                       | 79               | 58               | —       |
| [4], (отражение)          | 6,02                            | 5,23             | 3,85             | 79                       | 86               | 67               | 89      |

$$\Delta D = \pm 5 \text{ Å}, \Delta \text{СК} = \pm 5\%$$

Сравнение с литературными данными показывает, что качественно результаты достаточно хорошо согласуются. Различие же свидетельствует о влиянии способа и (или) условий получения бактериальной целлюлозы на ее структурные характеристики.

### Список литературы

1. Митрофанов Р.Ю., Будаева В.В., Сакович Г.В. Получение и свойства гель-пленки бактериальной целлюлозы // Химия в интересах устойчивого развития. 2010. №5. С. 587–592.
2. Paula C.S. Faria Tischer, Maria Rita Sierakowski, Harry Westfahl, Jr., and Cesar Augusto Tischer. Nanostructural Reorganization of Bacterial Cellulose by Ultrasonic treatment // Biomacromolecules. 2010. №11. Pp. 1217–1224.
3. Aabloo A., French A. D., Mikelsaar R. H., Pertsin A. J. Studies of crystalline native cellulose using potential–energy calculations // Cellulose. 1994. V. 1. Pp. 161–168.
4. Wojciech Czaja, Dwight Romanovicz and R. Malcolm Brown, Jr. Structural investigations of microbial cellulose produced in stationary and agitated culture // Cellulose. 2004. №11. Pp. 403–411.
5. Алешина Л. А., Глазкова С. В. и др. Современные представления о строении целлюлоз // Химия растительного сырья. 2001. №1. С. 5–36.
6. Masahisa Wada and Takeshi Okano. Synchrotron-radiated X-ray and neutron diffraction study of native cellulose // Cellulose. 1997. №4. Pp. 221–232.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

**Л.А. Кувшинова, С.В. Фролова, М.А. Рязанов**

*Институт химии Коми научного центра УрО РАН, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар (Россия),  
e-mail: kuvshinova-la@chemi.komisc.ru*

Порошковая целлюлоза (ПЦ) – продукт, широко востребованный на мировом рынке. В качестве основы для ее получения используют различные виды растительного сырья в совокупности с химическими реагентами, что позволяет придавать конечному продукту ценные и уникальные свойства. В зависимости от физико-химических свойств, приобретаемых ПЦ, обусловлено ее дальнейшее применение.

На сегодняшний день для получения новых порошковых материалов, как из древесного, так и травянистого сырья перспективно использование высокоэффективных реагентов, таких как кислоты Льюиса [1]. Они оказывают воздействие на макромолекулы целлюлозы и лигнина, что приводит к получению композиционных порошковых материалов (КПМ), в составе которых присутствуют не только лигноцеллюлозная составляющая, но и остаточные количества применяемого реагента. КПМ значительно отличается по свойствам от ПЦ, которую производят традиционным способом (в результате гидролитической обработки того же сырья).

Для получения КПМ использовали сульфатную хвойную небеленую целлюлозу производства ОАО «Монди Сыктывкарский ЛПК», которую подвергали обработке тетрахлоридом титана, в результате чего образцы приобретали характерную для порошков сыпучесть, размер их частиц не превышал 100 мкм. В работе показано влияние условий обработки целлюлозы на физико-химические характеристики получаемых КПМ, среди которых: степень полимеризации (СП), функциональный состав и кислотно-основные свойства и др.

Для оценки кислотно-основных свойств образцов применяли метод рК-спектроскопии – современный метод исследования равновесий в сложных природных системах, который позволяет представить в виде гистограммы функцию распределения концентраций ионогенных групп титруемого объекта по величинам рК их кислотной диссоциации [2, 3]. На основании результатов, полученных методом рК-спектроскопии, установлено, что образцы КПМ из небеленой целлюлозы содержат повышенное количество ионогенных групп по сравнению с ПЦ, и обладают большей обменной емкостью.

*Работа выполнена при поддержке проекта Президиума РАН «Адаптация метода рК-спектроскопии к изучению кислотно-основных свойств и структуры ионогенных биополимеров и их производных» (Рег. №12-П-3-1024).*

### Список литературы

1. Заявка на патент № 2011119751 (РФ). Способ получения порошковой целлюлозы / С.В. Фролова, Л.А. Кувшинова, А.В. Кучин / Дата приоритета 16.05.11.
2. Фролова С.В., Кувшинова Л.А., Рязанов М.А. Изучение кислотно-основных свойств суспензий хвойной целлюлозы методом рК-спектроскопии // Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции: Сб. тр. конф. Иваново, Плес. 2010. С. 60–64.
3. Фролова С.В., Кувшинова Л.А., Рязанов М.А. Влияние способа получения порошковой целлюлозы на кислотно-основные свойства ее суспензий // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. №2. В печати.

## РАСТВОРЕНИЕ ПОРОШКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РАСТВОРИТЕЛЕ ДМАА–LiCl И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕГЕНЕРИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ

**Ю.В. Быховцова<sup>1</sup>, Н.Е. Котельникова<sup>2</sup>, Т.П. Щербакова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт химии Коми научного центра УрО РАН, Сыктывкар, 167982 (Россия)*

<sup>2</sup>*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, 199004 (Россия)  
e-mail: ylya100287@mail.ru*

Задачами данного исследования являлись изучение растворения порошкообразных целлюлоз из отходов льна и древесных лигноцеллюлоз в растворителе ДМАА–LiCl, получение регенерированных образцов из растворов и изучение их физико-химических свойств.

Определяющими факторами растворения целлюлозы в ДМАА–LiCl являются степень химической «чистоты» и степень полимеризации целлюлозы. Показано, что для достижения полной растворимости целлюлозных образцов необходимо снижение  $СП_v$  и содержания лигнина в образцах, при этом значение  $СП_v$  наиболее существенно влияет на растворимость. Регенерацией из растворов получены образцы в виде сферических частиц, пленок или набухших гидрогелей. Методами широкоугольного рентгеновского рассеяния,  $^{13}C$  ЯМР высокого разрешения в твердой фазе и ИК-Фурье спектроскопии установлено, что регенерированные целлюлозы являются кристаллическими образцами и состоят из полиморфных форм целлюлозы II и III, что отличает их от образцов, регенерированных из растворов в других растворителях, а изменение системы Н-связей в регенерированных образцах по сравнению с целлюлозой I приводит к увеличению подвижности целлюлозных цепей и к уменьшению боковой упорядоченности кристаллитов и, в целом, к уменьшению кристалличности образцов. При исследовании методом СЭМ морфологической структуры регенерированных из растворов в ДМАА–LiCl образцов впервые показано, что можно получить сферические частицы высокой пористости, при этом порошковые образцы в результате растворения претерпевают дальнейшую деструкцию в поперечном направлении на фибриллярном уровне. Полученные регенерированные образцы являются перспективными для практического использования в качестве сорбентов или нейтральных носителей.

## **ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ НА РАСТВОРЕНИЕ ПОРОШКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РАСТВОРИТЕЛЕ ДМАА–LiCl И СВОЙСТВА РЕГЕНЕРИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ**

**Ю.В. Быховцова<sup>1</sup>, Н.Е. Котельникова<sup>2</sup>, Т.П. Щербакова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт химии Коми научного центра УрО РАН, Сыктывкар, 167982 (Россия)*

<sup>2</sup>*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, 199004 (Россия)  
e-mail: ulya100287@mail.ru*

Ранее было показано [1], что определяющими факторами растворения целлюлозы в растворителе ДМАА–LiCl являются степень химической «чистоты» целлюлозы и ее степень полимеризации.

Задачами данного исследования являлись выявление дополнительных факторов, влияющих на растворимость порошковых целлюлоз из отходов льна и древесных лигноцеллюлоз в ДМАА–LiCl, а именно, температуры растворения и состава растворителя, а также определение свойств регенерированных из растворов образцов.

Условия растворения являются одним из самых важных аспектов растворения целлюлозных образцов, неоднократно исследованных и описанных в литературе [2, 3]. По одному из способов воздушно сухие образцы растворяли при нагревании в растворителе и охлаждали до растворения. По другому — образцы подвергали активации в воде, после чего проводили инклюдирование воды сменой растворителей. Высушенные образцы растворяли в ДМАА–LiCl. В этом случае растворение проходило при комнатной температуре, при этом достигались более высокие концентрации растворов целлюлоз. Регенерацией из растворов получены образцы в виде сферических частиц, пленок или набухших гидрогелей, форма которых зависела от условий регенерации.

Условия растворения существенно влияют на свойства получаемых регенерированных образцов. При определении характеристической вязкости растворов регенерированных образцов было показано, что образцы, полученные при нагревании в растворителе, заметно более деструктивированы, чем образцы, полученные без нагревания. Установлено, что концентрация LiCl в растворителе существенно влияет на растворимость лигноцеллюлоз. Так, максимум растворимости льняной и лиственной древесной лигноцеллюлоз (96,5–98,9%) достигается при концентрации хлорида лития 8–10%. Снижение концентрации LiCl в растворителе ниже 8% приводит к резкому снижению растворимости льняной лигноцеллюлозы, однако, растворимость древесных лигноцеллюлоз остается высокой и при низкой концентрации LiCl.

На основе полученных результатов разработаны оптимальные условия растворения различных видов целлюлоз с целью получения перспективных в практическом отношении материалов.

### **Список литературы**

1. Bychovtsova Yu.V., Sherbakova T.P., Kotelnikova N.E. Solubility of cellulose of various origins in solutions DMAA–LiCl // *Современные проблемы науки о полимерах: тез. докл. СПб.*, 2011. С. 50.
2. Potthast A., Rosenau T., Buchner R., Röder T., Ebner G., Bruglachner H., Sixta H., Kosma P. // *Cellulose*. 2002. V. 9. Pp. 41–53.
3. Dupont A.-L. Cellulose in lithium chloride/N,N-dimethylacetamide, optimization of a dissolution method using paper substrates and stability of the solutions // *Polymer*. 2003. V. 44. Pp. 4117–4126.

# АНАЛИЗ ГИДРОТРОПНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

М.Н. Денисова<sup>1</sup>, А.Г. Огиенко<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: andreyyogienko@gmail.com*

Понимание структуры и свойств целлюлозы невозможно без глубокого изучения микроскопического строения целлюлозного волокна. Существующие в настоящее время методы анализа структуры целлюлозного волокна разнообразны, одним из них является метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) [1].

В работе дается описание структуры целлюлозы из мискантуса, полученной гидротропной варкой.

Гидротропная целлюлоза получена из мискантуса при следующих условиях: предгидролиз мискантуса при 140 °С без выдержки с получением лигно-целлюлозы, затем гидротропная варка лигно-целлюлозы с 30 %-ным раствором бензоата натрия при 160 °С в течение 1 ч с получением технической целлюлозы и отбелка технической целлюлозы с получением беленой целлюлозы [2, 3]. Данная целлюлоза получена с выходом – 37,1% (в пересчете на абсолютно сухое сырье), содержит 88,2%  $\alpha$ -целлюлозы, 4,8% остаточного лигнина, 1,6% золы. Целлюлоза представляет собой волокнистые гранулы почти белого цвета с длиной волокон до 3 мм, степенью полимеризации до 1000 единиц.

Полученную целлюлозу исследовали методом РЭМ на электронном микроскопе ТМ-1000. Для этого образец целлюлозы помещали на двусторонний проводящий углеродный скотч и покрывали слоем платины в вакууме (толщина слоя 8 нм) на приборе Jeol JFC-1600 Auto Fine Coater, а затем исследовали в проходящем свете. Результаты исследования приведены в виде фотографий на рисунке (а – увеличение в 60 раз; б – увеличение в 1000 раз).

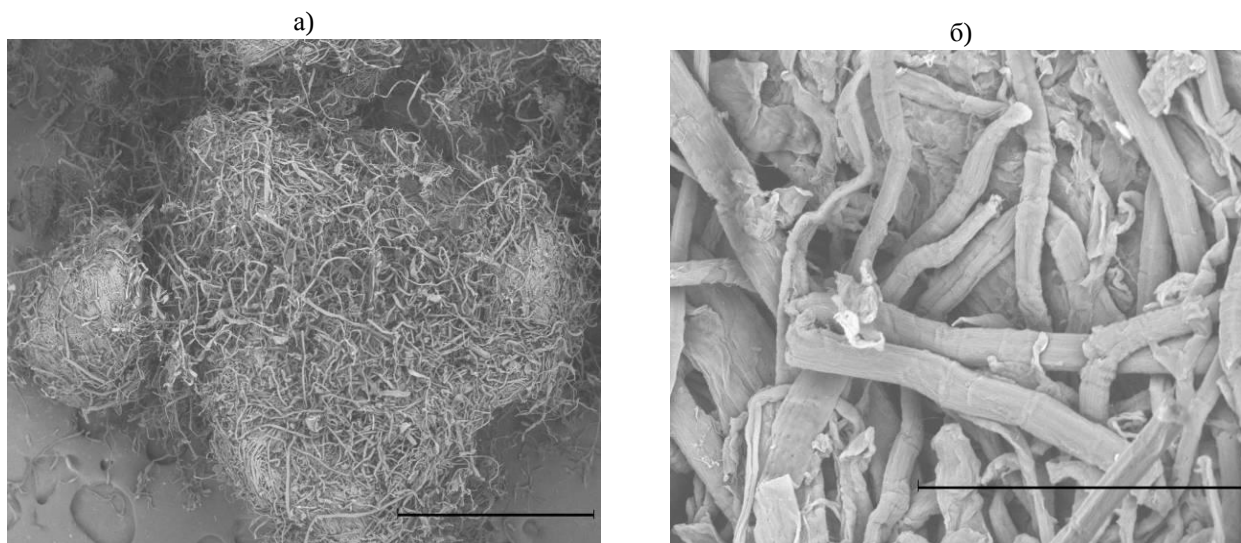
В процессе варки целлюлозы структура мискантуса подвергается химическому и физическому воздействию. В результате делигнификации и удаления гемицеллюлоз она распадается на отдельные целлюлозные волокна, которые отчетливо видны на рисунке.

Очевидно, что гидротропная целлюлоза имеет фибриллярную структуру, причем некоторые фибриллы свернуты в «клубки» (рис. а). В продольном направлении фибриллы имеют длину 500–1000 мкм, в поперечном – 5–15 мкм.

Наблюдаемая неравноценность волокон связана с тем, что целлюлоза получена из всей наземной части мискантуса (стебель, лист, соцветие).

Поверхность волокон целлюлозы характеризуется микрошероховатостью, это можно заметить при увеличении в 1000 раз (рис. б). На поверхности волокна целлюлозы мискантуса имеется система примерно параллельных складок, расположенных вдоль оси волокна.

Впервые описана структура целлюлозы из мискантуса, полученной гидротропной варкой.



Образец БЦ мискантуса, полученный гидротропной варкой. Масштабный отрезок: а – 1000 мкм, б – 100 мкм

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-90701).*

## Список литературы

1. Jean-Luc Wertz. Cellulose science and technology // Fundamental sciences. Chemistry. 2010. 364 p.
2. Митрофанов Р.Ю., Будаева В.В., Денисова М.Н., Сакович Г.В. Гидротропный способ получения целлюлозы из мискантуса // Химия растительного сырья. 2011. №1. С. 25–32.
3. Денисова М.Н., Митрофанов Р.Ю., Будаева В.В., Архипова О.С. Целлюлоза и лигнин, полученные гидротропным способом из мискантуса // Ползуновский вестник. 2010. №4-1. С. 198–206.

## ВЫДЕЛЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛИСАХАРИДОВ ЗВЕЗДЧАТКИ СРЕДНЕЙ (*STELLARIA MEDIA* L.)

**Я.В. Горина<sup>1</sup>, В.В. Головченко<sup>2</sup>, Ю.С. Оводов<sup>2</sup>, Е.А. Краснов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Сибирский государственный медицинский университет, Московский тракт, 2, Томск, 634050 (Россия) e-mail: yana\_20@bk.ru*

<sup>2</sup>*Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 50, Сыктывкар, 167982 (Россия)*

Звездчатка средняя *Stellaria media* L. (мокрица) – одно- или двулетнее травянистое растение семейства *Caryophyllaceae* (Гвоздичные), отличающееся большим ресурсным потенциалом на всей территории России и разнообразным применением в народной медицине. Известно, что отвары и настои растения оказывают выраженное коронарорасширяющее, инотропное, противовоспалительное, антиревматическое, антисептическое, болеутоляющее, кровоостанавливающее, диуретическое и успокаивающее действие [1].

Как показывают последние научные исследования химического состава, надземная часть з. средней содержит флавоноиды, фенолкарбоновые кислоты [2], тритерпеновые сапонины [3], дубильные вещества, кумарины, витамины (С, К, Е), каротин, аминокислоты и значительное количество биоэлементов [4]. В ходе скрининговых исследований нами установлено, что доминирующей группой природных соединений в надземной части з. средней являются полисахариды. Однако, несмотря на то, что полисахариды являются важнейшей составной частью растений и обладают широким спектром физиологической активности [5], эта группа соединений з. средней до настоящего времени не изучена.

Цель настоящей работы – выделение полисахаридных фракций из надземной части з. средней и их характеристика.

Методом последовательной экстракции водой, подкисленной водой (рН 4.0) и 0,7%-ным раствором оксалата аммония с последующим осаждением этиловым спиртом и диализированием из надземной части з. средней были выделены три полисахаридные фракции: водорастворимые полисахариды (SM 1 и SM 2) и пектиновые вещества (SM 3), выход которых приведен в таблице.

Количественный моносахаридный состав полисахаридов был определен методом ГЖХ после полного кислотного гидролиза образцов с последующим восстановлением и ацелированием полученных моносахаридов [6]. Установлено, что углеводные цепи выделенных полисахаридов главным образом представлены остатками арабинозы (Ara), глюкозы (Glc) и галактозы (Gal), в качестве минорных компонентов идентифицированы остатки рамнозы (Rha), ксилозы (Xyl) и маннозы (Man) (табл.).

В состав всех полисахаридов входят остатки уроновых кислот, общее содержание которых определяли по реакции с 3,5-диметилфенолом в присутствии концентрированной серной кислоты и калибровочному графику, построенному для D-галактопиранозилуроновой кислоты с последующим измерением оптической плотности продуктов реакции методом спектрофотометрии при двух длинах волн 400 и 450 нм [7]. Установлено, что фракция SM 3 отличается высоким их содержанием (76%). При ферментативном гидролизе образцов  $\alpha$ -1,4-полигалактуроназой наблюдается образование свободной галактуроновой кислоты, наличие которой в гидролизатах идентифицировано методом БХ (FN-4, *n*-бутанол – пиридин – вода 6 : 4 : 3), что указывает на присутствие в полисахаридах участков 1,4- $\alpha$ -D-галактуронана.

Характеристика полисахаридов звездчатки средней

| Фракция | Выход, % <sup>1</sup> | Содержание, % <sup>2</sup> |       |      |      |      |      |      |       |      |
|---------|-----------------------|----------------------------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|
|         |                       | GalAc                      | Белок | OMe  | Rha  | Ara  | Xyl  | Man  | Glc   | Gal  |
| SM 1    | 1,86                  | 13,22                      | 55,26 | 2,03 | 2,22 | 5,34 | 0,36 | 2,38 | 8,05  | 5,78 |
| SM 2    | 0,09                  | 19,41                      | 22,54 | 2,30 | 2,51 | 4,79 | 0,79 | 2,77 | 12,46 | 8,51 |
| SM 3    | 1,17                  | 75,96                      | 15,52 | 2,02 | 1,64 | 1,98 | 1,21 | 0,41 | 3,29  | 2,23 |

Примечание. <sup>1</sup> выход рассчитан от массы воздушно сухого сырья; <sup>2</sup> массовые проценты.

Степень метилэтерифицирования остатков галактурановой кислоты представляли в процентом выражении и определяли по отношению числа молей метилового спирта, образовавшегося после омыления образца полисахарида числу молей галактурановой кислоты в образце полисахарида. Количество метилового спирта определяли по реакции с пентан-2,4-дионом [8] и калибровочному графику построенному для метилового спирта, с измерением оптической плотности продуктов реакции методом спектрофотометрии при длине волны 412 нм. Установлено, что в состав углеводных цепей полисахаридов фракций SM 1 и SM 2 входят остатки галактурановой кислоты, значительная часть которых метилэтерифицирована (степень метилэтерификации карбоксильных групп составляет 93 и 72%, соответственно). Остатки галактурановой кислоты, входящие в состав полисахаридов фракции SM 3, имеют низкую степень метилэтерифицирования – 14%.

В состав всех фракций входит значительное количество белка, содержание которого определено по методу Лоури [9], и составляет от 15 до 55%.

Для определения гомогенности выделенных образцов использовали метод ионообменной хроматографии на DEAE-целлюлозе (ОН<sup>-</sup>-форма), метод гельпроникающей хроматографии (ГХ) на сефакриле S-300 и метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). В результате установлено, что выделенные фракции (SM 1, SM 2 и SM 3) гетерогенны. В состав всех полученных фракций входят полисахариды с различным содержанием галактурановой кислоты (от 8 до 70%) и белков (от 26 до 92%). Невозможность разделения полисахаридных и белковых компонентов может указывать на наличие между ними ковалентной связи. Методом ВЭЖХ показано, что в состав фракций входят молекулы с Mw от 3,42 до 2000 кДа.

В ходе фармакологических исследований выявлено, что фракция водорастворимых полисахаридов (SM 1), выделенная из надземной части з. средней, проявляет гепатопротективную и иммуностропную активность.

### Список литературы

1. Khare C. P. Indian Medicinal Plants: An Illustrated Dictionary. India, 2008. P. 900.
2. Kitanov I. Phenolic acids and flavonoides from *Stellaria media* (L.) Vill (Caryophyllaceae) // Die Pharmazie. 1992. V. 47, N6. Pp. 470–471.
3. Bottger S., Melzig F.M. Triterpenoid saponins of the Caryophyllaceae and Illecebraceae family // Phytochemistry Letters. 2010. V. 32, N6. Pp. 834–845.
4. Shan Y., Zhou J., Zhao H. G., Feng X., Dong Y., Xia B. Amino acids and mineral composition of *Stellaria media* // Химия природных соединений. 2010. №4. С. 562–563.
5. Leung M.Y.K., Liu C., Koon J. C. M., Fung K. P. Polysaccharide biological response modifiers // Immunology Letters. 2006. V. 105. Pp. 101–114.
6. Методы химии углеводов / Под ред. Р. Л. Уистлера, Дж. Н. Бемиллер. М., 1975. 445 с.
7. Blumenkrantz N., Asboe-Hansen G. New method for quantitative determination of uronic acids // Analytical Biochemistry. 1973. V. 54. Pp. 484–489.
8. Wood P.J., Siddiqui I.R. Determination of methanol and its application to measurement of pectin ester content and pectin methyl esterase activity // Analytical Biochemistry. 1971. V. 39. Pp. 418–428.
9. Lowry O. H., Rosebrough N. J., Farr A. L., Randall R. J. Protein measurement with the Folin phenol reagent // The Journal of Biological Chemistry. 1951. V. 193. Pp. 265–275.

## ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ГИДРОТРОПНОЙ ВАРКИ МИСКАНТУСА НА КАЧЕСТВО ТЕХНИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

М.Н. Денисова

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

Вследствие ограниченности ресурсов хлопковой и древесной целлюлозы перед исследователями ставится задача найти новые источники целлюлозы. Энергетические культуры являются полноценным источником целлюлозы и могут быть альтернативой для хлопка и древесины. При нейтральной обработке такого вида сырья может быть получена целлюлоза с высоким выходом, содержащая до 90% α-целлюлозы. Гидротропная варка, относящаяся к нейтральным способам выделения целлюлозы, может позволить получить продукт с такими характеристиками [1–5].

Работа заключается в исследовании влияния времени гидротропной варки мискантуса на качество полученной технической целлюлозы (ТЦ).

В качестве объекта исследования взят мискантус возрастом 9 лет, выращенный на плантациях ИЦиГ СО РАН. Сырье имеет следующий химический состав (в пересчете на абсолютно сухое сырье – а.с.с.): массовая

доля (м.д.) целлюлозы, определенная по методу Кюршнера, – 47,1%, м.д. кислотонерастворимого лигнина – 18,6%, м.д. золы – 4,6%.

Перед началом работы мискантус был измельчен в сечку размером 10–15 мм.

В качестве варочного раствора взят 35%-ный раствор бензоата натрия. Варку вели по следующему режиму: подъем температуры до 160 °С – 40 мин, варка при 160 °С – 3–7 ч. Давление в автоклаве в процессе варки составило – 0,7 МПа, максимальное – 1,0 МПа. Модуль 1 : 10. По истечении времени выдержки нагрев отключили, автоклав охладили до 50–60 °С, затем произвели выгрузку. Волокнистый материал отжимали от варочного раствора при помощи рукавного фильтра. Процесс промывки массы при гидротропном методе имеет очень важное значение, так как при недостаточном удалении варочного раствора из массы дальнейшая промывка ее водой приводит к осаждению на волокнах лигнина, загрязняющего целлюлозу. Поэтому волокнистую массу промывали новой порцией 35%-ного раствора бензоата натрия при 70–80 °С в течение 1 ч при постоянном перемешивании. После этого волокнистый материал отжимали и повторно промывали порцией гидротропного раствора с концентрацией 20%, затем дистиллированной водой до обесцвечивания промывных вод. Полученную ТЦ сушили при комнатной температуре до влажности 7–9%.

Зависимость выхода и основных химических показателей ТЦ от продолжительности варки приведены в таблице.

Экспериментальные данные показывают, что гидротропная варка позволяет получить целлюлозу с высоким выходом (от 54,9 до 60,8%). Поскольку ТЦ, полученная в течение 3–5 ч, представляет собой волокнистый материал, имеющий включения непроваренного сырья бурой окраски, сокращение продолжительности варки менее 3 ч нецелесообразно. При более глубокой делигнификации ТЦ представляет собой волокнистый материал серо-коричневой окраски.

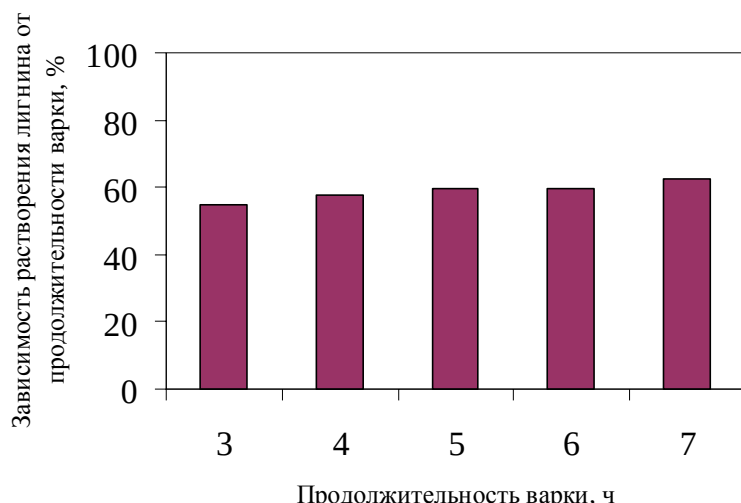
М.д. лигнина в образцах ТЦ с увеличением продолжительности варки снижается с 8,4 до 7,0%. На рисунке показано как продолжительность варки влияет на растворение лигнина от его исходного содержания в мискантусах. Расчет произведен на основании разности между м.д. лигнина в исходном мискантусах и м.д. лигнина в полученной ТЦ. В зависимости от продолжительности варки в варочный раствор переходит от 54,8 до 62,4% лигнина.

Сохранение содержания золы в ТЦ на уровне 2,3–3,5% связано с ее высоким содержанием в исходном сырье. Дальнейшая химическая обработка ТЦ позволит снизить содержание золы в целлюлозе [4, 5].

Подтверждены литературные данные [3] о высоком содержании α-целлюлозы в образцах ТЦ (88,6–89,9%). Кроме того, гидротропная варка позволила получить целлюлозу с высокой степенью полимеризации – 1640–1690 единиц, что свидетельствует об отсутствии деструктирующего фактора на целлюлозное волокно.

Зависимость выхода и основных химических показателей ТЦ из мискантуса от продолжительности варки (а.с.с.)

| Продолжительность варки, ч | Выход ТЦ, % | М.д. α-целлюлозы, % | М.д. лигнина, % | М.д. золы, % | Степень полимеризации |
|----------------------------|-------------|---------------------|-----------------|--------------|-----------------------|
| 3                          | 60,8        | –                   | 8,4             | 3,5          | –                     |
| 4                          | 59,3        | 88,6                | 7,9             | 3,3          | 1640                  |
| 5                          | 57,1        | –                   | 7,5             | 3,0          | –                     |
| 6                          | 55,8        | –                   | 7,5             | 2,9          | –                     |
| 7                          | 54,9        | 89,9                | 7,0             | 2,3          | 1690                  |



Зависимость растворения лигнина от продолжительности варки



Полученные результаты подтверждают данные о получении гидротропной целлюлозы с высоким выходом (до 60,8%). Нейтральная варка при своем мягком воздействии на целлюлозное волокно позволяет получить продукт с высоким содержанием  $\alpha$ -целлюлозы и степенью полимеризации. Остаточный лигнин колеблется в диапазоне 7,0–8,4%, что соответствует литературным данным, полученным при гидротропной варке соломы [2]. Для получения ТЦ, содержащей меньше непроваренного сырья, продолжительность варки должна составлять не менее 5 ч.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-90701).*

### Список литературы

1. Hong Lau M. S. Bamboo pulp by use of a hydrotropic solvent // The Paper Industry and Paper World. 1941. N23. Pp. 247.
2. Громов В.С., Одинцов П.Н. Варка лиственной древесины и соломы на целлюлозу с гидротропными растворами // Вопросы лесохимии. 1955. №12. С. 63.
3. Громов В.С., Одинцов П.Н. Варка целлюлозы из лиственной древесины и соломы с гидротропными растворителями // Бумажная промышленность. 1957. №6. С. 11.
4. Денисова М.Н., Митрофанов Р.Ю., Будаева В.В., Архипова О.С. Целлюлоза и лигнин, полученные гидротропным способом из мискантуса // Ползуновский вестник. 2010. №4-1. С. 198–206.
5. Митрофанов Р.Ю., Будаева В.В., Денисова М.Н., Сакович Г.В. Гидротропный способ получения целлюлозы из мискантуса // Химия растительного сырья. 2011. №1. С. 25–32.

## МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НЕТРАДИЦИОННЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗ И ПОЛУЧЕНИЕ ЭФИРОВ

**В.В. Будаева, Г.В. Сакович**

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

История развития производства нитратов целлюлозы за рубежом и в России показала, что задача расширить список пригодных для промышленного нитрования целлюлоз на сегодняшний момент решается медленно [1, 2]. Хлопковая целлюлоза удерживает лидирующее положение в этом списке благодаря уникальной морфологической структуре и высокому содержанию  $\alpha$ -целлюлозы в сырьевом источнике [3, 4].

Целью данной работы являлись сравнительная характеристика морфологических особенностей нетрадиционных целлюлоз на примере отходов злаков и биомассы российского мискантуса и описание полученных из данных целлюлоз эфиров.

В ИПХЭТ СО РАН выполнены исследования по разработке различных способов получения целлюлозы из плодовых оболочек овса (ПОО) и биомассы российского мискантуса [5]. Эти два источника целлюлозы объединяют следующие характеристики: недревесное происхождение, общедоступность и легкая возобновляемость, а также содержание нативной целлюлозы менее 50%. Различие ПОО и мискантуса заключается в ботаническом происхождении и морфологии. ПОО представляют собой одну часть растения, предназначенную для сохранения семени злака – зерна, в то время как мискантус-сырье представлен всеми надземными частями растения: стеблем, листьями, цветеносом, соцветием, пухом. Кроме того, в отличие от ПОО для выделения целлюлозы мискантус необходимо измельчать. В 2011 г. были проведены наработки укрупненных образцов целлюлоз из ПОО и мискантуса на опытном производстве по технологическим прописям азотнокислого способа [6]. Характеристики технических целлюлоз, полученных на опытной установке из ПОО и мискантуса азотнокислым способом, приведены в таблице.

Высокие содержания  $\alpha$ -целлюлозы (93,6 и 94,2%) и достаточная степень полимеризации (СП) 780–790 ед. позволили предположить готовность технических целлюлоз к этерификации. Но предварительно данные целлюлозы были исследованы методом растровой электронной микроскопии – РЭМ (рис. 1–3).

Целлюлоза из ПОО – плоских тонких чешуек – представляет собой достаточно однородный материал (рис. 1а, б), состоящий из причудливо изогнутых волокон толщиной 1–3 мкм, длина которых варьируется в пределах 300–800 мкм. Плоский характер данных волокон не гарантирует упругости, но обеспечивает отсутствие комкования и слеживаемости во время хранения.

Характеристики технических целлюлоз, полученных на опытной установке из ПОО и мискантуса азотнокислым способом

| Наименование образца целлюлозы | Массовая доля (в пересчете на а.с.с.), % |        |                     |           | СП, ед. |
|--------------------------------|------------------------------------------|--------|---------------------|-----------|---------|
|                                | зола                                     | лигнин | $\alpha$ -целлюлоза | пентозаны |         |
| Целлюлоза из ПОО               | 1,36                                     | 1,81   | 94,21               | 3,22      | 790     |
| Целлюлоза из мискантуса        | 1,04                                     | 1,74   | 93,61               | 1,74      | 780     |

Примечание: а.с.с. – абсолютно сухое сырье.

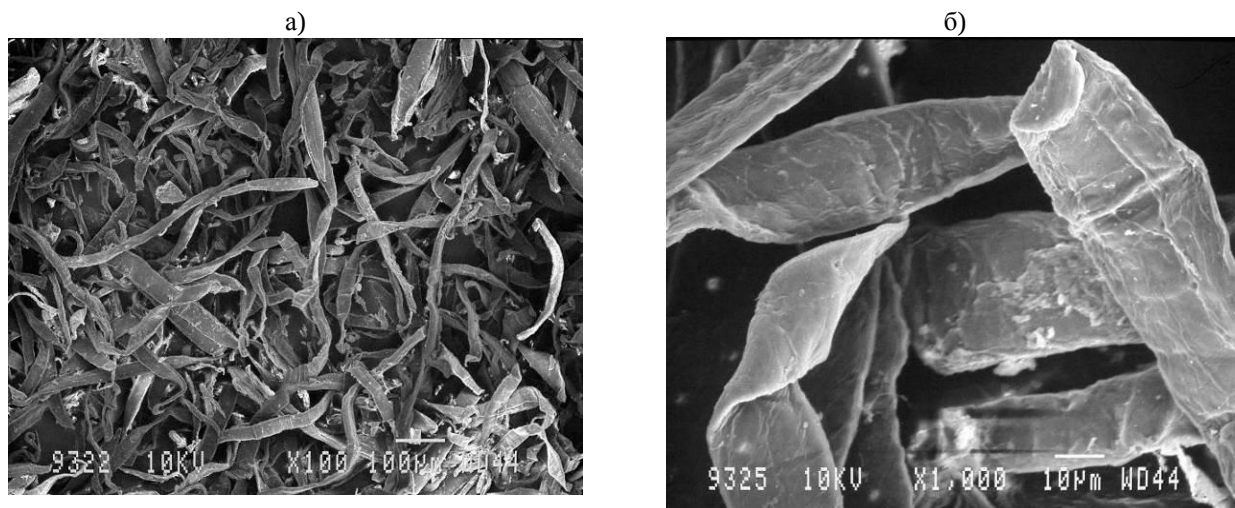


Рис. 1. Волокна целлюлозы плодовых оболочек овса с увеличением: а) 100 раз, б) 1000 раз (фото РЭМ)

В отличие от ПОО целлюлоза из мискантуса является крайне неоднородным материалом (рис. 2а, б), представляющим собой различные формы волокна, включая классические волокна с круглым поперечным сечением. Широкий диапазон длины волокна (300–1500 мкм) обеспечивает целлюлозе «рыхлость», напоминающую свойства короткой хлопковой ваты. Но в отличие от элитной целлюлозы волокно мискантуса характеризуется различным диаметром волокна (от 2 до 10 мкм), наличием большого количества «надломов» единичных волокон, разными формами сплюснутости поперечного сечения, но, тем не менее, фото РЭМ позволяет обнаружить волокна с внутренними отверстиями подобно хлопковой целлюлозе. Сравнение поверхностей волокон целлюлозы мискантуса, полученных различными методами, (рис. 3а, б) еще более подчеркивает отличие целлюлозы мискантуса от ПОО: азотнокислый способ обеспечивает гладкую поверхность волокна, комбинированный способ (щелочная делигнификация и обработка азотной кислотой) – неровную, гипертрофированную, «набухшую» поверхность, но в обоих случаях волокно мискантуса больше похоже на классическое волокно [7].

Метилированием целлюлоз, выделенных азотнокислым способом из ПОО и мискантуса, с применением йодистого метила в среде изопропанола были получены водорастворимые метилцеллюлозы со степенью полимеризации 250–400 ед. Методом ИК-спектроскопии подтверждено наличие простой эфирной группы  $C-O-R$  и метоксигруппы  $-O-CH_3$  в полученных эфирах целлюлозы.

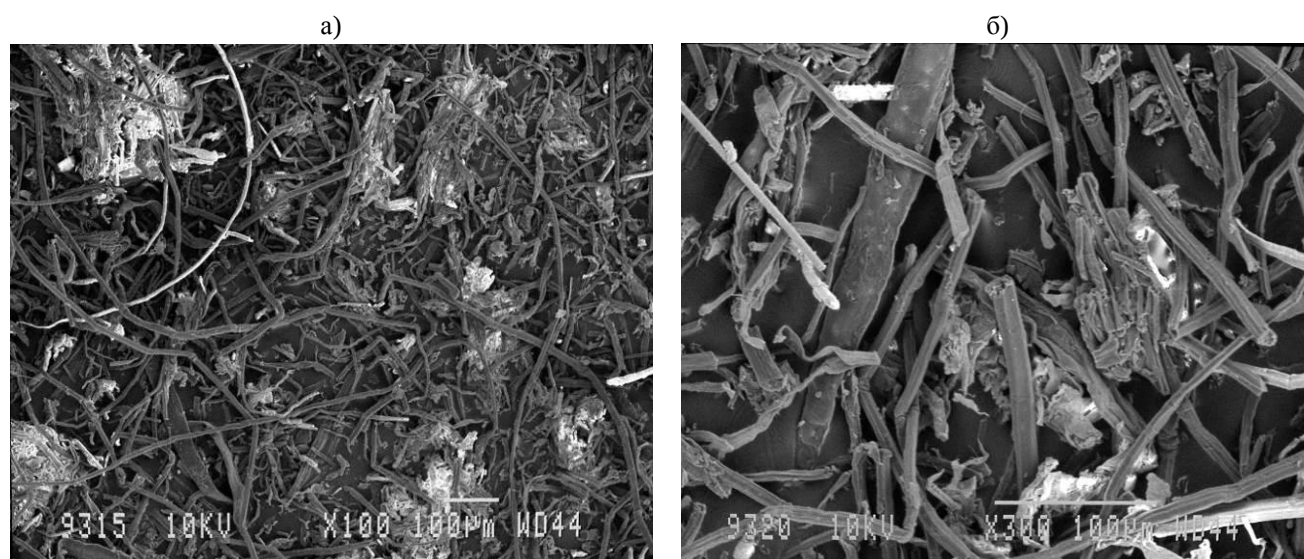


Рис. 2. Волокна целлюлозы мискантуса с увеличением: а) 100 раз, б) 300 раз (фото РЭМ)

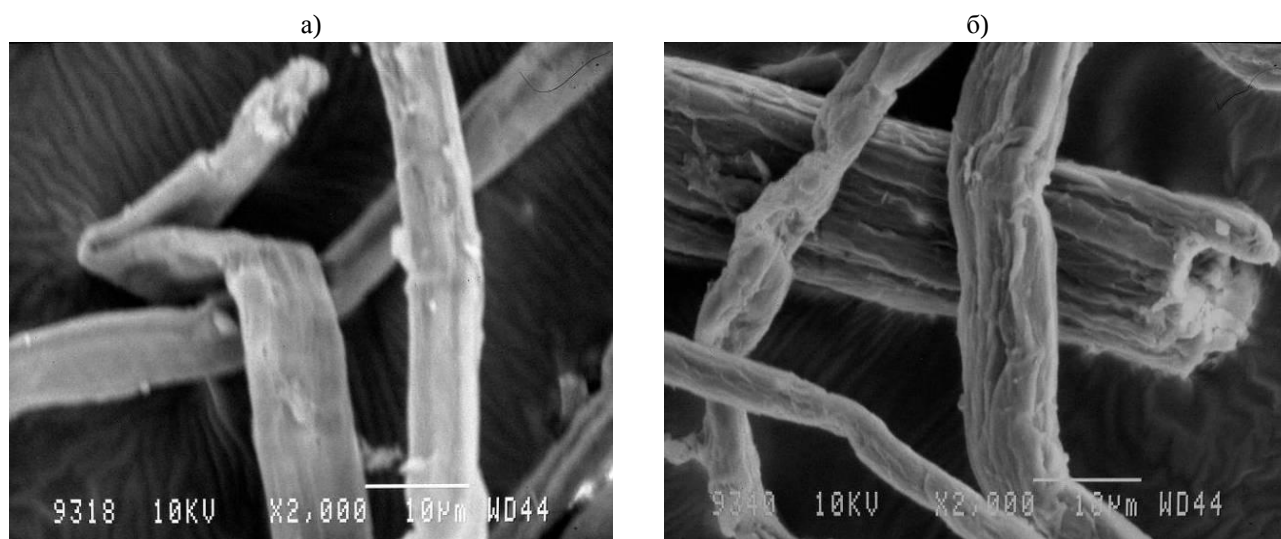


Рис. 3. Волокна целлюлозы мискантуса с увеличением 2000 раз (фото РЭМ), полученной а) азотнокислым, б) комбинированным способом

Суспензионным карбоксиметилированием были получены карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) со следующими характеристиками: растворимость в воде 95%, степень замещения 70 ед., содержание основного вещества 78%, степень полимеризации 250–580 ед. В ИК-спектрах всех полученных образцов КМЦ наблюдалась четкая полоса поглощения в области  $1600\text{--}1620\text{ см}^{-1}$ , которая соответствует валентным колебаниям карбонильной группы в карбоксильном радикале в связанном в виде соли ( $\text{COO}^-\text{Na}^+$ ). Интенсивность полосы поглощения гидроксильных групп в области  $3400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  несколько уменьшена по сравнению с поглощением в этой же области для исходных целлюлоз.

Нитрованием целлюлоз из ПОО и мискантуса серно-азотными смесями были получены и проанализированы нитраты целлюлозы (НЦ) на следующие показатели: массовую долю азота, вязкость растворов в ацетоне, растворимость в спиртоэфире, химическую стойкость, наличие характеристических полос методом ИК-спектроскопии, температура и теплота разложения методом термогравиметрического анализа. В результате обнаружены некоторые особенности процесса нитрования нетрадиционных целлюлоз в сравнении с хлопковой целлюлозой. Показано, что возможно получение химически стойких НЦ с массовой долей азота в максимально возможном диапазоне. Доказаны факты получения образцов НЦ как из ПОО, так и из мискантуса, со свойствами штатных НЦ [3].

Таким образом, проведенные исследования позволяют расширить современный список традиционных целлюлоз для химической переработки включением плодовых оболочек злаков и биомассы российского мискантуса. На примере этих двух источников целлюлоз, различающихся по морфологическим признакам, нами разработана методология оценки пригодности целлюлоз для успешной этерификации, в том числе получения сложных эфиров.

### Список литературы

1. The chemistry of explosives. Second edition. The Royal Society of Chemistry. 2004. Pp. 127–129.
2. Жегров Е.Ф., Милехин Ю.М., Берковская Е.В. Химия и технология баллистических порохов, твердых ракетных и специальных топлив. Т. I. М., 2011. С. 160–180.
3. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. СПб., 2006. С. 570–573.
4. Коваленко В.И., Сопин В.Ф., Храповский Г.М. Структурно-кинетические особенности получения и термодеструкции нитратов целлюлозы. М., 2005. 213 с.
5. 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.
6. 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.
7. Забелин Л.В., Закощиков А.П., Постников В.К. Хлопковая целлюлоза. М., 1976. С. 24–35.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИСАХАРИДОВ *INULA HELENIUM* L.

**А.П. Корж, М.В. Белоусов, А.М. Гурьев, М.С. Юсубов**

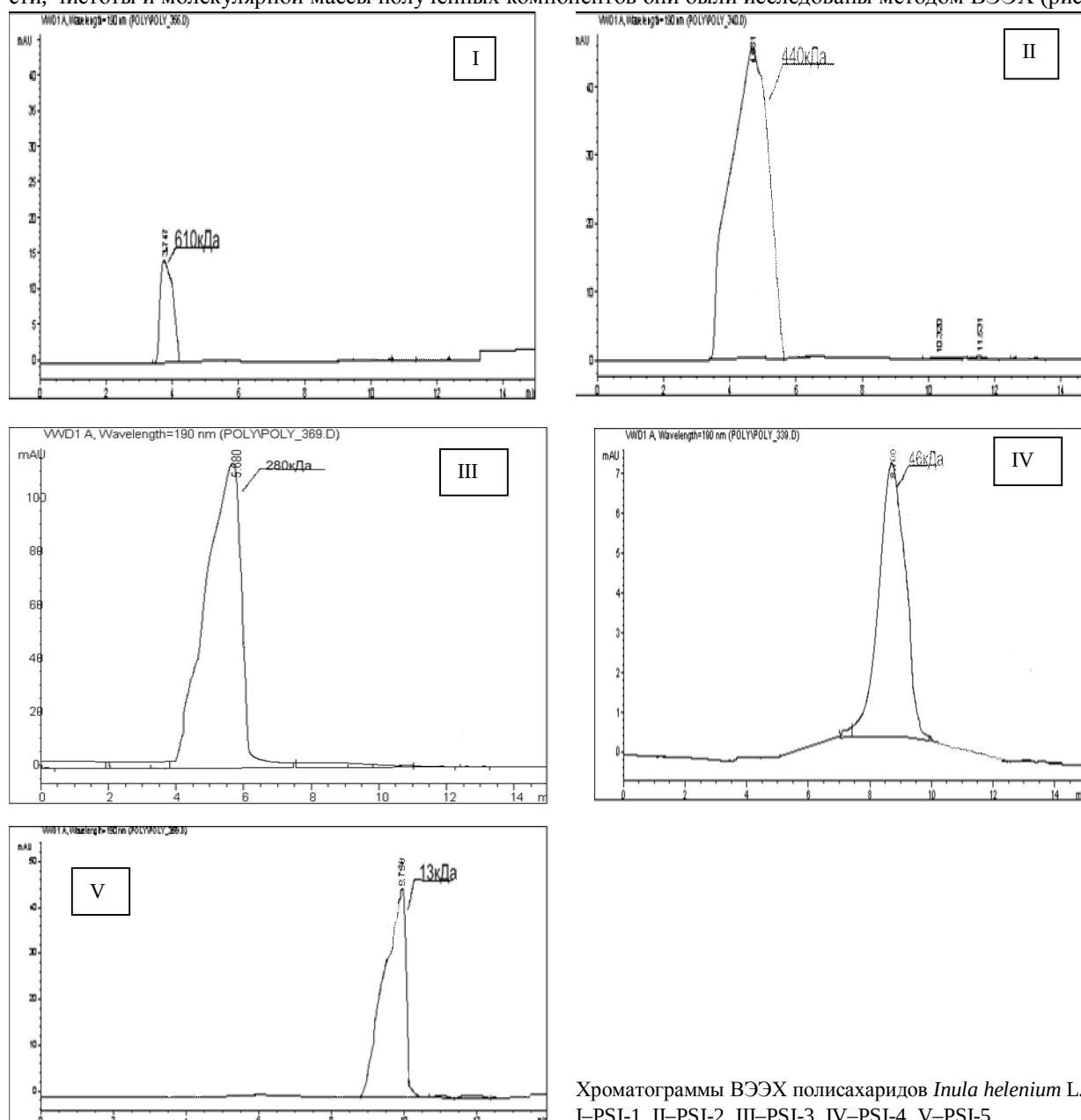
Сибирский государственный медицинский университет, ул. Московский тракт, 2, Томск, 634050  
(Россия), e-mail: floristic@list.ru

**Введение.** Ранее нами была выявлена иммуностропная активность полисахаридного комплекса *Inula helenium* L. (девяссила высокого) и установлен его мономерный состав [1–3]. Наряду с этим известно, что биологическая активность полисахаридов зависит от их молекулярной массой (Мм) и химической структуры.

**Цель настоящей работы.** Методом высокоэффективной эксклюзионной хроматографии (ВЭХ) установить молекулярно-массовое распределение (ММР) полисахаридов *Inula helenium* L.

**Материалы и методы.** ММР полисахаридов определяли методом ВЭХ на жидкостном хроматографе Agilent 1100 (США) со спектрофотометрическим детектором (длина волны–190 нм), разделение проводилось на эксклюзионной колонке TSK-gel GMP<sub>XL</sub> 300×7,8 mm (Япония), подвижная фаза–вода, 1,0 мл/мин. Мм полисахаридов определялась по времени удерживания, в соответствии с калибровочными значениями, определенными по стандартным образцам декстранов с Мм 15–20, 40, 60–90, 110, 250 и 500 кДа (США).

**Результаты и обсуждение.** Ранее нами было показано, что полисахаридный комплекс (ПСК) *Inula helenium* L. состоит из 5 основных компонентов (PSI-1, PSI-2, PSI-3, PSI-4, PSI-5) [1]. Для определения гомогенности, чистоты и молекулярной массы полученных компонентов они были исследованы методом ВЭХ (рис.).



Хроматограммы ВЭХ полисахаридов *Inula helenium* L.:  
I–PSI-1, II–PSI-2, III–PSI-3, IV–PSI-4, V–PSI-5

Из рисунка видно, что все фракции *Inula helenium* L. представляют собой индивидуальные вещества. В наибольшем количестве в составе PSI-1 присутствует соединение с молекулярной массой 610 кДа. Основным компонентом соединения PSI-2 является полимер с Мм – 440 кДа; соединения PSI-3 полимер с Мм – 280 кДа; соединения PSI-4 полимер с Мм – 46 кДа; соединения PSI-5 полимер с Мм – 13 кДа.

Наряду с этим, только PSI-2 содержит следовые количества низкомолекулярных примесей (время удерживания 10,38 мин, 11,531 мин), которые, вероятнее всего, являются веществами пептидной природы, т.к. ранее в данном соединении нами было установлено наличие белка – 1,13% (в пересчете на бычий сывороточный альбумин), определенное методом Лоури [2].

**Выводы.** Методом высокоэффективной эксклюзионной хроматографии установлено, что компоненты полисахаридного комплекса *Inula helenium* L. представляют собой индивидуальные высокомолекулярные соединения. Основным компонентом PSI-1 является полимер с молекулярной массой 610 кДа; PSI-2 – полимер с Мм – 440 кДа; PSI-3 – полимер с Мм – 280 кДа; PSI-4 – полимер с Мм – 46 кДа; PSI-5 – полимер с Мм – 13 кДа.

### Список литературы

1. Корж А.П., Гурьев А.М., Белоусов М.В. и др. Водорастворимые полисахариды подземной части *Inula helenium* (Asteraceae) // Растительные ресурсы. 2011. Т. 47, вып. 3. С. 88–92.
2. Данилец М.Г., Гурьев А.М., Бельская Н.В. и др. Влияние растительных полисахаридов на NO-синтазу и аргиназу макрофагов мыши // Вестник Уральской медицинской академической науки. 2009. №2 (25). С. 49–50.
3. Лигачева А.А., Данилец М.Г., Бельская Н.В. Влияние растительных водорастворимых полисахаридов на продукцию IGE и IGG1 // Сибирский медицинский журнал. 2008. Т. 23, №3. С. 102.

## ВЫДЕЛЕНИЕ ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ РАЗЛИЧНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ, ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ФАРМАКОФОРАМИ

О.С. Куковинец<sup>1</sup>, Р.Х. Мударисова<sup>2</sup>, А.В. Тарасова<sup>1</sup>, А.З. Зарипова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Башкирский государственный университет, Мингажева, 100, Уфа (Россия),  
e-mail: tarasova-xtf@yandex.ru

<sup>2</sup>Институт органической химии УНЦ РАН, пр. Октября 71, Уфа (Россия)

В настоящее время растительное сырье служит источником получения более трети всех лекарственных веществ (ЛВ) и практически всех биологически активных добавок (БАД) в пищу. Такое внимание к БАД и ЛВ из растений обусловлено ухудшением экологической обстановки и, как следствие, увеличением числа случаев непереносимости ряда синтетических препаратов и антибиотиков, возникновением побочных явлений при их применении. Пектин является одним из самых распространенных полисахаридов, содержащемся в достаточном количестве в растительном сырье. Широкое распространение, относительная легкость выделения и высокая физиологическая активность сделали привлекательным практическое применение пектинов. Пектины также являются перспективной матрицей для супрамолекулярных образований. Возможности подобной модификации поверхностных свойств могут быть существенно расширены введением в полисахаридную матрицу ковалентного или комплексно связанных полидентантных соединений. Применение пектина в качестве матрицы позволяет улучшить фармакологические свойства лекарственных веществ – увеличивает активность и время действия, снижает токсичность и побочные эффекты, увеличивает избирательность воздействия на орган-мишень, а также улучшает стабильность при хранении, т.е. обеспечивает безопасность и эффективность действия. На эффективность образования комплекса непосредственно оказывают влияние характеристики самого пектина – растворимость, молекулярная масса, степень этерификации и т.д.

В связи с этим разрабатывались методы выделения пектинов из различного растительного сырья: жом и кожура тыквы, жом красной смородины.

Для выделения пектина из жома красной смородины и кожуры тыквы в качестве экстрагента исследовалась соляная кислота. Экстракцию пектина проводили 1 и 2%-ным раствором соляной кислоты в течение 1, 5, 12, 24 и 36 ч в интервале температур 25–70 °С. Зависимость выходов пектиновых веществ от температуры и времени обработки представлены на графиках (рис. 1 и 2).

Из экспериментальных данных видно, что наиболее полное извлечение пектиновых веществ из тыквы осуществляется при экстракции 2%-ным раствором соляной кислоты при температуре 70 °С в течение 12 ч, а пектины из жома красной смородины наиболее эффективно извлекать настаиванием при комнатной температуре (25 °С).

Важными характеристиками выделенных пектиновых веществ является молекулярная масса и степень этерификации, которая должна лежать в интервале средних значений (50–70%), так как при высоких значениях степени этерификации уменьшается комплексообразующая способность, а при низкой степени этерификации значительно снижается растворимость.

Молекулярные характеристики выделенных пектинов определяли методом вискозиметрии, а средневязкостная молекулярная масса определялась по уравнению Марка-Куна-Хаувинка. Расчет молекулярно-массового распределения выделенных полисахаридов показал, что молекулярная масса сильно зависит от условий выделения.

Из графика видно, что увеличение времени обработки приводит к постепенному снижению молекулярной массы выделенных продуктов, что, по-видимому, связано с частичной их деструкцией. Поэтому наиболее полное извлечение при максимальном сохранении нативной структуры осуществляется 2%-ным раствором соляной кислоты при 70 °С в течение не 24 ч, а 12 ч. Таким образом, установлен оптимальный вариант экстракции пектинов из растительного сырья.

Для определения перспективы использования пектинов из различных видов сырья и товарного яблочного пектина марки Unipectine XPP 240 изучены их сравнительные характеристики.

Изучение физико-химических свойств этих пектинов показали, что по молекулярной массе и степени этерификации они подходят в качестве подложки для создания лекарственных веществ, но поскольку тыквенный пектин обладает худшей растворимостью, вследствие присутствия в основном протопектинов, а выход пектинов из красной смородины низкий, то наилучшей полимерной матрицей для комплексообразования из представленных объектов является яблочный пектин.

Были получены комплексы нативного и деэтерифицированного яблочного пектина с такими фармакологически активными соединениями, как никотиновая кислота, метилурацил, триптофан, 5-аминосалициловая и аскорбиновая кислоты.

УФ- и ИК-спектроскопией доказано их образование. Методами изомольярных серий и молярных отношений определен состав комплексов, который равен 1 : 1, и их константы устойчивости.

В целях получения информации об изменениях, происходящих на уровне структурной организации пектина и комплексов на его основе, был использован метод световой микроскопии (рис. 3, 4). Анализ микроструктуры нативного и деэтерифицированного яблочного пектина и их комплексов с никотиновой кислотой и метилурацилом показывает, что образование комплекса приводит к образованию упорядоченности структуры комплекса.

Триптофан и 5-аминосалициловая кислота не оказали структурирующе-организующего воздействия на матрицу. Образование комплексов – хаотично. По-видимому, для триптофана это объясняется дезактивированием карбоксильной группы за счет образования цвиттер-иона, а для аминосалициловой кислоты основность аминокислотной функции недостаточно ярко выражена и комплексообразование идет по COOH – группе. Таким образом, триптофан и 5-аминосалициловая кислота не выполняют роль бидентантных лигандов.

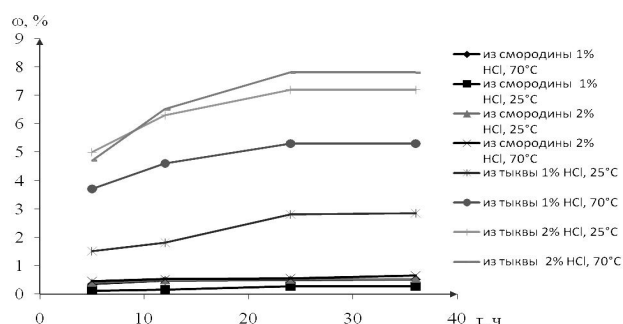


Рис 1. Зависимость выхода пектинов из кожуры тыквы и красной смородины от времени экстракции

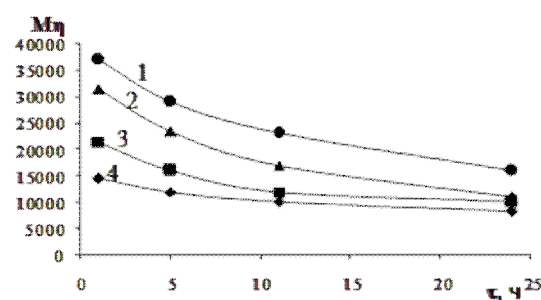


Рис 2. Зависимость молекулярной массы пектина из кожуры тыквы от времени экстракции 1 – 1% HCl, 70 °С, 2 – 2% HCl, 70 °С, 3 – 1% HCl, 25 °С, 4 – 2% HCl, 25 °С

#### Сравнительные характеристики пектиновых веществ, выделенных из растительного сырья

| Пектин                                       | ω, % | Э, % | [η], дл/г | Растворимость в воде, % | M <sub>n</sub> |
|----------------------------------------------|------|------|-----------|-------------------------|----------------|
| Жом тыквы                                    | 10,3 | 70,7 | 2,20      | 40                      | 26000          |
| Кожура тыквы                                 | 6,5  | 69,4 | 1,04      | 31                      | 21000          |
| Жом смородины                                | 0,5  | 82,0 | 1,36      | 98                      | –              |
| Деэтерифицированный пектин из жома тыквы     | –    | 14,3 | 1,07      | 34                      | 23000          |
| Деэтерифицированный пектин из жома смородины | –    | 50,0 | 0,22      | 96                      | –              |
| Яблочный пектин                              | –    | 80,0 | 2,30      | 100                     | 21500          |





Рис. 3. Микроструктура яблочного пектина с никотиновой кислотой, 5-аминосалициловой кислотой и триптофаном

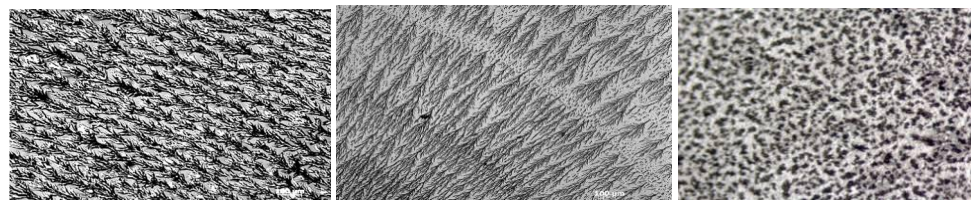


Рис. 4. Микроструктура комплекса деацетицированного яблочного пектина с никотиновой кислотой, метилурацилом и триптофаном

Введение функциональных групп, в частности ароматического кольца, создает условия для дальнейшей модификации поверхности, полученных комплексов, например для получения комплексов с переносом заряда. С целью усилить электрические свойства поверхности получен тройной комплекс – пектин : никотиновая кислота : йод – в растворе и в виде пленок. Для выяснения механизма взаимодействия комплекса пектина и никотиновой кислоты с йодом важное значение имеют термодинамические характеристики реакции. При нескольких температурах (0, 25 и 40 °С) изучалось изменение оптической плотности растворов с постоянной общей концентрацией йода при меняющейся концентрации пектина и наоборот. Анализ полученных результатов свидетельствует в пользу образования комплексов не полийодидной структуры, а включения по типу «гость – хозяин».

## ИЗУЧЕНИЕ СУЛЬФАТОВ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННЫХ СУЛЬФАТИРОВАНИЕМ ХЛОРСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ В ДИОКСАНЕ

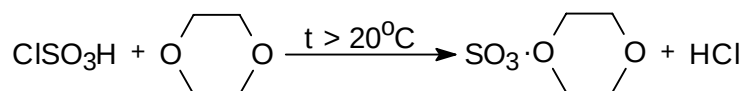
**В.А. Левданский, А.В. Левданский, Б.Н. Кузнецов**

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

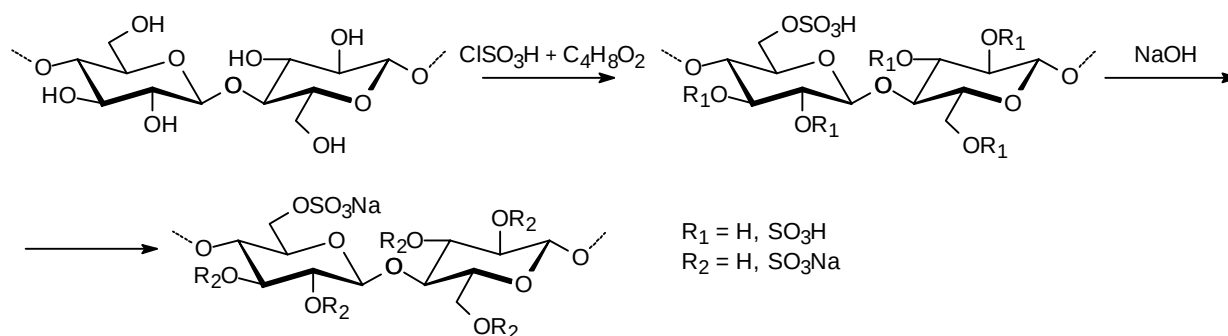
В настоящее время сульфаты целлюлозы (СЦ) широко используются в качестве основы для парфюмерных и косметических препаратов, загустителей, сорбентов, ионообменных материалов и др. [1]. Они обладают антикоагулянтными свойствами и могут применяться для профилактики и лечения тромбозов [2]. Наибольшей антикоагулянтной активностью обладают образцы СЦ со средней молекулярной массой и высокой степенью сульфатирования [3]. Сульфаты целлюлозы могут быть получены сульфатированием серной кислотой [1], серным ангидридом в пиридине или диметилформамиде. Высокая степень сульфатирования целлюлозы достигается при использовании хлорсульфоновой кислоты в диметилформамиде и пиридине [1, 4].

Целью работы являлось изучение реакции сульфатирования хлорсульфоновой кислотой в диоксане микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), полученной из соломы пшеницы и древесины осины.

Сульфатирование МКЦ осуществляли хлорсульфоновой кислотой в диоксане. При взаимодействии хлорсульфоновой кислоты с диоксаном при температуре 20 °С образуется комплекс  $\text{SO}_3$  – диоксан и выделяется  $\text{HCl}$  [5]:



Реакция сульфатирования МКЦ хлорсульфоновой кислотой в диоксане и последующее выделение сульфата МКЦ в виде натриевой соли протекает по следующей схеме:



Установлено, что реакция сульфатирования образцов МКЦ хлорсульфоновой кислотой в диоксане начинается в гетерогенной, а заканчивается в гомогенной среде. Данные о содержании серы и средней молекулярной массе образцов сульфатированной МКЦ приведены в таблице.

Как следует из полученных данных, с увеличением температуры с 20 до 40 °С молекулярная масса сульфатированных образцов МКЦ уменьшается с 19600–18900 до 13000–12700. Сульфатирование МКЦ при температуре выше 30 °С приводит к резкому снижению молекулярной массы получаемых сульфатов МКЦ, при этом содержание серы изменяется незначительно. Как видно из данных таблицы, основные характеристики полученных сульфатов МКЦ – содержание серы и молекулярная масса практически не зависят от сырья, из которого получена МКЦ. Полученные сульфаты МКЦ исследованы методом ИК-спектроскопии (рис. 1).

В ИК-спектрах натриевых солей сульфатированных образцов МКЦ присутствуют полосы поглощения в области 800–802  $\text{см}^{-1}$  (SO) и 1238–1242  $\text{см}^{-1}$  (SO<sub>2</sub>), которые подтверждают введение сульфатной группы в структуру целлюлозы. Интенсивность полосы в области 3400–3500  $\text{см}^{-1}$ , относящейся к водородосвязанным ОН-группам, снижается в сульфатированных образцах МКЦ за счет их замещения на сульфатные группы. Данные ИК-спектроскопии продуктов сульфатирования МКЦ хлорсульфоновой кислотой в диоксане, совпадают с данными, приведенными в работах [3, 4].

Влияние условий сульфатирования МКЦ хлорсульфоновой кислотой в диоксане на некоторые характеристики получаемых сульфатов МКЦ

| № образца | МКЦ                | Температура реакции, °С | Продолжительность реакции, ч | Характеристики        |                                |
|-----------|--------------------|-------------------------|------------------------------|-----------------------|--------------------------------|
|           |                    |                         |                              | Содержание S, % масс. | Средняя молекулярная масса, Да |
| 1         | из соломы пшеницы  | 20                      | 3                            | 7,8±0,3               | 19600                          |
| 2         |                    | 30                      | 3                            | 8,6±0,3               | 16500                          |
| 3         |                    | 40                      | 3                            | 8,4±0,2               | 14200                          |
| 4         |                    | 20                      | 4                            | 9,3±0,2               | 19100                          |
| 5         |                    | 30                      | 4                            | 9,1±0,4               | 16100                          |
| 6         |                    | 40                      | 4                            | 8,3±0,2               | 13000                          |
| 7         | из древесины осины | 20                      | 3                            | 8,0±0,3               | 18900                          |
| 8         |                    | 30                      | 3                            | 8,3±0,3               | 16800                          |
| 9         |                    | 40                      | 3                            | 8,1±0,2               | 14000                          |
| 10        |                    | 20                      | 4                            | 8,3±0,3               | 18600                          |
| 11        |                    | 30                      | 4                            | 8,7±0,2               | 15800                          |
| 12        |                    | 40                      | 4                            | 8,5±0,3               | 12700                          |

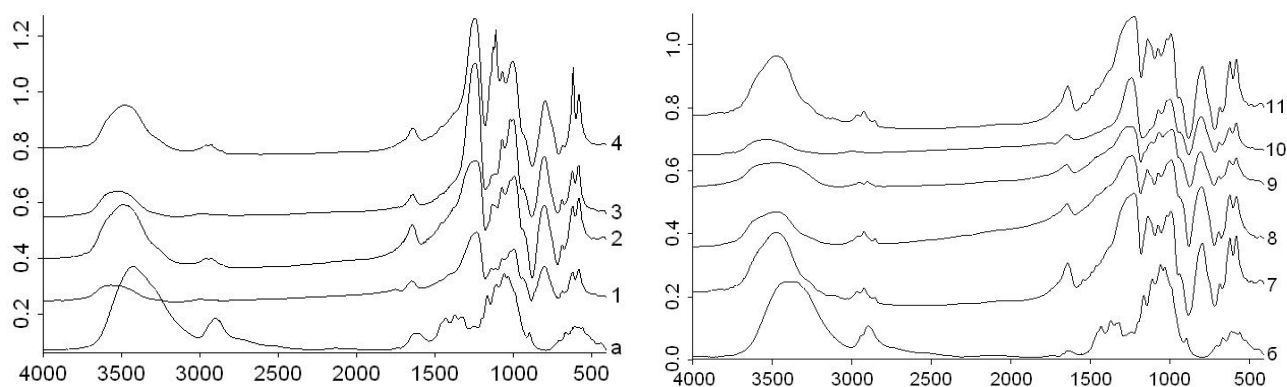
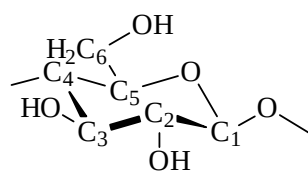


Рис. 1. ИК-спектры образцов: а и б – исходной МКЦ, соответственно из соломы пшеницы и древесины осины и 1, 2, 3, 4 и 7, 8, 9, 10, 11– сульфатированных образцов МКЦ (нумерация образцов соответствует таблице)



Исходя из химического строения элементарного звена целлюлозы можно предположить, что реакция сульфатирования может протекать по трем гидроксильным группам, находящимся при атомах углерода  $C_2$ ,  $C_3$  и  $C_6$ :



В работах [3, 6] методом ЯМР установлено, что в первую очередь сульфатируется первичная гидроксильная группа, находящаяся при  $C_6$  атоме углерода. Гидроксильная группа при  $C_2$  обладает меньшей реакционной способностью, а даже частичное сульфатирование при  $C_3$  происходит в достаточно жестких условиях, что приводит к резкой деполимеризации целлюлозы. Методом ЯМР  $^{13}C$  установлено [4], что химические сдвиги атомов углерода в элементарном звене микрокристаллической целлюлозы для атомов углерода  $C_1 - C_6$  наблюдаются соответственно при 102, 74, 73, 79, 77, 60 м.д. У сульфатированных производных МКЦ сигналы атомов углерода сдвигаются в область слабых полей. Сигнал атома  $C_6$  сдвигается от 60,1 к 66,3 м.д. Частичное смещение сигнала атома  $C_2$  от 74,1 м.д. к 81,5 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. 2) сульфатированных образцов МКЦ показало, что сигнал атома углерода  $C_6$  полностью сдвинулся к 66,11 м.д. Это означает, что все гидроксильные группы МКЦ при атоме углерода  $C_6$  замещены на сульфатные группы. При этом гидроксильные группы, связанные с атомами углерода  $C_2$  и  $C_3$  не подвергаются сульфатированию. Близкие результаты описаны в работе [3], где сульфатирование МКЦ проводили хлорсульфоновой кислотой в диметилформамиде в течение 3 ч при температуре 30 °С.

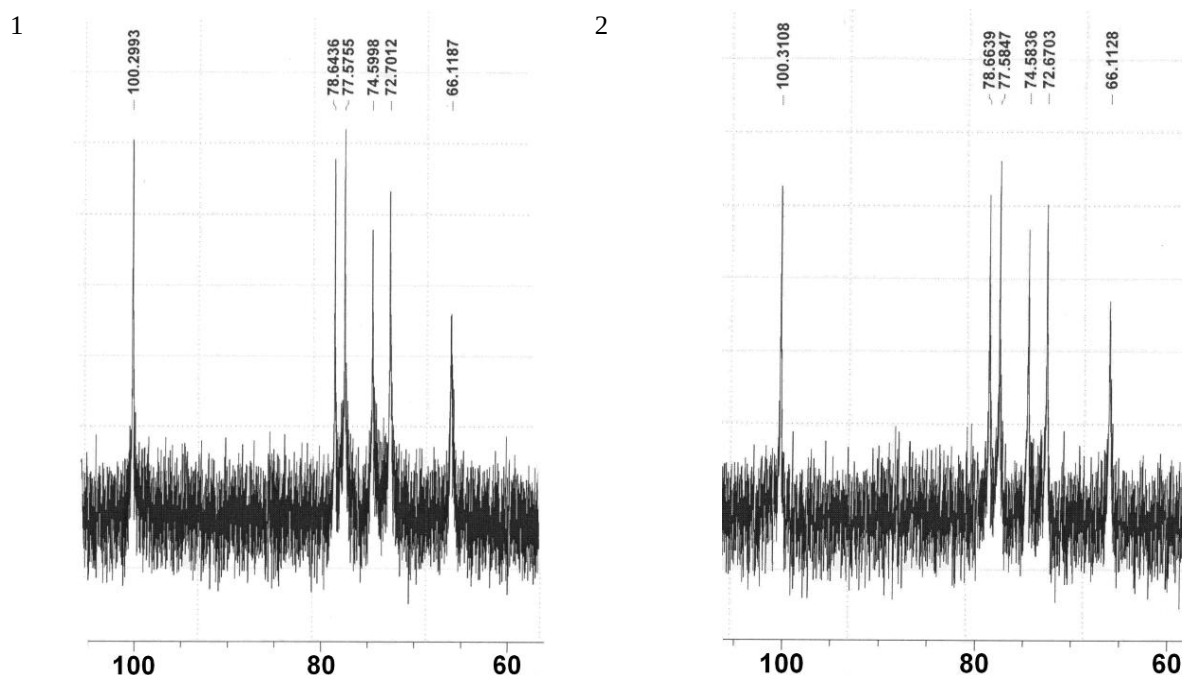


Рис. 2. ЯМР  $^{13}C$ -спектры образцов сульфатированных МКЦ из соломы пшеницы (1) и древесины осины (2)

Трудность замещения гидроксильной группы при  $C_2$  атоме углерода также отмечена в работе [4], в которой МКЦ сульфатировали хлорсульфоновой кислотой в пиридине при температуре 80–100 °С в течение 3 ч. Степень замещения при этом составила от 0,21 до 0,74, что соответствует содержанию серы в сульфатированных образцах МКЦ 3,6–9,5%.

### 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. V. 36, N(1-2). 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. V. 41(4). Pp. 376–382.
4. Джильберт Э.Е. Сульфирование органических соединений. М., 1969. 416 с.
5. 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. V. 100, N4. Pp. 1687–1690.

## НИТРАТЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ РОССИЙСКОГО МИСКАНТУСА И ОТХОДОВ ЗЛАКОВ

**А.А. Якушева, В.Н. Золотухин, В.В. Будаева, Р.Ю. Митрофанов**

*Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 (Россия), e-mail: ipcet@mail.ru, Yakusheva89\_21.ru@mail.ru*

В настоящее время отечественные производители эфиров целлюлозы испытывают серьезные затруднения с приобретением целлюлозного сырья. Основным сырьем при производстве нитратов целлюлозы (НЦ) для порохов всех типов являются хлопковая целлюлоза, древесная целлюлоза [1] и современное направление – льняная целлюлоза [2]. В связи с тем, что хлопок оказался за рубежом, практически не функционируют заводы по производству древесной целлюлозы, а льняное сырье имеет высокую цену, ведется поиск альтернативных источников сырья целлюлозы.

В ИПХЭТ СО РАН выполнены приоритетные исследования по получению целлюлозы из мискантуса и отходов злаков [3, 4]. В 2010 г. нитрованием опытных целлюлоз серно-азотными смесями показана возможность получения (НЦ) с массовой долей азота более 11,8% [5]. Целью данной работы являлось исследование нитрования целлюлоз, полученными различными способами из мискантуса и отходов злаков.

В качестве объектов исследования использовали целлюлозы, полученные различными способами (азотно-кислым и комбинированным) на опытно-промышленной установке в ИПХЭТ СО РАН из мискантуса и плодовых оболочек овса (ПОО). Для нитрования брали навеску целлюлозы не менее 10 г. Получение НЦ и автоклавную стабилизацию осуществляли в одинаковых условиях. Полученные образцы НЦ были охарактеризованы массовой долей азота [6], вязкостью 2%-ного раствора НЦ в ацетоне и растворимостью в спиртоэфирной смеси.

Свойства технической (ТЦ) и беленой (БЦ) целлюлоз, полученных из мискантуса и ПОО азотнокислым способом, представлены в таблице 1. В процессе лабораторной доработки ТЦ ПОО был получен образец целлюлозы ТЦ ПОО Д, характеризующийся более высоким содержанием  $\alpha$ -целлюлозы, пониженными содержаниями остаточного лигнина и золы; степень полимеризации (СП) целлюлозы в процессе доработки также снизилась от 960 до 790 ед.

Сравнение характеристик ТЦ М и БЦ М между собой (табл. 1) показало, что отбелка позволила получить целлюлозы с высокими качественными характеристиками: содержание  $\alpha$ -целлюлозы возросло от 93,6 до 96,3%, массовые доли лигнина и золы снизились от 1,74 до 0,29% и от 1,04 до 0,21% соответственно, СП – от 843 до 596 ед.

В таблице 2 представлены характеристики полученных из целлюлоз (табл. 1) нитратов целлюлоз, в наименовании которых сохранены обозначения исходных. Для каждого образца НЦ приведены характеристики после нитрования и после стабилизации.

Из данных таблицы 2 видно, что НЦ, полученные из более чистых целлюлоз как из ПОО, так и из М имели более высокое содержание азота. Сравнение НЦ из ПОО и М между собой по массовой доле азота показало более высокую реакционную способность целлюлозы из ПОО (НЦ ПОО Д – 11,93 и НЦ М – 11,32%). Несмотря на близкую СП целлюлоз из ПОО и М, вязкость НЦ ПОО значительно выше вязкости НЦ М, что можно объяснить более выраженной деструкцией целлюлозы из мискантуса при нитровании.

Таблица 1. Свойства технической (ТЦ) и беленой (БЦ) целлюлоз, полученных из мискантуса (М) и плодовых оболочек овса (ПОО) азотнокислым способом

| Обозначение образца целлюлозы | $\alpha$ -целлюлоза, % | СП  | Лигнин, % | Зольность, % | Пентозаны, % |
|-------------------------------|------------------------|-----|-----------|--------------|--------------|
| ТЦ ПОО                        | 92,42                  | 960 | 1,35      | 4,43         | –            |
| ТЦ ПОО Д                      | 94,21                  | 790 | 1,31      | 1,36         | 3,22         |
| ТЦ М                          | 93,61                  | 843 | 1,74      | 1,04         | 1,74         |
| БЦ М                          | 96,30                  | 596 | 0,29      | 0,21         | 1,81         |

Примечание: ТЦ ПОО Д – доработанная в лабораторных условиях.

Таблица 2. Характеристики полученных НЦ до и после стабилизации

| Наименование образца НЦ | N, %  | Вязкость 2% раствора в ацетоне, сП | Растворимость в спиртоэфирной смеси, % |
|-------------------------|-------|------------------------------------|----------------------------------------|
| НЦ ПОО                  | 11,49 | 274                                | 17                                     |
| НЦ ПОО С                | 12,05 | 3                                  | 34                                     |
| НЦ ПОО Д                | 11,93 | 751                                | 18                                     |
| НЦ ПОО Д С              | 12,08 | 76                                 | 12                                     |
| НЦ М                    | 11,32 | 112                                | 12                                     |
| НЦ М С                  | 11,74 | 39                                 | 15                                     |
| НЦ БЦ М                 | 11,50 | 52                                 | 22                                     |
| НЦ БЦ М С               | 11,89 | 25                                 | 22                                     |

Примечание: С – НЦ после стабилизации.

После стабилизации наблюдается повышение азота у всех НЦ, что связано с удалением низконитрованных примесей в условиях стабилизации. Естественно, что стабилизация приводит к снижению вязкости НЦ, причем это снижение более выражено у высоковязких образцов НЦ: у образца НЦ ПОО Д от 751 сП до 76 сП, в то время как в тех же условиях у НЦ БЦ М – от 52 сП до 25 сП.

Аналогичная зависимость массовой доли азота от свойств исходной целлюлозы наблюдается на целлюлозах, выделенных из ПОО комбинированным способом (щелочной делигнификацией и обработкой азотной кислотой – ШД+АК), свойства которых представлены в таблице 3.

Образец ТЦ ПОО Д (ШД+АК) отличается от целлюлозы, полученной азотнокислым способом – ТЦ ПОО Д, более низким содержанием  $\alpha$ -целлюлозы и более высокой СП, а также низкой зольностью и наличием пентозанов. Сравнение между собой ТЦ ПОО, приведенных в таблице 3, показывает некоторое преимущество доработанной целлюлозы, поскольку содержание  $\alpha$ -целлюлозы возрастает от 84,0 до 88,4%, а массовая доля лигнина снижается от 1,01 до 0,50%.

В таблице 4 представлены характеристики полученных из целлюлоз (табл. 3) нитратов целлюлоз, в наименовании которых сохранены обозначения исходных. Для каждого образца НЦ приведены характеристики после нитрования и после стабилизации.

Как следует из данных таблицы 4, НЦ ТЦ ПОО Д характеризуется более высокой массовой долей азота 11,78% в сравнении с НЦ ТЦ ПОО – 10,44%. После стабилизации содержание азота возрастает в обоих образцах НЦ: до 12,23 и 10,98% соответственно.

Сравнение вязкостей НЦ ПОО (табл. 2 и 4) подчеркивает более высокую вязкость образцов НЦ ПОО (ШД+АК), что легко объяснить более высокой СП целлюлоз, полученных комбинированным способом.

Зависимость растворимости НЦ в спиртоэфирной смеси от содержания азота и вязкости образцов имеет сложный характер. Это можно объяснить в первую очередь отсутствием структурной однородности полученных НЦ, что, в свою очередь, обусловлено условиями нитрования и стабилизации. Тем не менее впервые проведенные исследования нитрования серно-азотной смесью нетрадиционных целлюлоз, полученных различными способами из разных ботанических источников (мискантуса и ПОО), показали возможность получения НЦ с содержанием азота в широком диапазоне из технических целлюлоз, а также обнаружили интересные закономерности зависимости свойств новых НЦ от условий получения и стабилизации.

Таблица 3. Свойства целлюлоз, полученных из ПОО комбинированным способом (ШД+АК)

| Обозначение образца целлюлозы | $\alpha$ -целлюлоза, % | СП   | Лигнин, % | Зольность, % | Пентозаны, % |
|-------------------------------|------------------------|------|-----------|--------------|--------------|
| ТЦ ПОО (ШД+АК)                | 84,0                   | –    | 1,01      | 0,18         | –            |
| ТЦ ПОО Д (ШД+АК)              | 88,4                   | 1350 | 0,50      | 0,16         | 11,0         |

Примечание: ШД + АК – комбинированный способ из двух стадий: щелочной делигнификации и обработки азотной кислотой; ТЦ ПОО Д – доработанная в лабораторных условиях.

Таблица 4. Характеристики полученных НЦ до и после стабилизации

| Наименование образца НЦ | N, %  | Вязкость 2% раствора в ацетоне, сП | Растворимость в спиртоэфирной смеси, % |
|-------------------------|-------|------------------------------------|----------------------------------------|
| НЦ ТЦ ПОО (ШД+АК)       | 10,44 | 1005                               | 10                                     |
| НЦ ТЦ ПОО (ШД+АК) С     | 10,98 | 666                                | 11                                     |
| НЦ ТЦ ПОО Д (ШД+АК)     | 11,78 | 574                                | 9                                      |
| НЦ ТЦ ПОО Д (ШД+АК) С   | 12,23 | 41                                 | 3                                      |

Примечание: С – НЦ после стабилизации.

### Список литературы

1. Wertz Jean-Luc et al. Cellulose science and technology. Lausanna: EPFL press. 2010. Pp. 277–278.
2. Шахмина Е.В. Адаптация нового целлюлозного сырья к технологиям химической промышленности // Современные проблемы технической химии: матер. докл. всерос. научно-техн. конф. Казань, 2003. С. 231–232.

3. Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н., Сакович Г.В. Переработка Мискантуса китайского // Ползуновский вестник. 2009. №3. С. 328–335.
4. Budaeva V., Zolotuhin V., Mitrofanov R. Obtaining technical cellulose from straw and cereals seed shells // Journal of Mountain Agriculture in the Balkans– Bulgaria. – Research Institute of Mountain Stockbreeding and Agriculture, Troyan. 2009. V. 12, N5. Pp. 1027–1039.
5. Будаева В.В., Сакович Г.В. Нетрадиционные целлюлозы для технической химии // Фундаментальные и прикладные проблемы технической химии: сб. научных трудов. Новосибирск, 2011. С. 281–295.
6. Якушева А.А., Дементьева Д.И., Будаева В.В., Золотухин В.Н. Определение массовой доли азота в нитратах целлюлозы из мискантуса и плодовых оболочек овса // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: матер. 4-й всерос. научно-практич. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием. В 2-х ч. Бийск, 2011. Ч. 1. С. 106–109.

## МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТНОКИСЛЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРЯМЫМ НИТРОВАНИЕМ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ

**Е.В. Калюта<sup>1</sup>, О.И. Титова<sup>2</sup>, Н.Г. Базарнова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Алтайский государственный аграрный университет, пр. Красноармейский, 98, Барнаул, 656049 (Россия), e-mail: kalyuta75@mail.ru*

<sup>2</sup>*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия), e-mail: bazarnova@chem.asu.ru*

Сотрудниками кафедры органической химии АлтГУ разработаны способы получения высокозамещенных азотнокислых эфиров целлюлозы с регулируемыми молекулярно-массовыми характеристиками, фракционным составом и заданным распределением нитрогрупп в элементарном звене макромолекулы целлюлозы.

Целлюлозу обрабатывают 100%-ной азотной кислотой в среде трифторуксусной кислоты (ТФУК). Предварительная обработка целлюлозы ТФУК перед реакцией снижает степень полимеризации целлюлозы до 460–550, что дает возможность получать структурно и химически однородные азотнокислые эфиры целлюлозы. Специфические свойства ТФУК связаны с ее селективностью к надмолекулярной структуре целлюлозы. При обработке кипящей водой в обработанной ТФУК целлюлозе гидролизуются только трифторацетильные группы, которые находятся у шестого атома углерода элементарного звена, что подтверждено ИК-спектроскопией [1]. Очень ценным свойством динитратов целлюлозы, полученных в среде ТФУК, является их однородность по химическому и молекулярному составу [2], а также высокая стабильность по этим показателям в течение продолжительного периода времени (10 лет) [3]. На молекулярно-массовое распределение конечного продукта существенно влияет температура стадии активации.

Получение нитратов целлюлозы непосредственно из растительного сырья позволяет исключить процессы варки и отбелки целлюлозы. Продукты нитрования растительного сырья, полученные в среде ТФУК, сравнимы по содержанию азота, растворимости в ацетоне и спирто-эфирной смеси с аналогичными свойствами нитратов, полученных из целлюлозы. Лигнин в процессе О-нитрования частично нитруется и/или окисляется и переходит в маточный раствор.

Молекулярно-массовые характеристики и фракционный состав нитратов целлюлозы, полученных прямым нитрованием древесины осины в среде ТФУК по методике [4], исследованы методом фракционирования ацетонных растворов [5]. Для исследования были взяты образцы полностью растворимые в ацетоне: НЦ 1, полученный в условиях активации ТФУК в течение 1 ч с последующей нитрацией 100% азотной кислотой в течение 1 ч, НЦ 2 – при активации ТФУК в течение 0,5 ч с последующей нитрацией 100% азотной кислотой в течение 2,5 ч.

Азотнокислые эфиры целлюлозы на дифференциальных кривых ММР (рис. 1) имеют узкий интенсивный пик в высокомолекулярной области и широкий разброс значений степеней полимеризации в низкомолекулярной области, что свидетельствует о высокой неоднородности продуктов нитрования древесины. В целом НЦ 2 является более однородным полимером, чем НЦ 1. Однако значительная доля образца НЦ 1 состоит из более высокомолекулярных фракций, чем НЦ 2. Средневесовая степень полимеризации НЦ 1  $СП_w=592$ , среднечисловая –  $СП_n=108$ . Средневесовая степень полимеризации НЦ 2  $СП_w=500$ , среднечисловая –  $СП_n=179$ . Дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения нитратов целлюлозы, полученных прямым нитрованием древесины осины в среде ТФУК, и нитратов целлюлозы, полученных нитрованием целлюлозы в среде ТФУК (рис. 2), имеют аналогичный вид. Однако в составе азотнокислых эфиров, полученных из целлюлозы, нет макромолекул со значениями степени полимеризации выше 600 ( $СП_w=600-620$ ,  $СП_n=400-570$ ), и они являются более однородными полимерами.

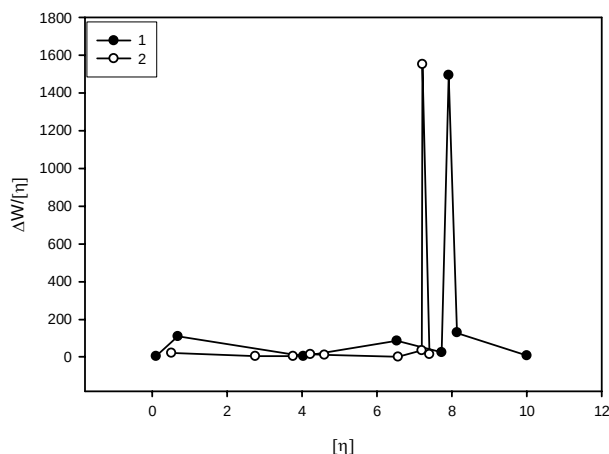


Рис. 1. Дифференциальные кривые ММР нитратов целлюлозы НЦ 1 и НЦ 2, полученных прямым нитрованием древесины

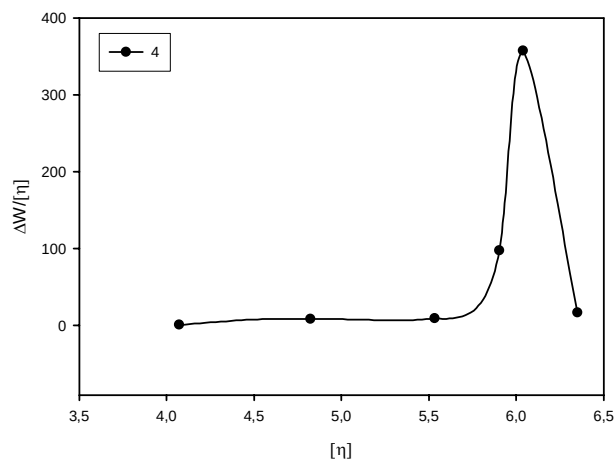


Рис. 2. Дифференциальная кривая ММР динитрата целлюлозы

Динитраты целлюлозы, имеющие свободную первичную ОН-группу, могут значительно расширить круг применения НЦ. Их можно использовать для дальнейшего модифицирования и получения новых полимерных материалов на основе прививочной полимеризации с регулируемыми молекулярно-массовыми характеристиками и фракционным составом.

### Список литературы

1. Касько Н.С., Панченко О.А. // Химия растительного сырья. 2001. №3. С. 37–48.
2. Касько Н.С. Исследование нитрации целлюлозы в среде трифторуксусной кислоты : дис. ... канд. хим. наук. Барнаул, 1984. 140 с.
3. Калюта Е.В., Касько Н.С. // Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение: материалы 11-й междунар. научн-техн. конф. Владимир, 2007. С. 188–189.
4. Патент №2330648 (РФ). Способ получения динитратов целлюлозы из лигноцеллюлозного сырья / О.А. Панченко, Н.Г. Базарнова, О.И. Титова, Т.Е. Чен / 2008.
5. Юдахина, А.А., Спиван И.П., Черепанова Т.А. Химия и физико-химия полуацеталей. Фрунзе, 1974. С. 43.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА И ПРОДУКТОВ ФОСФОРИЛИРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ХЛОРИДОМ ФОСФОРА (III)

**Е.В. Лагуткина, Г.А. Тюникова**

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

Одно из основных направлений развития современной химии полимеров и, в частности, химии целлюлозы – модификация полимеров для получения материалов с новыми, заранее заданными свойствами.

Структурная модификация целлюлозы не устраняет большей части недостатков материалов, получаемых на основе целлюлозы и ее производных. Успешное решение этих проблем возможно только при применении химического модифицирования, заключающегося в изменении химического состава производных целлюлозы.

Большой интерес для дальнейшего расширения областей использования модифицированных целлюлозных материалов представляет введение фосфорсодержащих группировок.

Введение этих групп в макромолекулу целлюлозы создает возможность получения негорючих целлюлозных материалов, а также волокон и тканей, обладающих ионообменными свойствами.

Проблеме фосфорилирования целлюлозы посвящено большое количество исследований, однако можно констатировать определенное однообразие большинства проведенных работ, использующих узкий круг химических подходов, которые можно разбить на две группы: фосфорилирование производными кислот пятивалентного и трехвалентного фосфора. За последние годы возрос интерес к высокомолекулярным соединениям, содержащим остатки кислот трехвалентного фосфора. Успехом последних лет явилась разработка новых вариантов фосфорилирования целлюлозы, не ставших еще «классическими». Именно таким методом может быть и фосфорилирование целлюлозы хлоридом фосфора (III).

Цель настоящей работы – изучение процесса фосфорилирования целлюлозы хлоридом фосфора (III) в среде тетрахлорметана.

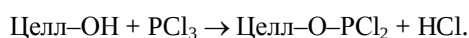
Методика фосфорилирования целлюлозы заключалась в следующем: навеску целлюлозы помещали в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, добавляли растворитель (тетрахлорметан) и определенное количество реагента, нагрев вели на водяной бане.

Исследована зависимость содержания фосфора в фосфорилированной целлюлозе от следующих факторов: количества реагента, продолжительности процесса и температуры.

Проведена статистическая обработка результатов и найдены коэффициенты регрессии:

$$\hat{y}_P = 3,765 + 0,375 x_1 + 0,825x_2 + 0,550x_3.$$

Анализируя уравнение регрессии, можно сделать вывод о том, что наибольшее влияние на процесс фосфорилирования целлюлозы хлоридом фосфора (III) оказывает количество действующего реагента. Наиболее полно нами изучены свойства образца фосфорилированной целлюлозы, содержащего 5,6% фосфора, полученного в следующих условиях: температура 70 °С, продолжительность фосфорилирования 5 ч, массовое соотношение целлюлоза : хлорид фосфора (III) = 1 : 5. Известно, что треххлористый фосфор вступает во взаимодействие с гидроксилсодержащими соединениями, образуя соответствующие эфиры [1]. Целлюлоза как гидроксилсодержащий полимер может вступать в аналогичное взаимодействие:



Указанное направление реакции подтверждается данными ИК-спектроскопии и элементного анализа. По сравнению с ИК-спектрами исходной целлюлозы в спектре модифицированного препарата наблюдается заметное уменьшение интенсивности полосы 3300–3500 см<sup>-1</sup>, ответственной за валентные колебания ОН-групп, появляется полоса поглощения 995 см<sup>-1</sup> (Р–О–С). Существенное значение для использования фосфорилированной целлюлозы имеют ее термические свойства. Методом ДТА исследованы образцы исходной и модифицированной целлюлозы. Термическое разложение препарата целлюлозы до температуры 280 °С протекает медленно, хотя первые изменения в макромолекуле (в том числе процесс уплотнения) имеет место вслед за выделением гигроскопической влаги. Разрушение структуры начинается в области температур 270–290 °С, затрагивая, по видимому, только аморфную часть полимера. В пределах температур 300–345 °С наблюдается быстрая потеря веса образца. Термораспад образца фосфита целлюлозы протекает менее четко, и потеря массы происходит постепенно. Начало разложения лежит в той же температурной области, что и для исходной целлюлозы, но ближе к 250 °С и с меньшей потерей массы. При дальнейшем нагревании твердый остаток претерпевает еще одну эндо-экзоперестройку структуры (450–480 °С), сопровождающуюся заметным изменением массы.

Для исследования термомеханических свойств различных полимеров в настоящее время достаточно широко применяют метод термомеханической спектроскопии [2]. Это безрастворная комплексная диагностика топологического строения полимера, основанная на использовании некоторых свойств макромолекул полимера, помещенного в переменное во времени температурное поле (режим температурного анализа). В качестве модели, позволяющей адекватно описать температурную зависимость деформации полимера в области перехода от стеклования к течению, используется представление о сетке физических узлов.

Фосфорилированная целлюлоза, как и ее немодифицированный аналог имеет структуру аморфно-кристаллического полимера, но с принципиально различным содержанием топологических блоков. Фосфорилированный аналог содержит порядка 98% кристаллической фазы. В температурном диапазоне от –50 до 13 °С полимер практически полностью закристаллизован. При T<sub>пл</sub> = 13 °С начинается плавление и одновременная сегментальная релаксация межузловых закристаллизованных фрагментов макромолекул фосфорилированной целлюлозы. Скорость плавления характеризуется коэффициентом расширения α<sub>кр</sub> = 83,3 град.<sup>-1</sup>. Молекулярная масса самого низкомолекулярного гомолога пропорциональна ΔT = T<sub>с</sub> – T<sub>в</sub> = 20 °С и равна 15,9·10<sup>3</sup>. В точке (28 °С) появляется термомеханическая деформация и начинает формироваться переходная область (28–154 °С) кристаллического блока псевдосетчатой структуры. Молекулярные характеристики его межузловых цепей равны: M<sub>сн</sub><sup>кр</sup> = 172,0·10<sup>3</sup>, M<sub>св</sub> = 254,2·10<sup>3</sup>, коэффициент неоднородности равен 1,48. При температуре 154 °С заканчивается плавление псевдосетчатого кристаллического блока и полимер переходит в область плато высокоэластичного расширения со скоростью α<sub>2</sub> = 22,9·10<sup>-5</sup> град.<sup>-1</sup>. С такой скоростью происходит сегментальная релаксация аморфных кластерных «узлов» разветвления в псевдосетке кристаллического блока. Температура начала течения, которая совпадает с началом термодеструкции фосфорилированной целлюлозы равна 240 °С.

Методом дифференциальной спектроскопии [3] по положению экстремумов второй температурной производной диэлектрической проницаемости определены границы областей перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние: первый переход 88–112 °С; второй переход 112–133 °С, 133–155 °С. Значение температур стеклования определили по положению максимума первой производной диэлектрической проницаемости: 98 °С, 121 °С, 155 °С.

## Список литературы

1. Нифантьев Э.Е., Федоров С.Г., Фурсенко И.В. Синтез и химические свойства эфиров кислот трехвалентного фосфора и высокомолекулярных полиолов. // Химия и применение ФОС. Труды III конф. М., 1972. С. 417–422.
2. Ramiah M.V. Thermogravimetric and differential analysis of cellulose, hemicellulose and lignin // J. Appl. Polymer Sci. 1970. V. 14, N5. Pp. 1323–1337.
3. Торговников Г.И. Диэлектрические свойства древесины. М., 1986, 128 с.

## КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СРЕДЕ N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИДА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

**М.Ю. Чепрасова, Е.Ю. Квашнина, В.И. Маркин, Н.Г. Базарнова**

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

Карбоксиметилирование целлюлозы в суспензионной среде дает возможность получать продукты с достаточно высоким содержанием КМГ. Варьируя условия проведения реакции можно контролировать свойства получаемых продуктов карбоксиметилцеллюлозы (степень полимеризации, растворимость, вязкость). Существенно повысить реакционную способность всех ОН-групп целлюлозы в реакции карбоксиметилирования можно путем предварительного растворения целлюлозы в растворителе и последующей обработкой реагентами. Способность правильно подобранного растворителя полностью растворять целлюлозу, взаимодействуя с ее ОН-группами приводит к ослаблению межмолекулярных связей между полимерными цепями и обеспечивает почти одинаковую доступность ОН-групп для реагентов. Поэтому цель настоящей работы – карбоксиметилирование раствора целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксид под воздействием микроволнового излучения (МВИ), с получением высокозамещенной КМЦ.

Для проведения реакции карбоксиметилирования была использована целлюлоза – полицелл СК-2 марка, соответствующая ТУ №2231-014-32957739-2003.

Реакцию карбоксиметилирования целлюлозы проводили в среде N-метилморфолин-N-оксида, для чего целлюлозу растворяли в последнем, получая 4%-ный раствор, а затем последовательно обрабатывали предварительно приготовленными растворами гидроксида натрия и Na-MХУК в N-метилморфолин-N-оксиде, варьируя мощность и продолжительность микроволнового излучения как на стадии обработки гидроксидом натрия, так и на стадии проведения самой реакции карбоксиметилирования. Степень полимеризации образцов измеряли методом вискозиметрии в кадоксене.

В таблице представлены данные о свойствах продукта карбоксиметилирования целлюлозы в среде N-метилморфолин-N-оксида в зависимости от мощности излучения, продолжительности стадии предобработки гидроксидом натрия и реакции карбоксиметилирования.

При сравнении полученных данных следует, что увеличение мощности микроволнового излучения с 210 до 560 Вт, как на стадии активации, так и на стадии самой реакции карбоксиметилирования приводит к увеличению вводимых КМГ в целлюлозу. Увеличение продолжительности стадии обработки гидроксидом натрия с 10 до 30 с, а также продолжительности реакции карбоксиметилирования целлюлозы с 5 до 30 с приводит к увеличению содержания КМГ в полученных продуктах КМЦ. При этом степень замещения достигает максимального значения 2,54 (образец 12) при проведении реакции карбоксиметилирования при совместной загрузке NaOH и Na-MХУК.

Свойства продуктов карбоксиметилирования целлюлозы в среде N-метилморфолин-N-оксида под воздействием МВИ в зависимости от мощности излучения, продолжительности щелочной обработки и реакции карбоксиметилирования

| Мощность МВИ,<br>Вт | Продолжительность обработки, с |         | Содержание КМГ,<br>% | СЗ   | СП  |
|---------------------|--------------------------------|---------|----------------------|------|-----|
|                     | NaOH                           | Na-MХУК |                      |      |     |
| 210                 | 15                             | 15      | 18,7                 | 0,93 | –   |
| 210                 | 15                             | 10      | 18,3                 | 0,91 | –   |
| 210                 | 15                             | 5       | 15,5                 | 0,77 | –   |
| 210                 | 15                             | 30      | 34,0                 | 1,69 | 140 |
| 210                 | 20*                            |         | 29,9                 | 1,49 | 310 |
| 210                 |                                | 15      | 28,7                 | 1,43 | 210 |
| 210                 |                                | 15      | 33,7                 | 1,67 | 230 |
| 560                 |                                | 15      | 37,2                 | 1,85 | 260 |
| 560                 | 15                             | 25      | 48,5                 | 2,40 | 210 |
| 560                 | 30                             | 15      | 39,4                 | 1,96 | 190 |
| 560                 | 30*                            |         | 51,3                 | 2,54 | 260 |
| **                  |                                | –       | –                    | –    | 420 |

\* – продолжительность совместной обработки смесью NaOH и Na-MХУК, \*\* – исходная целлюлоза.

Из данных таблицы следует, что увеличение мощности микроволнового излучения и варьирование продолжительности стадий процесса карбоксиметилирования приводит к снижению СП до 140–310, но четкая зависимость от условия процесса карбоксиметилирования не прослеживается.

Таким образом, карбоксиметилирование целлюлозы в гомогенной среде под воздействием микроволнового излучения позволяет получать высокозамещенные продукты, содержащие в своем составе от 15,5 до 51,3% КМГ, имеющих степень полимеризации 140–310.

## **МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ В СРЕДЕ N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИДА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

**М.Ю. Чепрасова<sup>1</sup>, Е.Ю. Квашнина<sup>1</sup>, Е.В. Калюта<sup>2</sup>, В.И. Маркин<sup>1</sup>, Н.Г. Базарнова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия),  
e-mail: marinacheprasova@yandex.ru*

<sup>2</sup>*Алтайский государственный аграрный университет, пр. Красноармейский, 98, Барнаул, 656049 (Россия), e-mail: kalyuta75@mail.ru*

Для изучения влияния МВИ на молекулярно-массовое распределение образцов КМЦ, полученных в среде N-метилморфолин-N-оксида при разной мощности излучения и продолжительности стадий активации, а также реакции карбоксиметилирования были исследованы кадоксеновые растворы этих образцов методом турбиметрического титрования.

Карбоксиметилирование целлюлозы проводили в среде N-метилморфолин-N-оксида при мощности излучения 210–560 Вт в течение 10–30 с. на стадии активации и при 210–560 Вт в течение 5–30 с. на стадии реакции с Na-MХУК.

Неоднородность по молекулярному составу оценивали по количеству пиков на дифференциальной кривой ММР, по величине интервала  $\Delta\gamma$ , в котором высаживается полимер, и по величине значения объемной доли осадителя в точке начала осаждения полимера  $\gamma_s$ , которая указывает на СП наиболее высокомолекулярной фракции.

Оценить фракционный состав полимеров и степень их неоднородности позволяют дифференциальные кривые ММР. На рисунке 1 приведено молекулярно-массовое распределение образцов КМЦ, полученных в разных условиях в среде N-метилморфолин-N-оксида при мощности 210 Вт.

Из сравнения дифференциальных кривых следует, что все исследованные образцы имеют неоднородный характер распределения макромолекул по СП. Степень полимеризации образца КМЦ 2, измеренная методом вискозиметрии в кадоксене СП=210, интервал, в котором высаживается полимер  $\Delta\gamma=0,366$ . ММР этого образца имеет один большой и три маленьких пика в низкомолекулярной области ( $\gamma_s=0,444$ ).

Из дифференциальной кривой молекулярно-массового распределения карбоксиметилцеллюлозы (образец 3), следует, что данный образец имеет более однородный характер распределения макромолекул по СП ( $\Delta\gamma=0,254$ ) по сравнению с образцом 2, полученного при меньшей продолжительности стадии активации. Дифференциальная кривая молекулярно-массового распределения имеет два пика, смещенных во высокомолекулярную область. Точка начала осаждения этого образца лежит в области меньших значений объемной доли осадителя ( $\gamma_s=0,412$ ), значение степени полимеризации СП=230.

Образец КМЦ 1 начинает высаживаться при  $\gamma_s=0,473$ . Его фракционный состав не имеет ярко выраженных пиков в интервале ( $\Delta\gamma=0,282$ ), что приводит к снижению средней степени полимеризации (СП=140) по сравнению с СП других образцов.

Таким образом, при увеличении времени воздействия МВИ при мощности 210 Вт на стадии предобработки целлюлозы щелочью образуются продукты, содержащие меньше низкомолекулярных фракций и соответственно более однородные по ММР. При увеличении времени воздействия МВИ на стадии карбоксиметилирования целлюлозы приводит к возрастанию доли более коротких макромолекул в КМЦ, вследствие чего СП снижается.

На рисунке 2 приведено молекулярно-массовое распределение образцов КМЦ 4–6, полученных в разных условиях в среде N-метилморфолин-N-оксида при мощности 560 Вт.



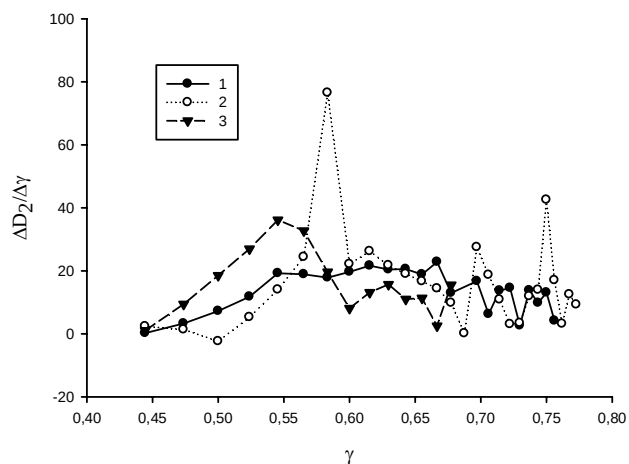


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение образцов карбоксиметилцеллюлозы, полученных в среде N-метилморфолин-N-оксида при мощности 210 Вт, разной продолжительности стадии щелочной обработки 10 с (2) и 30 с (3) (продолжительность II стадии карбоксиметилирования целлюлозы 15 с) и реакции карбоксиметилирования 30 с (1) (продолжительности стадии щелочной обработки 15 с)

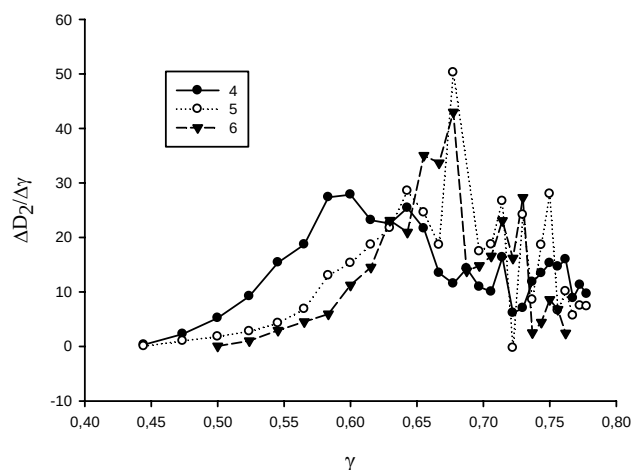


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение образцов карбоксиметилцеллюлозы, полученных в среде N-метилморфолин-N-оксида при мощности 560 Вт, разной продолжительности стадии щелочной обработки 15 с (4) и 30 с (6) (продолжительность II стадии карбоксиметилирования целлюлозы 15 с) и реакции карбоксиметилирования 25 с (5) (продолжительности стадии щелочной обработки 15 с)

Из сравнения дифференциальных кривых следует, что все исследованные образцы имеют неоднородный характер распределения макромолекул по СП.

Образцы КМЦ 4 и 5 начинают высаживаться при  $\gamma_s=0,444$  и имеют одинаковый интервал высаживания полимера  $\Delta\gamma=0,33$ . Доля макромолекул с высокой СП больше в образец КМЦ 4, поэтому средняя степень полимеризации в нем выше (СП=260), чем в образце КМЦ 5 (СП=210).

Из дифференциальной кривой молекулярно-массового распределения КМЦ (образец 6), следует, что данный образец имеет более неоднородный характер распределения макромолекул по СП ( $\Delta\gamma=0,262$ ) по сравнению с образцами 4 и 5. Дифференциальная кривая молекулярно-массового распределения имеет четыре пика, смещенных в низкомолекулярную область. Точка начсала осаждения этого образца лежит в области меньших значений объемной доли осадителя ( $\gamma_s=0,500$ ), значение степени полимеризации СП=190.

Таким образом, при увеличении времени воздействия МВИ при мощности 560 Вт на стадии проведения реакции карбоксиметилирования целлюлозы образуются продукты, содержащие в меньшей степени низкомолекулярные фракции и менее однородные по ММР. Увеличение времени воздействия МВИ на стадии активации гидроксидом натрия при карбоксиметилировании целлюлозы приводит к возрастанию доли более коротких макромолекул в КМЦ, вследствие чего СП снижается.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ГИДРОЛИЗА ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНЫМИ ФЕРМЕНТНЫМИ ПРЕПАРАТАМИ

**В.В. Будаева<sup>1</sup>, Е.А. Скиба<sup>1</sup>, В.Н. Золотухин<sup>1</sup>, Е.И. Макарова<sup>1</sup>, Г.В. Сакович<sup>1</sup>, Е.В. Удоратина<sup>2</sup>, Т.П. Щербакова<sup>2</sup>, А.В. Кучин<sup>2</sup>**

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

<sup>2</sup>Институт химии Коми научного центра УрО РАН, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, 167982 (Россия), e-mail: udoratina-ev@chemi.komisc.ru

Ферментативный гидролиз целлюлозосодержащего сырья позволяет в мягких условиях получить гидролизаты без токсичных примесей и с высоким выходом редуцирующих веществ. Изучение ферментации условно чистых целлюлоз является предметом фундаментальных исследований свойств биополимеров, полученных инновационными способами и приемами, и гарантирует научную новизну и неожиданные положительные результаты [1]. Однако экономически более целесообразно ферментировать не чистые целлюлозы, а полупродукты, так как известно, что ферментация непосредственно целлюлозосодержащего сырья затруднена [2]. В связи с

этим разрабатываются различные способы предварительной химической предобработки с целью освобождения от сопутствующих примесей целлюлозы и гемицеллюлозы [3].

Нами предложена обработка целлюлозосодержащего сырья азотной кислотой. Достоинствами этого метода является дешевизна реактивов и простота исполнения. В качестве объектов исследования рассмотрено три вида сырья: солома овса, плодовые оболочки овса (шелуха овса) и биомасса мискантуса китайского, выращенного в РФ. Лигноцеллюлозные материалы, полученные из данных видов сырья, характеризуются массовой долей лигнина в интервале 10–18% (а.с.с.) и зольностью – 4–8%.

Ферментативному гидролизу подвергалось исходное сырье и lignоцеллюлозные материалы, полученные из него. Для ферментации использовались самостоятельно ферментные препараты «Целлолюкс А» и «Брюзайм ВGX», вносимые в количестве 0,04 г/л.

Результаты гидролиза исходного сырья ферментным препаратом «Целлолюкс А» представлены на рисунке 1. Для всех видов сырья выход редуцирующих веществ через 72 ч составляет около 1,5 г/л, то есть субстрат в нативном виде недоступен для действия ферментного препарата либо из-за экранирования активных центров фермента, либо в силу аллостерического ингибирования.

Для lignоцеллюлозных материалов реакционная способность к ферментации повышается для всех видов сырья в два раза и составляет от 3 г/л (для соломы овса) до 3,5 г/л (для плодовых оболочек овса) при использовании ферментного препарата «Целлолюкс А» (рис. 2). Таким образом, обработка сырья азотной кислотой позволяет получать lignоцеллюлозный материал с равной реакционной способностью к ферментации, независимо от вида сырья.

Мискантус китайский и lignоцеллюлозный материал из него ферментированы с помощью ферментного препарата «Брюзайм ВGX», результаты отражены на рисунке 3. Ферментация исходного мискантуса приводит к накоплению в гидролизате 1,5 г/л РВ, что аналогично результатам ферментации с помощью препарата «Целлолюкс А» (рис. 1).

Ферментация lignоцеллюлозного материала препаратом «Брюзайм ВGX», более эффективна, чем препаратом «Целлолюкс А»: накапливается 6,0 г/л РВ, против 3,2 г/л. Это объясняется природой ферментных препаратов и их субстратной специфичностью, несмотря на то, что оба обладают целлюлазной, гемицеллюлазной и ксиланазной активностью.

Сравнение между собой скоростей гидролиза lignоцеллюлозного материала из мискантуса разными препаратами (рис. 2 и 3) показывает, что в первые 24 ч эффективность препарата «Брюзайм ВGX» в 1,5 раза выше препарата «Целлолюкс А», поскольку РВ составляет 4,2 и 2,8 г/л соответственно.

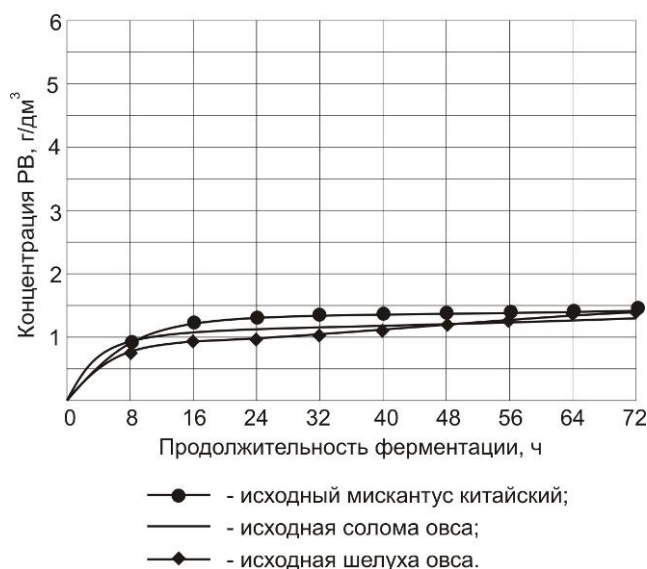


Рис. 1. Зависимость концентрации редуцирующих веществ (РВ) в пересчете на глюкозу от продолжительности ферментации необработанного сырья. Ферментный препарат – «Целлолюкс А»

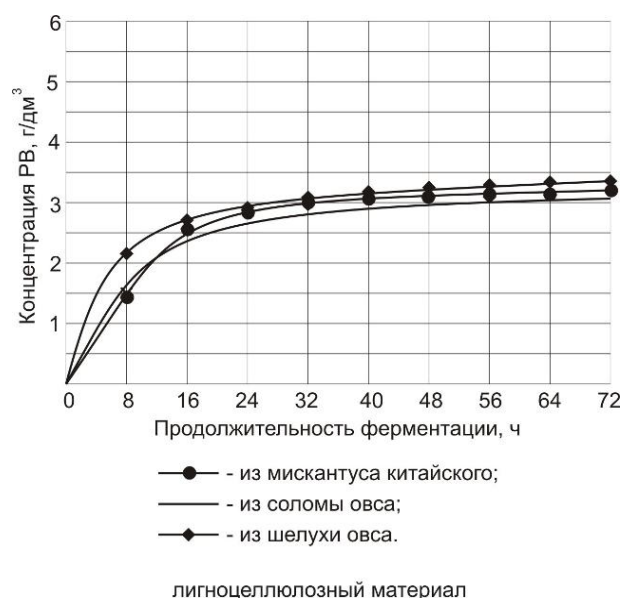


Рис. 2. Зависимость концентрации редуцирующих веществ (РВ) в пересчете на глюкозу от продолжительности ферментации лигноцеллюлозного материала. Ферментный препарат – «Целлолюкс А».

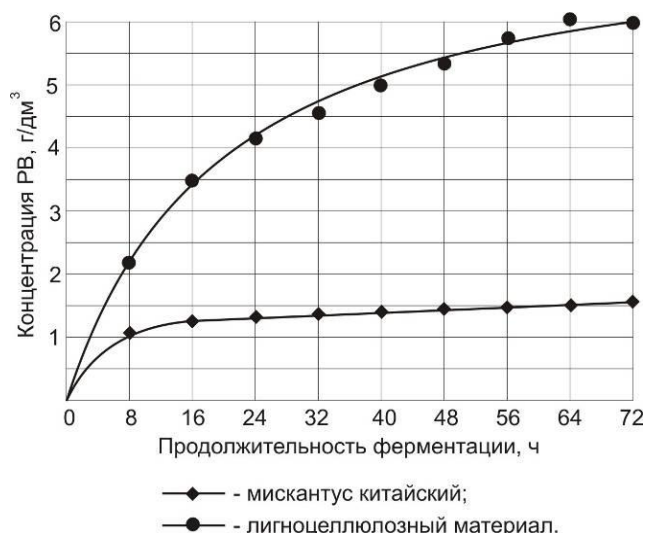


Рис. 3. Зависимость концентрации редуцирующих веществ (РВ) в пересчете на глюкозу от продолжительности ферментации мискантуса и лигноцеллюлозного материала из него. Ферментный препарат – «Брюзайм BGX»

Таким образом, обработка целлюлозосодержащего материала азотной кислотой позволила получить продукт с повышенной реакционной способностью к ферментации для всех видов сырья. Направленный подбор ферментных препаратов и их композиций обеспечит повышение выхода РВ в гидролизатах. Исследование спиртового брожения полученных таким образом гидролизатов [4] с помощью коллекционных дрожжей позволит оценить эффективность получения биоэтанола из лигноцеллюлозных материалов по предложенному методу.

*Работа выполнена в рамках партнерского проекта фундаментальных исследований №11, выполняемых СО РАН совместно с УрО РАН.*

#### Список литературы

1. Торлопов М.А., Тарабукин Д.В., Фролова С.В., Щербакова Т.П. и др. Ферментативный гидролиз порошковых целлюлоз, полученных различными методами // Химия растительного сырья. 2007. №3. С. 69–76.
2. Синицын А.П., Гусаков А.В., Черноглазов В.М. Биоконверсия лигноцеллюлозных материалов. М., 1995. 224 с.
3. Макарова Е.И., Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю. Использование мультиэнзимных композиций для гидролиза нетрадиционного целлюлозосодержащего сырья // Ползуновский вестник. 2010. №4-1. С. 192–198.
4. Скиба Е.А., Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю. Сбраживание нецелевых гидролизатов с помощью *Saccharomyces cerevisiae* (штамм Y-1693) // Ползуновский вестник. 2010. №4-1. С. 180–183.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА ТЕХНИЧЕСКИХ ЦЕЛЛЮЛОЗ МИСКАНТУСА И ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК ОВСА

Е.И. Макарова

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

Исследование ферментативного гидролиза целлюлоз, выделенных из недревесного сырья, имеет фундаментальный научный характер и привлекает к себе внимание химиков и биотехнологов с прикладными задачами [1]. Поэтому, логично подробное поэтапное изучение ферментации отечественного мискантуса и отходов переработки злаков (плодовых оболочек овса) начинать с гидролиза именных технических целлюлоз. Главным принципом при этом на сегодняшний момент должно быть использование коммерчески доступных ферментных препаратов, выпуск которых налажен в большом объеме.

Ранее в работах по гидролизу продуктов переработки отходов злаков и мискантуса была описана ферментация исходного и предобработанного сырья с концентрациями субстрата от 15 до 30 г/л с использованием ферментного препарата «Целлолюкс А» (производитель ПО «СИББИОФАРМ», Бердск) [2]. Очевидно, что конечная концентрация редуцирующих веществ (РВ) в гидролизате даже целлюлозы при описанных выше концентрациях субстрата не могла превышать 30 г/л в условиях полной конверсии. С целью дальнейшего масштабирования ферментации для сбраживания полученных гидролизатов актуально было исследовать гидролиз технических целлюлоз с различными исходными концентрациями субстрата: 15; 30; 60; 90; 120 г/л.

Цель работы – исследование зависимости прироста глюкозы от концентрации субстрата при ферментации технических целлюлоз мискантуса и плодовых оболочек овса с использованием ферментного препарата «Брюзайм ВГХ» (поставщик компания «Русфермент», Москва).

В качестве субстратов использовались образцы технических целлюлоз, полученных на опытном производстве из мискантуса китайского (ТЦ М) и плодовых оболочек овса (ТЦ ПОО) различными способами, а именно: ТЦ М – азотнокислым способом [3], а ТЦ ПОО – комбинированным способом [4]. Массовые доли (м.д.) основных компонентов субстратов в пересчете на абсолютно сухое вещество представлены в таблице.

Для ферментации в колбу Эрленмейера емкостью 500 мл помещали навеску субстрата, 150 мл ацетатного буфера (рН 4,7) и ферментный препарат. Гидролиз проводили при температуре  $50 \pm 2$  °С, в течение 72 ч при постоянном перемешивании [5]. Перемешивание реакционной массы осуществляли на платформе «ПЭ-6410М» с частотой колебания  $26 \text{ мин}^{-1}$ . По окончании процесса в гидролизате определяли концентрацию редуцирующих веществ (РВ) в пересчете на глюкозу.

Через каждые 8 ч отбирали пробу суспензии 2 мл для определения концентрации РВ спектрофотометрическим методом на «UNICO UV-2804» с использованием динитросалицилового реактива. Преимуществами данного метода является простота выполнения анализа и малый расход реагентов. Относительная погрешность данного метода составляет 3,45% [6].

Ферментный препарат «Брюзайм ВГХ», представляющий собой жидкий препарат целлюлазы, гемицеллюлазы и ксиланазы, катализирует гидролиз целлюлозы на глюкозу, целлобиозу и целлоолигосахариды, а также приводит к гидролизу гемицеллюлоз, частично присутствующих в субстратах.

Результаты исследования ферментативного гидролиза представлены на рисунке 1 в виде зависимости концентрации глюкозы от продолжительности ферментации.

При сравнении результатов, полученных при ферментации ТЦ М и ТЦ ПОО с различными исходными концентрациями субстратов, видно, что наблюдается более высокая скорость гидролиза ТЦ ПОО. Концентрации глюкозы в гидролизатах при концентрации субстратов 120 г/л за 8 ч гидролиза составили 13 г/л у ТЦ М и 36 г/л у ТЦ ПОО.

Полученные результаты показывают, что ферментация ТЦ ПОО позволяет получить качественные гидролизаты с высокой концентрацией глюкозы, пригодные для дальнейшего сбраживания, и обеспечивает меньший расход сырья при большем выходе сахаров в сравнении с ТЦ М, а именно: конечная концентрация глюкозы 50 г/л получена при расходе ТЦ ПОО 60 г/л, а в случае ТЦ М – 120 г/л, в два раза меньше. Кроме того, при уменьшении концентрации субстрата снижается расход ферментного препарата на гидролиз сырья, и исключаются трудности, возникающие при перемешивании вязкой суспензии целлюлозы в жидкой среде.

#### Характеристики субстратов

| Образец | $\alpha$ -целлюлоза, % | Остаточный лигнин, % | Зола, % | СП   |
|---------|------------------------|----------------------|---------|------|
| ТЦ М    | 90,3                   | 3,6                  | 4,20    | 660  |
| ТЦ ПОО  | 93,0                   | 0,5                  | 0,12    | 1140 |

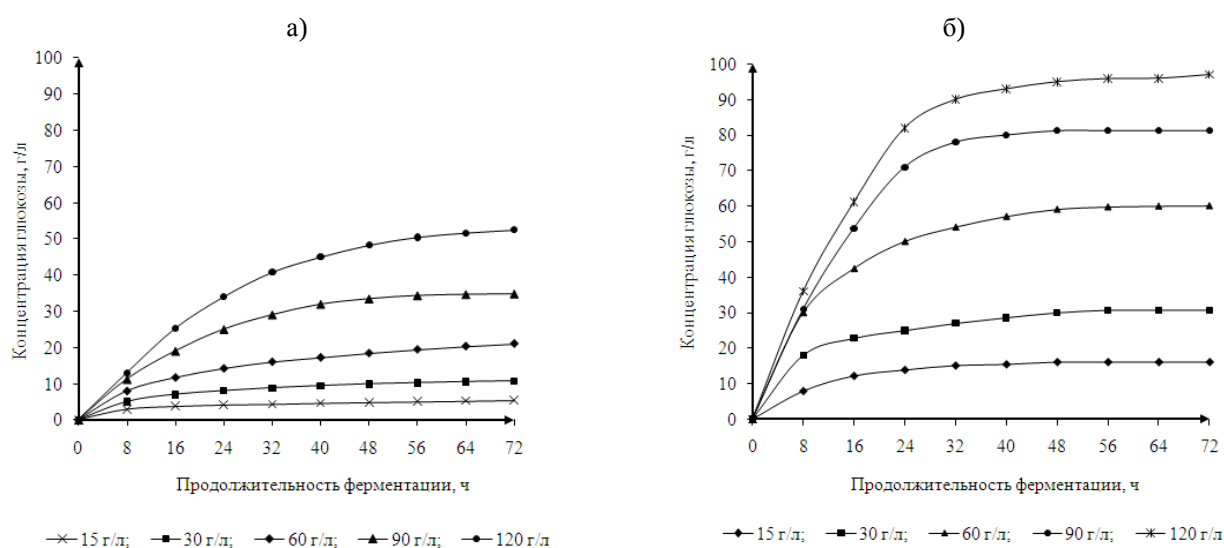


Рис. 1. Зависимость концентрации глюкозы от продолжительности ферментации для образцов с различной исходной концентрацией субстрата. а – ТЦ мискантуса; б – ТЦ ПОО

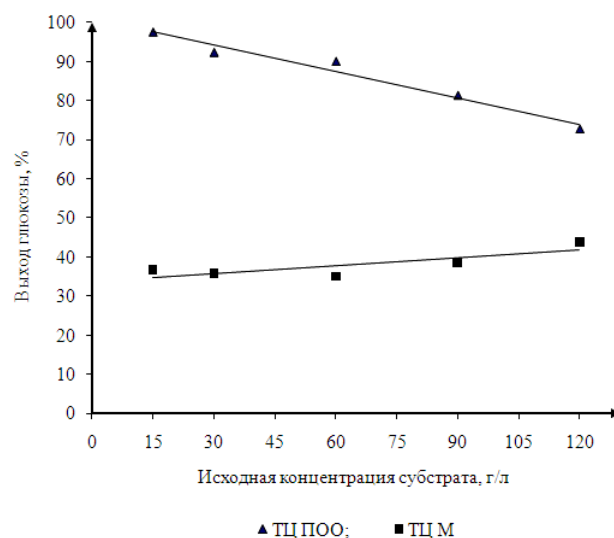


Рис. 2. Зависимость выхода глюкозы от исходной концентрации субстрата при ферментации ТЦ мискантуса и ТЦ ПОО

Графики зависимостей выхода глюкозы от исходной концентрации субстрата (рис. 2) имеют линейный характер для двух видов сырья и различаются между собой. Обнаруженная в широком диапазоне концентраций субстрата зависимость для ТЦ М имеет аномальный характер, который можно объяснить «прочностью» целлюлозы, низкой реакционной способностью к ферментации [7]. Наблюдаемое уменьшение выхода глюкозы при увеличении концентрации ТЦ ПОО от 98 до 73% можно объяснить проведением процесса без отвода продуктов ферментации, т.е. классическим смещением равновесия реакции в сторону субстрата.

В результате проделанной работы исследована зависимость прироста глюкозы от концентрации субстрата (в пределах 15–120 г/л) при ферментации технических целлюлоз мискантуса и плодовых оболочек овса с использованием ферментного препарата «Брюзайм ВГХ» с целью дальнейшего масштабирования процесса и выявлено, что она носит линейный характер для обоих видов сырья. Также обнаружено, что при ферментации ТЦ ПОО конечная концентрация глюкозы в гидролизате линейно уменьшается с ростом начальной концентрации субстрата, а при ферментации ТЦ М та же зависимость увеличивается в равных условиях процесса.

### Список литературы

1. 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. V. 72. Pp. 805–810.
2. Бурцева Е.А., Будаева В.В. Ферментный гидролиз продуктов химической переработки шелухи и соломы злаков, биомассы Мискантуса китайского // *Технология и оборудование химической, биологической и пищевой промышленности* : матер. 2-й Всеросс. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. Бийск, 2009. С. 129–135.
3. 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.
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.
5. Макарова Е.И., Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю. Использование мультиэнзимных композиций для гидролиза нетрадиционного целлюлозосодержащего сырья // *Ползуновский вестник*. 2010. №4. С. 192–198.
6. Макарова Е.И., Будаева В.В. Определение глюкозы на спектрофотометре UNICO UV-2804 // *Технология и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: матер. 3-й Всерос. научно-практич. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых с межд. участием. В 2-х ч.* Бийск, 2010. Ч. 1. С. 215–218.
7. Макарова Е.И., Будаева В.В. Зависимость прироста глюкозы от концентрации субстрата при ферментации целлюлозы мискантуса // *Альтернативные источники сырья и топлива : тезисы докладов III Международной научно-технической конференции «АИСТ – 2011»*. Минск, 2011. С. 50.

## ВЛИЯНИЕ ГРИБОВ РОДА *TRICHODERMA* НА ПОЛИСАХАРИДЫ ВЕГЕТАТИВНОЙ ЧАСТИ ТОПИНАМБУРА

М.А. Пикозина, Н.А. Чупрова, Т.В. Рязанова

*Сибирский государственный технологический университет, ул. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: bioleif@yandex.ru*

Грибы рода *Trichoderma* – типичные сапрофитные организмы. Они распространены в природе широко, но местом их обитания является почва [1]. Грибы, разрушающие растительное сырье, можно разделить на две основные группы: целлюлозоразрушающие и лигнинразрушающие [2].

Целлюлозоразрушающие грибы разлагают только целлюлозу. При этом растительное сырье меняет окраску в направлении красно-бурых тонов от освобожденного лигнина, становится более хрупким, легко ломается, крошится, заметно теряет в массе и объеме. Лигнинразрушающие грибы, которые кроме целлюлозной части растения, разлагают и лигнин. Разложение растительной массы грибом происходит по-разному, характер распада зависит от вида гриба и свойства растительного материала [2].

Грибы рода *Trichoderma* применяются для защиты ячменя и пшеницы от корневых гнилей, вызываемых *Bipolaris sorokiniana*, *Fusarium oxysporum*, *F.solani* и др. Исследователи отмечают высокую эффективность антагонистов рода *Trichoderma* [2].

В настоящее время перспективным является расширение сырьевой базы для производства биопрепаратов за счет отходов деревообрабатывающей промышленности в частности, лигнина, коры и одубины хвойных пород и различного растительного сырья, в том числе и топинамбура особенно его вегетативная часть. Она содержит большое количество полисахаридов и целлюлоз, необходимых микромицетам для развития.

В результате биодеструкции вегетативной части топинамбура происходит изменение химического состава, поэтому главной задачей в данной работе является исследование поведения углеводного комплекса, а именно целлюлозы, как основного полисахарида растительной ткани, в процессе биоконверсии грибом рода *Trichoderma* штаммами «М99/1» и «М99/9».

Для биоконверсии был выбран гриб рода *Trichoderma*, штаммы «М99/1» и «М99/9». Штаммы «М99/1» и «М99/9» это аборигенные штаммы рода *Trichoderma*, выделенные из почв Мининского лесопитомника в период 1998–2000 гг. и любезно предоставленные доцентом базовой кафедры биотехнологии СФУ Прудниковой С.В.

Для исследования влияния грибов рода *Trichoderma*, штаммы «М99/1» и «М99/9» на полисахариды вегетативной части топинамбура было проведено твердофазное культивирование исследуемого субстрата с начальной влажностью 70–75% при температуре 27,5–28,5 °С и продолжительности культивирования 16 суток.

Для выявления наиболее активного из двух штаммов была определена их целлюлолитическая активность. Целлюлазная активность определялась на 3, 6 и 9 сутки. Наибольшее содержание сахара замечено у штамма «М99/1» на 6-е сутки, и составляет 0,355 мг/мл. У штамма «М99/9» эта цифра на 6-е сутки составляет 0,331 мг/мл. Полученные значения говорят о том, что активность штаммов примерно одинакова, а критические точки приходятся на одни и те же сутки.

Убыль массы субстрата, биодиструктированного различными штаммами гриба рода *Trichoderma*, составила 26,7% для штамма «М99/1» и 27,6% у штамма «М99/9».

Определение содержания легко- и трудногидролизуемых полисахаридов во всех исследуемых субстратах проводилось по методикам, применяемым в химии древесины [3].

Количество легкогидролизуемых полисахаридов определялось путем экстракции 2% HCl, с последующим титрованием. Трудногидролизуемые полисахариды выделяли концентрированной серной кислотой [3].

Результаты исследования полисахаридного состава приведены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, как ведут себя компоненты исследуемых субстратов в процессе биодеструкции.

Значительно снижается в результате биоконверсии содержание легкогидролизуемых полисахаридов, для штамма «М99/1» в 1,4 раза, а для штамма «М99/9» в 1,5 раза по сравнению с исходным образцом.

Изменениям подверглись и трудногидролизуемые полисахариды. Для штамма «М99/1» их общее количество снизилось в 1,8 раза, а для штамма «М99/9» в 1,6 раза. По-видимому, *Trichoderma* утилизировала аморфные, наиболее доступные участки клеток субстрата.

Таким образом, можно говорить о том, что была утилизована основная часть лигноуглеводного комплекса вегетативной части топинамбура. Если в исходном топинамбуре на долю лигноуглеводного комплекса приходится более 53%, то после биодеструкции для штамма «М99/1» он равен 35,2%, а для штамма «М99/9» 36,4%. То есть содержание лигноуглеводного комплекса после биоконверсии снизилось для обоих штаммов в 1,5 раза.

Для оценки влияния грибов рода *Trichoderma* на трудногидролизуемые полисахариды были выделены препараты целлюлозы из исходного и биодеструктированных образцов топинамбура азотно-спиртовой смесью по методу Кюршнера, обработку проводили семь раз до полной делигнификации образцов [3].

В полученных образцах целлюлозы определяли степень полимеризации, молекулярную массу, медное число, кислотное число, степень кристалличности. Полученные результаты представлены в таблице 2.

Как видно из таблицы 2, образцы целлюлозы имеют различную степень полимеризации. Причем целлюлоза штаммов «М99/9» «М99/1» имеют более высокую степень полимеризации, чем исходный образец. В результате биодеструкции вегетативной части топинамбура грибом рода *Trichoderma* происходит увеличение средней молекулярной массы целлюлозы в 1,5 раза для штамма «М99/1» и в 1,7 при биодеструкции штаммом «М99/9» по сравнению с исходным образцом. Увеличение молекулярной массы целлюлозы происходит, по-видимому, за счет деструкции низкомолекулярных участков с более низкой степенью полимеризации.

Медные числа полученных образцов целлюлоз, как видно из таблицы 2 различные. Наибольшее значения медного числа имеет целлюлоза, полученная из исходного образца. Увеличению степени полимеризации после биодеструкции для всех исследуемых образцов соответствует снижение медного числа препаратов целлюлоз и увеличение молекулярной массы.

Из полученных данных видно, что при твердофазном культивировании вегетативной части топинамбура грибами рода *Trichoderma* происходит биодеструкция целлюлозы, приводящая к уменьшению количества аморфных участков, о чем свидетельствуют данные по определению степени кристалличности. Наименьшую степень кристалличности имеет образец штамма «М99/1», а самая максимальная у образца штамма «М99/9» по сравнению с исходным образцом.

Таблица 1. Фракционный состав полисахаридов вегетативной части топинамбура до и после биоконверсии (в %, а.с.с)

| Компоненты                       | Исходный топинамбур | Биодеструктированный топинамбур |               |
|----------------------------------|---------------------|---------------------------------|---------------|
|                                  |                     | Штамм «М99/1»                   | Штамм «М99/9» |
| Легкогидролизуемые полисахариды  | 8,6                 | 8,4/6,2                         | 8,2/5,9       |
| Трудногидролизуемые полисахариды | 26,1                | 20,3/14,9                       | 22,1/16,0     |
| Итого полисахаридов              | 34,7                | 28,7/21,10                      | 30,3/21,90    |

\*\*\*в знаменателе приведены значения с учетом убыли массы

Таблица 2. Физико – химические характеристики препаратов целлюлозы до и после биодеструкции

| Образцы топинамбура                        | Степень полимеризации | Молекулярная масса | Медное число, г $\text{Cu}_2\text{O}/100$ г а.с. целлюлозы | Кислотное число, г $\text{NaOH}/$ г а.с. целлюлозы | Степень кристалличности |
|--------------------------------------------|-----------------------|--------------------|------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------|
| Исходный                                   | 135                   | 21846              | 12,0                                                       | 5,5                                                | 0,322                   |
| Биодеструктированный штаммом Штамм «М99/1» | 210                   | 34587              | 6,7                                                        | 3,2                                                | 0,408                   |
| Биодеструктированный штаммом Штамм «М99/9» | 230                   | 37231              | 4,5                                                        | 3,9                                                | 0,421                   |

Таким образом, результаты исследований показывают, что процесс биоконверсии вегетативной части топинамбура грибами рода *Trichoderma* оказывает значительное влияние на полисахариды вегетативной части топинамбура. Об этом свидетельствуют изменения степени полимеризации, кислотные и медные числа, а также степень кристалличности.

### Список литературы

1. Мирчник Т.Г. Почвенная микробиология. М., 1976. 206 с.
2. Мануковский, Н.С. Кинетика биоконверсии лигноцеллюлоз. Новосибирск, 1990. 26 с
3. Рязанова Т.В., Чупрова Н.А., Исаева Е.В. Химия древесины. Часть 1. Строение и свойства древесины. Экстрактивные вещества : учебное пособие для студентов вузов. Красноярск, 2011. 160 с.



## КИСЛОТНЫЙ ГИДРОЛИЗ КРАХМАЛА В СРЕДЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ

**И.И. Володченко, Ю.О. Лесишина, А.Ф. Дмитрук**

*Донецкий национальный университет экономики и торговли им. М. Туган-Барановского,  
ул. Щорса, 31, Донецк, 83050 (Украина), e-mail: yules@yandex.ru*

Одним из важнейших направлений использования воды в суб- и сверхкритическом состоянии является разработка эффективных и экологически безопасных способов переработки возобновляемого растительного сырья, а также отходов сельскохозяйственной промышленности с целью получения полезных продуктов [1]. Основную часть растительного сырья составляют полисахариды (крахмал, целлюлоза), поэтому исследования превращений этих соединений в среде субкритической воды (СКВ) являются весьма актуальными. Перспективным методом получения низкомолекулярных продуктов из крахмала является его гидролиз. То важное обстоятельство, что физико-химические свойства воды вблизи критической точки существенно изменяются, в частности она начинает проявлять отчетливые кислотно-основные свойства, может быть использовано для проведения процессов гидролиза крахмала без применения традиционных катализаторов (минеральных кислот, ферментов).

Цель данной работы заключалась в исследовании процесса гидролиза крахмала до редуцирующих веществ в среде субкритической воды (перегретая вода под давлением при температуре от 100 до 374 °С), а также в среде субкритической воды в присутствии органических кислот различной структуры, являющихся кислотно-основными катализаторами гидролиза.

В качестве объекта исследования использовали растворимый крахмал марки «ч.д.а». Гидролиз крахмала проводили в реакторе из нержавеющей стали объемом 69,0 см<sup>3</sup> (высота реактора – 169 мм, диаметр – 100 мм, толщина стенки – 35 мм) при температуре (*T*) 150–200 °С (давление 4,8–23,6 атм) в течение 30–120 мин. Для этого в реактор помещали навеску крахмала (2 г), туда же добавляли 20,3 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды или аналогичный объем водного раствора органической кислоты (уксусной, щавелевой, лимонной, яблочной и винной) с молярной концентрацией 0,1; 0,5 или 1 моль/дм<sup>3</sup>. Реактор герметично закрывали, помещали в муфельную печь, оборудованную термопарой, нагревали до выбранной температуры со скоростью нагрева 1 °С/мин и выдерживали определенное время. Затем реактор охлаждали до комнатной температуры. Массовую концентрацию редуцирующих веществ (РВ) в полученных гидролизатах определяли методом Бертрана [2].

Массовая концентрация РВ (*W<sub>РВ</sub>*) в гидролизатах крахмала, полученных в СКВ без катализатора (гидролиз проводили при температуре 150–220 °С с шагом 10 °С в течение 30 мин), составила всего 0,36–0,43% при *T* < 200 °С и лишь при температуре 200 °С возрастала до 1 %. Для увеличения эффективности гидролиза в дальнейшем реакцию проводили в СКВ при постоянной температуре 200 °С (давление 15,8 атм) в присутствии органических кислот, изменяя продолжительность процесса и концентрацию кислоты.

Анализ результатов показал, что зависимость выхода РВ в гидролизатах крахмала от продолжительности гидролиза имеет выраженный экстремальный характер. Максимальный выход РВ во всех полученных гидролизатах наблюдается при проведении гидролиза в течение 60–90 мин.

Зависимость выхода РВ от концентрации катализатора в случае с применением уксусной и винной кислот имеет экстремальный характер. Оптимальная концентрация этих кислот, при которой наблюдается максимальный выход РВ (29 и 50%, соответственно) равна 0,5 моль/дм<sup>3</sup>. В гидролизатах, полученных в СКВ с применением щавелевой, яблочной и лимонной кислот, с увеличением концентрации кислоты наблюдается снижение выхода РВ. В этом случае оптимальной является концентрация кислоты 0,1 моль/дм<sup>3</sup>. Максимальный выход РВ в гидролизате, полученном с применением щавелевой кислоты этой концентрации составляет 80%; лимонной – 60%; яблочной – 35%.

Использованные в качестве катализаторов кислоты отличаются по структуре и по силе, которая характеризуется логарифмическим показателем константы диссоциации (*pK*), поэтому следует ожидать влияния этого фактора на величину выхода РВ. На рисунке 1 представлена зависимость логарифма максимальной величины выхода РВ (*lnW<sub>max</sub>*) от *pK<sub>1</sub>*. (Значения *pK* на рисунке 1 приведены для первой ступени диссоциации кислоты, определенные при *T* = 25 °С [3]).

Как видно из рисунка 1, данная зависимость имеет линейный характер: с увеличением силы кислоты растет выход РВ.

Зависимость выхода РВ от условий проведения гидролиза (*pK* кислот, концентрации кислот, продолжительности процесса) в общем случае оказывается нелинейной (рис. 2), но достаточно хорошо аппроксимируется линейно-кусочной регрессией [4], описываемой уравнением (I–II):

$$\ln W_{\text{теор.}} = \{1,71 + 0,84 \cdot C + 0,01 \cdot t - 0,16 \cdot pK_1 - 0,01 \cdot pK_2 - 0,04 \cdot K_3\} \quad (\text{I})$$



$$+ \{3,13 - 0,51 \cdot C + 0,002 \cdot t - 0,001 \cdot pK_1 + 0,07 \cdot pK_2 + 0,03 \cdot pK_3\} \quad (II)$$

Коэффициент корреляции  $R = 0,92$ ; доверительный интервал 84%.

До точки разрыва, равной 2,166, зависимость выхода РВ от условий проведения гидролиза описывается частью (I) вышеприведенного уравнения, а после – частью (II).

Как видно, роль варьируемых факторов в разных частях уравнения различна: если в первой части существенной является роль константы диссоциации кислоты по первой ступени, то во второй более существенной становится диссоциация по второй ступени. Кроме того, в первую часть уравнения попадают в основном результаты, полученные при проведении гидролиза в присутствии одноосновной уксусной кислоты, а во вторую – результаты анализа гидролизатов, полученных в присутствии многоосновных кислот.

Таким образом, было показано, что малоактивные при обычных условиях органические кислоты могут быть эффективными катализаторами кислотного гидролиза крахмала в среде субкритической воды. Выход РВ в полученных гидролизатах имеет симбатную зависимость только от  $pK$  кислоты; зависимость выхода РВ от продолжительности гидролиза и концентрации органической кислоты, как правило, имеет экстремальный характер; обобщенная зависимость выхода РВ от исследуемых параметров хорошо аппроксимируется линейно-кусочной регрессией.

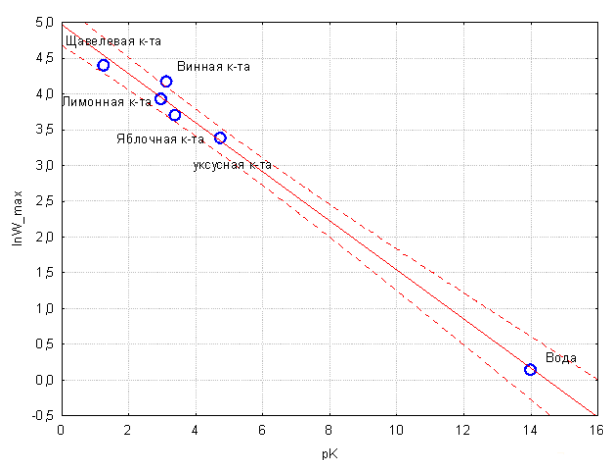


Рис. 1. Зависимость логарифма максимальной величины выхода РВ ( $\ln W_{\max}$ ) от  $pK_1$

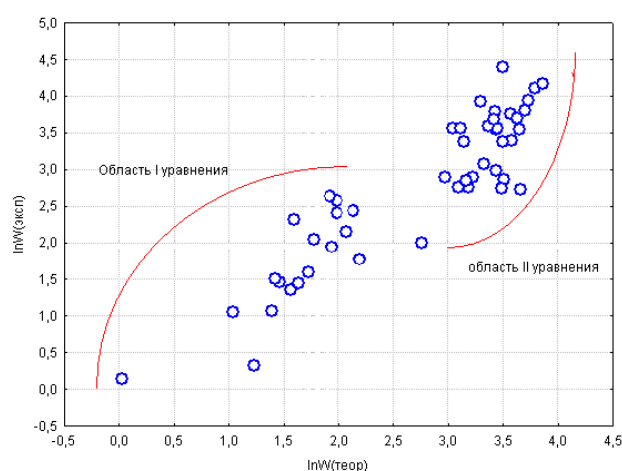


Рис. 2. Зависимость выхода РВ от условий проведения гидролиза

### Список литературы

1. Галкин А.А., Лунин В.В. Вода в суб- и сверхкритическом состояниях – универсальная среда для осуществления химических реакций // Успехи химии. 2005. №74. С. 24–40.
2. Починок Х.Н. Методы биохимического исследования растений. Киев, 1976. 336 с.
3. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К.П. Мищенко. Л., 1974. 200 с.
4. Боровиков В.П., Боровиков И.П. STATISTICA, статистический анализ и обработка данных в среде Windows. М., 1997. 592 с.

## ПУТИ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ПРОИЗВОДСТВА КАТИОННОГО КРАХМАЛА

А.Ю. Винокуров, С.А. Куценко

Госуниверситет-УНПК, Наугорское шоссе, 29, Орел, 302020 (Россия), e-mail: tolmach\_88@mail.ru

На сегодняшний день низкозамещенные катионные крахмалы (КтК) находят широкое применение в производстве бумаги, особенно при использовании макулатуры в качестве основного сырья. Положительная роль при проклейке бумаги, а также обезвоживании бумажного листа связана с флокулирующей способностью КтК, обусловленной особенностями его строения и химических свойств: в процессе модификации образуются эфиры крахмала и алкилирующего реагента (АР), содержащего аминные, иминные, аммонийные, сульфониновые или другие группы, обладающие положительным зарядом. В качестве АР для обработки нативного крахмала ис-

пользуют различные вещества, однако наибольшее распространение в промышленном масштабе получили 2,3-эпоксипропилтриметиламмония хлорид (I) и 3-хлор-2-гидроксипропилтриметиламмония хлорид (II), который в щелочных условиях переходит в более реакционноспособную эпоксидную форму (I). Эффективность использования КтК определяется либо степенью замещения свободных гидроксильных групп полисахарида молекулами АР, либо содержанием связанного за счет алкилирования азота. Оптимальные значения указанных параметров для целей бумажного производства составляют 0,035–0,045 и 0,3–0,4% соответственно. Стоимость разных КтК, характеризующихся одинаковыми значениями количественных показателей, может значительно отличаться, что связано с достигаемой в процессе их получения степенью использования АР. По данным литературных источников, последняя может колебаться в значительном интервале от 15 до 70 (в случае применения «мокрого» метода модификации) и даже 95% (в случае «сухого») [1, 2]. Снижение степени использования АР требует соответствующего увеличения его расхода для получения продукта с заданными свойствами. Технологические потери при производстве КтК связаны, прежде всего, с параллельным расходом АР в реакциях образования инертных по отношению к крахмалу форм, например 2,3-дигидроксипропилтриметиламмония хлорида (III). Достижение и поддержание максимально возможной эффективности процесса алкилирования может быть обеспечено выбором влияющих технологических факторов и их оптимизацией.

На основе экспериментальных данных установлено, что селективность АР по основному продукту – КтК – определяется, прежде всего, содержанием щелочи, температурой и длительностью реакции. Выбор последних двух параметров для управления процессом не представляет затруднений в связи с их однозначностью: нагрев и увеличение времени экспозиции реакционной суспензии ведут к более полному превращению АР [3]. Щелочь в рассматриваемых процессах выступает в качестве реагента при образовании эпоксидной формы (II), а также катализатора как ее дальнейшего присоединения к крахмалу, так и образования гликоля (III). В качестве параметра, определяющего степень использования АР, многие исследователи рассматривают значение pH реакционной суспензии, оптимум которого они указывают в интервале 10,5–11,5 [1, 4]. Преимуществами такого подхода является несомненная простота контроля и автоматизации процесса, а также возможность корректировки водородного показателя. Однако в таком случае не учитывается ряд особенностей рассматриваемой реакционной системы. Крахмалы характеризуются значительной величиной адсорбции гидроксид-ионов, величина которой зависит от вида сырья, температуры и других факторов. Помимо этого, как известно, величина pH определяется активностью ионов  $\text{OH}^-$  в растворе, связанной как с их концентрацией, так и химическим составом всей системы. В зависимости от подхода технология КтК может предусматривать внесение солей (чаще всего – сульфата натрия), препятствующих нежелательной клейстеризации крахмала при повышенных температуре и щелочности. Содержание антиклейстеризаторов может достигать 8%. При этом значительно изменяется величина ионной силы раствора, а значит и величина pH при равном расходе щелочи. В таблице приведены параметры и результаты алкилирования крахмала одинаковой массы в виде 40%-ой водной суспензии с использованием QUAB-188 (товарное название 65%-го водного раствора (III)) и гидроксида натрия при температуре 40 °С и длительности 8 ч.

Величины pH реакционной смеси во всех опытах, приведенных в таблице, лежат в рекомендуемых литературными источниками интервалах, что должно было бы обеспечивать стабильное значение эффективности алкилирования. Однако в опытах 1, 3 и 4 чуть менее 70% АР вступило в реакцию образования простого эфира крахмала, в то время, как в опытах 2 и 5 – лишь около 55%. Таким образом, поддержание pH в пределах 10,5–11,5 не может обеспечивать стабильного результата алкилирования крахмала. По данным проведенных нами исследований, лишь не более 1% внесенной в 40%-ую водную суспензию щелочи может быть отделено от крахмала при обезвоживании на вакуум-фильтре. Причем при дальнейшем суспендировании и фильтровании получается аналогичный результат, т.е. в системе крахмал – раствор существует равновесие в распределении свободных гидроксильных групп. Таким образом, даже кратное увеличение расхода щелочи не ведет к соответствующему увеличению pH. С другой стороны, результаты опытов наглядно демонстрируют связь между степенью использования АР и стехиометрическим соотношением применяемых реагентов.

Зависимость скорости образования эфира от величины молярного соотношения АР : щелочь объясняется механизмом каталитического влияния ионов  $\text{OH}^-$ , взаимодействие которых с гранулами крахмала ведет к разрыхлению структуры последних, преимущественной пространственной ориентации молекул АР у поверхности полисахарида и повышению нуклеофильности его гидроксильных групп.

Зависимость эффективности алкилирования крахмала от pH реакционной суспензии и стехиометрического соотношения применяемых реагентов

| № п/п | Объем 65%-го раствора АР, мл | Объем 20%-го раствора NaOH, мл | Молярное соотношение АР:NaOH, моль/моль | pH суспензии | Степень использования АР, % |
|-------|------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------|--------------|-----------------------------|
| 1     | 4,6                          | 6,0                            | 1 : 2                                   | 11,34        | 67,8                        |
| 2     | 4,6                          | 5,1                            | 1 : 1,7                                 | 11,21        | 55,1                        |
| 3     | 4,6                          | 9,0                            | 1 : 3                                   | 11,46        | 68,2                        |
| 4     | 6,9                          | 9,0                            | 1 : 2                                   | 11,32        | 68,5                        |
| 5     | 6,9                          | 7,7                            | 1 : 1,7                                 | 11,23        | 53,6                        |

Как видно из таблицы, оптимальное значение указанного параметра составляет 1 : 2. При этом половина вносимой щелочи в короткие сроки (не более 5 мин) расходуется на образование эпоксидной формы (I) [5], а вторая – выступает в роли катализатора. Достижение оптимальных условий образования КтК обеспечивает получение конечного продукта с заданными характеристиками при максимизации степени использования АР. Уменьшение молярного соотношения АР : щелочь ведет к снижению селективности процесса по КтК, а превышение – к неоправданному росту суммарных технологических расходов на щелочь и кислоту для ее нейтрализации по завершении алкилирования.

Дополнительным практическим преимуществом применения соотношения реагентов в качестве параметра получения КтК является исключение необходимости контроля и, что более важно, корректировки pH на протяжении всего процесса (около 8 ч): необходимый уровень может быть достигнут на начальном этапе при подаче реагентов в крахмальную суспензию.

#### Список литературы

1. Жушман А.И. Модифицированные крахмалы. М., 2007. 236 с.
2. Патент №4127563 (США). Low pH preparation of cationic starches and flours / Rankin John C., Phillips Bliss S. / 28.11.78.
3. Куценко С.А., Винокуров А.Ю. Оптимизация технологических параметров производства катионного крахмала // Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии. 2010. №5. С. 20–24.
4. BeMiller J., Whistler R. Starch: Chemistry and Technology. New York, 2009.
5. Винокуров А.Ю., Куценко С.А. Введение реагентов как способ управления процессом алкилирования крахмала // Технология и товароведение инновационных пищевых продуктов. 2011. №5. С. 23–28.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА САХАРОЗЫ НА ОБРАБОТАННЫХ КИСЛОТАМИ УГЛЕРОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

**Н.В. Чесноков<sup>1,2</sup>, Б.Н. Кузнецов<sup>1,2</sup>, О.В. Яценкова<sup>1</sup>, А.М. Скрипников<sup>1</sup>, А.И. Чудина<sup>1</sup>, В.В. Головина<sup>1</sup>,  
А.О. Еремина<sup>1</sup>**

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

<sup>2</sup>*Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)*

В последние годы развитыми странами мира с целью уменьшения потребления нефти и снижения выбросов парниковых газов реализуется стратегия расширенного использования растительной биомассы для получения востребованных химических продуктов и компонентов жидких топлив [1]. В настоящее время масштабы переработки биомассы ограничены несовершенством традиционных технологий ее переработки, для повышения эффективности которых все шире применяются катализаторы.

Кислотный гидролиз растительных полисахаридов широко используется для получения моносахаров, которые являются базовыми соединениями для синтеза различных химических продуктов. В настоящее время в процессах каталитического гидролиза используются коррозионно-активные и экологически опасные минеральные кислоты, преимущественно HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Технологические проблемы их использования связаны с трудностями выделения целевых продуктов и катализатора из реакционной среды [2]. Применение твердых кислотных катализаторов вместо растворов кислот позволяет решить задачу отделения продуктов и катализатора, а также обеспечить экологическую безопасность процесса.

К настоящему времени имеются сведения об использовании в качестве твердых катализаторов гидролиза углеводов ионообменных смол [3], сульфонированного диоксида кремния [4], цеолитов [5], оксидов переходных металлов Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6], углеродных материалов, обработанных серной кислотой для создания SO<sub>3</sub>H-групп на их поверхности [7].

В настоящей работе изучен гидролиз сахарозы в присутствии твердых углеродных катализаторов, приготовленных на основе терморасширенного графита (ТРГ) и Сибунита.

Сахароза широко представлена в растительном мире и, наряду с глюкозой, является основным сырьевым углеводом с низким молекулярным весом, пригодным для получения различных химических веществ. В результате гидролиза сахароза превращается в инвертные сахара – глюкозу и фруктозу, которые широко применяются в пищевой промышленности [1], а также для синтеза различных химических продуктов [8].



Пониженная каталитическая активность образцов, приготовленных на основе ТРГ, по-видимому, связана с их низкой удельной поверхностью ( $\leq 3 \text{ м}^2/\text{г}$ ), а случае образцов, приготовленных обработкой азотной кислотой, вероятно, не удалось достигнуть необходимой концентрации кислотных групп на их поверхности. Следует также отметить, что для всех изученных в данной работе образцов температура предварительной обработки углеродных материалов не оказывает заметного влияния на активность полученных катализаторов в реакции гидролиза сахарозы.

Сопоставление эффективности изученных катализаторов в реакции гидролиза сахарозы с литературными данными показало, что скорость образования глюкозы на катализаторах, приготовленных модификацией Сибунита смесью  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$  или серной кислотой, составляет 7,7 и 7,1 ммоль  $\text{л}^{-1}\text{мин}^{-1}$  соответственно, что превышает скорость образования глюкозы в процессе гидролиза сахарозы в аналогичных условиях на катализаторе Amberlyst-15 (6,6 ммоль  $\text{л}^{-1}\text{мин}^{-1}$ ) [10]. Для ТРГ, модифицированного  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , скорость образования глюкозы (2,1–2,04 ммоль  $\text{л}^{-1}\text{мин}^{-1}$ ) сопоставима с катализатором Nafion NR 50 (2,2 ммоль  $\text{л}^{-1}\text{мин}^{-1}$ ) [10].

### Список литературы

1. Corma, A., Iborra, S., Velty, A. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 2411.
2. Marzo M., Gerasini A., Carniti P. // Carbohydrate Research. 2012. V. 347. P. 23.
3. Nasef M.M., Saidi H., Senna M.M. // Chem. Eng. J. 2005. N108. P. 13.
4. Bootsma J.A., Shanks B.H. // Appl. Catal. 2007. V. 327. P. 44.
5. Moreau C., Durand R., Alies F. et.al. // Ind.CropsProd. 2000. V. 11. P. 237.
6. Iloukani H., Azizian S., Samadani N. // Phys. Chem. Liq. 2002. V. 40. N2. P. 159.
7. Suganama S., Nakajima K., Kitano M. et.al. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 12787.
8. Huber G.W., Iborra S., Corma A. // Chem Rev. 2006. V. 106. P. 4044.
9. Оболенская А.В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991.
10. Takagaki A., Tagusagawa C., Domen K. // Chem. Commun. 2008. P. 5363–5365.

## СТРУКТУРНЫЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ БИОПОЛИМЕРОВ ПРИ ПРИГОТОВЛЕНИИ ТВЕРДЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНООБРАБОТКИ

**И.В. Микущина, Н.Г. Базарнова**

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

*e-mail: mikuschinai@mail.ru*

Современные представления о фармацевтической активности и биологической доступности лекарственных веществ ученые связывают с возможным существованием лекарственных препаратов в метастабильных и, в частности, аморфных фазовых состояниях [1, 2]. Такие системы, как правило, не устойчивы и склонны к кристаллизации. Решением этой проблемы может стать использование полимерных эксипиентов, способных ингибировать кристаллизацию лекарственных веществ.

В качестве вспомогательных веществ – эксипиентов часто используют синтетические полимеры, такие как поливинилпирролидон, полиэтиленгликоль, оксиды алюминия, кремния, магния, биополимеры: хитозан, целлюлозу, метилцеллюлозу, карбоксиметилцеллюлозу, гидроксипропилцеллюлозу и некоторые другие. В отличие от синтетических полимеров, которые имеют особенность сильно видоизменяться, биополимеры обладают завершённой структурой, которую можно приспособить к требованиям, предъявляемым к конечным продуктам, посредством химического или физического модифицирования. Размер и форма макромолекул могут быть точно заданы при модифицировании, что крайне важно для вспомогательных веществ – носителей лекарственных веществ.

Природные или модифицированные биополимеры, к которым относятся целлюлоза, хитозан и некоторые их производные, являются перспективными вспомогательными веществами для получения твердых лекарственных форм на основе известных субстанций. Биополимеры обладают рядом преимуществ: биосовместимость, способность к биodeградации, функциональная совместимость, определяющих эффективность их применения в технологиях доставки. На основе биополимеров созданы лекарственные формы с пролонгированным действием за счет контролируемого растворения лекарственных веществ [3].

При получении твердых лекарственных форм одним из этапов является механическое измельчение (расстирание, дробление и прочее) смеси лекарственных субстанций и вспомогательных веществ. В ряде работ нами установлено, что совместная механохимическая обработка смесей пироксикама с хитозаном, аспирина с хитозаном, фурсемида с хитозаном и фурсемида с целлюлозой сопровождается увеличением растворимости лекарственного вещества [4–7]. Также наблюдали повышение физиологической активности механообработанных композиций фурсемида с хитозаном и фурсемида с целлюлозой. Фармакологическое исследование на лабо-

раторных животных (крысах) показало увеличение диуреза в первом случае на 78%, а во втором – на 67% в сутки, что свидетельствует о повышенной диуретической активности фуросемида механообработанного в присутствии биополимеров.

Авторами [8–10] также показано, что для повышения фармакологической активности и безопасности весьма эффективна механохимическая технология получения супрамолекулярных систем наноразмерных лекарственных веществ с веществами-«носителями». Совместная механическая обработка лекарственных веществ с полимерными (органическими и неорганическими) эксипиентами является эффективным методом получения твердых дисперсных систем, обладающих повышенной скоростью растворения и растворимостью лекарственных веществ, а, следовательно, повышенной их биологической доступностью. В результате обработки получен нанокомпозит, отличающийся повышенной растворимостью лекарственного вещества [11].

На основании полученных экспериментальных и литературных данных мы полагаем, что увеличение растворимости и повышение физиологической активности лекарственных веществ, а также возможность образования супрамолекулярных комплексов связана не только с диспергированием, а с существенными изменениями молекулярно-топологической структуры биополимеров. Так аморфно-кристаллический образец хитозана после воздействия механических напряжений переходит в аморфно-кластерный полимер псевдосетчатого строения аморфного блока. Происходит существенное снижение температур релаксационных переходов по сравнению с исходным хитозаном. Похожие структурные изменения наблюдали и при механохимическом воздействии на целлюлозу в составе клеточной стенки древесины. Целлюлоза необработанной древесины представлена низко- и высокотемпературными аморфными и одним кристаллическим блоками, причем значительная часть целлюлозы (72%) имеет кристаллическую структуру. Целлюлоза, выделенная из древесины после механохимической обработки, представлена аморфным, кластерным и кристаллическим блоками. Механообработка способствует снижению температуры стеклования низкотемпературного аморфного блока и увеличению его массовой доли, а также повышению температуры плавления кристаллической фазы, но ее доля при увеличении продолжительности механохимической обработки значительно уменьшается. Температуры, при которых наблюдаются температурные переходы, способствующие увеличению химической активности функциональных групп целлюлозы, в общем, понижаются.

Таким образом, механохимическое модифицирование биополимеров и лекарственных веществ, сопровождающееся изменением молекулярной структуры и формированием супрамолекулярных комплексов, является шагом к разработке новых улучшенных лекарственных форм, отличающихся повышенной физиологической активностью.

### Список литературы

1. Болдырев В.В. и др. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Новосибирск, 2009. 343 с.
2. Краснюк (мл.) И.И., Манахова О.В., Хабриев Р.У., Попков В.А., Решетняк В.Ю., Краснюк О.И. Повышение растворимости феназепама путем получения его твердых дисперсий // Химико-фармацевтический журнал, 2010. Т 44. №5. С. 42–45.
3. Хананов Э.А., Мизина П.Г., Симакина А.А. Пролонгированные лекарственные формы как способ снижения негативных воздействий на человеческий организм // Известия Самарского научного центра Российской академии наук, 2009. Т. 11. №1 (6). С. 1321–1323.
4. Иващенко Г.Л., Шахтшнейдер Т.П., Болдырев В.В., Базарнова Н.Г. Механическая активация как способ получения композиций хитозана с лекарственными веществами // Вестник СибГТУ. 2001. №2. С. 136–140.
5. Иващенко Г.Л., Шахтшнейдер Т.П., Болдырев В.В., Базарнова Н.Г., Медведева А.С., Сафронова Л.П. Исследование физико-химических свойств композитов пироксикама с хитозаном, полученных механической активацией // Новые технологии в медицине: тез. докл. II объединенной научной сессии СО РАН и СО РАМН. Новосибирск, 2002. С. 56.
6. Воробьева В.М., Гончарова А.С., Гартман О.Р., Базарнова Н.Г., Журова С.О. Исследования по разработке таблеток кислоты ацетилсалициловой, иммобилизованной на хитозане. // Разработка, исследование и маркетинг новой фармацевтической продукции. Сборник научных трудов. 2011. Вып. 66. С. 242–246.
7. Сиротина И.В., Базарнова Н.Г., Микушина И.В. Определение физико-химических свойств продуктов механообработки хитозана и фуросемида // Современная техника и технологии: проблемы, состояние и перспективы: матер. I всерос. научно-техн. конф. Рубцовск, 2011. С. 71–74.
8. Душкин А.В. Возможности механохимической технологии органического синтеза и получения новых материалов // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т. 12. №3. С. 251–274.
9. Душкин А.В., Лыков А.П., Ларина О.Н., Гуськов С.А. и др. Сравнительная антимикробная активность антибиотиков группы цефалоспоринов, модифицированных механическим измельчением с сорбцией на наноструктурированных частицах диоксида кремния // Фундаментальные исследования. 2011. №9. С. 234–237.
10. Толстикова Т.Г., Хвостов М.В., Брызгалов А.О., Душкин, А.В. Метелева Е.С. Улучшение фармакологических свойств нифедипина путем механохимического комплексирования с глицерризиновой кислотой // Биомедицинская химия. 2010. №2. С. 187–194.
11. Ivashchenko G.L., Shakhshneider T.P., Boldyrev V.V., Bazarnova N.G., Medvedeva A.S., Safronova L.P. Effect of mechanical activation on the physicochemical properties of piroxicam with chitosan // Mendelev Communications. 2003. V. 1. Pp. 3–5.

## МЕТОДОЛОГИЯ СРАВНЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССОВ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

В.А. Барбаш

*Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»,  
пр. Победы, 37, Киев, 02037 (Украина), e-mail: v.barbash@kpi.ua*

Мировая тенденция ежегодного роста объемов производства картонно-бумажной продукции и возрастания требований к потребительским свойствам бумаги и картона ставят перед целлюлозно-бумажной промышленностью задачу увеличения производства первичных волокнистых полуфабрикатов (ВПФ). Доминирующие в мировой практике целлюлозно-бумажной промышленности сульфатный и сульфитный способы производства целлюлозы остаются источниками загрязнения окружающей среды вредными для здоровья человека меркаптанами, диоксинами, фуранами, сероводородом. Поэтому ученые продолжают поиск новых и модернизацию существующих способов делигнификации растительного сырья. При этом процесс получения целлюлозы для производства бумаги и картона на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности стремятся проводить таким образом, чтобы полученный ВПФ имел минимальное содержание лигнина и максимальное содержание углеводов (целлюлозы и гемицеллюлоз). Как известно, каждый процесс делигнификации характеризуется своими оптимальными значениями технологических параметров (температурой, продолжительностью, гидромодулем варки, расходом химикатов), кинетическими характеристиками (константой скорости и энергией активации), показателями избирательности извлечения лигнина из растительного сырья. Определение наиболее эффективных способов делигнификации различного растительного сырья и оптимальных значений технологических параметров для каждого из них является актуальной задачей отрасли.

Для сравнения эффективности процессов получения целлюлозы используются различные методологии, среди которых применяются и лигнин-углеводные диаграммы Гирца, Росса, Шмидта [1]. Они характеризуют избирательность действия химических реагентов варочного раствора на лигнин и свидетельствуют об относительном сохранении углеводной части растительного сырья. При этом «идеальным» процессом делигнификации считается такой способ варки, при котором при минимальных материальных и энергетических затратах получают ВПФ максимального выхода за счет сохранения углеводов с максимальным разрушением и переводом в раствор лигнина. Как правило, лигнин-углеводные диаграммы приводятся в литературе для традиционных методов делигнификации некоторых представителей хвойной и лиственной пород древесины и практически отсутствуют данные по сравнению способов делигнификации недревесного растительного сырья. Поэтому в работе для сравнения эффективности различных процессов делигнификации растительного сырья предложена другая лигнин-углеводная диаграмма, которая отличается методологией ее построения. Поскольку в технологических процессах получения ВПФ желательно максимально сохранять углеводы, то в предлагаемой лигнин-углеводной диаграмме в качестве одного из критериев используется значение содержания холоцеллюлозы (как сумма целлюлозы и гемицеллюлоз) в растительном сырье, которое подвергается делигнификации.

Методология построения предлагаемой лигнин-углеводной диаграммы состоит в следующем. На оси ординат откладывается выход полученных ВПФ от 40% (для наглядности на несколько процентов ниже содержания целлюлозы в растительном сырье) до 100%. По оси ординат также откладывается точка, которая отвечает содержанию в растительном сырье холоцеллюлозы (сумма целлюлозы, пентозанов и гексозанов). По оси абсцисс слева направо откладывается содержание лигнина (в процентах) в ВПФ от нуля до максимального значения содержания лигнина в растительном сырье. Пересечение горизонтальной линии 100% выхода волокнистого полуфабриката и вертикальной линии содержания лигнина в растительном сырье дает точку, которая отвечает начальному содержанию всех компонентов растительного сырья (целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина, смол, жиров, восков, минеральных и экстрактивных веществ). Линия, которая соединяет эту точку с содержанием холоцеллюлозы в растительном сырье, может рассматриваться как линия «идеальной» делигнификации. Она характеризует максимальное содержание полисахаридов растительного сырья для определенного содержания остаточного лигнина в ВПФ. Поэтому, чем ближе линия конкретного процесса варки к линии «идеальной» делигнификации для определенного интервала значений остаточного лигнина, тем больше выход полисахаридов содержится в полученном волокнистом полуфабрикате и, значит, более эффективным является тот процесс варки целлюлозы.

На рисунке 1 в качестве примера приведена лигнин-углеводная диаграмма для различных способов делигнификации пшеничной соломы – одного из наиболее крупных по объемам представителя недревесного растительного сырья. Во всех испытаниях использовали пшеничную солому из Киевской области следующего химического состава: 46,2% целлюлозы, 18,6% лигнина, 25,2% пентозанов, 6,6% золы, 5,2% смол, жиров, восков и 74,1% холоцеллюлозы. Для получения ВПФ применяли следующие способы делигнификации [2–3]: натронный (Na), нейтрально-сульфитный (Н-Су), бисульфитный (Б-Су), уксусный (Ас), эфирный (Es), аммиачно-

сульфитно-спиртовой (АСС), двухступенчатый щелочно-спиртовой (2AS), щелочно-сульфитно-спиртовой (ASAE), перуксусный (ПОК). Для интенсификации некоторых из них в качестве катализатора применялся антрахинон (AQ).

Как видно из приведенной диаграммы, вышеуказанные способы делигнификации пшеничной соломы по эффективности получения ВПФ приближаются к линии «идеальной» делигнификации в такой последовательности: Ас – Es – Na – Н-Су – Б-Су – 2AS – 2AS+AQ – ASAE – ПОК – АСС – АСС+AQ. Расположение исследованных способов делигнификации в такой последовательности свидетельствует о том, что органосольвентные способы варки ВПФ позволяют более избирательно (за исключением Ас и Es) извлекать лигнин из соломы пшеницы и получать ВПФ с большим содержанием полисахаридов чем, например, традиционными Na, Н-Су, Б-Су способами варки. Такое расположение исследуемых способов делигнификации пшеничной соломы подтверждается рассчитанными значениями показателя избирательности извлечения лигнина – степенью делигнификации, представленного на рисунке 2. Расчет степени делигнификации производился по уравнению [4]:

$$CD = 100 - \frac{B \cdot C}{A}, \%$$

где А – начальное содержание лигнина в растительном сырье, %; В – выход растительного остатка, %; С – содержание остаточного лигнина в ВПФ, %.

Предлагаемая методика может быть также применена для построения лигнин-углеводной диаграммы и сравнения эффективности процессов делигнификации различных представителей растительного сырья одним или несколькими способом варки, как это сделано в работе [5].

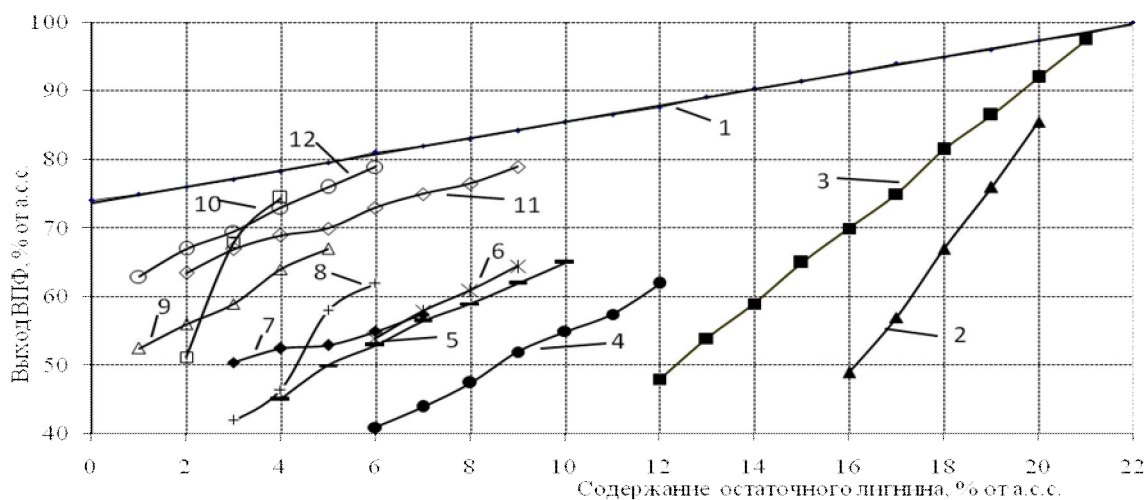


Рис. 1. Диаграмма зависимости выхода ВПФ от содержания остаточного лигнина для различных способов делигнификации пшеничной соломы: 1 – линия «идеальной» делигнификации; 2 – Ас; 3 – Es; 4 – Na; 5 – 2AS; 6 – 2AS+AQ; 7 – Н-Су; 8 – Б-Су; 9 – ASAE; 10 – ПОК; 11 – АСС; 12 – АСС+AQ

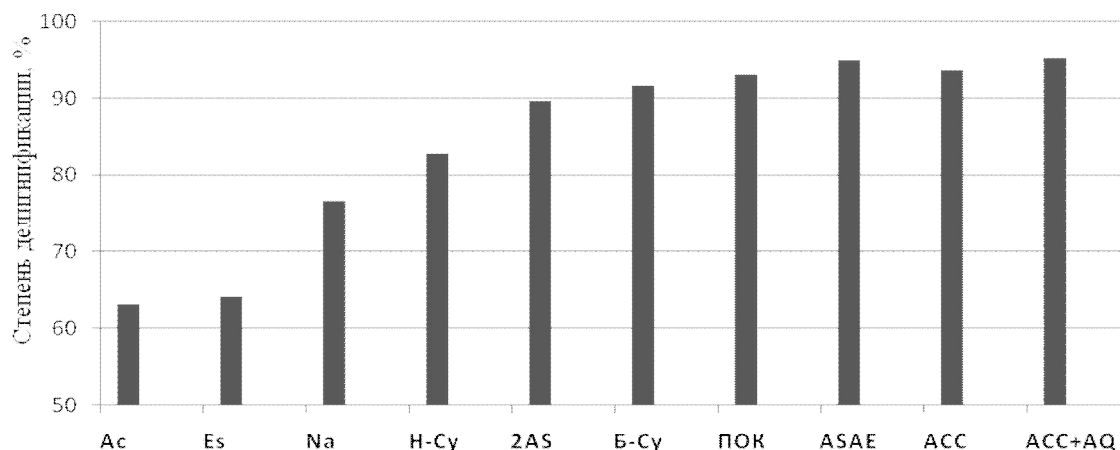


Рис. 2. Значения показателя степени делигнификации для исследуемых способов делигнификации пшеничной соломы



Таким образом, предлагаемая методология сравнения эффективности процессов делигнификации растительного сырья дополняет известные методы оценки количественных показателей получаемых ВПФ и может использоваться для характеристики процессов варки целлюлозы.

### Список литературы

1. Непенин Н.Н. Технология целлюлозы: В 3 т. Т. 1: Производство сульфитной целлюлозы. М., 1976. 624 с.
2. Barbash V. Using of annual plants for paper and paperboard production // Book of information papers. Pap-For 2004. Pp. 145–146.
3. Барбаш В.А., Трембус И.В., Шевченко В.М. Органосольventные способы получения волокнистых полуфабрикатов из пшеничной соломы // Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2009. №1. С. 37–41.
4. Симхович Б.С., Зильберглейт М. А., Резников В.М. Исследование процесса делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты // Химия древесины. 1986. №3. С. 34–38.
5. Барбаш В.А., Трембус И.В., Оксентюк Н.Н., Примаков С.Ф. Альтернативное сырье для получения органосольventных волокнистых полуфабрикатов // Экотехнологии и ресурсосбережение. 2012. №1. С. 27–32.

## ПРИМЕНЕНИЕ СТУПЕНЧАТОЙ ЩЕЛОЧНО-ОКИСЛИТЕЛЬНО-ОРГАНОСЛЬВЕНТНОЙ ВАРКИ ДЛЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ НЕДРЕВЕСНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер, Э.В. Мертин, А.Р. Минакова, Е.И. Близнякова

*Уральский государственный лесотехнический университет, ул. Сибирский тракт, 37,  
Екатеринбург, 620100 (Россия), e-mail: mertin@e1.ru*

Для получения целлюлозы из недревесного растительного сырья с целью повышения качества продукции, экономии сырья и энергоресурсов целесообразно использование ступенчатой варки. На первой ступени проводится обработка щелочью, позволяющая удалить минеральные компоненты и часть лигнина, что приводит к разрыхлению структуры исходного сырья. На второй ступени – проведение окислительно-органосольventной варки с использованием в качестве дополнительного окислителя – озона.

Таким образом, цель данной работы – оптимизация условий ступенчатой щелочно-окислительно-органосольventной варки при делигнификации недревесного растительного сырья.

В качестве объекта исследования использовали шелуху овса. Для нее характерны высокое содержание лигнина (28,2%) и водорастворимых (14,8%) веществ. В качестве реагента для проведения первой ступени щелочной варки использовали гидроксид натрия. На этом этапе работы исследовано влияние двух факторов – расхода гидроксида натрия и температуры на выход волокнистого остатка и содержание в нем лигнина, при продолжительности обработки 90 мин.

Расход гидроксида натрия выбирали с учетом условий извлечения минеральных компонентов из недревесного растительного сырья [1]. Оптимальный расход гидроксида натрия в единицах  $\text{Na}_2\text{O}$  составляет – 0,31 г/г а.с.с., для снижения экономических затрат были проведены также варки с расходом, сниженным в два раза – 0,155 г/г а.с.с. Результаты представлены на рисунках 1, 2.

Из рисунков видно, что увеличение температуры варки от 60 до 90 °С приводит к снижению выхода волокнистого остатка и содержанию лигнина в нем. При этом дальнейший подъем температуры до 100 °С приводит к резкому снижению выхода и увеличению содержания лигнина в волокнистом остатке. Такое поведение лигнина можно объяснить инактивацией лигнина, по аналогии с тем как это происходит при щелочно-сульфитных варках древесины [2]. Снижение расхода гидроксида натрия до 0,155 г/г а.с.с. не позволяет достичь снижения содержания лигнина в волокнистом остатке как при расходе 0,31 г/г а.с.с. Таким образом, наилучшие показатели наблюдаются при температуре 90 °С и расходе гидроксида натрия 0,31 г/г а.с.с.

Тем не менее окислительно-органосольventные варки (ООВ) далее проводили со всеми полученными после щелочной ступени варки образцами. Для проведения второй ступени варки использовалась варочная композиция на основе перуксусной кислоты (ПУК) [3]. Расход ПУК – 0,4 г/г а.с.с., температура процесса 90 °С, продолжительность – 180 мин, дополнительно в варочную среду вводили озон, расход озона – 0,1 г/г а.с.с. Результаты варки представлены в таблице.

Из данных, представленных в таблице, видно, что наилучшие показатели – снижение содержания лигнина без снижения выхода целлюлозы – достигаются при проведении первой ступени варки – щелочной обработки при расходе гидроксида натрия 0,31 г/г а.с.с. в ед.  $\text{Na}_2\text{O}$  при температуре 90 °С.

Для оценки влияния условий проведения второй ступени – ООВ – на выход технической целлюлозы и содержание в ней лигнина варки проведены при двух переменных факторах: температуре процесса и расходе ПУК.

На рисунках 3, 4 представлены зависимости выхода технической целлюлозы и содержание остаточного лигнина в ней от температуры варки.

Из рисунков видно, что при температуре 80 и 100 °С удаление лигнина незначительно, в первом случае это может быть связано с замедлением процесса делигнификации, а во втором – с ускорением термического разложения перуксусной кислоты. Таким образом, оптимальной температурой варки является 90 °С, так как при этой температуре удается достичь достаточно высокой степени делигнификации при незначительном снижении выхода технической целлюлозы.

Изменение расхода ПУК от 0,3 до 0,5 г/г а.с.с. показало, что при увеличении расхода рПУК от 0,3 г/г до 0,4 г/г а.с.с. происходит снижение содержания остаточного лигнина (рис. 5). Дальнейшее увеличение расхода рПУК на исследуемый показатель влияет незначительно, соответственно, оптимальным расходом рПУК является 0,4 г/г а.с.с.

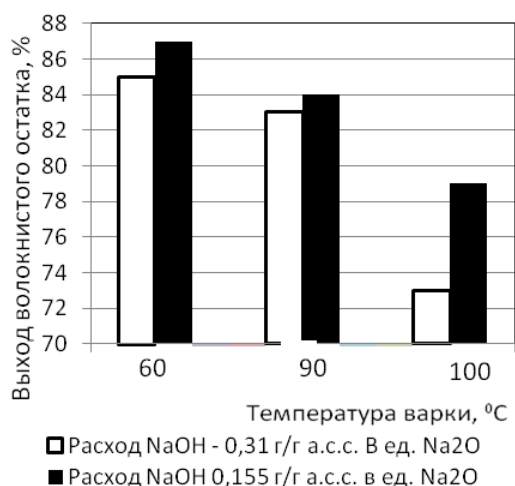


Рис.1. Влияние температуры 1-й ступени варки (щелочная варка) на выход волокнистого остатка

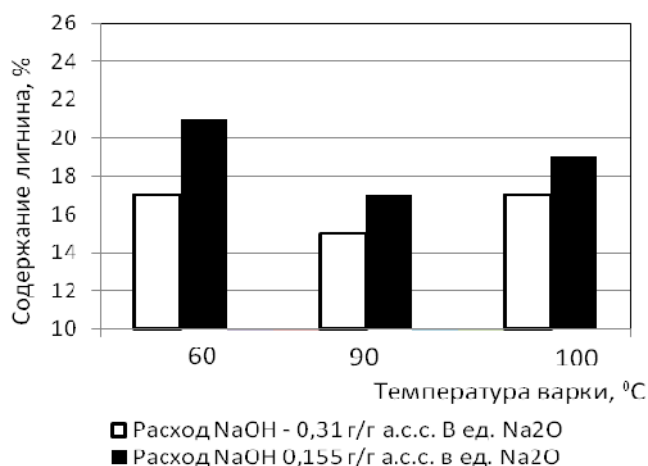


Рис. 2. Влияние температуры 1-й ступени варки (щелочная варка) на содержание лигнина в нем

Показатели технической целлюлозы после 2-й ступени варки с учетом влияния условий 1-й ступени щелочной варки

| Показатели технической целлюлозы<br>после 2-й ступени – ООВ                 | Условия проведения 1-й ступени – щелочной варки |      |      |       |     |     |
|-----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------|------|-------|-----|-----|
|                                                                             | Расход NaOH, г/г а.с.с. в ед. Na <sub>2</sub> O |      |      |       |     |     |
|                                                                             | 0,31                                            |      |      | 0,155 |     |     |
|                                                                             | Температура варки, °С                           |      |      |       |     |     |
|                                                                             | 60                                              | 90   | 100  | 60    | 90  | 100 |
| Выход технической целлюлозы, % от а.с.с., загруженного на 2-ю ступень варки | 70                                              | 70   | 60   | 71    | 71  | 66  |
| Выход технической целлюлозы, % от а.с.с., загруженного на варку             | 55                                              | 54   | 33   | 58    | 55  | 43  |
| Содержание лигнина, %                                                       | 6,5                                             | 2,7  | 5,0  | 12    | 6,8 | 6,5 |
| Зольность, %                                                                | 0,05                                            | 0,05 | 0,05 | 0,5   | 0,5 | 0,5 |

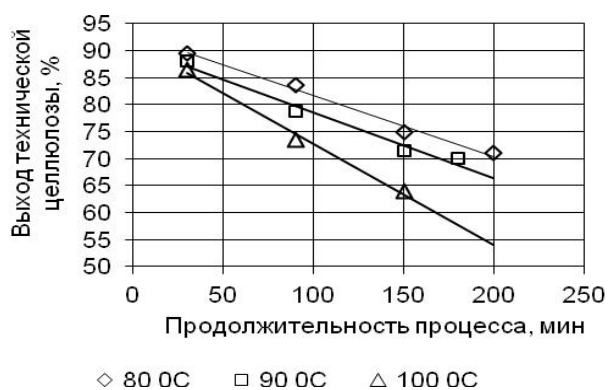


Рис. 3. Влияние температуры варки на выход технической целлюлозы, загруженной на 2-ю ступень варки

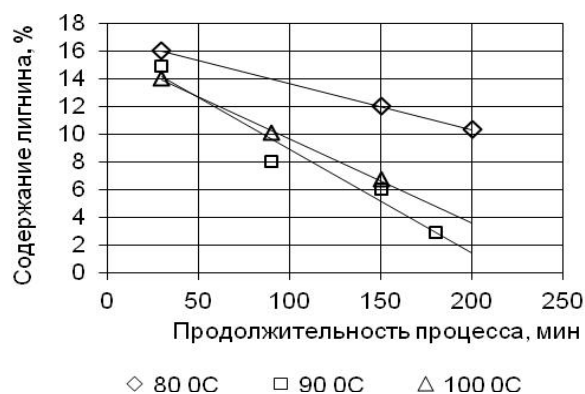


Рис. 4. Влияние температуры варки на содержание остаточного лигнина

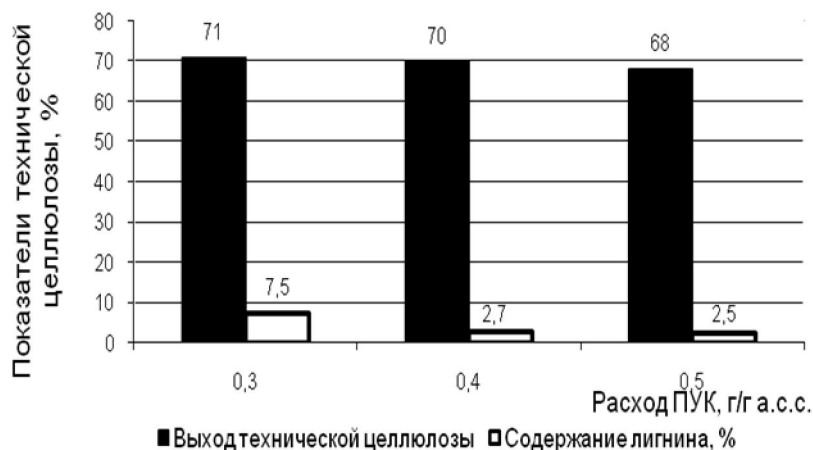


Рис. 5. Влияние расхода ПУК на выход технической целлюлозы и содержание лигнина в ней

Таким образом, установлена возможность использования ступенчатой щелочно-окислительно-органосольвентной варки для делигнификации недревесного растительного сырья. Определены оптимальные условия проведения каждой ступени варки:

1-я ступень – температура 90 °С, расход гидроксида натрия – 0,31 г/г а.с.с. в ед.  $\text{Na}_2\text{O}$ , продолжительность – 90 мин.

2-я ступень – температура – 90 °С, расход ПУК – 0,4 г/г а.с.с, продолжительность – 180 мин.

Таким образом, использование двухступенчатой варки позволяет получить техническую целлюлозу с выходом – 54% от а.с.с. и содержанием в ней остаточного лигнина – 2,7%.

#### Список литературы

1. Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Егоров А.Г., Сергиенко В.И. Исследование условий получения, состава примесей и свойств аморфного диоксида кремния из отходов производства риса // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78, №1. С. 324–328.
2. Пазухина Г.А. Ступенчатые методы производства целлюлозы. М., 1990. 216 с.
3. Минакова А.Р. Получение целлюлозы окислительно-органосольвентным способом при переработке недревесного растительного сырья : дис. ... канд. техн. наук. Архангельск, 2008. 151 с.

### ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ В СИСТЕМЕ ГИДРОКСИД КАЛИЯ – ИЗОБУТАНОЛ – ВОДА В ПРИСУТСТВИИ ГИДРАЗИНА

**В.А. Удальцов, К.С. Давляшин, Г.А. Пазухина**

*Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет, Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 194021 (Россия), e-mail: vudalcv@rambler.ru*

Проблема острого дефицита энергетических ресурсов в мире может быть решена двумя путями: поиском новых источников энергии и разработкой новых энергосберегающих технологий для производства различных видов продукции. Преобладающий в промышленной практике высокотемпературный сульфатный способ производства целлюлозы, несмотря на многочисленные усовершенствования, не обходится без привлечения дополнительных источников энергии в системе регенерации химикатов (газ или мазут). Кроме того, дорогостоящая энергоемкая система регенерации химикатов существенно увеличивает капитальные вложения в строительство завода по производству целлюлозы. Щелочная делигнификация растительного сырья с целью получения целлюлозы может получить дальнейшее развитие при применении другого вида основания – гидроксида калия.

Соединения калия широко востребованы в различных отраслях промышленности, но основным потребителем остается аграрное производство. Применение гидроксида калия при производстве целлюлозы может быть вполне оправдано и иметь перспективу, если после получения целлюлозы отработанные растворы, содержащие соединения калия, возвращать основному потребителю – аграрному производству. Известно, что лигнин и его производные в виде отходов производства целлюлозы повышают агрохимическую эффективность минеральных удобрений [1]. В результате калий может быть использован в трех последовательно выстроенных технологиях: производство целлюлозы – производство органоминеральных удобрений – аграрное производство. При

этом из технологической схемы производства целлюлозы будет исключен дорогостоящий отдел регенерации химикатов.

Особый интерес представляет применение гидроксида калия в системе ограниченно смешивающихся между собой жидкостей. Применение системы изобутиловый спирт – вода при щелочной делигнификации древесины позволяет понизить температуру варки, увеличить скорость и избирательность процесса, повысить выход целлюлозы, уменьшить расход варочных реагентов, тепла и воды по сравнению с варкой в водной среде [2, 3]. Отработанная после варки жидкость легко разделяется на два слоя: слой органического растворителя и водный слой. Водный слой содержит основное количество органических веществ и практически все минеральные вещества, что позволяет использовать отработанный изобутиловый спирт от варки к варке без очистки и перегонки, восполняя только технологические потери свежим растворителем.

Вводимый в варочную систему гидразин обладает щелочными свойствами, может вступать в реакции замещения, являясь сильным восстановителем, ускоряет процесс делигнификации древесины, защищает углеводные компоненты от реакции отщепления («reeling») и повышает выход целлюлозы. В то же время гидразин и его производные известны и используются как регуляторы и стимуляторы роста растений [4]. Присутствие его и содержащихся азот-органических продуктов щелочной деструкции древесины в отработанном варочном растворе должно благоприятно сказаться на свойствах получаемых органоминеральных удобрений.

В результате выполненных исследований по делигнификации древесины березы и сосны в системе гидроксид калия – гидразин – изобутанол – вода установлено, что конечную температуру варки для березовой древесины можно понизить до 120–130 °С при выдержке на этой температуре от 1 до 4 ч и получить целлюлозу, легко разделяющуюся на волокна, с выходом от 60 до 47% при содержании лигнина от 10 до 3%. Для древесины сосны конечная температура варки составила 130–140 °С. При этом выход целлюлозы изменялся в пределах 63–52%, а содержание лигнина от 12 до 4%.

Для примера в таблице представлены показатели механической прочности двух образцов целлюлозы из березовой древесины (степень помола – 60°ШР, масса 1 м<sup>2</sup> – 75 г).

В целом, в разработанных для делигнификации древесины условиях применение системы гидроксид калия – гидразин – изобутанол – вода существенно понизило температуру щелочной варки, значительно расширило диапазон выходов целлюлозы и содержания в ней лигнина при сохранении высоких показателей механической прочности.

#### Показатели целлюлозы

| Выход, % | Лигнин, % | Разрывная длина, м | Сопротивление  |                    |                  |
|----------|-----------|--------------------|----------------|--------------------|------------------|
|          |           |                    | раздиранью, мН | продавливанию, кПа | излому, ч. д. п. |
| 53,0     | 7,2       | 9100               | 600            | 300                | 630              |
| 48,5     | 3,5       | 8400               | 830            | 350                | 910              |

#### Список литературы

1. Тельшева Г.М., Папкина Р.Е. Удобрения на основе лигнина. Рига, 1978. 64 с.
2. Пазухина Г.А., Гусакова М.А., Афанасьев Н.И. Особенности процесса натронной делигнификации древесины березы в системе ограниченно смешивающихся между собой жидкостей // Поморье в Баренцевом регионе на рубеже веков: экология, экономика, культура : матер. межд. конф. Архангельск, 2000. С. 62–63.
3. Фам Ван Коонг. Натронная варка древесины сосны в системе изобутиловый спирт – вода : автореф. дисс. ... канд. техн. наук. СПб., 1995. 16 с.
4. Пазухина Г.А., Давляшин К.С. Гидразин и возможности его применения для получения целлюлозы из древесины // Известия СПб ГЛТА. 2011. Вып. 195. С. 160–168.

### ИЗУЧЕНИЕ СОЛЬВОЛИЗНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ МИСКАНТУСА КИТАЙСКОГО

**Р.Ю. Митрофанов<sup>1</sup>, Д.А. Завьялкина<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 (Россия), e-mail: ipcet@mail.ru, roma@bti.secna.ru

<sup>2</sup>Бийский технологический институт (филиал) Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, Бийск (Россия)

Одним из перспективных направлений, сформировавшихся к настоящему времени, при производстве целлюлозы, являются методы, позволяющие замкнуть производственный цикл химикатов и воды и одновременно

проводить комплексную переработку сырья с целью выработки не только целлюлозы, но и ряда дополнительных товарных продуктов.

Наиболее полно таким требованиям отвечают органосольволизные способы [1], к которым относят гидротропную варку, варку со спиртами и гликолями, органическими кислотами и т.д.

Наиболее привлекательным из перечисленных выглядит способ варки в гликолях, т.к. позволяет получать одновременно 3 продукта: целлюлозу, лигнин, раствор сахаров для биохимической переработки. Высокая температура кипения гликоля позволяет проводить варку без использования автоклава, работающего под давлением, а вакуум отгонка гликоля из варочного раствора – возвращать его в процесс с минимальными потерями.

Немногочисленные работы [2, 3] с результатами варки в этиленгликоле сообщают о получении целлюлозы с удовлетворительными показателями, однако их авторы используют в качестве сырья лишь хвойную и листовую древесину. Данные по варке нетрадиционного целлюлозосодержащего сырья (ЦСС) отсутствуют. Между тем такой способ может быть применен к варке сельскохозяйственных отходов и энергетических культур, таких как мискантус.

Исходя из вышеизложенного, актуальным представляется изучение варки нетрадиционного ЦСС в этиленгликоле при атмосферном давлении с целью получения целлюлозы для химической переработки.

В данной работе в качестве сырья использовался Мискантус китайский, урожая 2009 года, выращенный на плантациях ИЦиГ СО РАН в Новосибирской области. Основные характеристики сырья: влажность – 5,4%, зольность (а.с.с.) – 3,4%, массовая доля кислотонерастворимого лигнина (а.с.с.) – 19,3%, пентозаны – 24,8%. Перед началом работы сырье измельчали в сечку с размером частиц 5–10 мм.

**Делигнификация.** В круглодонную колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещали 21 г сечки мискантуса, 300 мл этиленгликоля и катализатор (соляную кислоту). Массу нагревали до 150–160 °С и выдерживали при периодическом перемешивании в течение 1 ч.

По окончании варки массу охлаждали до 50–60 °С, варочный раствор отфильтровывали под вакуумом, многократно промывали на фильтре 100 мл нагретого до 50–60 °С этиленгликоля и хорошо отжимали. Твердую фазу репульпировали в 200 мл дистиллированной воды, тщательно перемешивали и оставляли на 12 ч. Затем отфильтровывали волокно под вакуумом и промывали дистиллированной водой до обесцвечивания промывных вод.

Полученную техническую целлюлозу (ТЦ) высушивали до постоянной массы при комнатной температуре. Выход и качественные показатели получаемых ТЦ сведены в таблицу 1.

**Выделение лигнина.** Варочный и промывной раствор объединяли и отгоняли этиленгликоль в вакууме водоструйного насоса. Кубовый остаток разбавляли 300 мл дистиллированной воды и оставляли стоять 24 ч для коагуляции лигнина.

Выпавший лигнин отфильтровывали на центрифуге при 1740 g, промывали дистиллированной водой и высушивали при комнатной температуре до постоянной массы. Выход лигнина и возврат этиленгликоля приведены в таблице 2.

Представленная работа является частью и продолжением поисковых работ лаборатории биоконверсии ИПХЭТ СО РАН по получению целлюлоз из нетрадиционного ЦСС, пригодных для химической переработки.

В настоящей работе в качестве варочного раствора использовался этиленгликоль. Время варки было подобрано визуально и не менялось на протяжении всех экспериментов. В качестве катализатора применяли хлористый водород, который задавали в варочный раствор в виде соляной кислоты с концентрацией 36%. Количество хлористого водорода изменяли от 0 % до 4 % (в пересчете на а.с.с.). В результате проведенных экспериментов получены ТЦ, основные характеристики которых приведены в таблице 1.

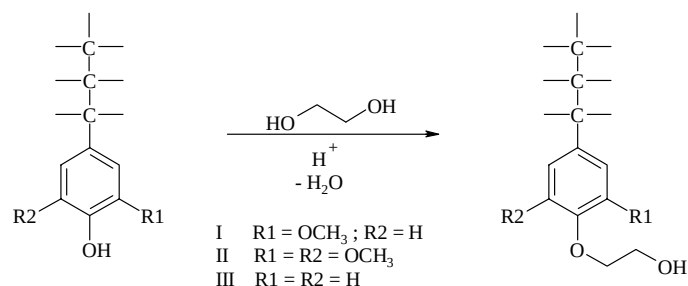
Полученные данные свидетельствуют о том, что на степень делигнификации большое влияние оказывает количество катализатора, так при отсутствии катализатора, экстракция лигнина практически не происходит. Вполне логично эта ситуация объясняется тем, что лигнин в сырье находится в виде нерастворимого лигноуглеводного комплекса. Добавка HCl в количестве 1% от массы сырья приводит лишь к частичному разрушению комплекса, на что косвенно указывает содержание остаточного лигнина в ТЦ.

Дальнейшее повышение содержания HCl в варочном растворе логично приводит к постепенному снижению выхода ТЦ до 45%. Одновременно снижается количество остаточного лигнина до 7,5% и пентозанов до 4,3%. Полученная целлюлоза имеет удовлетворительные качественные характеристики и после облагораживания вполне будет пригодна для химической переработки.

Из отработанного варочного раствора выделяли лигнин вышеописанным способом. После отделения лигнина, водная фаза, содержащая значительные количества сахаров не анализировалась и не использовалась.

Полученные данные по отделению варочного раствора от волокна свидетельствуют о том, что фильтрование под вакуумом крайне неэффективно, и в результате удастся вернуть в лучшем случае лишь 91% взятого на варку этиленгликоля. На наш взгляд, применение для отжима пресса или центрифуги будет способствовать снижению потерь этиленгликоля. Суммарно, возврат чистого этиленгликоля не превышал 85%.

Выход лигнина выше 100% в случае использования хлористого водорода в количествах от 2 до 4% можно объяснить увеличением молекулярной массы нативного лигнина, за счет алкилирования фенольных гидроксильных этиленгликолем с образованием простых эфиров:



В качестве вариантов использования лигнинов к настоящему времени упоминается [4] их применение в качестве сырья для пластиков различного назначения. После детального изучения свойств полученных нами лигнинов можно будет сделать прогноз об их практическом применении.

Таблица 1. Выход и качественные показатели полученных технических целлюлоз

| HCl, %               | 0     | 1     | 2     | 3    | 4    |
|----------------------|-------|-------|-------|------|------|
| Показатель           |       |       |       |      |      |
| Выход, г             | 19,47 | 14,41 | 10,05 | 9,20 | 8,98 |
| Выход, %             | 98,0  | 72,5  | 50,6  | 46,3 | 45,2 |
| Зола, %              | 1,90  | 2,90  | 4,20  | 4,35 | 4,30 |
| Остаточный лигнин, % | 17,8  | 14,6  | 9,5   | 8,8  | 7,5  |
| Пентозаны, %         | 23,3  | 20,8  | 10,9  | 8,7  | 4,3  |

Таблица 2. Выход отработанного варочного раствора, лигнина и возврат этиленгликоля

| HCl, %                            | 0       | 1         | 2          | 3          | 4          |
|-----------------------------------|---------|-----------|------------|------------|------------|
| Показатель                        |         |           |            |            |            |
| Отработанный варочный раствор, мл | 320     | 340       | 335        | 365        | 350        |
| Возврат ЭГ, мл                    | 300     | 320       | 310        | 340        | 325        |
| Возврат, %                        | 75      | 80        | 77,5       | 85         | 81         |
| Масса выделенного лигнина, г (%)  | 0,2 (5) | 2,14 (56) | 3,84 (101) | 3,94 (104) | 4,14 (109) |

По проведенным исследованиям можно сделать следующие выводы.

1. Установлена невозможность экстракции лигнина из мискантуса без добавления катализатора, разрушающего лигно-углеводную матрицу.
2. При концентрации катализатора 3–4% в пересчете на а.с.с. выход технической целлюлозы составляет 46–45%, что соответствует ее содержанию в используемом сырье. Содержание остаточного лигнина и пентозанов ниже 10%, что соответствует небеленым целлюлозам промышленной выработки.
3. При реализации варки в этиленгликоле с добавлением HCl в качестве катализатора можно получать целлюлозу, лигнин, и раствор сахаров для биохимической переработки.

### Список литературы

1. Непенин Н.Н. Технология целлюлозы. В 3-х т. Производство сульфитной целлюлозы. Изд. 2-е, перераб. М., 1976. 624 с.
2. Мялицына Л.О., Непенин Ю.Н., Жалина В.А. Варка березовой древесины с этиленгликолем // Бумажная промышленность 1983. №1. С. 9–10.
3. Непенин Ю.Н., Жалина В.А., Мялицына Л.О. Варка сосновой древесины с этиленгликолем // Бумажная промышленность 1982. №1. С. 10–11.
4. Wu L.C.-F., Glasser W.G. Engineering plastics from lignin. I. Synthesis of hydroxypropyl lignin // Journal of Applied Polymer Science 1984. V. 29. Iss. 4. Pp. 1111–1123.

## СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЦЕЛЛЮЛОЗ, ПОЛУЧЕННЫХ ЩЕЛОЧНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИЕЙ ИЗ НЕТРАДИЦИОННОГО СЫРЬЯ

**В.Н. Золотухин, В.В. Будаева**

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

Комбинированный способ щелочной делигнификации с последующей обработкой азотной кислотой при атмосферном давлении был неоднократно применен авторами для получения целлюлоз из плодовых оболочек овса (Ц ПОО) и российского мискантуса (Ц М) в лабораторных условиях [1]. По результатам рентгеноструктурного анализа данных целлюлоз установлено, что степени кристалличности Ц ПОО и Ц М по методу Руланда составляют 62 и 65% соответственно [2]. Расчет размера областей когерентного рассеивания по формуле Шеррера (ОКР) показал, что длина элементарной фибриллы целлюлозной составляющей ПОО в 1,5 раза больше, чем длина элементарной фибриллы целлюлозной составляющей М. Толщины элементарных фибрилл обеих целлюлоз в пределах погрешности совпадают. Длина же элементарных фибрилл целлюлоз ПОО составляет 60 Å, то есть целлюлозные цепи в направлении оси волокна состоят из 6 целлобиозных остатков. Целлюлозные цепи Ц М в направлении оси волокна состоят из 4,5 целлобиозных остатков. Модель атомной структуры кристаллической составляющей целлюлозы исследованных образцов соответствует антипараллельной упаковке целлюлозных цепочек и описывается моноклинной элементарной ячейкой [2].

В 2011 году была проведена наработка укрупненных образцов целлюлозы из ПОО и М на опытном производстве по технологическим прописям, предусматривающим различия этих двух видов сырья.

Для ПОО процесс заключался в последовательной обработке сырья 0,1%-ным раствором азотной кислоты при температуре 91–93 °С при перемешивании в течение 4 ч, по истечении которого после охлаждения до 60 °С суспензию отфильтровали на вакуумной воронке; после промывки целлюлозосодержащего продукта (ЦСП ПОО) провели щелочную делигнификацию в 4 %-ном растворе NaOH при температуре 92 °С при включенной мешалке в течение 4,5 ч, после охлаждения содержимого аппарата до 75 °С продукт профильтровали; фильтрат-щелок направляли для выделения лигнина. Затем ТЦ ЩД ПОО промыли 1 %-ным раствором гидроксида натрия непосредственно в аппарате при температуре 60 °С; профильтровали горячую суспензию на воронке при включенном вакууме, промыли горячей водой три раза. Отжатая техническая целлюлоза ТЦ ЩД ПОО имела желтоватый цвет. Обработку 4%-ным раствором азотной кислоты целлюлозы ТЦ ЩД ПОО проводили в аппарате при температуре 92 °С при перемешивании в течение 2 ч. По окончании процесса и охлаждения содержимого аппарата до 45 °С продукт фильтровали на вакуумной воронке, тщательно промывали водой. Влажную целлюлозу ТЦ (ЩД+АК) ПОО проанализировали. Выходы и характеристики целлюлозосодержащего продукта (ЦСП), технических целлюлоз, полученных на опытной установке из ПОО комбинированным способом, приведены в таблице 1.

Сравнивая полученные результаты с азотнокислым способом [3], можно отметить более высокий выход целевого продукта, низкую зольность 0,28 %, удовлетворительное содержание лигнина 1,70%. Тем не менее, с влажной технической целлюлозой был проделан ряд процедур для удаления примесей. Описание процедур очистки и свойства полученных целлюлоз (массовые доли золы, кислотонерастворимого лигнина) приведены в таблице 2.

Проведенные исследования позволили определить условия получения технической целлюлозы с зольностью и содержанием лигнина менее 0,5%. В таблице 3 приведены характеристики целлюлозы, полученной комбинированным способом и доработанной в лабораторных условиях ТЦ (ЩД+АК)Д ПОО.

Таким образом, целлюлоза, полученная из ПОО, имела удовлетворительные характеристики по зольности и лигнину (0,15 и 0,50% соответственно), но массовая доля пентозанов оказалась на уровне 11%. Массовая доля α-целлюлозы 88,35% подтверждает высокое содержание данной примеси. Степень полимеризации (СП) целлюлозы равна 1350 ед. Ранее мы полагали, что СП нативной целлюлозы из ПОО не выше 1300 ед. Следует отметить, что полученная таким образом целлюлоза представляла собой сыпучий волокнистый порошок, отсутствуют комки волокон, под микроскопом видны отдельные плоские прозрачные волокна целлюлозы (фото не приводится).

Аналогичным образом была получена целлюлоза из мискантуса, за исключением следующих моментов: необходимость измельчения сырья, время предгидролиза 0,3%-ным раствором азотной кислоты составило 6 ч, продолжительность активной щелочной делигнификации – 13 ч, количество промывок целлюлозы после ЩД – не менее четырех, включая горячую промывку продукта. Целлюлоза ТЦ ЩД М – волокнистая масса серого цвета с включениями более светлых глобул, которые при увеличении представляли собой длинные тонкие волокна, скрученные в клубочки (рис.). Таким образом, наличие длинных тонких волокон в целлюлозе мискантуса, способных к «сволакиванию» в процессе щелочной делигнификации, отличает мискантус от ПОО.

Таблица 1. Выходы и характеристики целлюлозосодержащего продукта (ЦСП), технических целлюлоз, полученных на опытной установке из ПОО комбинированным способом

| Наименование продукта | Выход (а.с.с.), % | Массовая доля (а.с.с.), % |        |
|-----------------------|-------------------|---------------------------|--------|
|                       |                   | зола                      | лигнин |
| ЦСП ПОО               | –                 | 4,14                      | 17,69  |
| ТЦ ШД ПОО             | 40,9              | 3,27                      | 4,73   |
| ТЦ (ШД+АК) ПОО        | 32,6              | 0,28                      | 1,70   |

Примечание: а.с.с. – в пересчете на абсолютно сухое сырье; ШД – щелочная делигнификация; ШД+АК – комбинированный способ щелочной делигнификации с последующей обработкой азотной кислотой

Таблица 2. Краткое описание очистки ТЦ (ШД+АК) ПОО и характеристики полученных целлюлоз из нее

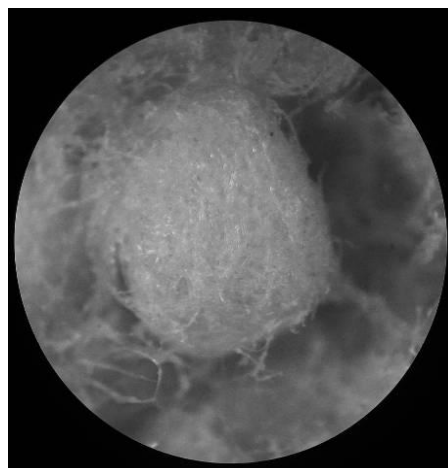
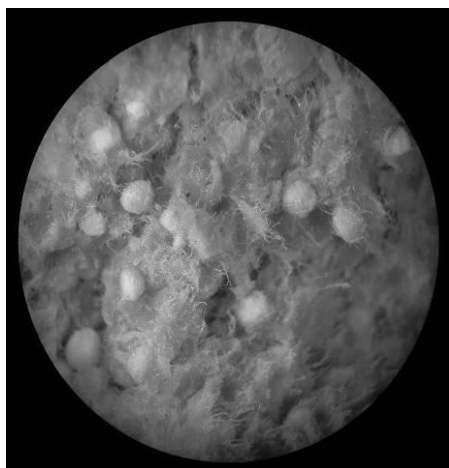
| Наименование продукта                          | Массовая доля (а.с.с.), % |        |
|------------------------------------------------|---------------------------|--------|
|                                                | зола                      | лигнин |
| ТЦ, ШД+АК ПОО                                  | 0,28                      | 1,70   |
| ТЦ, промыта водой и спиртом                    | 0,18                      | 1,01   |
| ТЦ, обработка 1% NaOH при 60 °С, затем спиртом | 0,47                      | 0,41   |
| ТЦ, обработка 0,2% NaOH, водой, затем спиртом  | 0,35                      | 0,66   |
| ТЦ, обработка 0,5% NaOH, водой, затем спиртом  | 0,49                      | 0,48   |
| ТЦ, обработка 2,0% NaOH, водой, затем спиртом  | 0,33                      | 0,32   |

Примечание: а.с.с. – в пересчете на абсолютно сухое сырье

Таблица 3. Характеристики целлюлозы, полученной комбинированным способом и доработанной в лабораторных условиях ТЦ (ШД+АК)Д ПОО

| Наименование продукта | Выход (а.с.с.), % | Массовая доля (в пересчете на а.с.с.), % |        |                     |           | СП, ед. |
|-----------------------|-------------------|------------------------------------------|--------|---------------------|-----------|---------|
|                       |                   | зола                                     | лигнин | $\alpha$ -целлюлоза | пентозаны |         |
| ТЦ (ШД+АК)Д ПОО       | 90,6*             | 0,15                                     | 0,50   | 88,35               | 11,0      | 1350    |

Примечание: а.с.с. – абсолютно сухое сырье; \* – рассчитан от массы ТЦ (ШД+АК) ПОО.



Глобулы влажной целлюлозы мискантуса в отраженном свете

Дальнейшая обработка целлюлозы ТЦ ШД М 4%-ным раствором азотной кислоты в течение 2–5 ч приводит к разрушению клубков и получению целлюлозы ТЦ (ШД+АК) М, представляющей собой пышную волокнистую массу без комков, при увеличении под микроскопом наблюдаются два типа волокон: длинные тонкие с круглым поперечным сечением и плоские широкие с овальным поперечным сечением, некоторые волокна имеют внутреннее отверстие (фото не приводится).

В таблице 4 приведены характеристики целлюлоз, полученных щелочной делигнификацией и комбинированным способом из мискантуса ТЦ ШД М и ТЦ (ШД+АК) М.

Таблица 4. Характеристики целлюлоз, полученных щелочной делигнификацией и комбинированным способом из мискантуса

| Наименование продукта | Выход (а.с.с.), % | Массовая доля (в пересчете на а.с.с.), % |        |                     |           | СП, ед. |
|-----------------------|-------------------|------------------------------------------|--------|---------------------|-----------|---------|
|                       |                   | зола                                     | лигнин | $\alpha$ -целлюлоза | пентозаны |         |
| ТЦ ШД М               | 37,7              | 5,51                                     | 3,58   | 94,72               | –         | –       |
| ТЦ (ШД+АК) М          | 30,1              | 0,61                                     | 0,62   | –                   | 5,85      | 860     |

Примечание: а.с.с. – абсолютно сухое сырье



Низкий выход целлюлозы, полученной комбинированным способом из мискантуса, связан с механическим удалением «непровара», который можно избежать при использовании измельченного мискантуса оптимальной фракции. Целлюлоза из мискантуса характеризуется низкими содержаниями примесей (зольность 0,61 %, кислотонерастворимый лигнин 0,62 %, пентозаны 5,85 %) и средним значением СП 860 ед. Следует отметить, что увеличение времени обработки азотной кислотой целлюлозы после щелочной делигнификации (ТЦ ЩД М) не приводит к снижению указанных примесей.

Полученные результаты еще раз подтверждают факт, что делигнификация в щелочной среде проходит более «мягко» по отношению к целлюлозам из ПОО и мискантуса, чем в условиях азотнокислого способа.

#### 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. 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 (121). С. 114–117.
3. 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.

### ПОЛУЧЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ ГИДРОТЕРМОБАРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА

**Д.А. Чибиряев, В.В. Будаева, С.Н. Цуканов**

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

Гидротермобарический взрыв рассматривается как один из самых малозатратных методов обработки растительного сырья: древесины и отходов злаков. Неоднократно этот метод применялся для обработки древесины, но только в качестве подготовки сырья для ферментации и извлечения лигнина [1–4], в более поздних публикациях [5–7] данный метод предлагался непосредственно, как способ получения целлюлозы.

Целью данной работы являлась отработка метода гидротермобарического взрыва для получения технической целлюлозы (ТЦ), предполагающая подбор оптимальных условий его проведения. В качестве сырья использовался мискантус авторской формы ИЦиГ СО РАН, выращенный в Новосибирской области. Данный метод позволяет получить два продукта: ТЦ и волокнистый материал (ВМ), который тоже можно использовать, например, для ферментации или для последующего выделения лигнина.

Обработка проводилась в реакторе высокого давления (РВД) в водной среде, аналогично описанной ранее обработке плодовых оболочек овса [7]. В замкнутом объеме сырье подвергалось воздействию давления и температуры. Давление варьировалось от 1,5 до 2,5 МПа. По достижению нужного давления проводилась выдержка (от 0 до 1200 с), после чего принудительным разрывом мембраны производился мгновенный сброс давления. Основной химический процесс при обработке в РВД – автогидролиз. Во время такой обработки большая часть гемицеллюлоз подвергается частичному гидролизу, и некоторое количество лигнина деполимеризуется, вследствие чего образуются сахара и фенольные соединения, растворимые в воде. Гидролиз бета-О-4 эфирных связей в гемицеллюлозах и гликозидных связей в лигнине катализируется уксусной кислотой, образовавшейся при высокой температуре из ацетильных групп, присутствующих в гемицеллюлозах [6].

Весь процесс получения ТЦ проходил в следующей последовательности: замачивание мискантуса (до полного набухания – не менее 24 ч); проведение обработки в РВД; промывание водой волокнистого материала; отбелка волокнистого материала; промывание и сушка технической целлюлозы. Характеристики ВМ и ТЦ в зависимости от условий обработки мискантуса приведены в таблице.

Волокнистый материал содержал, в основном, целлюлозу и лигнин. Таким образом, предобработка в РВД приводит к значительной потере гемицеллюлоз. Есть мнение [6], что в процессах такого рода целлюлоза дефибриллирует, частично деполимеризуется и проходит через изменения кристалличности, и получившийся продукт становится более восприимчивым к гидролитическим ферментам.

| Условия проведения обработки | Волокнистый материал |      | Техническая целлюлоза |      |
|------------------------------|----------------------|------|-----------------------|------|
|                              | лигнин               | зола | лигнин                | зола |
| 1,5 МПа, $\tau=0$ с          | 18,29                | 2,16 | 5,75                  | 1,96 |
| 1,5 МПа, $\tau=300$ с        | 20,31                | 2,34 | 5,70                  | 2,11 |
| 1,5 МПа, $\tau=600$ с        | 22,39                | 2,90 | 4,70                  | 2,36 |
| 1,5 МПа, $\tau=900$ с        | 22,79                | 2,85 | 4,01                  | 1,98 |
| 1,5 МПа, $\tau=1200$ с       | 25,65                | 2,80 | 4,65                  | 2,30 |
| 1,5 МПа, $\tau=1500$ с       | 25,85                | 4,58 | 5,39                  | 2,78 |
| 2,0 МПа, $\tau=0$ с          | 19,28                | 2,18 | 4,81                  | 2,09 |
| 2,0 МПа, $\tau=300$ с        | 24,64                | 2,62 | 3,57                  | 2,00 |
| 2,0 МПа, $\tau=600$ с        | 26,64                | 3,05 | 4,48                  | 2,41 |
| 2,0 МПа, $\tau=900$ с        | 27,79                | 2,86 | 3,26                  | 2,00 |
| 2,0 МПа, $\tau=1200$ с       | 34,70                | 2,00 | 2,60                  | 1,30 |
| 2,0 МПа, $\tau=1500$ с       | 30,47                | 3,70 | 5,58                  | 2,42 |
| 2,5 МПа, $\tau=0$ с          | 25,23                | 2,57 | 4,05                  | 2,01 |
| 2,5 МПа, $\tau=90$ с         | 25,30                | 3,00 | 4,80                  | 2,50 |
| 2,5 МПа, $\tau=300$ с        | 28,50                | 2,60 | 3,30                  | 2,00 |
| 2,5 МПа, $\tau=600$ с        | 35,50                | 1,40 | 1,80                  | 1,20 |

Очевидно, что при отбелке ВМ удаляются остатки гемицеллюлоз и большая часть лигнина. Отбелка проводилась при нагревании, в щелочном растворе (2% NaOH) и с использованием 50%-ной перекиси водорода [8]. Данный метод прост, быстр и малозатратен, но довольно агрессивен, так как перекись является сильным окислителем и помимо лигнина окисляется часть целлюлозы. Выход ТЦ из ВМ при таком методе отбелки варьируется в районе 50–65% (в пересчете на чистую целлюлозу) или 35–50% (с учетом всей массы ВМ). Основные контрольные характеристики ВМ и ТЦ – содержание лигнина и золы.

Анализ кислотонерастворимого лигнина основан на длительном кислотном гидролизе навески [9]. Данных по кислотонерастворимому лигнину достаточно для объективной картины общего содержания лигнина, так как он составляет более 90% всего лигнина в продуктах переработки мискантуса [5]. Определение зольности проводилось простым сжиганием и золением навески в муфельной печи Nabertherm L3/11/B180 [9].

Также выборочно проводились дополнительные анализы некоторых целлюлоз на содержание  $\alpha$ -целлюлозы и пентозанов. Например, образец, полученный при 1,5 МПа и  $\tau = 900$  с, содержал 88,09%  $\alpha$ -целлюлозы и 4,39% пентозанов. В общем массовая доля  $\alpha$ -целлюлозы в полученных образцах ТЦ находилась в интервале 86–93%.

ВМ, полученный с выдержкой, характеризовался большим содержанием лигнина, чем ВМ без выдержки. Возможно, во время выдержки образуются ароматические соединения, кислотонерастворимые, подобно лигнину в условиях проведения анализа, вследствие чего их присутствие влияет на результат определения лигнина. Несмотря на это ТЦ из ВМ после выдержки получалась немного чище по содержанию остаточного лигнина и зольности, чем из ВМ без выдержки. Можно предположить, что во время обработки в РВД при этих условиях (с выдержкой) деполимеризовалось больше лигнина, вследствие чего он лучше удалился в ходе отбелки. Судя по экспериментальным данным, чем больше выдержка, тем полнее (лучше) отбеливался ВМ, хотя для каждого давления имеется переломная (пиковая) точка в длительности выдержки, после которой результаты начинали ухудшаться: для 1,5 МПа это 900 с, а для 2,0 МПа – 1200 с.

Данный метод показал себя как довольно эффективный способ получения ТЦ приемлемого качества из российского мискантуса.

*Работа выполнена в рамках проекта фундаментальных исследований №5 Программы Президиума РАН 3.*

### Список литературы

1. Saddler J.N., Brownell H.H., Clermont L.P. Enzymatic hydrolysis of cellulose and various pretreated wood fractions // *Biotechnology and Bioengineering*. 1982. V. XXIV. Pp. 1389–1402.
2. Brownell H.H., Saddler J.N. Steam pretreatment of lignocellulosic material for enhanced enzymatic hydrolysis // *Biotechnology and Bioengineering*. 1987. V. XXIX. Pp. 228–235.
3. Веверис А.Г., Эриньш П.П., Калейне Д.А. и др. Сопоставление поведения древесины основных пород Латвийского ССР // *Химия древесины*. 1990. № 3. С. 89–95.
4. Калейне Д.А., Веверис А.Г., Полманис А.Г. и др. Автогидролиз березовой древесины // *Химия древесины*. 1990. №3. С. 101–107.
5. *Miscanthus for energy and fibre*. Edited by Michael B. Jones and Mary Walsh. London: Earthscan, 2007. Pp. 140–147.
6. Run-Cang Sun Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels. First edition 2010. Pp. 134–135.
7. Цуканов С.Н., Будаева В.В. Гидротермобарический способ получения целлюлозы из отходов злаков // *Ползуновский вестник*. 2011. №4-1. С. 236–239.
8. Рощин В.И., Носова С.И. Отбелка целлюлозы. М., 1977. С. 79–101.
9. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учебное пособие для вузов. М., 1991.

## ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ПШЕНИЧНОЙ СОЛОМЫ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

И.А. Вшивкова, Н.В. Каретникова, Р.З. Пен, А.В. Бывшев

*Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: robertpen@yandex.ru*

Однолетние растения привлекают все большее внимание как сырье для химической переработки. Это связано с быстрой возобновляемостью, совершенствованием методов заготовки, хранения и транспортировки соломы, а также с разработкой новых ресурсосберегающих и более экологически чистых способов получения волокнистых полуфабрикатов.

Выполненные ранее эксперименты подтвердили возможность переработки пшеничной соломы по разным вариантам пероксидной делигнификации с получением волокнистых полуфабрикатов приемлемого выхода и качества без использования приемов принудительной пропитки варочным раствором [1, 2].

Установлено, что пероксидной варкой соломы в присутствии смешанного катализатора с повышенным содержанием серной или пероксимонсерной кислот может быть получена микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) без разделения процесса на две ступени – делигнификацию и гидролиз.

В качестве исходного сырья использовали воздушно-сухую солому пшеницы, механически измельченную на отрезки длиной 30–50 мм. Постоянные условия делигнификации: температура 98 °С, гидромодуль 6, начальная концентрация пероксида водорода 17,3%, продолжительность изотермического варочного процесса 3 ч.

Переменный фактор варки – состав катализатора – варьировали на шести уровнях: 1 – вольфрамат натрия, молибдат натрия, серная кислота, отношение мольных долей 3 : 3 : 4 соответственно, суммарная концентрация в варочном растворе 0,1 моль/дм<sup>3</sup>; 2 – вольфрамат натрия, молибдат натрия, серная кислота, отношение мольных долей 1,5 : 1,5 : 7,0 соответственно, суммарная концентрация в варочном растворе 0,1 моль/дм<sup>3</sup>; 3 – серная кислота, концентрация в варочном растворе 0,1 моль/дм<sup>3</sup>; 4 – серная кислота, концентрация в варочном растворе 0,15 моль/дм<sup>3</sup>; 5 – пероксимонсерная кислота (кислота Каро) и серная кислота, суммарная концентрация в варочном растворе 0,1 моль/дм<sup>3</sup>; 6 – пероксимонсерная и серная кислоты, суммарная концентрация в варочном растворе 0,2 моль/дм<sup>3</sup>.

Серию опытов организовывали по плану полного факторного эксперимента для однофакторного дисперсионного анализа с двумя наблюдениями в группе.

Результаты опытов характеризовали следующими выходными параметрами: общий выход продукта – микрокристаллической целлюлозы, в процентах от исходного сырья; средняя степень полимеризации (вискозиметрия раствора в ЖВНК, ГОСТ 25438-82) и сорбционная способность целлюлозы по йоду, мг J<sub>2</sub>/г (ТУ 9199-005-12043303-95). Для математической обработки результатов использовали метод Multifactor ANOVA из пакета программ Statgraphics Plus.

На рисунках 1, 2 видно, что продукты варок распределились по двум группам. В первую группу вошли образцы целлюлозы, которые получены с катализаторами, в состав которых входили вольфрамат и молибдат натрия (составы 1 и 2). Во вторую – продукты, полученные в присутствии только минеральных кислот (составы 3–6).

При использовании в качестве катализаторов соединений металлов переменной валентности (Mo, W) делигнификация резко ускоряется, оставаясь при этом селективной, о чем свидетельствует высокий выход (около 50%) и высокая степень полимеризации (500–640) целлюлозы, полученной с составами катализаторов 1 и 2.

Серная кислота и кислота Каро вызывают гидролиз полисахаридов, следствием чего является снижение общего выхода целлюлозы. Анализ полученных данных показывает, что при увеличении в составе катализатора количества серной кислоты и кислоты Каро (составы катализатора 3–6) происходит снижение общего выхода целлюлозы (до 38–43%) и степени полимеризации (до 110–250). Одновременно с этим наблюдается увеличение сорбционной способности целлюлозы примерно от 9 (составы катализатора 1 и 2) до 14,5 мг J<sub>2</sub>/г (составы 3–6).

В соответствии с ТУ 9199-005-12043303-95 «Целлюлоза микрокристаллическая порошковая» МКЦ должна иметь вид порошка со степенью полимеризации не более 300 и сорбционной способностью не менее 10 мг J<sub>2</sub>/г. При использовании минеральных кислот (составы катализатора 3–6) получены препараты МКЦ, которые по степени полимеризации и сорбционной способности соответствовали предъявляемым требованиям.



Рис. 1. Зависимость общего выхода целлюлозы (%) от вида катализатора (средние значения и 95%-ные доверительные интервалы)



Рис. 2. Зависимость степени полимеризации целлюлозы от вида катализатора (средние значения и 95%-ные доверительные интервалы)

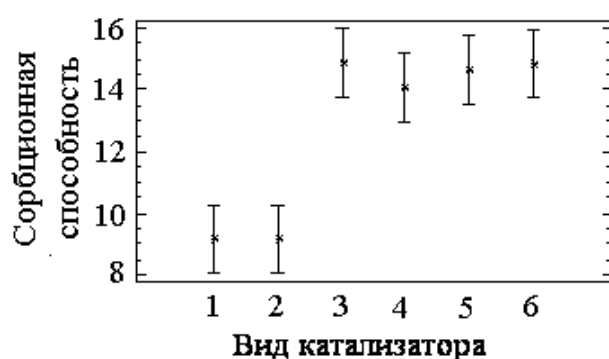


Рис. 3. Зависимость сорбционной способности целлюлозы (мг J<sub>2</sub>/г) от вида катализатора (средние значения и 95%-ные доверительные интервалы)

#### Список литературы

1. Пен Р.З., Каретникова Н.В., Леонова М.О. Влияние факторов варки на физико-химические свойства пероксидной целлюлозы из соломы // Лесной и химический комплексы – проблемы и решения : матер. Всерос. конф. Красноярск, 2004. Т. 3. С. 133–138.
2. Пен Р.З., Леонова М.О. Физико-химические свойства пероксидной целлюлозы из соломы // Лесной и химический комплексы – проблемы и решения : матер. Всерос. конф. Красноярск, 2004. Т. 3. С. 138–143.

### КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФЕРМЕНТАТИВНЫХ ЛИГНИНОВ – ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА БИОБУТАНОЛА ИЗ ДРЕВЕСИНЫ

**В.Е. Тарабанько, К.Л. Кайгородов, Ю.В. Челбина, Н.В. Коропачинская, А.А. Ильин**

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

Энергетический кризис конца второго тысячелетия, истощение мировых запасов нефти и природного газа показали, что химическая промышленность нуждается в расширении сырьевой базы. Рост интереса к производству биотоплива связан с необходимостью ресурсосбережения, обеспечения продовольственной и экологической безопасности [1]. Производство биобутанола второго поколения – интенсивно развиваемый процесс, направленный в первую очередь на производство топлива из непищевых источников углеводов, а именно древесины и отходов деревообрабатывающей промышленности, которые являются возобновляемым и неисчерпаемым сырьем [2, 3]. В ОАО «Корпорация Биотехнологии» разработана новая технология получения бутанола из целлюлозосодержащего сырья. На первой стадии производства древесина подвергается гидролизу целлюлазными ферментами. Растворы сахаров поступают на дальнейшую переработку в бутанол, ацетон и этанол. Лигнин, образующийся на стадии ферментативного гидролиза целлюлозы, используют для производства топливных пеллет [4].

Известно, что каталитическое окисление лигнинов позволяет получать ароматические оксиальдегиды: из лигнинов хвойных пород образуется ванилин, лиственные породы дают смесь ванилина и сиреневого альдегида [5], технические лигнины при окислении дают в 2–3 раза меньший выход ароматических альдегидов по сравнению с нативными [5]. При окислении бурых гнилей древесины, т.е. лигнинов, образующихся при распаде древесины под действием целлюлозоразрушающих грибов в природных условиях (ферментативные лигнины), ароматические альдегиды образуются с весьма высокими выходами [5].

Наблюдаемое превышение выходов ароматических альдегидов из ферментативных лигнинов от двух до трех раз по сравнению с техническими (в том числе применявшимися в промышленном масштабе до 70-х годов XX века лигносульфонатами) демонстрирует очевидные преимущества первых в качестве сырья для производства ванилина и сиреневого альдегида [5]. Ресурсы бурых гнилей в природе огромны, но, однако, рассеяны и поэтому бесперспективны в качестве промышленного сырья.

Развиваемая в настоящее время технология производства биобутанола создаст ресурс ферментативных лигнинов в форме дешевого отхода основного производства, аналогичных по своим свойствам и близких по структуре к лигнину бурых гнилей древесины [6]. Таким образом, ферментативные лигнины – перспективное сырье для получения ванилина и сиреневого альдегида.

Цель настоящей работы заключается в исследовании каталитического окисления ферментативных лигнинов, отхода производства биобутанола из осиновой древесины, кислородом в щелочной среде.

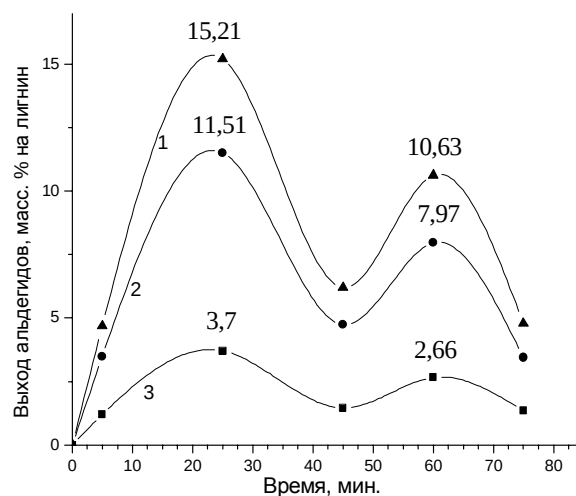
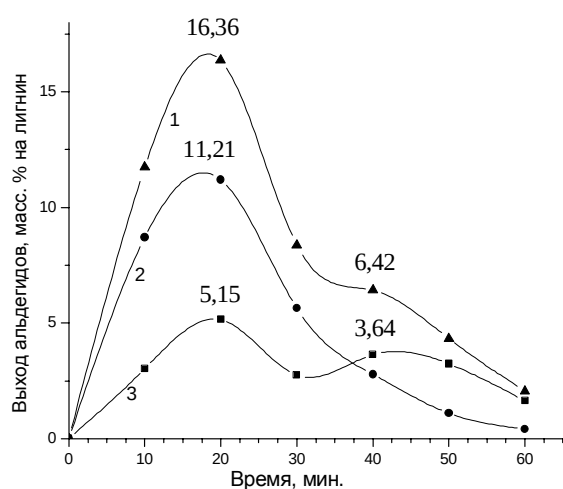
**Экспериментальная часть.** В работе использовали порошок ферментативного лигнина, продукт ферментативного гидролиза древесины, полученный на первой стадии производства биобутанола, с содержанием целлюлозы 21,8 масс. % и лигнина 55,1 масс. %. Каталитическое окисление в щелочной среде в присутствии оксида меди проводили в автоклаве из нержавеющей стали с перемешиванием магнитной мешалкой ( $800\text{--}900\text{ мин}^{-1}$ ), объемом 1 л при температуре  $120\div 170\text{ }^{\circ}\text{C}$  и парциальном давлении кислорода 0,2 МПа.

**Результаты и обсуждение.** Использованная методика позволила изучить динамику накопления альдегидов в процессе окисления ферментативного лигнина и цельной древесины осины в различных условиях.

Зависимость выхода альдегидов от времени имеет 2 максимума и устойчиво воспроизводится (рис.). Такое бимодальное распределение может быть связано с особенностями деструкции разветвленных и сетчатых полимеров [7] или наличием двух форм лигнина, обладающих различной активностью в процессах окисления [5].

В используемом реакторе время выхода на максимумы, которое можно использовать для оценки скорости реакции, почти не меняется при снижении температуры со  $170$  до  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ , и только при  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  наблюдается резкое увеличение времени выхода на первый максимум, а второй не регистрируется (табл.). Это показывает, что в области температур выше  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ , несмотря на довольно высокую интенсивность перемешивания ( $800\text{--}900\text{ мин}^{-1}$ ), процесс окисления в реакторе с магнитной мешалкой протекает в диффузионной области.

Известно, что окисление лигнинов в диффузионном режиме дает малые выходы ванилина и сиреневого альдегида [8]. Так, скорость и селективность окисления лигнинсодержащих субстратов возрастает при снижении их концентрации в растворе и увеличении интенсивности массообмена [8, 9]. Оба эти эффекта связаны с переходом из диффузионной в кинетическую область протекания процесса.



Окисление ферментативного лигнина (слева) и древесины осины (справа): 1 – суммарный выход продуктов; 2 – сиреневый альдегид; 3 – ванилин ( $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 7,5 г ферментативного лигнина; 15 г древесины; 150 мл воды)

Влияние условий окисления ферментативного лигнина и древесины осины на образование ароматических альдегидов\*

| № | Концентрация субстрата, г/л | Температура, °С | Концентрация катализатора, г/л CuO | Концентрация щелочи, г/л | Параметры максимума             |                                            |                           |
|---|-----------------------------|-----------------|------------------------------------|--------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------|
|   |                             |                 |                                    |                          | Ванилин, масс % на лигнин (мин) | Сиреневый альдегид, масс % на лигнин (мин) | Σ, масс % на лигнин (мин) |
| 1 | 44,12                       | 120             | 9,41                               | 45,29                    | 1,60 (95)                       | 1,76 (75)                                  | 3,31 (75)                 |
| 2 | 44,12                       | 130             | 9,41                               | 45,29                    | 0,98 (30)<br>1,64 (100)         | 4,66 (30)<br>2,09 (70)                     | 5,64 (30)<br>3,11 (80)    |
| 3 | 44,12                       | 140             | 9,41                               | 45,29                    | 2,33 (35)<br>3,36 (85)          | 3,60 (35)<br>2,54 (85)                     | 5,93 (35)<br>6,14 (85)    |
| 4 | 44,12                       | 150             | 6,02                               | 56,47                    | 2,78 (30)<br>1,43 (50)          | 6,50 (30)<br>0,74 (50)                     | 9,28 (30)<br>2,17 (50)    |
| 5 | 44,12                       | 160             | 6,02                               | 56,47                    | 5,15 (20)<br>3,64 (40)          | 11,21 (20)                                 | 16,36 (20)<br>6,42 (40)   |
| 6 | 44,12                       | 170             | 6,02                               | 56,47                    | 2,86 (20)<br>4,87 (70)          | 8,18 (20)<br>2,00 (70)                     | 11,04 (20)<br>6,87 (70)   |
| 7 | 88,24**                     | 160             | 6,02                               | 45,29                    | 3,70 (25)<br>2,66 (60)          | 11,51 (25)<br>7,97 (60)                    | 15,21 (25)<br>10,63 (60)  |

\*В скобках приведено время достижения максимальных концентраций ароматических альдегидов, \*\*древесина осины.

Высокие выходы альдегидов в процессе гетерогенно-каталитического окисления газообразным кислородом получены в качающемся реакторе интенсивного перемешивания, где режим окисления близок к кинетическому вплоть до температуры 160 °С [9, 10]. В таких условиях выход ароматических альдегидов при окислении порошка осинового лигнина при 160 °С достигает 31 масс. % [10]. В используемом реакторе с магнитной мешалкой массообмен менее интенсивен, и в таком режиме велика доля быстрого и глубокого, неселективного, окисления в приповерхностной области раздела фаз газ – жидкость.

В соответствии с этими закономерностями максимальные выходы альдегидов при окислении древесины осины и ферментативного лигнина составляют 15–16 масс. % в расчете на лигнин, в том числе 11% сиреневого альдегида (рис., строки 5 и 7 табл.), т.е. вдвое ниже по сравнению с максимальными результатами по окислению осинового лигнина кислородом. Тем не менее, наблюдаемое совпадение выходов ароматических альдегидов из ферментативных лигнинов и древесины означает, что ферментативный лигнин, отход производства биобутанола, окисляется в ванилин и сиреневый альдегид столь же эффективно, как и древесина.

Заметим, что полученные выходы практически совпадают с лучшими результатами окисления лигносульфонатов нитробензолом и кислородом [11, 12] и могут быть повышены при переходе процесса из диффузионной в кинетическую область. Следовательно, рассматриваемый ферментативный лигнин, как и лигнины бурных гнилей, при использовании их в качестве субстрата для получения ароматических альдегидов, потребуют меньших расходов реагентов (щелочь, кислород) по сравнению, например, с лигносульфонатами и сульфитными щелоками.

*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. Экология окружающей среды стран СНГ. И.В. Довгань «Утилизация гидролизного лигнина» [Электронный ресурс]. URL: <http://www.ecologylife.ru/utilizatsiya-2000/utilizatsiya-gidroliznyih-ligninov.html> (дата обращения 25.01.2012).
2. Minter S. Alcoholic fuels // CRC Press. Boca Raton, 2006.
3. Комаров С.М. Тулунский бутанол: топливо из леса // Химия и жизнь. 2009. № 5. С. 8–11.
4. Группа компаний «КАРСИКО» [Электронный ресурс]. URL: <http://www.karsikko.ru> (дата обращения 05.12.2011).
5. Тарабанько В.Е., Коропачинская Н.В. Каталитические методы получения ароматических альдегидов из лигнинсодержащего сырья // Химия растительного сырья. 2003. № 1. С. 5–25.
6. Рипачек В. Биология дереворазрушающих грибов. М., 1967.
7. Пен В.Р., Пен Р.З. Имитационное моделирование деструкции макромолекул лигнина с разной топологической структурой // Журнал прикладной химии. 1999. Т. 72, вып. 7. С. 1194–1198.
8. Коропачинская Н.В., Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю. Каталитическое окисление березовой древесины (*Betula Pendula* Roth.) кислородом в сиреневый альдегид и ванилин // Химия растительного сырья. 2003. №2. С. 9–14.
9. Mathias A.L., Rodrigues A.E. Production of vanillin by oxidation of pine kraft lignins with oxygen // Holzforschung. 1995. V. 49, №3. P. 273–278.
10. Тарабанько В.Е., Первышина Е.П., Невкрытова Т.А., Пен Р.З. Исследование кинетики процесса окисления осинового лигнина кислородом в щелочной среде // Химия растительного сырья. 1999. №4. С. 53–59.
11. Taraban'ko, V.E., Fomova N.A., Kuznetsov, B.N., Kudryashev A.V., Ivanchenko N.M. On the mechanism of vanillin formation in catalytic oxidation of lignin with oxygen // React. Kinet. Catal. Lett. 1995. V. 55, №1. Pp. 161–170.
12. Тарабанько В.Е., Петухов Д.В. Исследование механизма и усовершенствование процесса окислительного расщепления лигнинов в ароматические альдегиды // Химия в интересах устойчивого развития. 2003. Т. 11. С. 645–657.

## ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ АВТОГИДРОЛИЗОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ

**В.Г. Данилов<sup>1</sup>, О.В. Яценкова<sup>1</sup>, Е.Ф. Грязина<sup>1</sup>, Б.Н. Кузнецов<sup>1,2</sup>**

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

<sup>2</sup>*Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)*

Традиционно микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ) получают из высококачественного хлопкового сырья, а также отходов текстильной, целлюлозной и сельскохозяйственной промышленности [1, 2]. Известные способы получения МКЦ из древесного сырья включают стадии делигнификации с выделением целлюлозного продукта, отбелку и кислотный гидролиз неорганическими кислотами [3]. Такие технологии производства являются многоступенчатыми, ресурсозатратными и наносят ущерб окружающей среде из-за использования экологически нежелательных реагентов.

Методы окислительной делигнификации древесины с использованием «зеленых» реагентов (молекулярного кислорода, пероксида водорода, озона) позволяют существенно повысить экологическую безопасность процесса получения целлюлозы [4, 5]. Ранее авторами показано, что существенная интенсификация окислительной делигнификации древесины пероксидом водорода в среде уксусная кислота – вода происходит в присутствии сернокислотного катализатора [6] или  $\text{TiO}_2$  [7].

В настоящей работе изучена возможность снижения температуры делигнификации и сокращения расхода делигнифицирующего агента – пероксида водорода за счет использования предварительной активации древесины методом взрывного автогидролиза. Суть метода заключается в кратковременной обработке измельченной древесной биомассы перегретым водяным паром под давлением с последующим резким сбросом давления. При этом происходит разрыхление древесного материала, деполимеризация гемицеллюлоз и лигнина. Автогидролизованная древесина более легко, чем исходная может быть разделена на целлюлозу, низкомолекулярный водорастворимый лигнин и водорастворимые вещества, образующиеся при распаде гемицеллюлоз [8].

В качестве исходного сырья использовали опилки древесины осины (фракция 5–10 мм). Химический состав осины (% мас.): целлюлоза 46,3; лигнин 21,8; экстрактивные 7,8; гемицеллюлозы 24,5. Опилки подвергались взрывному автогидролизу на установке периодического действия, описанной в работах [9], в интервале температур 180–240 °С и давлении насыщенного водяного пара 1,0–3,3 МПа в течение 2 мин. Автогидролизованные опилки количественно собирали и подвергали сначала водной экстракции, а затем окислительной делигнификации пероксидом водорода. Водную экстракцию осуществляли при 100 °С, гидромодуле 50 в течение 3 ч. При этом удалялись водорастворимые вещества, до 90% имеющихся в осине гемицеллюлоз, и так называемый низкомолекулярный лигнин (1,5–2,0%). Полученный целлюлозный продукт подверглся одностадийной делигнификации смесью разбавленной уксусной кислоты и пероксида водорода в присутствии катализатора 2% мас.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Делигнификация целлюлозного остатка осуществлялась по методике, описанной в [10].

Полученную МКЦ отделяли от раствора фильтрованием, промывали дистиллированной водой до нейтральной среды, высушивали при температуре 103 °С. Содержание остаточного лигнина в полученной МКЦ, а также показатели влажности и зольности определяли по стандартным методикам [11]. Степень полимеризации (СП) МКЦ определяли в железовиннонатриевом комплексе в соответствии с ГОСТ 25438-82 на капиллярном вискозиметре типа ВПЖ-3 с постоянной 0,03 мм<sup>2</sup>/с<sup>2</sup> по методике [11].

Белизну полученной микрокристаллической целлюлозы определяли на Енисейском ЦБК на приборе БМ-1 в соответствии с ГОСТ 30113-94.

Надмолекулярную структуру МКЦ анализировали на дифрактометре PANalytical X'Pert Pro с Cu-K $\alpha$  монохроматизированным излучением ( $\lambda=0,154$ ). Съемку дифрактограмм осуществляли в интервале углов  $2\theta$  от 10 до 60° с шагом 0,01° и временем накопления импульсов в точке 4 с. Линия фона проводилась примерно касательно к минимумам при 10,2–10,5 Å. Индекс кристалличности образцов МКЦ рассчитывали на основании данных рентгеновской дифрактометрии по [12].

Изучено влияние температуры процесса автогидролиза и концентрации пероксида водорода в реакционной смеси на выход МКЦ, содержание в ней остаточного лигнина и белизну. Известно [9], что в процессе автогидролиза при повышенных температурах протекают реакции деацетилирования полисахаридов гемицеллюлоз с образованием уксусной, муравьиной кислот. Органические кислоты катализируют реакции гидролиза эфирных связей в лигноуглеводном комплексе древесины. Таким образом, осуществление последующей делигнификации автогидролизованной древесины возможно в более мягких условиях – при температуре 110 °С, гидромодуле не выше 10, в течение 3 ч.

Максимальный выход МКЦ из автогидролизованной древесины осины составил 32,3% от массы абсолютно сухих опилок (табл.), но содержание остаточного лигнина в этом образце осталось 1,2% мас. Минимальное количество остаточного лигнина (менее 1% мас.) присутствует в образцах, автогидролиз которых осуществлен при температуре 210–240 °С. При этом выход МКЦ 31,0–31,9% мас. мало снижается при увеличении концентрации пероксида водорода в реакционной смеси с 6,4 до 8,2% мас. Увеличенная концентрация пероксида водорода в данной реакционной смеси способствует получению МКЦ с белизной 84–85%.

Благодаря тому, что делигнификацию, отбелку и кислотный гидролиз автогидролизованной древесины проводят в одну стадию, расход пероксида водорода в процессе получения МКЦ составляет от 2,0 до 2,5 г на 1 г полученной МКЦ (табл.). Это в два раза меньше, чем при двухстадийном процессе получения микрокристаллической целлюлозы [5]. С увеличением температуры активации древесных опилок осины от 180 до 240 °С и давления насыщенного пара в реакторе в процессе автогидролиза, уменьшается степень полимеризации полученной МКЦ от 187 до 83. Отметим, что СП промышленных образцов МКЦ составляет < 250.

Надмолекулярная структура полученной МКЦ изучена методом рентгеновской дифрактометрии (рис.). Хорошо окристаллизованный и однородный по параметрам решетки материал дает узкие и высокие дифракционные пики [13]. Чтобы оценить кристалличность полимера в результате его модифицирования определяли индекс кристалличности ( $Kp$ ). Предварительно находили «профиль» аморфного рассеяния. Рентгенограмма такого участка целлюлозы имеет характерный диффузионный характер с максимумом при  $2\theta = 18,5\text{--}19,0^\circ$ . Характерные пики в области  $2\theta = 15\text{--}16^\circ$  связаны с дифракцией рентгеновских лучей от плоскостей 101 и  $10\bar{1}$  кристаллической решетки целлюлозы I. Интенсивность пикового рефлекса в области  $2\theta = 22,5^\circ$  соответствует плоскости 002 кристаллической решетки природной целлюлозы I [13].

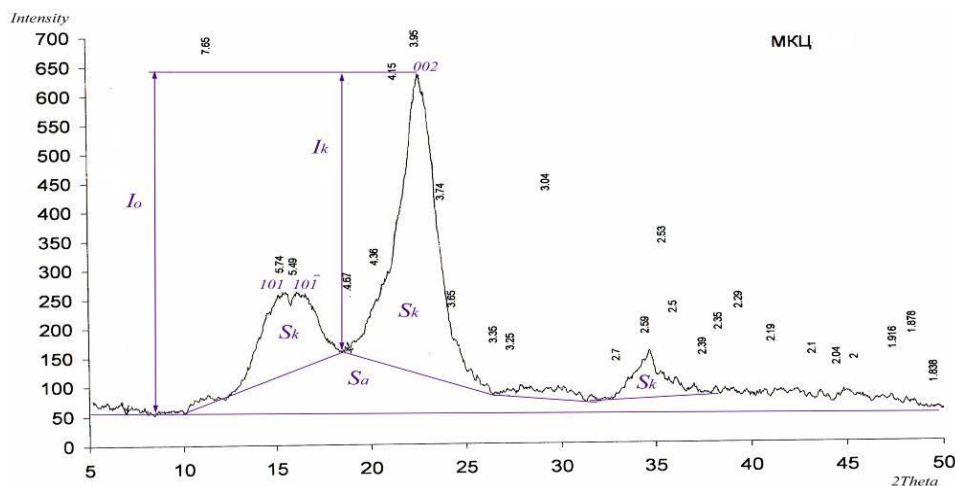
Рассчитанные значения  $Kr$  образцов МКЦ составляют 0,60–0,65 (табл. 1), что сопоставимо с индексами кристалличности промышленных образцов МКЦ из древесной сульфатной и сульфитной целлюлозы (0,65–0,67) [13]. У всех полученных образцов МКЦ индексы кристалличности выше, чем у природной исходной целлюлозы. Это свидетельствует об удалении аморфной части в результате одностадийной делигнификации автогидролизованной древесины осины и об увеличении количества материала, имеющего трехмерную упорядоченность в направлении по нормали к плоскости 002 [13].

## Влияние условий автогидролиза и делигнификации на выход и структурные характеристики МКЦ

| Параметры авто-<br>гидролиза |           |           | Одностадийная делигнификация автогидролизованной древесины |                               |                                |                                 |                                                       |                                                                         | Характеристика МКЦ |     |      |
|------------------------------|-----------|-----------|------------------------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|--------------------|-----|------|
|                              |           |           | Состав раствора, % мас.                                    |                               |                                | Выход МКЦ,<br>% мас.<br>(±2,5%) | Содержание<br>остаточного<br>лигнина в<br>МКЦ, % мас. | Расход 100%<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> г на 1 г<br>МКЦ<br>(±2,5%) | Белиз-<br>на, %*   | СП  | Kp   |
| T, °C                        | P,<br>МПа | τ,<br>мин | CH <sub>3</sub> COOH                                       | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |                                 |                                                       |                                                                         |                    |     |      |
| 180                          | 1,0       | 2         | 23,6                                                       | 6,4                           | 2                              | 32,3                            | 1,2                                                   | 2,0                                                                     | 82,5               | 187 | 0,60 |
| 190                          | 1,2       | 2         | 23,6                                                       | 6,4                           | 2                              | 31,7                            | 1                                                     | 2,0                                                                     | 83,2               | 165 | 0,64 |
| 210                          | 1,9       | 2         | 23,6                                                       | 8,2                           | 2                              | 31,9                            | < 1                                                   | 2,5                                                                     | 85,0               | 170 | 0,64 |
| 220                          | 1,9       | 2         | 23,6                                                       | 7,3                           | 2                              | 31,0                            | < 1                                                   | 2,35                                                                    | 84,0               | 108 | 0,65 |
| 230                          | 2,8       | 2         | 23,6                                                       | 6,4                           | 2                              | 30,2                            | < 1                                                   | 2,1                                                                     | 83,0               | 83  | 0,62 |
| 240                          | 3,3       | 2         | 23,6                                                       | 6,4                           | 2                              | 30,4                            | < 1                                                   | 2,1                                                                     | 83,0               | 90  | 0,63 |

Обозначения: Т – температура, Р – давление,  $\tau$  – продолжительность, СП – степень полимеризации,  $K_p$  – индекс кристалличности. Параметры одностадийной делигнификации: Т 110 °С, гидромодуль 10, продолжительность 3 ч

\* по ГОСТ 30113-94



Рентгенограмма МКЦ из автогидролизованной древесины осины и схема определения кристаллических (Sk) и аморфных (Sa) площадей и интенсивностей рассеивания (Ik, Io) рентгеновских лучей



## Список литературы

1. Sarwar Jahan M. et al. // Cellulose. 2011. V. 18. Pp. 451–459.
2. Amidon T.E. et al. // J Biobased Mater Bioenergy. 2008. V. 2, N2. Pp. 100–120.
3. Vasiliu-opera C, Nicoleanu J. // Polym. Plast. Technol. Eng. 1990. V. 32, N3. Pp. 181–214.
4. Weinstock L.A., Atalla R.H., Reiner R.S. // J. Mol. Catal. A. 1997. V. 116. Pp. 59.
5. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Kozlov I.A., Taraban'ko V.E., Ivanchenko N.M., Alexandrova N.B. // Catalysis Today. 2002. V. 75. Pp. 211–217.
6. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Yatsenkova O.V. // React. Kinet. Catal. Lett. 2008. V. 94, N2. Pp. 311–317.
7. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Yatsenkova O.V. // React. Kinet. Catal. Lett. 2009. V. 97, N2. Pp. 295–300.
8. Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Тарабанько В.Е. // Рос. хим. ж. 2004. Т. XLVIII, №3. С. 4–20.
9. Кузнецова С.А., Александрова Н.Б., Кузнецов Б.Н. // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т. 9, №5. С. 655–665.
10. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Yatsenkova O.V., Petrov A.V. // React. Kinet. Mech. Catal. 2011. V. 104, N2. Pp. 337–343.
11. Оболенская А.В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.
12. Иоелович М.Я., Веверис Г.П. // Химия древесины. 1987. №5. С. 72–80.
13. Целлюлоза и ее производные: под ред. Н.Байклза, Л. Сегала. М., 1974.

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЛИГНИНОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ПИХТЫ, БЕРЕЗЫ И ОСИНЫ

**И.Г. Судакова, Н.В. Гарынцева, Б.Н. Кузнецов**

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

Лигнин является вторым по распространенности в природе биополимером, уступающим по запасам только целлюлозе. Массовая доля лигнина в древесине хвойных пород составляет в среднем 28–30%, а в древесине лиственных пород 18–24% [1].

Известные технологии химической переработки древесины и новые перспективные методы ее переработки используют только карбогидратную составляющую древесины. Актуальной остается проблема утилизации технических лигнинов, образующихся в качестве побочных продуктов [2, 3]. Разработка эффективных способов утилизации лигнинов невозможна без знаний об их составе и строении.

Целью данной работы являлось изучение структуры и состава лигнинов, полученных новым экологически безопасным методом окислительной делигнификации древесины пихты, березы и осины [4] для определения возможных областей их применения.

В качестве исходного сырья использовали древесные опилки хвойных и лиственных пород древесины, произрастающих в Красноярском крае: пихты сибирской (*Abies sibirica*), березы повислой (*Betula pendula* Roth) и осины обыкновенной (*Populus tremula*). Делигнификацию растительного сырья осуществляли водным раствором уксусной кислоты с добавлением пероксида водорода и сернокислотного катализатора (2% масс.) в реакторе из нержавеющей стали, объемом 300 см<sup>3</sup> по методике [5].

Регистрацию спектров в области 4000–400 см<sup>-1</sup> осуществляли на ИК-спектрометре Tensor 27 (фирма Bruker, Германия). Обработка спектральной информации проведена с использованием пакета программ OPUS, версия 5.0. Образцы для съемки ИК-спектров поглощения готовили прессованием 2 мг лигнина в матрице бромистого калия.

Спектры ЯМР записали на спектрометре Bruker Avance III 600 MHz, с привязкой к дейтериевому сигналу растворителя. Химический сдвиг (ХС) вычисляли относительно сигнала растворителя (CDCl<sub>3</sub>), используя его как внутренний стандарт.

В таблице 1 приведена общая характеристика полученных лигнинов окислительной делигнификации. Наибольшее содержание сопутствующих – экстрактивных веществ – наблюдается в лигнине березы, наименьшее в лигнине пихты. Зольность полученных лигнинов определяется зольностью исходного сырья.

В ИК-спектрах лигнинов окислительной делигнификации древесины пихты, березы и осины присутствуют основные полосы поглощения, характеризующие их ароматическую природу и функциональный состав.

Характеристическая полоса поглощения при 3390 см<sup>-1</sup> (лигнин пихты), 3387 см<sup>-1</sup> (лигнин березы), 3375 см<sup>-1</sup> (лигнин осины), принадлежит О–Н валентным колебаниям гидроксильных групп, вовлеченных в водородную связь. Скелетные колебания ароматического кольца проявляются в трех полосах поглощения при 1600, 1503, 1433 см<sup>-1</sup>.

Полосы колебания в области 1365–1370 см<sup>-1</sup> принадлежат алифатическим С–Н симметричным деформационным колебаниям в метильной группе и плоскостным деформационным О–Н колебаниям в фенолах. Интенсивная полоса поглощения в ИК-спектре лигнина пихты при 1265 см<sup>-1</sup> указывает на скелетные колебания гваяцильного кольца. Скелетные и С–Н колебания сиригильного кольца в спектрах лигнина березы и осины проявляются при 1220 и 1124 см<sup>-1</sup> соответственно [6].

Отличительной особенностью ИК-спектров уксуснокислотных лигнинов является высокая интенсивность полосы поглощения при 1712 см<sup>-1</sup>, принадлежащая С=О валентным колебаниям в несопряженных карбонильных группах.

ЯМР <sup>1</sup>H-спектр лигнинов пихты, березы и осины в области ХС 7,20–6,25 обнаруживает основное различие хвойных и лиственных лигнинов: лигнины березы и осины имеют более выраженный и интенсивный сигнал водорода в положении 2,6 ароматического кольца, чем лигнин пихты. Это является следствием принадлежности хвойного лигнина пихты к гваяцильному типу, а лиственных лигнинов березы и осины к сиригильному типу лигнинов.

Типы связей, осуществляемые между фенилпропановыми структурными единицами в анализируемых лигнинах (рис.), проявляются в химических сдвигах соответствующих протонов.

Наличие в лигнинах структурных фрагментов с β–О–4 арил-эфирной связью подтверждается сигналами химического сдвига протонов: Н<sub>α</sub> (ХС 6,25–6,10); Н<sub>β</sub> (ХС 5,20–4,50) и Н<sub>γ</sub> (ХС 4,50–3,95). Структура со связью фенилпропановых единиц по типу β–1 проявляется сигналами химических сдвигов протонов: Н<sub>α</sub> (6,25–6,10); Н<sub>β</sub> (3,55–2,50) Н<sub>γ</sub> (4,50–3,95). Присутствие пинорезинольной структуры (связь фенилпропановых единиц по типу β–β) в составе выделенных лигнинов подтверждается сигналом химического сдвига протонов в диапазонах: Н<sub>α</sub> (5,20–4,50) Н<sub>β</sub> (3,55–2,50) Н<sub>γ</sub> (4,50–3,95).

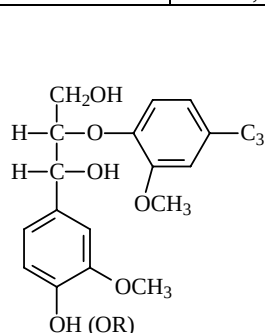
Таким образом, исследование лигнинов, полученных окислительной делигнификацией древесины в среде разбавленной уксусной кислоты и пероксида водорода, методом ИК-спектроскопии показало присутствие в структуре лигнинов, большого числа карбоксильных групп, что свидетельствует об их высокой химической активности. Вместе с тем, согласно данным ЯМР лигнины, выделенные окислительной делигнификацией пихты, березы и осины сохраняют ароматическую структуру и основные типы связей.

Данные полученные с использованием ИК- и ЯМР-спектроскопии, свидетельствуют о сохранении основных фенилпропановых структурных единиц в исследуемых лигнинах и одновременном содержании в них большого числа реакционно-способных кислородсодержащих (в основном карбоксильных и карбонильных) функциональных групп.

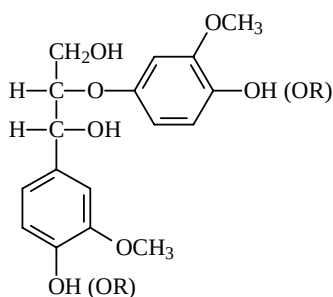
Такая особенность лигнинов, полученных окислительной делигнификацией, а также применение экологически безопасных реагентов при их получении, позволяет использовать эти лигнины в качестве связующих при получении древесных плитных материалов и энтеросорбентов.

Таблица 1. Общая характеристика лигнинов окислительной делигнификации, выделенных из различных пород древесины

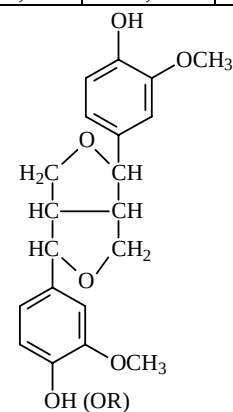
|               | Лигнин<br>Класона, % | Экстрактивные<br>вещества, % | Влажность, % | A <sup>d</sup> , % | Элементный состав, % |     |      |
|---------------|----------------------|------------------------------|--------------|--------------------|----------------------|-----|------|
|               |                      |                              |              |                    | С                    | Н   | О    |
| Лигнин пихты  | 84,5                 | 3,7                          | 6,6          | 1,17               | 61,2                 | 5,1 | 33,0 |
| Лигнин березы | 70,7                 | 19,9                         | 5,7          | 0,18               | 62,8                 | 5,1 | 31,9 |
| Лигнин осины  | 76,6                 | 10,8                         | 6,0          | 0,19               | 62,7                 | 5,4 | 31,4 |



β–О–4 арил-эфирная связь



β–1 связь



β–β эфирная связь  
(пинорезинольная структура)

Основные типы связей в лигнинах

Данные, представленные в таблице 2, показывают возможность использования лигнинов окислительной делигнификации в качестве связующих.

Как видим из таблицы 2, прочностные показатели древесных композитов, полученных с использованием в качестве связующего вещества исследуемых лигнинов, удовлетворяют техническим требованиям, предъявляемым к промышленным плитным материалам [7].

Для получения энтеросорбентов на основе лигнинов окислительной делигнификации проводили их обработку 0,4% раствором NaOH, 0,4% раствором NaHCO<sub>3</sub> и горячей водой.

Таблица 2. Физико-механические характеристики древесных плитных материалов, полученных из опилок сосны с применением исследуемых лигнинов в качестве связующего вещества. Условия: содержание лигнина – 40% масс.; температура прессования – 165 °С; давление прессования – 10 МПа

| Вид связующего вещества | Плотность, кг/м <sup>3</sup> | Предел прочности при изгибе, МПа | Водопоглощение за 2 ч, % | Набухание по толщине за 2 ч, % |
|-------------------------|------------------------------|----------------------------------|--------------------------|--------------------------------|
| Лигнин пихты            | 844                          | 28                               | 18 / 7*                  | 15                             |
| Лигнин березы           | 835                          | 24                               | 15 / 5                   | 10                             |
| Лигнин осины            | 823                          | 21                               | 22 / 8                   | 18                             |

\*В знаменателе представлены данные после модифицирующей обработки пресс-массы 0,5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Качество энтеросорбентов оценивали по способности поглощать вещества – маркеры, используемые в фармакологии. Йод и метиленовый синий (МС), имитирующие низкомолекулярные токсиканты, а также желатин для оценки белковосвязывающей активности. Установлено, что использование раствора NaHCO<sub>3</sub> при обработке лигнинов предпочтительней, чем раствором NaOH и водой. При данном способе обработки показатели адсорбционной способности находятся в пределах: по йоду – 34,7–39,0%; по МС – 88,4–89,2 мг/г; по желатину – 183,0–212,0 мг/г и превышают аналогичные показатели промышленного энтеросорбента «Полифепан».

Таким образом, при окислительной делигнификации древесины пихты, березы и осины образующиеся лигнины сохраняют ароматическую природу и имеют реакционно-способные карбоксильные и карбонильные группы, что позволяет использовать их в качестве связующих при производстве древесных плитных материалов, а также в качестве энтеросорбентов, для связывания и выведения токсикантов различной природы.

### Список литературы

1. Зарубин М.Я., Крутов С.М. Основы органической химии лигнинов. СПб., 2010, 272 с.
2. Гелес И.С. Древесное сырье – стратегическая основа и резерв цивилизации. Петрозаводск, 2007. 499 с.
3. Ковернинский И.Н., Комаров В.И., Третьяков С.И., Богданович Н.И., Соколов О.М., Кутакова Н.А., Селянина Л.И. Комплексная химическая переработка древесины. Архангельск, 2002. 347 с.
4. 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. 1–11.
5. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Celzard A., Garyntseva N.V., Ivanchenko N.M. and Petrov. A.V. Binding Properties of Lignins obtained at Oxidative Catalytic Delignification of Wood and Straw // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2011. V. 4, N1. Pp. 3–10.
6. Faix O. Classification of lignins from different botanical origins by FTIR spectroscopy // Holzforschung. 1991. V. 45. (Suppl.). Pp. 21–27.
7. ГОСТ 10632-89. Плиты древесностружечные. Технические условия.

### ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ ЛИГНИНА В ЭТАНОЛЕ В ДО- И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

**В.И. Шарыпов<sup>1</sup>, С.В. Барышников<sup>1</sup>, Н.Г. Береговцова<sup>1</sup>, Л.И. Гришечко<sup>1</sup>, А. Селзард<sup>2</sup>, Б.Н. Кузнецов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН, К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия),  
e-mail: sharypov@icct.ru

<sup>2</sup>Institut Jean Lamour – UMR CNRS, 27, rue du Merle Blanc, Epinal, 7198 (France)

В настоящее время лигнин является крупнотоннажным отходом целлюлозно-бумажной промышленности, а в случае развития производства биоэтанола и биобутанола ферментацией полисахаридов из непищевой биомассы его ресурсы значительно возрастут. Термическое растворение лигнина в низших алифатических спиртах является перспективным способом его утилизации [1, 2]. Основными продуктами превращения лигнина в этом процессе являются алкилпроизводные фенолов, которые рассматриваются в качестве сырья для производства

высокооктановых компонентов бензинов – алкилзамещенных бензолов. Эффективность этого процесса может быть повышена при использовании растворителей, находящихся в сверхкритическом состоянии.

В настоящей работе изучен процесс термического растворения в до - и сверхкритических условиях, в этаноле образцов лигнина, выделенных разными методами из древесины осины.

Щелочной и сернокислотный лигнины получали по известным методикам. Уксусно-кислотный лигнин выделяли из его раствора, образующегося в процессе делигнификации древесины осины, смесью 24,7% мас.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 5,3% мас.  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 2% мас.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Высаживание лигнина проводили вливанием концентрата раствора в воду. В результате лигнин выпадал в осадок. Выход уксусно-кислотного лигнина составлял 8–13% мас. Характеристики исследуемых лигнинов приведены в таблице.

Терморастворение лигнинов в этаноле проводили во вращающемся автоклаве емкостью 0,25 л. Количество спирта изменяли от 0,17 до 1,19 моль. Температуру проведения экспериментов варьировали в интервале 340–420 °С при продолжительности эксперимента 1 ч. Рабочее давление в автоклаве изменялось в зависимости от температуры и количества загружаемого спирта от 3 до 26 МПа.

После проведения эксперимента и охлаждения автоклава до комнатной температуры определяли объем и состав газообразных продуктов. Содержимое автоклава разгружали количественно и экстрагировали этиловым спиртом. От экстракта отбирали аликвотную часть для исследования. От основной части отгоняли растворитель, и экстракт доводили до постоянной массы сушкой под вакуумом (0,2 мм рт. ст.) при комнатной температуре. Выход экстракта, выкипающего при температурах выше 180 °С, определяли весовым методом. Твердый остаток высушивали до воздушно сухого состояния. По убыли веса рассчитывали степень конверсии лигнина.

Проведено исследование влияния температуры процесса терморастворения лигнинов в этаноле на степень конверсии образцов, выход газообразных и жидких продуктов. Установлено, что степень превращения лигнинов увеличивается с ростом температуры, и достигает максимального значения при 400 °С (рис. 1). В этих условиях ее величина изменяется в зависимости от типа лигнина в интервале 43,9–57,6% мас. Суммарный выход экстрагируемых спиртом продуктов составил: для серно-кислотного лигнина 30,9–32,4% мас., для щелочного лигнина 38,9–39,8% мас., для уксусно-кислотного 31,4–34,8% мас. Дальнейшее увеличение температуры выше 400 °С приводит к снижению степени конверсии образцов, увеличению выхода газообразных продуктов. Одновременно резко снижается выход жидких продуктов, вероятно в результате инициирования процессов их термического разложения в газы и не растворимые в спирте продукты.

#### Элементный состав образцов лигнина

| Тип лигнина       | Содержание, % мас.* |      |     | Зольность, % мас.* |
|-------------------|---------------------|------|-----|--------------------|
|                   | С                   | О    | Н   |                    |
| Уксусно-кислотный | 63,7                | 33,0 | 5,2 | 0,1                |
| Щелочной          | 61,9                | 31,9 | 5,5 | 0,1                |
| Серно-кислотный   | 64,6                | 30,4 | 5,2 | 0,6                |

\*В расчете на абсолютно сухой лигнин.

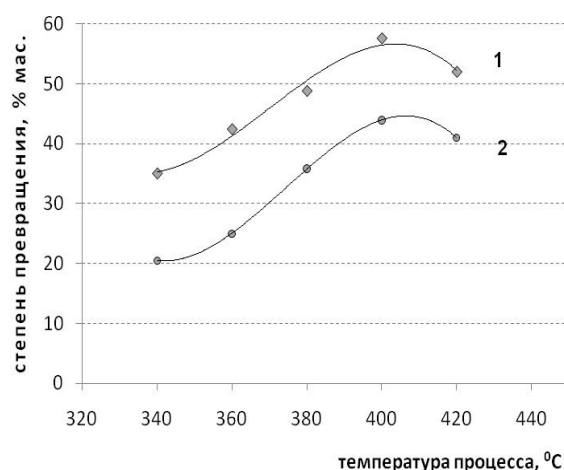


Рис. 1. Влияние температуры процесса терморастворения в этиловом спирте на степень превращения 1 – уксусно-кислотного лигнина, 2 – серно-кислотного лигнина. Загрузка спирта 0,17 моль

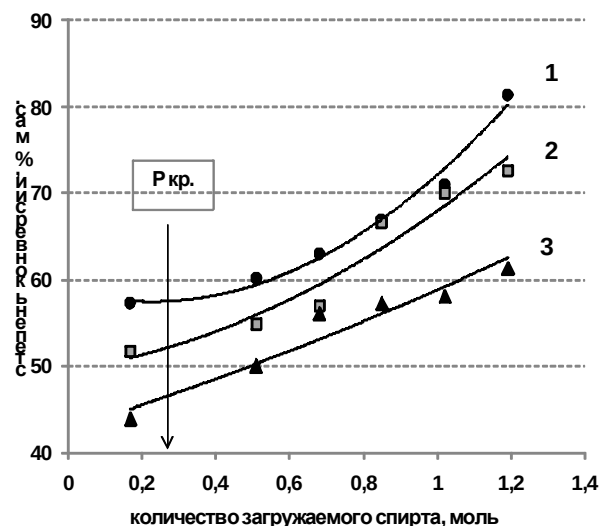


Рис. 2. Влияние количества загружаемого спирта на степень конверсии образцов лигнина в процессе их терморастворения в этаноле: 1 – уксусно-кислотный, 2 – щелочной, 3 – серно-кислотный лигнин. Температура процесса 400 °С

Количество загружаемого в автоклав спирта оказывает существенное влияние на показатели термического растворения исследуемых образцов лигнина. Значение критического давления для этанола – 6,3 МПа указано на рисунках 2 и 3 стрелкой. При максимальной загрузке расчетная плотность флюида достигала 0,24 г/см<sup>3</sup>. Увеличение загрузки спирта в выбранном интервале значений приводит к росту степени конверсии образцов лигнина (рис. 2), которая достигает 61–81% мас. в зависимости от способа выделения лигнина, что в 1,3–1,5 раза выше, чем при терморазворении в до критических условиях. Увеличение конверсии обусловлено образованием фракции жидких продуктов, выкипающих выше 180 °С, выход которой увеличился для исследуемых образцов лигнина в 2,8–3,1 раза (рис. 3). Полученные результаты могут быть объяснены повышением эффективности экстракции продуктов термпревращения лигнинов сверхкритическим флюидом при увеличении его плотности.

Аликвотную часть экстракта анализировали методом хромато-масс-спектрометрии с использованием хроматографа Agilent 7890A, снабженного детектором селективных 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.

Предварительное исследование экстракта продуктов термического превращения лигнинов с помощью синхронного термоанализатора STA-449C Jupiter показало, что не менее 85% мас. экстрагируемых веществ переходит в паровую фазу до температуры 280 °С.

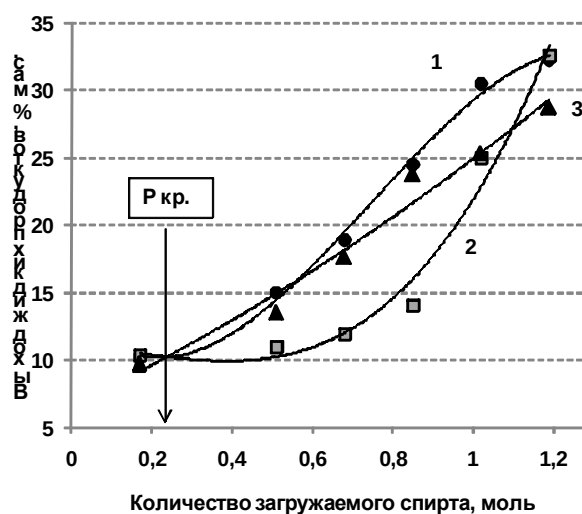


Рис. 3. Влияние количества загружаемого спирта на выход фракции жидких продуктов с температурой кипения >180 °С, образующихся в процессе терморазворения образцов лигнина в этаноле: 1 – уксусно-кислотный, 2 – щелочной, 3 – серно-кислотный лигнин. Температура процесса 400 °С

Установлено, что жидкие продукты терморазворения образцов лигнина в этаноле характеризуются значительным количеством фенолов, содержание которых меняется в зависимости от типа лигнина в пределах 42,0–56,4% от суммы площадей всех детектируемых пиков. Способ выделения лигнинов оказывает существенное влияние на состав продуктов их терморазворения. Высокое содержание уксусной кислоты 17,4% мас. и алифатических углеводов 8,1% характерно для продуктов разложения уксусно-кислотного лигнина. Максимальное общее содержание фенолов 56,4% и ароматических углеводов 5,1% обнаружено в продуктах из серно-кислотного лигнина, этилпроизводных фенолов 30,1% – в продуктах превращения щелочного лигнина.

Показано, что в процессе терморазворения образцов лигнина происходит алкилирование образовавшихся продуктов этиловым спиртом.

### Список литературы

1. Kleinert M., Barth T. Towards a Lignin-cellulosic Biorefinery: Direct One-Step Conversion of Lignin to Hydrogen-Enriched Biofuel // *Energy & Fuels*. 2008. V. 22. Pp. 1371–1379.
2. Calvo-Flores F.G., Dobado J.A. Lignin as Renewable Raw Material // *ChemSusChem*. 2010. V. 3. Pp. 1227–1235.

## ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ ЛИГНИНА, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

**В.И. Шарыпов<sup>1</sup>, Л.С. Тарасова<sup>2</sup>, Н.Г. Береговцова<sup>1</sup>, Л.И. Гришечко<sup>1</sup>, А. Селзард<sup>3</sup>, Б.Н. Кузнецов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт химии и химической технологии СО РАН, К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 (Россия),  
e-mail: sharypov@icct.ru*

<sup>2</sup>*Красноярский научный центр СО РАН, Красноярск (Россия)*

<sup>3</sup>*Institut Jean Lamour – UMR CNRS, 27, rue du Merle Blanc, Epinal, 7198 (France)*

Разработка эффективных методов целенаправленной трансформации лигнина требует изучения его структурных особенностей и термохимических свойств. Основными структурными фрагментами макромолекул лигнина являются р-гидроксифенильные, гваяцильные и сиригильные фенилпропановые единицы, связанные между собой различными С–О и С–С связями, образуя пространственно разветвленный полимер нерегулярного строения [1]. Показано, что в биомассе растений макромолекулы лигнина могут быть химически связаны с полисахаридами, образуя блоксополимеры [2]. Такое строение нативного лигнина не позволяет извлечь его из древесины в неизменном виде, поэтому исследованиям подвергаются образцы лигнина, выделенного из древесины тем или иным известным способом [3]. Состав и свойства таких образцов определяются как типом биомассы и особенностями ее произрастания, так и способом выделения лигнина.

В настоящей работе проведено исследование термических превращений образцов лигнина, выделенных из древесины осины различными методами.

В работе использовалась древесина осины влажностью 3,9% мас., с фракцией менее 2 мм, заготовленная в окрестностях Красноярска. Щелочной и серно-кислотный лигнины получали по известным методикам. Уксусно-кислотный лигнин выделяли из его раствора, образующегося в процессе делигнификации древесины осины, смесью 24,7% мас.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 5,3% мас.  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 2% мас.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Высаживание лигнина проводили вливанием концентрата раствора в воду. В результате лигнин выпадал в осадок. Выход уксусно-кислотного лигнина составлял 8–13% мас.

Термические свойства лигнинов исследовали с использованием синхронного термоанализатора STA-449C Jupiter, совмещенного с масс-спектрометром QMS 403C Aeolos. Образцы массой 8,5±0,2 мг подвергались нагреванию от 40 до 1000 °С со скоростью 10 °С /мин. в динамической атмосфере аргона со скоростью потока 40 мл/мин.

Полученные результаты показали, что интенсивное термическое разложение выбранных образцов лигнина начинается при 185 °С (уксусно-кислотный лигнин) – 210 °С (серно-кислотный лигнин) и заканчивается при 630–640 °С (рис. а). В этом интервале температур степень конверсии в летучие продукты серно-кислотного лигнина была на 6–12% мас. ниже, чем щелочного и уксусно-кислотного. Процесс термического разложения образцов лигнинов может быть разделен на две стадии (рис.). Первая стадия наиболее отчетливо проявляется на дифференциальной кривой потери массы в виде пика при 311 °С в процессе разложения уксусно-кислотного лигнина. На наличие этой стадии в процессе разложения серно-кислотного и щелочного лигнинов указывают перегибы на дифференциальных кривых потери массы при 270 и 250 °С, соответственно. Вторая стадия, основная, для всех типов лигнина характеризуется ярко выраженными пиками в области температур 364–407 °С, при этом скорость разложения серно-кислотного и щелочного лигнинов в точке перегиба кривой достигала 3,4–3,5 и 2,1% мас./мин для уксусно-кислотного лигнина.

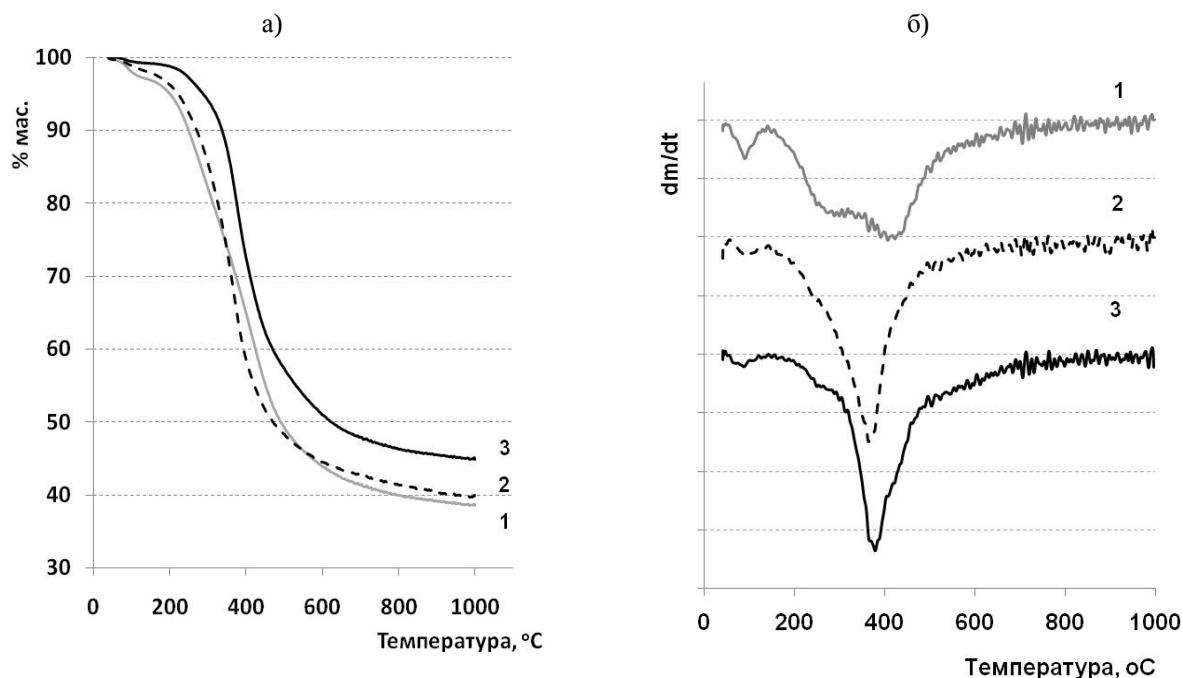
Способ выделения лигнинов оказывает существенное влияние на показатели их термического превращения, рассчитанные из результатов термогравиметрических исследований (табл. 1). Максимальные показатели степеней превращения в летучие продукты как на стадии 1, так и суммарные (стадия 1 + стадия 2) были получены для уксусно-кислотного лигнина. Температуры максимумов разложения для щелочного лигнина существенно ниже соответствующих показателей для уксусно-кислотного и серно-кислотного лигнинов.

Летучие продукты разложения лигнинов анализировались методом масс-спектрометрии. Выбор исследуемых масс был произведен в соответствии с литературными данными. Наиболее высокую интенсивность имеют кривые изменения интенсивности ионного тока от температуры термического разложения лигнинов с  $m/z$  – 18 и  $m/z$  – 44, отнесенные соответственно к  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . Кроме того, были детектированы сигналы с  $m/z$  – 16 ( $\text{CH}_4$ ), с  $m/z$  – 30 ( $\text{HCHO}$ ), с  $m/z$  – 34 (алифатические углеводороды), с  $m/z$  – 79 (ароматические углеводороды), с  $m/z$  – 94 (фенолы) и ряд других менее интенсивных сигналов.

На кривой изменения интенсивности сигнала для  $m/z$  – 18 можно выделить несколько областей. Первая, при 98 °С, очевидно, соответствует удалению остатков воды при сушке образца. Вторая, в области 180–600 °С, соответствует первой и второй стадиям разложения лигнина, с образованием основного количества летучих

продуктов. При этом, в данной области усиливаются интенсивность  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCHO}$ . Третья область, с максимумом при  $700^\circ\text{C}$ , не сопровождается значительными потерями массы и, вероятно, связана с протеканием реакций конденсации.

В таблице 2 приведены интегральные интенсивности исследуемых масс. При интегрировании площадей пиков за нулевую линию принимали фоновую интенсивность для каждой массы, результат интегрирования нормировали на навеску образца.



Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые потери массы для образцов лигнина, выделенных из древесины осины: 1 – уксусно-кислотным, 2 – щелочным и 3 – серно-кислотным методами.

Таблица 1. Показатели термического разложения лигнинов, рассчитанные из результатов термогравиметрических исследований образцов лигнинов

| Тип лигнина       | Температура максимумов, $^\circ\text{C}$ |          | Степень конверсии, % мас. |           |
|-------------------|------------------------------------------|----------|---------------------------|-----------|
|                   | Стадия 1                                 | Стадия 2 | Стадия 1                  | Суммарная |
| Уксусно-кислотный | 311                                      | 407      | 13,0                      | 61,4      |
| Щелочной          | 250                                      | 364      | 4,4                       | 60,2      |
| Серно-кислотный   | 270                                      | 378      | 4,3                       | 55,2      |

Таблица 2. Интегральная интенсивность некоторых исследуемых масс (условные единицы) летучих продуктов термического разложения лигнинов

| Тип лигнина      | $\text{CH}_4$<br>$m/z = 16$ | $\text{H}_2\text{O}$<br>$m/z = 18$ | $\text{HCHO}$<br>$m/z = 30$ | $\text{CO}_2$<br>$m/z = 44$ |
|------------------|-----------------------------|------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Уксуснокислотный | 5,910                       | 36,065                             | 1,210                       | 28,027                      |
| Щелочной         | 4,699                       | 25,763                             | 1,647                       | 7,083                       |
| Сернокислотный   | 8,320                       | 31,656                             | 1,257                       | 18,604                      |

Из таблицы следует, что в ряду исследуемых образцов наибольшее количество метана образуется при термическом разложении серно-кислотного лигнина, при этом для всех образцов основная часть метана образуется на второй стадии. Наибольшее количество  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  образуются в случае разложения уксусно-кислотного лигнина. Следует подчеркнуть, что значительная часть этих веществ образуется на первой стадии: 17,7 и 21,4% мас. от общего количества  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , соответственно. Эти данные показывают, что образование летучих продуктов в процессе термической деструкции лигнинов происходит в результате деструкции связей, содержащих кислород. Согласно литературным данным в этой области температур при пиролизе лигнина могут разрушаться следующие связи в структурном звене лигнина: при  $250^\circ\text{C}$   $\text{C}_\beta - \text{C}_\gamma$  с  $\gamma$ -спиртовой группой, при  $300^\circ\text{C}$   $\text{C}_{\alpha\beta} - \text{C}_\alpha$  с  $\alpha$ -бензильной группой, а так же между структурными звеньями: при  $170\text{--}220^\circ\text{C}$  алкиларильная эфирная  $\text{C}_\beta - \text{O}C_{\alpha\beta}$ , при  $250^\circ\text{C}$ , алкиларильная эфирная  $\text{C}_\alpha - \text{O}C_{\alpha\beta}$  [4]. Кроме того, может протекать процесс декарбоксилирования, повышенное содержание карбоксильных групп в составе уксусно-кислотного лигнина было отмечено нами ранее, при обсуждении результатов исследования образцов лигнина методом ИК-спектроскопии.

## Список литературы

1. Calvo-Flores F.G., Dobado J.A. Lignin as renewable raw material // ChemSusChem. 2010. V. 3. Pp. 1227–1235.
2. Chen R., Wu G., Self-condensation of oxidized lignosulfonate. II. Condensation behaviors // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. Pp. 2073–2079.
3. Роговин З.А. Химия целлюлозы и ее спутников. М., 1953. 670 с.
4. Кислицын А.Н. Пиролиз древесины: химизм, кинетика, продукты, новые процессы. М., 1990. 312 с.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИГНИНА МОЖЖЕВЕЛЬНИКА *JUNIPERUS*

С.С. Хвиюзов, И.Н. Zubov, М.А. Лобанова, М.А. Гусакова, К.Г. Боголицын

Институт экологических проблем Севера УрО РАН, Набережная Северной Двины, 23, Архангельск (Россия), e-mail: khviyuzov\_s@mail.ru

Можжевельник обыкновенный *Juniperus communis* является уникальным реликтовым видом и имеет широкий географический ареал, в то же время он остается одним из малоизученных видов хвойных. Древесная матрица представляет собой композицию полисахаридов и лигнина – ароматического полифункционального биополимера нерегулярного строения [1]. Целью данной работы является изучение малоизмененных препаратов диоксанлигнина, выделенных из древесины можжевельника.

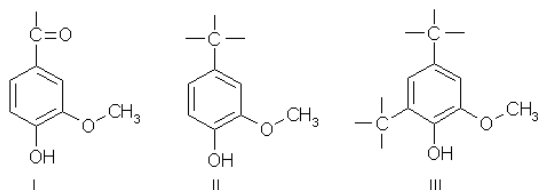
Представительные образцы древесины можжевельника возрастом 59–140 лет отобраны на территории Архангельской области и Ненецкого автономного округа в пределах их естественного ареала. В древесине определено содержание целлюлозы, лигнина, веществ, экстрагируемых этанолом, горячей водой и зольности [2]. Препараты диоксанлигнина выделены по методу Пеппера в количестве до 35% от его содержания в исходной древесине. Образцы лигнина охарактеризованы методом инфракрасной спектроскопии. ИК-спектры записаны в таблетке бромида калия на ИК-Фурье-спектрометре IRAffinity-1 («Shimadzu», Япония) в диапазоне от 4000 до 400 см<sup>-1</sup>. В лигнине определено количество фенольных гидроксильных, карбоксильных, карбонильных и метоксильных групп. Определен элементный состав образцов и установлены эмпирические формулы фенилпропанового структурного звена лигнина [3]. Молекулярно-массовые характеристики определены методом эксклюзионной ВЭЖХ на хроматографе «Милюхром-4». Данные функционального и элементного состава малоизмененных препаратов лигнина [4] приведены в таблице.

Полученные данные показывают, что функциональный и элементный состав диоксанлигнина можжевельника характерен для хвойных лигнинов, при этом наблюдается повышенное содержание 16–17% метоксильных групп по сравнению с хвойными лигнинами. Среднемассовые молекулярные массы образцов диоксанлигнина можжевельника составили 7000–9100 а.е.м., полидисперсность 2,47–3,19, что характерно для диоксанлигнинов древесины хвойных.

### Характеристика препаратов лигнина

| Лигнин           | Содержание функциональных групп, % |           |           |           | Элементный состав, % |           |             |
|------------------|------------------------------------|-----------|-----------|-----------|----------------------|-----------|-------------|
|                  | ОСН <sub>3</sub>                   | ОН фено.  | СО        | СООН      | С                    | Н         | О           |
| ДЛ сосны         | 14,8                               | 4,36      | 3,90      | 2,00      | 64,9                 | 6,22      | 28,88       |
| ДЛ ели           | 14,3                               | 3,40      | 2,58      | –         | 64,93                | 5,87      | 29,20       |
| ДЛ березы        | 18,9                               | 4,35      | 5,36      | 2,61      | 58,8                 | 6,44      | 34,76       |
| ЛМР ели          | 15,75                              | 2,51      | 2,71      | –         | 63,84                | 6,04      | 30,12       |
| ЛМР лиственницы  | 14,7                               | 2,57      | 3,43      | –         | 62,79                | 6,01      | 31,2        |
| ДЛ можжевельника | 16,3–17,4                          | 1,82–2,46 | 3,85–4,60 | 1,00–1,24 | 61,14–64,37          | 5,40–6,74 | 29,65–33,46 |

ДЛ – диоксанлигнин, ЛМР – лигнин механического размола



Фенольные гидроксильные группы являются активными реакционными центрами макромолекулы. Их диссоциация в растворе в значительной степени определяет реакционную способность полимера.

Методом спектрофотометрического титрования [5] определены константы кислотной ионизации в водной среде фенольных гидроксильных групп трех основных типов фе-

нольных структур лигнина. Структуры I типа, имеющие сопряженную с бензольным кольцом карбонильную группу в α-положении пропановой цепи имеют рK<sub>a</sub> 7,3–9,0 для различных препаратов диоксанлигнина можжевельника. Для структур II типа с несопряженной карбонильной группой в α-положении величины рK<sub>a</sub> составляют 10,0–11,1. Структуры III типа с несопряженной карбонильной группой в α-положении и углерод-



углеродной связью в 5-м положении бензольного кольца имеют  $pK_a$  11,4–12,0. Величины  $pK_a$  фенольных структур I типа диоксанлигнина можжевельника в водной среде оказываются на 0,2–0,4 единицы ниже по сравнению с диоксанлигнинами ели, сосны, что вызвано относительно большим содержанием структур с карбонильной группой, по сравнению с данными хвойными лигнинами.

*Работа выполнена в рамках проекта УрО РАН №12-М-45-2012 «Влияние абиотических факторов на структуру и свойства надмолекулярных комплексов биополимеров растительной клетки».*

### Список литературы

1. Боголицын К.Г., Лунин В.В. Физическая химия лигнина. М., 2010. 450 с.
2. Зубов И.Н., Хвиюзов С.С., Лобанова М.А., Гусакова М.А., Боголицын К.Г. Влияние абиотических факторов на формирование лигноуглеводной матрицы древесины можжевельника // Известия вузов. Лесной журнал. 2012. №1 (в печати).
3. Закис Г.Ф., Можейко Л.Н., Телышева Г.М. Методы определения функциональных групп лигнина. Рига., 1975. 176 с.
4. Богомолов Б.Д. Химия Древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. М., 1973. 400 с.
5. Косяков Д.С., Боголицын К.Г., Горбова Н.С., Хвиюзов С.С. Дифференцированное определение констант кислотности структурных фрагментов лигнина // Химия растительного сырья. 2007. №4. С. 45–52.

## ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФЕНОЛЬНЫХ ГИДРОКСИЛЬНЫХ И КАРБОНИЛЬНЫХ ГРУПП ЛИГНИНА

**П.В. Колосов, Н.Г. Базарнова, В.И. Маркин, С.В. Феллер, Е.А. Курчанова, Н.С. Фролова**

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

Среди инструментальных методов для количественного определения лигнина известны спектрофотометрические [1, 2], хроматографические [3] и электрохимические методы [4]. Объектом исследования в этих случаях являются лигнинсодержащие растворы.

Метод ИК-Фурье-спектроскопии уже нашел применение в этой области, с его помощью определяют остаточный лигнин в образцах технической целлюлозы [5].

Инфракрасный спектр древесины включает полосы поглощения ее отдельных компонентов, а также полосы, характеризующие связи между макромолекулами целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз. Спектры выделенных препаратов лигнина отличаются друг от друга в зависимости от метода выделения. Лигнин при выделении подвергается окислению, конденсации и иным процессам. При выделении лигнина каким-либо растворителем выделяется лишь фрагмент макромолекулы лигнина, не характеризующий весь набор функциональных групп и связей, присутствующих в полимере. Поэтому при соотнесении полос в спектрах выделенных лигнинов необходимо учитывать метод выделения. Из-за аморфной структуры лигнина и сложного строения мономерных единиц только некоторые полосы могут быть соотнесены с помощью теории групп, и интерпретация спектров лигнина в основном является эмпирической [6].

Важным преимуществом метода ИК-спектроскопии является возможность проведения качественного и количественного анализа, отсутствие необходимости переводить анализируемые образцы в раствор, возможность одновременного исследования всех компонентов древесины. Метод ИК-Фурье-спектроскопии в сравнении с прочими методами количественного анализа является более информативным, экспрессным.

Количественный анализ методом ИК-спектроскопии выполняется прямым или косвенным сравнением оптической плотности неизвестного вещества при данной длине волны с оптической плотностью того же вещества известной стандартной концентрации. Для расчетов наиболее полезным параметром является оптическая плотность в максимуме, так как она легко измеряется и прямо связана с концентрацией. Целесообразно выбирать полосы, минимально перекрывающиеся с другими полосами в спектре.

Количественный анализ в инфракрасной спектроскопии основывается на использовании закона Бугера–Ламберта–Бера:

$$A = \frac{\varepsilon \times c \times W}{S},$$

где  $A$  – интенсивность, (или площадь полосы ( $I$ ,  $\text{см}^{-1}$ )),  $\varepsilon$  – коэффициент экстинкции,  $c$  – содержание определяемой функциональной группы, %,  $W$  – масса образца в таблетке, мг, и  $S$  – площадь таблетки,  $\text{мм}^2$ . Если таблетки прессовать в стандартной пресс-форме, уравнение можно представить в виде:

$$A = \xi \times c \times W,$$

где  $\xi$  – приведенный коэффициент экстинкции равный  $\varepsilon/S$ . Таким образом, вычислив  $\xi$  определенной полосы по спектру образца с известным содержанием определяемой функциональной группы, можно проводить количественный анализ ряда сходных соединений.

Разработка методики количественного определения методом ИК-спектроскопии включает несколько основных этапов:

1. Выбор характеристичных полос.
2. Построение калибровочных графиков (интенсивность полосы – содержание; площадь полосы – содержание).
3. Расчет приведенного коэффициента экстинкции.
4. Определение ошибки метода.

Следует учитывать, что на результатах количественного анализа соединений в виде запрессовок в бромиде калия значительное влияние оказывает приготовление образцов. Для получения воспроизводимых результатов необходимо учитывать массу образца в таблетке. Поэтому при построении калибровочных графиков используют приведенные величины оптической плотности  $A / W$ .

Приведенные коэффициенты экстинкции  $\xi$  ( $A$ ) могут быть найдены по тангенсу угла наклона зависимости отношения интенсивности полосы к массе образца в таблетке от содержания лигнина в образце. Значение тангенса угла наклона равно коэффициенту при  $x$  в уравнении прямой вида  $y = a + bx$ , и соответственно равно приведенному коэффициенту экстинкции.

Для построения калибровочных графиков в качестве стандартного вещества был выбран ванилин. Готовились модельные смеси ванилин – целлюлоза, с различным соотношением компонентов. Введение внутреннего стандарта помогает решить проблему не воспроизводимой интенсивности спектров. В качестве внутреннего стандарта нами был выбран гексацианоферрат калия, а именно сигнал в области  $2041 \text{ см}^{-1}$  валентных колебаний  $\text{C}\equiv\text{N}$ . Выбор этого вещества обусловлен тем, что в данной области в спектрах древесины не проявляется никаких полос, а пик  $\text{C}\equiv\text{N}$  узкий и интенсивный.

Из рисунков 1 и 2 прослеживаются линейные зависимости полосы  $1280 \text{ см}^{-1}$  от содержания фенольных гидроксильных групп в модельных смесях ванилин – целлюлоза и полосы  $1660 \text{ см}^{-1}$  от содержания карбонильных групп в модельных смесях ванилин – целлюлоза. Коэффициенты корреляции составили 0,87 для фенольных гидроксильных групп и 0,91 для карбонильных соответственно.

Таким образом, исследованные полосы могут быть использованы для количественного исследования препаратов лигнина.

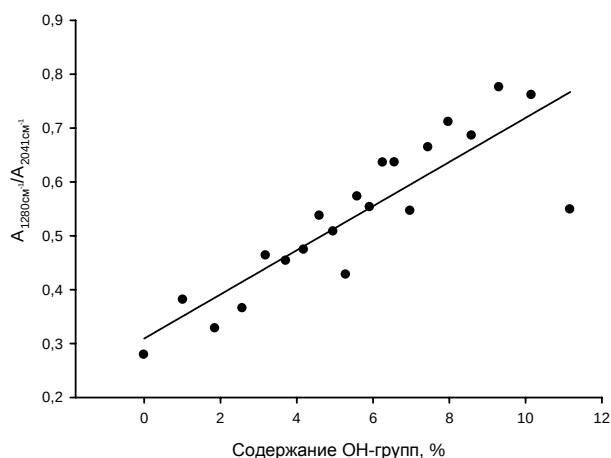


Рис. 1. Зависимость отношения оптических плотностей полос  $1280$  и  $2041 \text{ см}^{-1}$  от содержания фенольных гидроксильных групп в модельных смесях ванилин – целлюлоза

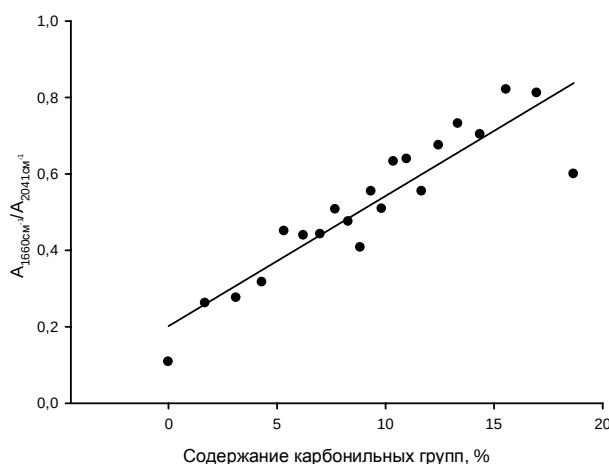


Рис. 2. Зависимость отношения оптических плотностей полос  $1660$  и  $2041 \text{ см}^{-1}$  от содержания карбонильных групп в модельных смесях ванилин – целлюлоза

## Список литературы

1. Боголицын К.Г., Крунчак В.Г. Окислительно-восстановительные свойства лигнина // Химия сульфитных методов делигнификации. М., 1994. – Гл. 4. С. 125–194.
2. А.с. №580265 (СССР). Способ определения лигнина в растворах химической переработки целлюлозосодержащих материалов / Ю.Г. Хабаров, Е.В. Новожилов, Г.Ф. Прокшин, И.М. Боховкин / 15.11.77, БИ №42. 2 с.
3. Холькин Ю.И. Хроматография в химии лигнина // Хроматография в химии древесины. М., 1976. С. 217–242.
4. А.с. №1366570. Способ определения содержания лигнина в лигноцеллюлозном материале / В.А. Демин, А.П. Карманов, Е.У. Ипатов, В.Н. Сюткин / 15.01.88, БИ №2. 5 с.
5. Афанасьев Н.И., Личугина Т.Ф., Гусакова М.А., Прокшин Г.Ф., Вишнякова А.П., Сухов Д.А., Деркачева О.Ю. Оценка содержания и структурных изменений остаточного лигнина и смолы в лиственной сульфатной целлюлозе методом ИК Фурье-спектроскопии // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79, вып. 10. С. 1706–1709.
6. Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков И.Б. и др. Методы исследования древесины и ее производных: учеб. пособие. Барнаул, 2002. С. 11–65.

## РАСЧЕТ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МЕХАНИКИ НЕКОТОРЫХ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННЫХ ФРАГМЕНТОВ ЛИГНИНА

**В.И. Маркин, С.В. Феллер**

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

Карбоксиметилирование лигнина в составе растительного сырья приводит к образованию структур, сходных по своему строению с молекулами регуляторов роста ауксинового типа, характерной особенностью которых является наличие ароматического кольца или группы колец и боковой цепи с кислотной группой. Поэтому на основании известных литературных данных [1, 2] и теоретических предпосылок для карбоксиметилированных производных на основе растительного сырья можно ожидать определенную росторегулирующую активность.

К.В. Тиманн [3, 4] высказал гипотезу, согласно которой расстояние между активными центрами (между сильноотрицательным зарядом в боковой цепи и слабоположительным в кольце) должно составлять  $\approx 5,5$  Å. Также сделано предположение о двухточечном взаимодействии молекул ауксина с рецептором (карбоксильная группа в боковой цепи и свободное *орто*-положение в кольце).

С использованием программы HyperChem 8 были проведены расчеты и построены модели соединений, ауксиновая активность которых объяснялась согласно гипотезе Тиманна.

Проведен расчет девяти модельных структур, которые могут быть получены при карбоксиметилировании фенил-пропановых единиц (ФПЕ) различного типа G-, S- и H-типа, встречающиеся в растительном сырье. Карбоксильная группа во всех моделях рассматривалась в виде карбоксилат-иона. После построения молекул для оптимизации ее пространственной конфигурации посредством минимизации энергии использовали метод молекулярной механики (потенциальную функцию ММ+). Потенциал ММ+ разрабатывался специально для органических молекул. Он учитывает потенциальные поля, формируемыми всеми атомами рассчитываемой системы и позволяет гибко модифицировать параметры расчета в зависимости от конкретной задачи, что, с одной стороны, делает его наиболее общим, а с другой – резко увеличивает необходимые ресурсы по сравнению с другими методами молекулярной механики.

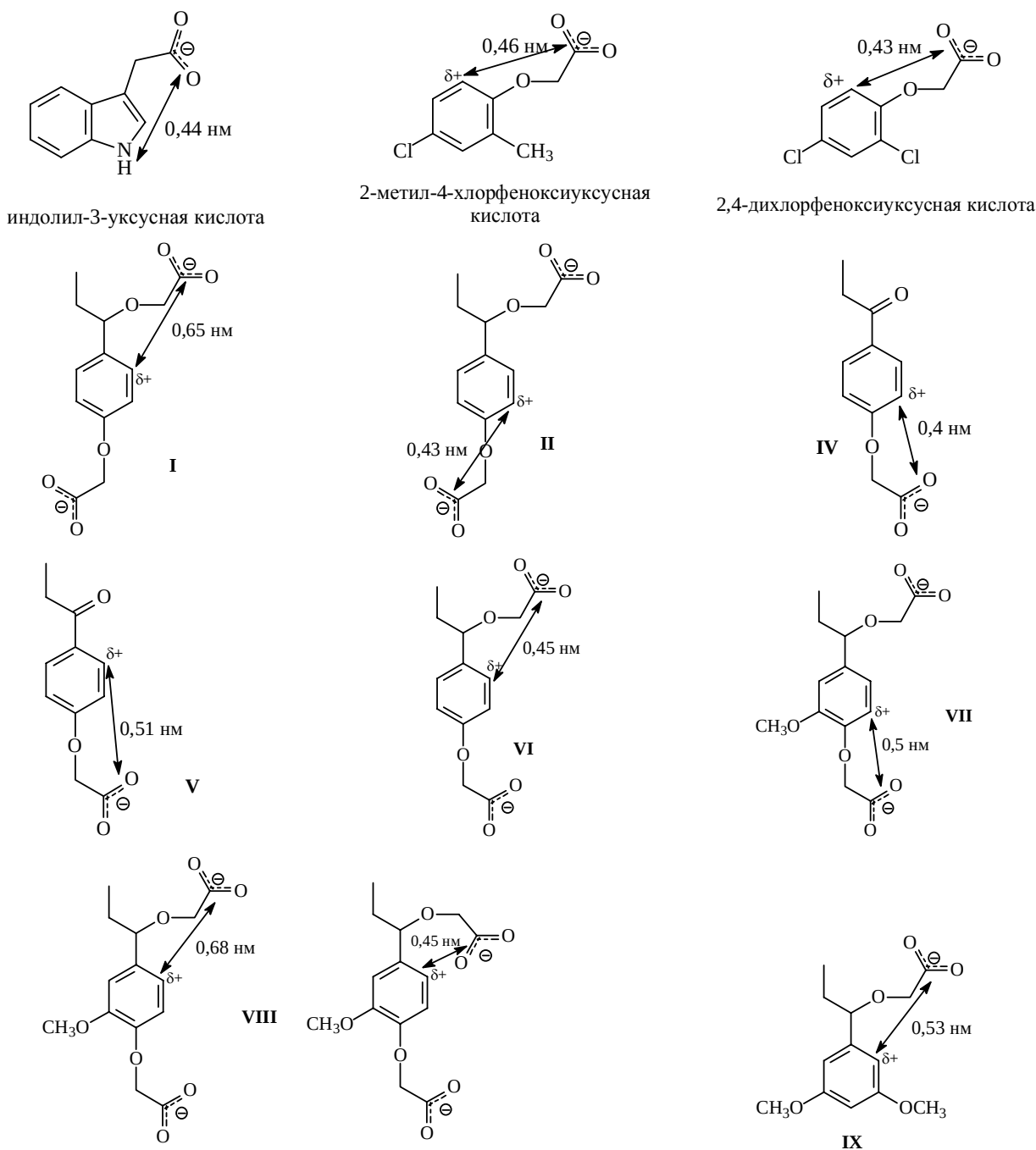
После оптимизации геометрии были получены структуры, в которых измерялось расстояние между возможными активными центрами.

В моделях известных ауксинов и регуляторов ауксинового типа расстояние между гипотетическими активными центрами изменяется в пределах 0,43–0,46 нм. Наибольшую биологическую активность проявляют индолилуксусная кислота и 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота, расстояние между центрами взаимодействия с рецептором ауксинов в этих соединениях при расчете выбранным методом составило 0,44 и 0,43 нм соответственно (рис.).

В моделях, построенных на основе карбоксиметилированных ФПЕ лигнина, расстояние между отрицательным зарядом в боковой цепи и свободным положением в кольце изменяется в достаточно широких пределах – от 0,43 до 0,65 нм. Наибольший интерес вызывают структуры с замещенными  $\text{ОН}_{\text{фен}}$  и  $\text{ОН}$ -группами в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениях фенилпропановой цепи.

Продукты карбоксиметилирования по  $\gamma$ -гидроксильной группе пропановой цепочки на рисунке не представлены, т.к. образуются структуры в которых отрицательный заряд в боковой цепи сильно удален, более того возникают стерические ограничения.

Таким образом, со стороны *n*-гидроксифенилпропановых единиц возможно проявление ауксиновой активности при протекании реакции карбоксиметилирования одновременно по фенольной и гидроксильной группе в  $\alpha$ - или  $\beta$ -положениях. В качестве активных центров в боковой цепи в первом случае будет выступать карбоксильная группа, присоединенная по фенольному гидроксилу, во втором – по  $\text{C}_{\beta}$ -ОН.



Расстояние между гипотетическими активными центрами в модельных соединениях

От продуктов карбоксиметилирования гваяцильных единиц лигнина по  $\beta$ - и фенольной гидросильным группам (структуры VII, VIII) ауксиновую активность можно ожидать лишь в том случае, когда в качестве отрицательного заряда в боковой цепи выступает кислород в карбоксиметильной группе при алкилировании по  $\text{ОН}_{\text{фен.}}$ . Карбоксиметильная группа при  $\text{C}_\beta$  сильно удалена от свободного орто-положения, более того возникают стерические помехи со стороны метоксильной группы.

В отличие от *n*-гидроксифенилпропановых единиц от продукта карбоксиметилирования по гидросильной группе при  $\text{C}_\alpha$  гваяцильных единиц можно ожидать ауксиновую активность.

Карбоксиметилированные сиригильные единицы маловероятны в качестве возможных росторегулирующих компонентов лигнина, потому что доступ к свободному орто-положению ароматического кольца всегда осложнен метоксильными группами.

Таким образом, на основании проведенных расчетов, можно ожидать проявление ауксиновой активности со стороны карбоксиметилированных фрагментов лигнина H- и G-типов.

## Список литературы

1. Цыганкова В.А., Галкина Л.А., Мусатенко Л.И., Сытник К.М. Генетический и эпигенетический контроль роста и развития растений. Гены биосинтеза ауксинов и ауксин-регулируемые гены, контролирующие деление и растяжение клеток растений // Биополімери и клітина. 2005. Т. 21. №2. С. 107–133.
2. Ishikawa H., Evans M. Comparative growth and gravitropism studies in auxin response mutants of *Arabidopsis thaliana* // Biological sciences in space. 1993. N2. Pp. 133–144.
3. Thimann K.V. Plant growth substances: past present and future // Annual Review of Plant Physiology. 1963. V. 14. N1. Pp. 1–18.
4. Napier R.M. Models of auxin binding // Journal of Plant Growth Regulation. 2001. V. 20. N3. Pp. 244–254.

## ГЛУБОКАЯ ПЕРЕРАБОТКА БИОМАССЫ ТОПОЛЯ

**Е.В. Исаева, Т.В. Рязанова**

*Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия), e.mail: isaevaelena08@mail.ru*

Глубокая переработка биомассы тополя, отвечающая современным технологическим, экономическим и экологическим требованиям, базируется, во-первых, на развитии научных знаний в области химии растительного сырья, позволяющих эффективно использовать вегетативную часть дерева в качестве сырья и получать в едином технологическом потоке гамму биологически активных продуктов; во-вторых, на расширении областей их практического использования; в-третьих, на разработке малоотходных и экологичных технологий, приводящих к снижению инвестиционных затрат на создание промышленных производств.

Сырьевой базой производства могут служить отходы, образующиеся при ежегодных обрезках тополей (как дикорастущих, так и культивируемых видов) и идущие в настоящее время в отвал. Кроме того, благодаря быстрой скорости роста (годовой прирост тополевых насаждений составляет 15–25 м<sup>3</sup>/га, оборот рубки 20 лет) и скороспелости, возможна успешная организация тополевых плантаций. В нашей стране уже имелся опыт по созданию сырьевой базы из насаждений плантационного типа быстрорастущих видов тополей (Херсонский целлюлозно-бумажный завод, Астраханский и Измайловский целлюлозно-картонные комбинаты), что свидетельствует о хозяйственной целесообразности их искусственного разведения.

Схема комплексного использования вегетативной части тополя бальзамического приведена на рисунке. Предусматривается прижизненное использование тополя.

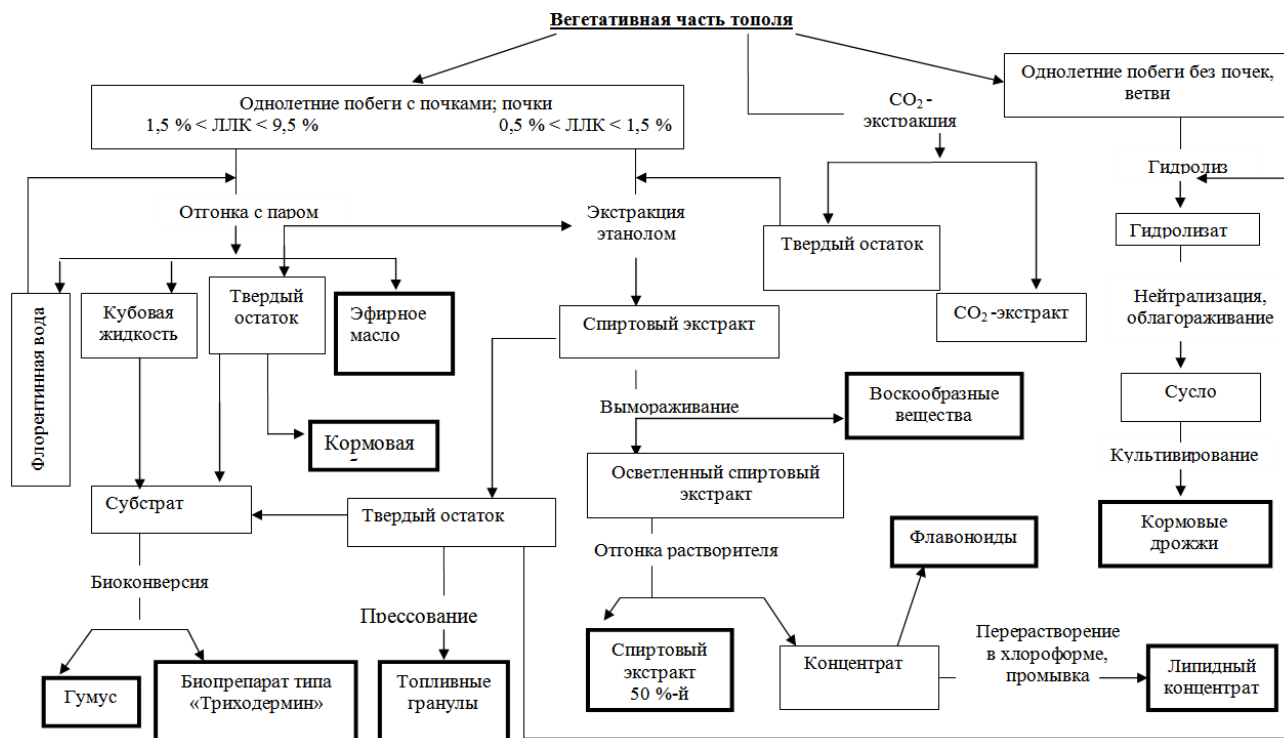


Схема комплексной переработки вегетативной части тополя бальзамического

Тополь бальзамический, произрастающий в условиях Восточной Сибири, обладает более высоким содержанием легколетучих компонентов (ЛЛК) по сравнению с тополями других регионов. Особенностью состава эфирных масел является высокое (91–97%) содержание сесквитерпеноидов. Преобладающие компоненты – бизаболон (15–30%) и эвдесмол (23–38%), обладают высокой противовоспалительной активностью. Использование паровой отгонки позволит за 5–6 ч выделить из сырья крупностью 3–5 мм 70–75% эфирных масел с высоким содержанием сесквитерпеновой фракции (более 91%). Эфирные масла обладают антибактериальной и антимикотической активностью, иммуномодулирующими свойствами.

Проведение процесса экстракции с использованием этилового спирта в установленных оптимальных условиях позволит получить из вегетативной части тополя высокий, более 96%, выход спирторастворимых веществ.

Спиртовый экстракт будет содержать 37–41% липидов, 20–23% флавоноидов, 9–14% эфирных масел, 6–8% воскообразных веществ, 3–5% стероидов и другие соединения. Спиртовый экстракт обладает антимикотической активностью, бактериостатическим и бактерицидным действием, иммуномодулирующими свойствами.

Выделение воскообразных веществ возможно при выдерживании спиртового экстракта при температуре минус 14–15 °С. Выход воскообразных веществ составляет 9–13% от нейтральных веществ. Влажность продукта не более 1%, температура плавления 53 °С, содержание неомыляемых веществ 30%. Воскообразные вещества возможно использовать в парфюмерно-косметическом производстве.

Выделение флавоноидов можно вести двумя способами – экстракцией вегетативной части тополя бальзамического 94%-м этиловым спиртом в течение 1 ч при 70 °С, при этом извлекается до 99% флавоноидов, или селективной экстракцией спирторастворимых веществ этилацетатом.

При переработке вегетативной части тополя бальзамического возможно получение липидного концентрата с использованием селективной экстракции хлороформом. Выход продукта около 96% от теоретического.

Твердый остаток, образующийся в процессе выделения из вегетативной части тополя бальзамического эфирных масел и спирторастворимых веществ, можно перерабатывать по нескольким направлениям:

- получать с участием микробиоты биопрепарат типа «Триходермин» для сельского хозяйства ( $4,3 \cdot 10^9$  КОЕ/г субстрата) и структурообразования почвы (9–11% гуминовых веществ);
- использовать в качестве биологически активной кормовой добавки (перевариваемость 34,4%, сырая клетчатка 17,6%, каротин, 31,2 мг/кг, сырой протеин 6,6%);
- на основе гидролизатов вегетативной части тополя бальзамического получать белковые кормовые дрожжи;
- получать один из видов биотоплива – топливные гранулы, химический состав и высокая теплотворная способность (21,6 МДж/кг) которых позволяет отнести их к твердому углеродному топливу, обогащенному кислородом, наряду с такими «классическими» энергоносителями как древесина (18,34 МДж/кг) и торф (22,83 МДж/кг).

Кубовую жидкость, образующуюся на стадии выделения эфирных масел, можно включать в технологический процесс получения биопрепарата типа «Триходермин» на стадии увлажнения субстрата. Это позволяет получить препарат с более высоким титром спор  $5,1 \cdot 10^9$  КОЕ/г субстрата, дает возможность сделать технологию переработки вегетативной части тополя безотходной.

Введение в схему комплексной переработки вегетативной части тополя бальзамического промежуточной стадии  $\text{CO}_2$ -экстракции позволяет получать новый продукт  $\text{CO}_2$ -экстракт, содержащий в своем составе 38% эфирных масел, 17,5% липидов, 2,8% витамина С и веществ, обладающие F-витаминной активностью, 0,6% воскообразных веществ и хлорофилла и другие компоненты. Сесквитерпеноиды (57,33% от суммы терпеноидов), наряду с халконами (1,3%), обладают высокой биологической активностью и обуславливают хорошие бактерицидные и фунгицидные свойства экстракта.

Переработку вегетативной части тополя бальзамического с получением биологически активных веществ, согласно предложенной схеме, можно вести по двум вариантам. Выбор варианта зависит от используемого сырья, точнее, от времени его заготовки и количества.

Первый вариант предусматривает комплексную переработку вегетативной части тополя с получением гаммы продуктов (эфирных масел, спиртовых экстрактов, восков и биопрепаратов) не зависимо от периода заготовки сырья. Следует отметить, что он может быть осуществлен в двух модификациях, отличающихся только числом стадий переработки и ассортиментом продуктов. По одной – предусмотрена отдувка эфирных масел, по другой нет. Разработанная технология может быть реализована на действующих лесохимических производствах.

Второй вариант предусматривает переработку сырья, получаемого в результате весенней обрезки деревьев в период с февраля по апрель, когда в нем велико содержание эфирных масел, с получение летучих компонентов паровой отгонкой и кормовой добавки или биопрепарата типа «Триходермин».

Таким образом, использование химических и биохимических методов переработки позволит осуществить получение востребованных биологически активных продуктов за счет глубокой конверсии веществ вегетативной части тополя бальзамического.

# ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ С РАЗНЫМ ТИПОМ МЕХАНИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ХИМИЧЕСКУЮ И БИОЛОГИЧЕСКУЮ ДОСТУПНОСТЬ КОМПОНЕНТОВ РИСОВОЙ ЛУЗГИ

Е.Г. Шаполова, А.Л. Бычков, О.И. Ломовский

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128  
(Россия)*

*НОЦ «Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии» Новосибирского  
государственного университета, Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 (Россия),  
e-mail: shapolova@solid.nsc.ru*

Известно множество работ посвященных строению и свойствам рисовой лузги [1, 2]. Как материал, она характеризуется высокими прочностными характеристиками, химической стойкостью, низкой питательностью и объемным весом, высокой зольностью. Строение растительных волокон определяет их устойчивость к большим механическим нагрузкам: упорядоченные участки целлюлозных волокон придают всей структуре жесткость, а аморфные прослойки в волокнах целлюлозы и аморфный матрикс гемицеллюлоз и лигнина – гибкость. Уникальным отличием рисовой лузги является высокое содержание прочного неорганического компонента – диоксида кремния, доля которого может достигать 20%. Кроме того, рисовая лузга содержит 34–43% целлюлозы, 5–37% гемицеллюлозы, 19–47% лигнина [3].

Целлюлоза рисовой лузги характеризуется низкой реакционной способностью при ферментативном гидролизе и, в связи с этим, низкой питательностью при скормливании животным. Это обусловлено высоким содержанием диоксида кремния и лигнина, что наряду со специфическим строением клеточной структуры обеспечивает ее прочность. Для увеличения степени конверсии лигноцеллюлозного материала применяется как химическая (минеральными кислотами, щелочами, окислителями), так и механическая обработка [4–7]. Однако, большинство методов увеличения реакционной способности компонентов рисовой лузги включает высокую температуру и давление. Это, а также наличие продуктов побочных процессов, протекающих при «жесткой» химической обработке, делают классические методы недостаточно пригодными для широкомасштабного промышленного использования.

Ферментативный гидролиз полисахаридов растительного сырья по сравнению с традиционной технологией, основанной на гидролизе в растворах минеральных кислот, обладает существенными преимуществами, такими как более мягкие условия протекания реакции и отсутствие побочных химических процессов.

Поскольку одним из факторов, замедляющих процесс ферментативного гидролиза, является упорядоченная структура целлюлозы, а также наличие кремнеземной мембраны, которые покрывают фибриллы целлюлозы, для увеличения скорости гидролиза выбрана механическая обработка.

**Основной задачей** данной работы было изучение процессов, протекающих при обработке рисовой лузги в различных механических активаторах, а также нахождение условий комплексной механохимической обработки, позволяющей минимизировать экранирующее влияние кремнеземной мембраны на доступность углеводных компонентов для последующего ферментативного гидролиза или биологического усвоения.

Были определены оптимальные условия механохимической обработки рисовой лузги, приводящие к разрушению кремнеземной мембраны. Для этого исходное сырье было обработано в механических активаторах с различными типами воздействия. Показано, что в мельницах со значительным вкладом свободного удара или даже удара со сдвигом (АГО-2) разрушение материала шелухи не наблюдается даже при значительном увеличении времени обработки. Напротив, использование мельниц с истирающее-раздавливающим типом воздействия (например, роликовой мельницы РМ-20, разработка ИХТТМ СО РАН) приводит к тонкому измельчению сырья и разрушению экранирующих слоев кремнезема.

Также происходит существенное увеличение доступной площади поверхности субстрата для молекул фермента, аморфизация целлюлозы (уменьшение индекса кристалличности с 36 до 12%). Это приводит к увеличению реакционной способности углеводных компонентов рисовой лузги при последующей обработке целлюлозолитическими ферментами. Можно предположить, что также увеличивается и биологическая доступность этих компонентов при использовании обработанной лузги в качестве части рациона сельскохозяйственных животных.

При проведении механической обработки мелкие чешуйки диоксида кремния скалываются, теряют связь с глубинно-лежащими тканями, что значительно увеличивает выход мономерных биологически активных форм кремния. Так как мономолекулярные формы кремния являются незаменимым микронутриентом для животных (важный компонент, отвечающий за прочность структуры костей, волос, скорлупы яиц) механически обработанная лузга может быть использована, в том числе, как кремнийсодержащая кормовая добавка в животноводстве.

Таким образом, в работе показано, что механическая обработка рисовой лузги в энергонапряженных активаторах истирающее-раздавливающего типа приводит к увеличению реакционной способности и биодоступности компонентов исходного сырья. Наблюдаемые эффекты связаны в первую очередь с разрушением кремнеземной мембраны, аморфизацией целлюлозы и нарушением структуры тканей.

### Список литературы

1. Адэйр К.Р. Рис и его качество. М., 1976. 400 с.
2. Parka B.D., Wib S.G., Leeb K.H., Singhb A.P., Yoone T.H., Kimb Y.S. Characterization of anatomical features and silica distribution in rice husk using microscopic and micro-analytical techniques // Biomass and Bioenergy. 2003. V. 25. Pp. 319–327.
3. Сергиенко В.И., Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Шкорина Е.Д., Василюк Н.С. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи // Российский химический журнал. 2004. Т. XLVIII, №3. С. 116–124.
4. Ndazi B.S., Nyahumwa C., Tesha J. Chemical and thermal stability of rice husks against alkali treatment // BeoResources. 2008. V. 3, №4. Pp. 1267–1277.
5. Патент №2262242 (РФ). Способ получения гидролизата из шелухи риса и других злаков / В.Е. Куцакова, А.В. Браславский / 2005.
6. Luduena L., Fasce D., Alvarez V.A., Stefani P.M. Nanocellulose from rice husk following alkaline treatment to remove silica // BeoResources. 2011. V. 6, N2. Pp. 1440–1453.
7. Markovska I.G., Bogdanova B.A., Nedelchev N.M., Gurova K.M. Study on the thermochemical and kinetic characteristics of alkali treated rice husk // J Chin Chem Sci. 2010. V. 57. Pp. 411–416.

## ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНУЮ МАТРИЦУ

**Т.П. Щербакова<sup>1</sup>, Е.В. Удорткина<sup>1</sup>, А.В. Кучин<sup>1</sup>, В.В. Будаева<sup>2</sup>, Е.А. Скиба<sup>2</sup>, Г.В. Сакович<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, 167982 (Россия), e-mail: sher.taty@mail.ru

<sup>2</sup>Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 (Россия), e-mail: ipcet@mail.ru

Актуальность исследования определяется возможностью решения проблемы комплексной переработки растительного сырья недревесного происхождения, в частности отходов сельскохозяйственной и льноперерабатывающей промышленности с целью превращения их в ценные продукты.

В работе рассмотрены результаты интенсификации процесса гидролитической деструкции лигноцеллюлозных композиций при ультразвуковом воздействии. Такое воздействие на полимерную матрицу приводит к увеличению поверхности микрокристаллитов целлюлозы, следовательно, к увеличению доступности реагентов и повышению реакционной способности полимера к дальнейшей трансформации.

Объектами исследования выбраны: стебли и чашелистики ржи, волокно льна-межумка (отход масленичного производства). Основные качественные характеристики исследуемых растительных полимеров определены согласно общепринятым в химии древесины методикам [1, 2]. Содержание лигнина, определенное сернокислотным методом в модификации Комарова и фотометрическим методом, составляет 23 и 10% для соломы ржи и волокна льна соответственно. Количество легкогидролизуемых (ЛГ) и трудногидролизуемых (ТГ) полисахаридов – ~20 и ~80% для соломы ржи, ~36 и 63%, для волокон льна. Содержание альфа-целлюлозы составляет 82 и 85% для соломы ржи и волокна льна соответственно [1, 2]. Средняя степень полимеризации (СП<sup>w</sup>) для соломы и льна составляет ~418 и 2400 соответственно (по вязкости в растворе кадоксена).

Для выделения целлюлозы из исследуемых видов лигноцеллюлозного сырья применяли метод щелочной делигнификации (160 °С, 6 атм, 20 г/л NaOH) (ЩД). В результате получали образцы технических целлюлоз с содержанием сопутствующих компонентов (лигноподобных веществ) ~3,5 и 4,0% для соломенной и льняной целлюлозы соответственно.

Гидролитическую деструкцию (Г) выделенной целлюлозы проводили в 10%-ном водном растворе серной кислоты при температуре кипения суспензии с обратным холодильником течение 2–2,5 ч.

Ультразвуковую обработку (УЗ) лигноцеллюлозы проводили на аппарате «Ultrasonic Generator IL-10» при частоте звука 21–25 кГц, с выходной мощностью 750 Вт, в течение 30–60 мин.

Выделенные щелочным методом целлюлозы подвергались гидролитической деструкции с применением ультразвукового воздействия при варьировании последовательности обработок: ЩД – Г, ЩД – Г – УЗ, ЩД –



УЗ, ЩД – УЗ – Г. Получены продукты химических воздействий – порошковые целлюлозы (ПЦ) на основе соломы ржи и льняного волокна с выходом 45÷63 и 82÷85% соответственно, определены их физико-химические характеристики. Показано, что ультразвуковая обработка полученных кислотным гидролизом порошковых материалов не приводит к их существенной деполимеризации, значения средней СП<sup>W</sup> (определены по вязкости растворов в кадоксене) снижаются в среднем на 10%.

Содержание лигнина в ПЦ из соломы ржи, полученной методом кислотного гидролиза, снижается в ~ 1,2 раза по сравнению с исходной целлюлозой, последующее воздействие на материал ультразвуковым полем дополнительно снижает это значение в 3 раза. Аналогичные изменения в значениях содержания лигнина наблюдаются при изменении последовательности деструктирующих обработок – ультразвуковая обработка выделенной целлюлозы с последующим кислотным гидролизом. Также показано влияние последовательностей обработок на количество легко- и трудногидролизуемых полисахаридов в полученных ПЦ.

Для дополнительной характеристики у продуктов деструкции определены насыпная плотность и фракционный состав. Насыпная плотность соломенной порошковой целлюлозы после ультразвуковой обработки в течение 30 мин составляет от 0,678 до 0,718 г/см<sup>3</sup>, при этом содержание частиц менее 100 мкм повышается на 15% (от 35 до 50%). Для льняной порошковой целлюлозы наблюдается аналогичная закономерность: насыпная плотность после обработки УЗ повышается от 0,762 до 0,915 г/см<sup>3</sup>, при этом содержание фракции размером менее 100 мкм повышается на 28% (от 60 до 88%).

Полученные образцы исследованы методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Установлено, что дифрактограммы образцов, подверженных ультразвуковому воздействию, являются типичными для структурной модификации целлюлозы. Рассчитанные по методу Сегала значения индекса кристалличности ( $I_{кр}$ ) образцов практически не изменяются в процессе ультразвуковых воздействий и близки к значению  $I_{кр}$  исходного материала, что свидетельствует о сохранении упорядоченной структуры целлюлозных фибрилл при такой обработке. По данным ИК-спектроскопии следует, что функциональный состав исходного и деструктированного целлюлозного материала практически одинаков. Наблюдаемое небольшое увеличение содержания карбоксильных групп в некоторых образцах, вероятно, происходит за счет возрастания концевых альдегидных групп в результате снижения средней молекулярной массы целлюлозы в результате ультразвукового воздействия.

*Работа выполнена в рамках проекта фундаментальных исследований, выполняемых совместно с организациями СО и ДВО РАН «Химическая, механохимическая и ферментативная деструкция целлюлозосодержащего сырья для получения ценных продуктов» (Рег. № 12-С-3-1007)*

#### Список литературы

1. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.
2. Базарнова Н.Г. Химия древесины и ее основных компонентов: методическое пособие. Барнаул, 2002.

### ХИМИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕННЫХ ПРОДУКТОВ

**Е.В. Удоратина, Т.П. Щербакова, С.В. Фролова, М.А. Торлопов, А.В. Кучин**

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

В настоящее время приоритетными являются направления развития науки и технологий, связанные с решением проблем экологии, таких как рациональное использование растительных ресурсов, разработка экологически безопасных способов их использования. Переработка растительной массы в полезные продукты является актуальным направлением современной химии. Среди высокомолекулярных соединений, присутствующих в древесных, травянистых растениях интерес для получения товарных низкомолекулярных продуктов химическими и биотехнологическими методами представляют, прежде всего, целлюлоза, крахмал и другие нейтральные полисахариды.

В работе проведены исследования по выделению полисахаридного комплекса из растительных волокон различного ботанического происхождения, осуществлена химическая трансформация его в порошковые формы. Получены продукты с повышенной реакционной способностью к их дальнейшей ферментативной трансформации. Использование разных подходов к исследованию процессов ферментативной деструкции полисахаридов являются актуальными и внесут определенный вклад в развитие наукоемких технологий, связанных с

химическими и биохимическими превращениями растительного сырья – основы производства ценных продуктов для органического и биохимического синтеза.

В первой части работы представлены результаты изучения компонентного состава лигноцеллюлозного растительного сырья различного происхождения и отходов его переработки, а именно хвойной сульфатной небеленой целлюлозы, отходы сельскохозяйственных культур (солома ржи, заготовленная в конце вегетационного периода), а также низкосортное льняное волокно.

Показано, что исследуемые объекты характеризуются высоким содержанием полисахаридов, для выделения которых применялись различные методы вследствие различий, связанных с их анатомическим строением и химическим составом. Рассмотрены способы выделения и характеристика основного компонента – углеводной части (целлюлозы) из недревесного растительного сырья.

Во второй части работы представлены результаты химических воздействий, приводящих к деструкции исходных и выделенных целлюлоз и лигноцеллюлоз с целью повышения их реакционной способности к дальнейшей трансформации в низкомолекулярные продукты. Применены кислотно-каталитические методы в водных и безводных средах с использованием не только традиционных (минеральные кислоты), но и специфических (кислоты Льюиса) реагентов, интенсифицирующих процесс деструкции лигноуглеводного комплекса, и получены порошковые формы объектов исследования. Проведена оценочная характеристика продуктов деструкции, показана зависимость способа химического воздействия, на степень деструкции, размеры частиц, удельную поверхность, дисперсность, степень кристалличности, ММР и другие физико-химические свойства полученных образцов. Методом ГЖХ определен моносахаридный состав растительных полисахаридов и лигноцеллюлозных материалов до и после их структурно-химической трансформации.

В третьей части работы приведены данные по ферментативной деструкции (с использованием промышленного ферментного препарата Целловиридина Г20Х) полученных порошковых материалов, выполненной с целью изучения влияния физико-химических характеристик полученных порошковых целлюлоз на их реакционную способность к ферментативному гидролизу. Полученные в результате ферментативной деструкции порошковых целлюлоз низкомолекулярные фрагменты проанализированы методами ВЭЖХ. Показано, что значительное влияние на скорость ферментативного гидролиза оказывает степень упорядоченности порошковых форм целлюлозосодержащих материалов, задаваемая способом получения. Процесс ферментативного гидролиза сопровождается изменениями в надмолекулярной структуре полимера, снижением степени полимеризации и изменениями в молекулярно-массовом распределении порошковых целлюлоз, накоплением низкомолекулярных продуктов.

## ОЗОНИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

**Н.А. Мамлеева, А.Н. Харланов, В.В. Лунин**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,  
Ленинские Горы, 1–3, Москва, ГСП-1, 119991 (Россия), e-mail: mamleeva@kge.msu.ru*

Разработка современных технологий переработки растительного сырья и отходов производства связана с проблемами экологии. С этой точки зрения наибольший интерес представляют такие источники активных форм кислорода, как пероксид водорода и озон.

При озонировании лиственной древесины получен целлюлозосодержащий материал со степенью делигнификации (СД) 93% и высоким содержанием целлюлозы. Процесс окисления древесины продолжителен и требует высоких расходов озона [1].

Один из путей повышения эффективности озонирования как метода делигнификации растительного сырья связан с предварительной обработкой древесины пероксидом водорода. Цель данной работы – изучить процесс озонирования древесины осины, исследовать превращения древесины под воздействием озона после предварительной обработки раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$ , установить концентрацию пероксида водорода, оптимальную с точки зрения делигнификации древесины при ее последующем озонировании.

Получены кинетические кривые поглощения озона при озонировании древесины осины (фракция с размером частиц 0,315–0,63 мм), обработанных растворами  $\text{H}_2\text{O}_2$  различной концентрации ( $5,0 \times 10^{-4}$ – $2,0 \times 10^{-1}$  моль/л, рН 6,0). Содержание воды в образцах составляло 53–56%. Озонирование образцов проводили в проточной системе при температуре 25 °С, концентрации озона 80–90 мг/л и скорости потока 4 л/ч до полного прекращения поглощения озона. Образцы древесины исследовали методами УФ спектроскопии диффузного отражения (ДО) (Specord M-40) и ИКС (Equinox 55/S). Содержание лигнина (ЛГ) определяли по Комарову.

Из кинетических кривых зависимости концентрации озона на выходе из реактора определяли удельное поглощение озона  $Q_{r,sp}$  и общий расход озона (количество озона, прошедшего через реактор ( $Q_{inlet}$ )) при озонировании древесины осины в присутствии и отсутствии пероксида водорода. Рассчитанные величины отнесены к 1 г абсолютно сухой древесины (асд). Удельный расход озона при озонировании древесины, обработанной раствором пероксида водорода, увеличивается, особенно при высоких концентрациях  $H_2O_2$ . Продолжительность озонирования и общий расход озона снижаются. В области концентраций  $(4 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-3})$  моль/л  $Q_{inlet}$  ниже величины  $Q_{inlet}$ , полученной при озонировании древесины в отсутствие  $H_2O_2$ ; таким образом, в этих условиях процесс поглощения озона завершается при более низких значениях общего расхода озона.

Спектры ДО показывают, что у озонированных образцов возрастает отражение во всей области спектра, образцы обесцвечиваются, наблюдается разрушение ароматических структур ( $\lambda = 276$  нм) лигнотуговодного комплекса (ЛУК). Наибольшим отражением во всей области спектра характеризуется образец, обработанный раствором  $H_2O_2$  с концентрацией  $5 \times 10^{-3}$  моль/л и  $Q_{r,sp} = 2,1 \times 10^{-3}$  моль/г<sub>асд</sub> (рис. 1, спектр 5).

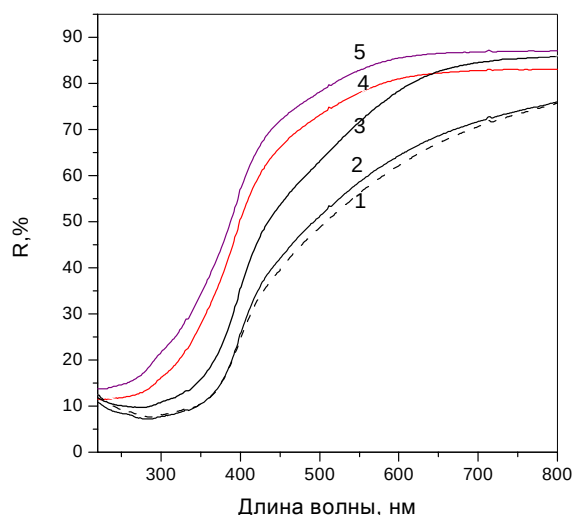


Рис. 1. УФ-спектры диффузного отражения образцов древесины  $Q_{r,sp} \times 10^3$  моль/г<sub>асд</sub>: 0,0 (1,2), 1,7 (3), 2,1 (5), 2,9 (4)  $C_{H_2O_2} \times 10^2$  моль/л: 0 (1,3), 0,5 (2,5), 20 (4)

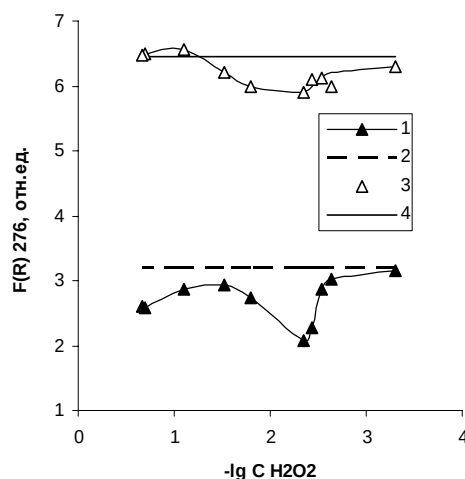


Рис. 2. Зависимости  $F(R)_{276}$  от концентрации  $H_2O_2$  для древесины, озонированной в присутствии  $H_2O_2$  (1), в отсутствие  $H_2O_2$  (2) и до озонирования в присутствии (3) и в отсутствие  $H_2O_2$  (4)

Из спектров ДО рассчитаны значения функции Кубелки-Мунка, представляющей собой отношение коэффициента поглощения ( $k$ ) к коэффициенту рассеяния ( $s$ ) среды ( $F(R) = k/s = (1-R)^2/2R$ ). Использование  $F(R)$  позволяет проводить количественный и полуколичественный анализ по спектрам ДО. Зависимости  $F(R)$  для  $\lambda = 276$  нм от концентрации  $H_2O_2$  для озонированных (кривая 1) и неозонированных (кривая 3) образцов представлены на рисунке 2. Пунктиром (2) на рисунке отмечено значение  $F(R)_{276}$  образца, озонированного без  $H_2O_2$ . Значение  $F(R)_{276}$  для исходного образца отмечено как 4. Воздействие  $H_2O_2$  вызывает небольшое (до 8%) уменьшение значения  $F(R)_{276}$  в области концентраций  $(4 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-3})$  моль/л, причиной которого являются разрушение и модифицирование ароматических структур ЛУК. ИК-спектры поглощения древесины показали, что при обработке древесины раствором  $H_2O_2$  происходит частичная деструкция С-С и С-О связей ЛУК. Наблюдаемые под воздействием  $H_2O_2$  превращения древесины вызваны реакциями радикалов, генерированных системой  $O_2/H_2O_2$ .

Образец древесины, озонированный в отсутствие  $H_2O_2$ , характеризуется почти вдвое более низким значением  $F(R)_{276}$  по сравнению с исходным. Озонирование древесины, обработанной раствором  $H_2O_2$ , приводит к заметному (до 35%) уменьшению  $F(R)_{276}$  в той же области концентраций; это указывает на деструкцию ароматических структур при озонировании. Значению  $F(R)_{276}$  в минимуме на кривой 1 рисунка 2 соответствует содержание ЛГ Комарова 2,9% по отношению к асд. Степень делигнификации (СД) составляет 88%. Концентрации  $H_2O_2$   $4 \times 10^{-2}$  моль/л соответствует содержание ЛГ 3,7% (СД=85%). При озонировании древесины в отсутствие  $H_2O_2$  (МС 53%,  $Q_{r,sp} = 1,7 \times 10^{-3}$  моль/г<sub>асд</sub>) получена величина 4,3% ЛГ, что соответствует СД=83%. Видно, что обработка древесины раствором  $H_2O_2$  позволяет повысить СД при озонировании. Эти данные также свидетельствуют о том, что значение  $F(R)_{276}$ , рассчитанное из спектра ДО, можно использовать для оценки СД, а отмеченная область концентраций  $H_2O_2$  наиболее интересна с точки зрения делигнификации древесины.

Анализ ИК-спектров поглощения и спектров ДО озонированной древесины приводит к выводу, что озонирование вызывает деструкцию ароматических и хиноидных структур ЛГ древесины. Роль пероксида водорода состоит в модифицировании поверхности древесины с образованием ряда окисленных ароматических структур,

а также окислении углеводной компоненты древесины. Последующие реакции с озоном протекают с участием функциональных групп модифицированной поверхности, что приводит к более глубокой делигнификации древесины. В присутствии  $H_2O_2$  в водной фазе на поверхности древесины идут реакции между  $O_3$  и  $H_2O_2$ , которые являются источником радикалов ( $OH^\cdot$  и  $O_2^{\cdot-}$ ) [2], также принимающих участие в окислении ЛУК.

Предварительная обработка древесины осины пероксидом водорода способствует повышению СД озонированной древесины, а также приводит к повышению эффективности процесса, так как снижается продолжительность озонирования и общий расход озона.

#### Список литературы

1. Патент №2413045 (РФ). / Мамлеева Н.А., Ауглов С.А., Базарнова Н.Г., Лунин В.В. / 27.02.2011. БИ №6.
2. Staehelin S., Hoigné J. // Environ. Sci. Technol. 1985. V. 19. Pp. 1206–1212.

### ОЗОННАЯ ПРЕДОБРАБОТКА В ПРОЦЕССЕ ФЕРМЕНТАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ В САХАРА

**Е.М. Бенько, О.Р. Манисова, В.В. Лунин**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,  
Ленинские Горы, 1–3, Москва, ГСП-1, 119991 (Россия), e-mail: benko\_elena@mail.ru*

В связи с прогрессирующим дефицитом источников энергии и проблемами экологии повышается интерес к альтернативным видам топлива, в частности, к биоэтанолю из растительного лигноцеллюлозного сырья. В основе процесса его получения лежит реакция ферментативного гидролиза целлюлозы и гемицеллюлозы до простых сахаров с последующей ферментацией до этанола. Однако биомасса обладает низкой реакционной способностью, что связано, в основном, с присутствием в ее структуре лигнина. Для удаления или разрушения лигнина перспективным является метод озонной предобработки. Озон легко окисляет лигнин до низкомолекулярных продуктов, в то время как гемицеллюлоза и целлюлоза относительно устойчивы к его действию. Озонирование проходит при комнатной температуре и нормальном давлении, не сопровождается образованием побочных продуктов, ингибирующих ферментативную реакцию, остаточный озон легко разлагается, не давая токсичных веществ. В качестве основного недостатка метода отмечается большой расход озона [1, 2].

С целью повышения эффективности и оптимизации озонной предобработки древесной биомассы в настоящей работе исследованы физико-химические закономерности процесса: деструкция лигнина и углеводов, изменение структурных характеристик древесины при озонировании, влияние условий озонирования на выход сахаров, взаимосвязь между степенью делигнификации и способностью древесины к осакхариванию.

Объектом исследования служили образцы опилок древесины осины *Populus tremula* фракция с размером частиц 0,6–0,1 мм с содержанием основных компонентов: лигнин – 25%, целлюлоза – 45%, гемицеллюлоза – 24%.

Озонирование проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем при комнатной температуре, начальной концентрации озона ~ 60 мг/л, объемной скорости газового потока 10 л/ч. Концентрацию озона в газовой фазе определяли спектрофотометрически. Масса озонируемых образцов составляла 0,5 г в расчете на абсолютно сухую древесину. После озонирования образцы промывали водой и высушивали при температуре  $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ . Для ферментативного гидролиза использовали коммерческий препарат целлюлазного комплекса *Trichoderma Viride* «Целловиридин Г 20 X». Реакцию проводили при  $50^\circ\text{C}$  в 0,1 М Na-ацетатном буфере (рН 5,0). Содержание восстанавливающих сахаров (ВС) в пробе определяли по методу Шомоди-Нельсона. Низкомолекулярные продукты озонирования анализировали на жидкостном хроматографе Agilent 1100.

Изучена кинетика реакции озона с компонентами древесины. В качестве критерия для оценки эффективности озонирования выбрана начальная скорость абсорбции озона. Показано, что эта величина сильно зависит от содержания воды в образце и максимальна при относительной влажности древесины около 40%. Полученное значение оптимальной влажности значительно превышает точку насыщения волокна древесины (~ 20–23%), из чего можно заключить, что роль воды не сводится только к формированию структуры и доступной поверхности гетерогенного субстрата. Вода необходима также для создания реакционной среды, в которой растворяется озон, и удаляются с поверхности продукты реакции. Аналогичный вывод о доминирующей роли растворенного озона в процессе деструкции лигнина древесины сделан в работе [3].

Анализ водорастворимых продуктов озонирования древесины указывает на деструкцию лигнина, и частичную солюбилизацию углеводной составляющей. Помимо кислот, образующихся при озолизе ароматических структур лигнина (глиоксалевой, муравьиной, уксусной, щавелевой), в экстрактах обнаружено небольшое количество (до 4%) восстанавливающих сахаров. Кривые выхода муравьиной и глиоксалевой кислот, а также

ВС проходят через максимум в области расхода озона 2–3 моль  $O_3$ /мольФПЕ (в расчете на фенилпропановую субъединицу лигнина), что хорошо согласуется с предположением о преимущественном окислении лигнина по двойным связям ароматического кольца.

Исследование электронных УФ-спектров водорастворимых продуктов озонолиза подтверждает отсутствие среди них каких-либо ароматических соединений (ингибиторов последующих ферментативных реакций).

Общая потеря массы древесины после озонирования и удаления водорастворимых продуктов достигает 35%. По виду зависимости потери массы образца от расхода озона, можно предположить, что после деструкции лигнина и солубилизации части гемицеллюлоз (расход озона  $\geq 3$  моль  $O_3$ /мольФПЕ) потеря массы практически прекращается, то есть окисление целлюлозы не сопровождается заметной потерей массы образца.

Изучены структурные изменения, происходящие в древесине под действием озона [4]. С помощью оптической микроскопии показано, что озонирование сопровождается уменьшением среднего размера и видимой поверхности частиц древесины. Такие изменения, вероятно, связаны с деструкцией лигноуглеводного комплекса и извлечением части продуктов озонолиза в водную среду. Делигнификации приводит к увеличению пористости образца и уменьшению жесткости структуры, что вызывает его усадку в процессе сушки. Удельная площадь поверхности древесины, доступной для молекул ферментов, определена на основании данных по адсорбции на древесине инертного белка гемоглобина. Показано, что эта величина ( $\sim 0,5 \text{ м}^2/\text{г}$ ) на порядок превышает внешнюю поверхность и заметно возрастает у озонированного образца. По результатам рентгенографического анализа установлено, что в процессе озонной делигнификации происходит разупорядочение структуры целлюлозы, о чем свидетельствует уменьшение индекса кристалличности и размеров кристаллитов. Наблюдаемые структурные изменения способствуют увеличению скорости ферментативного гидролиза субстрата.

Изучена кинетика ферментативного гидролиза исходной и озонированной древесины. На рисунке 1 приведены зависимости начальной скорости ферментативной реакции, выхода сахаров за 48 ч гидролиза и потери массы субстрата в реакции от количества поглощенного озона. Некоторые расхождения в величинах  $BC_{48}$  и потери массы могут быть вызваны несколькими причинами: выходом компонентов не углеводной природы, наличием в растворе не до конца гидролизованных сахаров-олигомеров, а также окисленных сахаридов.

Согласно полученным результатам, предварительное озонирование древесины позволяет увеличить начальную скорость гидролиза до 8 раз, а количество образовавшихся сахаров до 10 раз в зависимости от расхода озона. При этом уже незначительные дозы озона вызывают заметное увеличение реакционной способности субстрата, в то время как длительное озонирование приводит к тому, что количество восстанавливающих сахаров в продуктах ферментативного гидролиза уменьшается. Если сравнить приведенные на рисунке 1 данные с найденной в работе [3] зависимостью от расхода озона содержания в древесине осины остаточного лигнина, можно заключить, что область интенсивного разрушения лигнина соответствует области роста реакционной способности субстрата. Когда большая часть лигнина разрушена, начинается окисление целлюлозы и выход сахаров падает.

На основании вида кривой потери массы образца в реакции можно сделать вывод, что интенсивно обработанный озном субстрат не теряет способности деполимеризоваться под действием ферментов и переходить в раствор в виде мономеров и низкомолекулярных олигомеров. Однако продуктами гидролиза в этом случае, очевидно, являются не сахара, а их окисленные производные (глюконовые и глюкаровые кислоты и др.). Таким образом, интенсивное озонирование с расходом озона более 3 моль  $O_3$ /мольФПЕ приводит к окислительной деструкции целлюлозы и гемицеллюлозы и потере целевого продукта.

На рисунке 2 приведены электронные микрофотографии древесины после 48 ч ферментативного гидролиза, указывающие на более глубокую деструкцию предобработанного озном материала.

Степень конверсии углеводов в мономерные сахара после озонирования возрастает в 10 раз и достигает  $\sim 60\text{--}70\%$ .

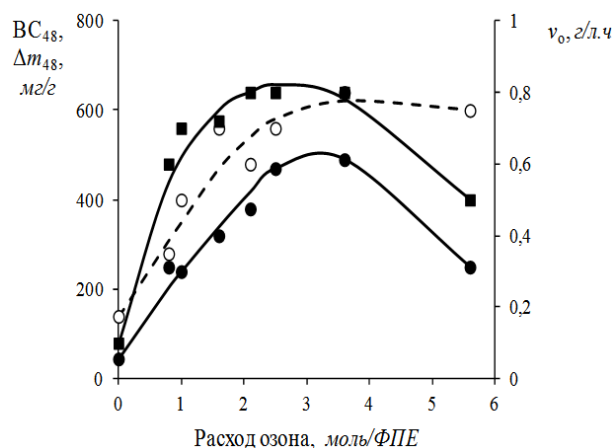


Рис. 1. Зависимость начальной скорости гидролиза (1), выхода сахаров (2) и потери массы образца в реакции (3) от расхода озона

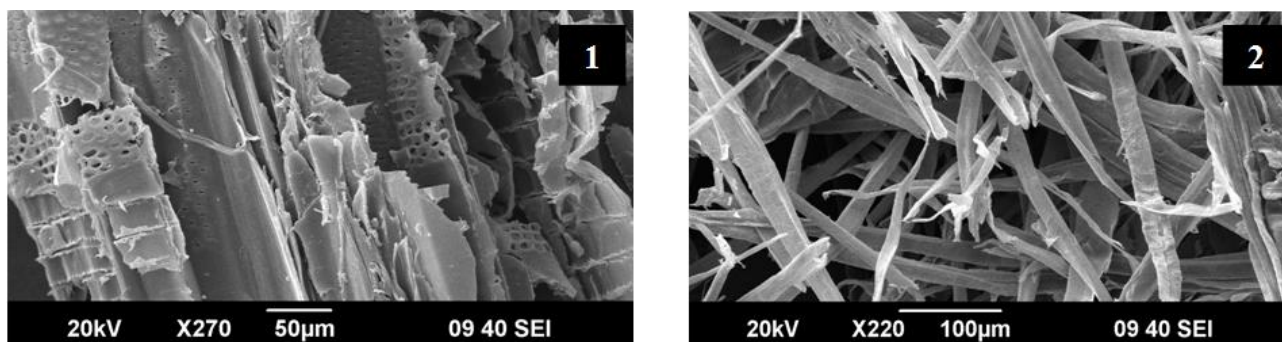


Рис. 2. Электронные микрофотографии древесины после 48 ч ферментативного гидролиза: (1) – без предобработки; (2) – предобработка озоном (5,6 мольО<sub>3</sub>/ФПЕ)

### Список литературы

1. Taherzadeh M.J., Karimi K. Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review // Int. J. Mol. Sci. 2008. V. 9, N9. Pp. 1621.
2. Garcia-Cubero M.T., Gonzalez-Benito G., Indacochea I., Bolado S. Effect of ozonolysis pretreatment on enzymatic digestibility of wheat and rye straw // Bioresource Technol. 2009. V. 100. Pp. 1608.
3. Аутлов С.А., Мамлеева Н.А., Базарнова Н.Г., Лунин В.В. Озонирование древесины осины различной влажности // Химия растительного сырья. 2007. №1. С. 25.
4. Бенько Е.М., Манисова О.Р., Муравьева Г.П., Лунин В.В. Структурные изменения древесины осины в процессе озонирования // Журнал физической химии. 2012. Т. 86. (в печати).

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФОСФАТОВ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ

**Е.В. Лагуткина, Г.А. Тюникова**

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

Литературные данные о взаимодействии целлюлозосодержащих материалов с фосфорной кислотой на стадии эфиобразования, в основном, относятся к препаратам целлюлозы, фосфорилированным хлорокисью и пятиокисью фосфора или фосфорной кислотой в присутствии мочевины и других азотсодержащих соединений с использованием приема термофиксации, заключающегося в более или менее длительном нагревании реакционной смеси (от двух минут до нескольких часов при температурах 130–200 °С). Продуктами фосфорилирования в этих условиях являются смешанные фосфаты целлюлозы, содержащие от 2 до 13% фосфора. Реакция взаимодействия целлюлозосодержащего материала и фосфорной кислоты с образованием химической связи протекает уже при комнатной температуре. При нагревании реакция взаимодействия ускоряется.

Авторы многих работ не приводят данные по содержанию фосфора в полученных соединениях, а иногда публикуют крайне противоречивые результаты. Так, описан синтез фосфата целлюлозы с содержанием фосфора 11–13%, в то время как в аналогичных работах, получены образцы, характеризующиеся только 4–6% фосфора.

Фосфорная кислота, протонируя гидроксильные группы, активно катализирует реакции дегидратации. По имеющимся данным, растворяющая способность водных растворов фосфорной кислоты по отношению к целлюлозе практически исчезает при снижении ее концентрации до 70%. Взаимодействие же целлюлозы с растворами фосфорной кислоты, содержащими более 70% кислоты, сопровождается очень заметными экзотермическими эффектами, возрастающими с повышением температуры, что делает вполне обоснованным предположение об образовании в этих условиях фосфатов целлюлозы.

Этерификации подвергаются в первую очередь первичные гидроксильные группы глюкозной единицы. При температурах ниже 150 °С образуются однозамещенные эфиры фосфорной кислоты.

Для лигнина показано, что под действием фосфорной кислоты также катализируются реакции дегидратации, расщепления алкил-арильных связей, реакции деметилирования и деметоксилирования. Фосфорную кислоту в количестве 5% вводили в виде водного раствора. В препарате, высушенном при комнатной температуре до воздушно сухого состояния, содержание элементного фосфора составляло 1,73%. Термическую обработку проводили в интервале температур 150–450 °С при скорости нагрева 10 град/мин.

В данной работе рассмотрен метод фосфорилирования древесины осины ортофосфорной кислотой в среде о-ксилола. Исследована зависимость содержания фосфора в продуктах фосфорилирования в зависимости от продолжительности процесса при мольном соотношении гидроксильных групп древесины осины и ортофосфорной кислоты 1 : 1, температура 130 °С, продолжительность процесса 1–8 ч. При увеличении продолжительности процесса содержание фосфора в продуктах фосфорилирования увеличивается, но лишь до 5 ч, начиная с 6 ч, наблюдается незначительное снижение содержания фосфор. Полученные результаты позволили сделать вывод о том, что можно ограничиться продолжительностью процесса 5 ч.

Изучено влияние следующих факторов: температуры, продолжительности процесса, количества ортофосфорной кислоты на содержание фосфора в фосфорилированной древесине. Для этого был использован метод ПФЭ по схеме 2<sup>3</sup>. В качестве функции отклика выбрано содержание фосфора в фосфорилированной древесине.

Уравнение регрессии имеет вид:

$$\hat{y}_p = 2,93 + 0,19x_1 + 1,29x_2 + 0,04x_3 + 0,05x_1x_2.$$

Из уравнения следует, что содержание фосфора в фосфорилированной древесине зависит от всех варьируемых факторов. Значения коэффициентов уравнения регрессии свидетельствуют о том, что из выбранных факторов (температуры, продолжительности процесса и количества действующего реагента) наибольшее влияние на содержание фосфора оказывает продолжительность процесса фосфорилирования. Среди эффектов парного взаимодействия значимым оказалось суммарное влияние температуры и продолжительности фосфорилирования.

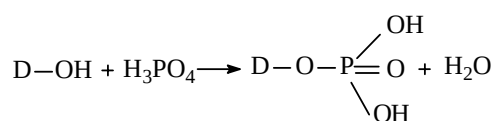
Для рассмотрения распределения фосфора в компонентах древесины из фосфорилированной древесины выделены целлюлоза и лигнин. Анализ экспериментальных данных показал, что в целлюлозе содержание фосфора больше, чем в лигнине. Это связано, вероятно, с тем, что общее количество гидроксильных групп в целлюлозе больше, чем в лигнине, и кислотность их в целлюлозе ниже.

Проведен термомеханический анализ образцов фосфорилированной древесины. В температурном интервале от -100 °С до -50 °С аморфный блок застеклован и расширяется со скоростью  $\alpha_1 = 2,78 \cdot 10^5$  град<sup>-1</sup>. В интервале температур от -50 до 28 °С формируется его переходная область, анализ которой позволяет получить значения:  $M_{cn} = 28,0 \cdot 10^{-3}$ ,  $M_{cw} = 39,9 \cdot 10^{-3}$ ,  $K = 1,43$ , доля аморфного блока составляет  $\phi_a = 0,91$ . От  $T_\infty = 28$  °С начинается область высокоэластического расширения со скоростью  $\alpha_2 = 11,5 \cdot 10^5$  град<sup>-1</sup>, совпадающая с началом термодеградаций кластерных областей ( $T_{кл} = 28$  °С,  $\alpha_{кл} = 11,5 \cdot 10^5$  град<sup>-1</sup>).  $M_{n(кл)} = 52,1 \cdot 10^{-3}$ ,  $M_{w(кл)} = 102,0 \cdot 10^{-3}$ ,  $K = 1,96$ , доля кластеров составляет  $\phi_{кл} = 0,09$ .

При  $T_g = 68$  °С начинается молекулярное течение всех продуктов термодеструкции. Усредненные по блокам значения составляют:  $M_n = 29,2 \cdot 10^{-3}$ ,  $M_w = 45,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $K = 1,6$ .

На основании полученных данных можно сделать вывод, что при фосфорилировании идет изменение структуры древесины по сравнению с исходной древесиной осинной, происходит разрушение обоих кристаллических блоков (более и менее тугоплавких).

На основании литературных данных и наших исследований можно предположить, что взаимодействие древесины с ортофосфорной кислотой протекает следующим образом:



Проведен ИК-спектральный анализ образцов исходной и фосфорилированной древесины, содержащей 5,6% фосфора. В спектре обнаружено появление полос поглощения, соответствующих фосфорсодержащим фрагментам. Широкая полоса поглощения в области 1000–1200 см<sup>-1</sup> на спектре фосфорилированной древесины, соответствует валентным колебаниям групп Р=О. Смещение данной полосы в сторону меньших частот по сравнению с теоретическим значением (1200–1300 см<sup>-1</sup>) свидетельствует о включении групп Р=О в водородную связь Р=О...НО.



# ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНАЯ КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В ПРОДУКТЫ ЦЕЛЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ

**И.В. Микушина<sup>1</sup>, Н.Г. Базарнова<sup>1</sup>, В.И. Маркин<sup>1</sup>, Е.В. Калюта<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия),  
e-mail: mikuschinai@mail.ru

<sup>2</sup>Алтайский государственный аграрный университет, пр. Красноармейский, 98, Барнаул, 656049  
(Россия), e-mail: kalyuta75@mail.ru

Промышленная переработка природного растительного сырья должна сопровождаться использованием самых передовых ресурсосберегающих, экологически безопасных технологий, направленных на комплексную переработку древесины, непищевой биомассы сельскохозяйственных растений, лигноцеллюлозных отходов и на улучшение экологической обстановки.

Нами заложены основы современного направления комплексной переработки древесины и другого целлюлозосодержащего сырья в модифицированные продукты различного функционального назначения [1], позволяющие сократить количество технологических операций при выделении компонентов растительного сырья и при их модифицировании и уменьшить экологическую нагрузку на окружающую среду. В настоящее время наиболее изучен процесс карбоксиметилирования различного целлюлозосодержащего сырья в разнообразных условиях в связи с расширением областей использования продуктов карбоксиметилирования в качестве реагентов для буровых растворов, сорбентов, клея для ячеистых бетонов, стимуляторов роста растений [2–4].

Механохимическая обработка используется в настоящее время как способ предобработки и активации растительного сырья и как способ химического и структурного модифицирования. Поэтому условия осуществления механохимической реакции без добавления жидких реагентов и суспензирующих сред определяют свойства (степень замещения, степень деструкции и др.) и молекулярно-топологическую структуру модифицированных макромолекул. Несмотря на то, что продукты карбоксиметилирования растительного сырья находят самое разнообразное применение, наиболее востребованной остается карбоксиметилированная целлюлоза (КМЦ). Нами КМЦ в кислой форме выделялась из карбоксиметилированной механохимическим способом древесины осины при проведении реакции в одну стадию. Свойства полученной КМЦ представлены в таблице 1.

Из данных таблицы следует, что при карбоксиметилировании целлюлозы в составе клеточной стенки получается низкозамещенная КМЦ с низкой степенью полимеризации, что позволяет рекомендовать полученную КМЦ для использования в изделиях медицинского назначения и при приготовлении твердых лекарственных форм.

Полученные образцы достаточно однородны по молекулярной массе. Кривые молекулярно-массового распределения, полученные турбидиметрическим титрованием кадоксеновых растворов, изображены на рисунке 1. Однородны по молекулярной массе и образцы, полученные при последовательном добавлении реагентов: сначала монохлорацетат натрия, затем гидроксид натрия (рис. 2). Свойства образцов приведены в таблице 2.

Как следует из полученных результатов, механохимическое карбоксиметилирование при последовательном добавлении реагентов позволяет получить образцы КМЦ с более высокой степенью замещения и сопоставимым значением степени полимеризации.

Нами изучено влияние условий механохимического карбоксиметилирования на структурные превращения карбоксиметилированной в составе древесины целлюлозы. В отличие от целлюлозы, выделенной из древесины, КМЦ полученная в составе клеточной стенки, состоит из аморфного блока, кристаллического и кластерного (табл. 3). Значительную часть составляет аморфный блок >50%, что значительно выше, чем в древесной целлюлозе, полностью исчезает низкоплавкий кристаллический блок, высокотемпературный аморфный трансформируется в высокотемпературный кристаллический (его доля незначительна) и кластерный блоки. Причем появлению высокоплавкого кристаллического блока способствует более длительная и интенсивная (20 мин с шарами 5 мм) механохимическая обработка. Таким образом, варьируя условия механохимической обработки можно получать низкомолекулярную, низкозамещенную карбоксиметилированную целлюлозу, которая имеет перспективы для использования в качестве носителей лекарственных веществ.

Таблица 1. Свойства образцов карбоксиметилированной целлюлозы, выделенной из карбоксиметилированной древесины осины ( $\text{OH}_{\text{древ}} : \text{NaOH} : \text{Na-MXUK} = 1 : 0,5 : 0,5$  (моль))

| Условия механохимической обработки |                   | Содержание карбоксиметильных групп, % | Степень замещения | Степень полимеризации |
|------------------------------------|-------------------|---------------------------------------|-------------------|-----------------------|
| Продолжительность, мин             | Диаметр шаров, мм |                                       |                   |                       |
| 20                                 | 3                 | 6,1                                   | 18                | 210                   |
| 20                                 | 5                 | 7,2                                   | 22                | 170                   |
| 20                                 | 10                | 8,2                                   | 25                | 130                   |
| 10                                 | 5                 | 7,0                                   | 21                | 270                   |



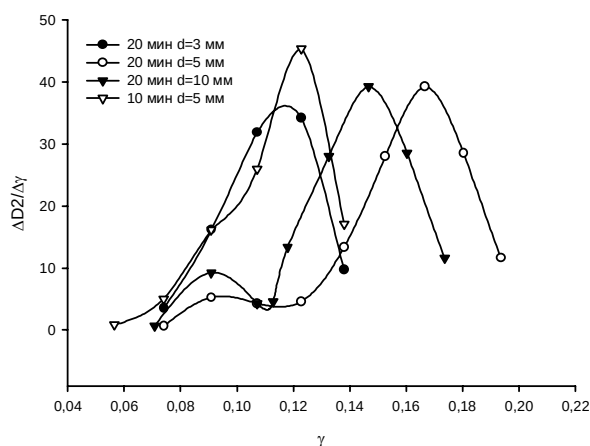


Рис. 1. Молекулярный состав КМЦ, выделенной из древесины, карбоксиметилированной механохимическим способом в различных условиях

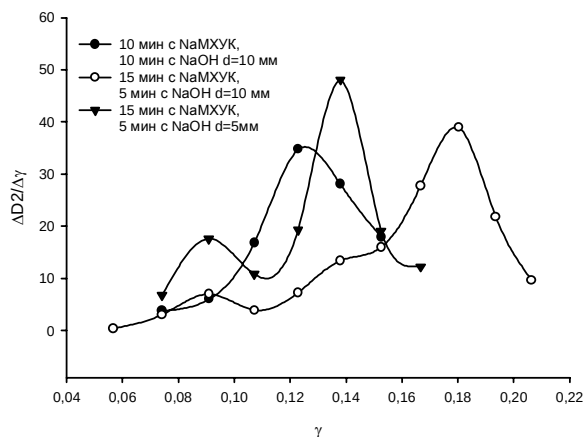


Рис. 2. Молекулярный состав КМЦ, выделенной из древесины, карбоксиметилированной механохимическим способом в зависимости от порядка добавления реагентов и продолжительности реакции

Таблица 2. Свойства образцов карбоксиметилированной целлюлозы, выделенной из карбоксиметилированной древесины осины ( $\text{ОН}_{\text{древ}} : \text{NaOH} : \text{Na-MXUK} = 1 : 0,5 : 0,5$  (моль)) при последовательном добавлении реагентов

| Условия механохимической обработки |                   | Содержание карбоксиметильных групп, % | Степень замещения | Степень полимеризации |
|------------------------------------|-------------------|---------------------------------------|-------------------|-----------------------|
| Продолжительность, мин             | Диаметр шаров, мм |                                       |                   |                       |
| Na-MXUK/10<br>NaOH/10              | 10                | 6,5                                   | 19                | 120                   |
| Na-MXUK/15<br>NaOH/5               | 10                | 7,8                                   | 24                | 140                   |
| Na-MXUK/15<br>NaOH/5               | 5                 | 12,1                                  | 40                | 230                   |

Таблица 3. Молекулярно-топологические характеристики КМЦ, выделенной из карбоксиметилдревесины, полученной механохимическим способом

| Характеристики<br>Целлюлозы/КМЦ            | Выделенная КМЦ        |                  |                  | Целлюлоза из древесины |
|--------------------------------------------|-----------------------|------------------|------------------|------------------------|
|                                            | d=3 мм<br>20 мин      | d=5 мм<br>20 мин | d=5 мм<br>10 мин |                        |
|                                            | Аморфный блок-матрица |                  |                  | Аморфный блок 1        |
| T <sub>с</sub> , °C                        | 0                     | -41              | -41              | -27                    |
| φ <sub>а</sub>                             | 0,51                  | 0,59             | 0,56             | 0,13                   |
|                                            | Кристаллический блок  |                  |                  | Аморфный блок 2        |
| T <sub>пл</sub> , °C/ T <sub>с</sub> , °C  | 133                   | 152              | —                | 181                    |
| φ <sub>к</sub> / φ <sub>а</sub>            | 0,05                  | 0,15             | —                | 0,15                   |
|                                            | Кластерный блок       |                  |                  | Кристаллический блок   |
| T <sub>кл</sub> , °C/ T <sub>пл</sub> , °C | 149                   | 168              | 186              | 11                     |
| φ <sub>кп</sub> / φ <sub>к</sub>           | 0,44                  | 0,26             | 0,44             | 0,72                   |

### Список литературы

1. Базарнова Н.Г. Химические превращения древесины в реакциях О-алкилирования и этерификации : дис. ... докт. хим. наук. Красноярск, 1999. 380 с.
2. 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.
3. Колосов П.В., Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Генералова Е.Н. Сорбционные свойства продуктов карбоксиметилирования // Современные проблемы экологии и безопасности : сб. матер. III всерос. научно-техн. Интернет-конференция. Тула, 2007. С. 202–204.
4. Феллер С.В., Маркин В.И., Базарнова Н.Г. Ростостимулирующие свойства карбоксиметилированной сосны // Аграрная наука – сельскому хозяйству : сб. статей V межд. науч.-практ. конф. : в 3 кн. Барнаул, 2010. Кн. 2. С. 125–127.

# НОВЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ

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

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

Целлюлоза и ее производные являются наиболее распространенными полимерами растительного происхождения, которые находят самое разнообразное применение. Медицина и фармация – наиболее интересные и перспективные области применения целлюлозы и ее производных. Уже в течение многих лет различные модификации и производные целлюлозы используются для производства нетоксичных гипоаллергенных изделий медицинского назначения с хорошей биосовместимостью [1]. Благодаря совместимости с различными лекарственными препаратами некоторые производные целлюлозы, а также микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) занимают важное место в технологии получения твердых лекарственных форм [2].

В настоящее время области применения целлюлозы и ее производных в медицине и фармации непрерывно расширяются. При этом внедряемые в использование материалы должны соответствовать новым, более высоким требованиям. Это обстоятельство стимулирует проведение исследований, направленных на создание новых целлюлозных материалов с заданными свойствами и разработку способов получения уже известных материалов с вовлечением нетрадиционных источников целлюлозы. Поиск новых видов целлюлозного сырья вместо импортируемого хлопка особенно актуален для России. Результаты многих исследований, направленных на решение данной проблемы, свидетельствуют о перспективности замены хлопка различными видами отечественного целлюлозного сырья [3, 4]. В связи с этим не менее важной задачей остается разработка малостадийных способов получения высококачественной экологически чистой целлюлозы, соответствующей требованиям медицины и фармации, из низкосортного лигнифицированного сырья.

В последние годы на кафедре органической химии Алтайского государственного университета проводятся исследования по получению целлюлозы из растительных отходов с использованием экологически безопасных реагентов, вызывающих глубокое разрушение лигнина и исключающих образование высокотоксичных соединений, способных накапливаться в организме человека при использовании фармацевтических препаратов и медицинских изделий, изготовленных из нее. Совместно с кафедрой физической химии Московского государственного университета нами предложен одностадийный способ получения целлюлозного полуфабриката путем озонирования лиственной древесины в виде водной суспензии [5]. В работе по изучению делигнификации хвойной и лиственной древесины надуксусной кислотой под воздействием МВИ [6] показано, что использование МВИ позволяет заметно сократить продолжительность процесса выделения целлюлозы и за счет этого уменьшить деструкцию целлюлозного волокна. При более продолжительной обработке древесины делигнифицирующей смесью под воздействием МВИ получены продукты, которые по своим характеристикам соответствуют высокоочищенной МКЦ [7].

Разрабатываемые процессы получения экологически чистой целлюлозы обладают рядом преимуществ: использование дешевого лигнифицированного сырья, небольшое число стадий и простота химической обработки, высокая чистота получаемых продуктов и отсутствие примесей высокотоксичных хлорорганических соединений. Это обуславливает перспективность внедрения разрабатываемых способов в производство таких малотоннажных продуктов, как целлюлозные материалы медицинского назначения и МКЦ.

## Список литературы

1. Роговин З.А., Гальбрайт Л.С. Химические превращения и модификация целлюлозы. М., 1979. 208 с.
2. Воскобойникова И.В., Авакян С.Б., Сокольская Т.А., Тюляев И.И., Багирова В.Л., Колхир В.К., Сакович Г.С. Современные вспомогательные вещества в производстве таблеток. Использование высокомолекулярных соединений для совершенствования лекарственных форм и оптимизации технологического процесса // Химико-фармацевтический журнал. 2005. Т. 39, №1. С. 22–28.
3. Живетин В.В., Осипов Б.П., Осипова Н.Н. Льяное сырье в изделиях медицинского и санитарно-гигиенического назначения // Российский химический журнал. 2002. Т. XLVI, №2. С. 31–35.
4. Патент №2147057 (РФ). Способ получения микрокристаллической целлюлозы / Карманов А.П., Кочева Л.С., Киселева А.А. // БИ. 2000. №9.
5. Патент №2413045 (РФ). Способ получения целлюлозного полуфабриката / Н.А. Мамлеева, С.А. Аутлов, Н.Г. Базарнова, В.В. Лунин // БИ. 2011. №6.
6. Аутлов С.А., Базарнова Н.Г., Кушнир Е.Ю. Получение целлюлозосодержащего продукта под воздействием микроволнового излучения // Химия и полная переработка биомассы леса: тез. докл. СПб., 2011. С. 221.
7. Аутлов С.А., Базарнова Н.Г., Кушнир Е.Ю. Выделение целлюлозы из древесины под воздействием микроволнового излучения // Современная техника и технологии: проблемы, состояние и перспективы. матер. I Всерос. научно-техн. конф. Рубцовск, 2011. С. 16–19.

# СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ, ПРЕДОБРАБОТАННОЙ СМЕСЬЮ УКСУСНАЯ КИСЛОТА – ПЕРЕКИСЬ ВОДОРОДА – МОЛИБДАТ АММОНИЯ

**П.В. Колосов, Н.Г. Базарнова, В.И. Маркин, Д.А. Дорогайкина, Л.Ю. Заздравных**

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

На кафедре органической химии АлтГУ на протяжении последних лет проводятся работы, направленные на изучение состава и продуктов модифицирования растительного сырья в полимерные композиции без предварительного разделения на отдельные компоненты. В частности, показано, что при карбоксиметилировании различных видов растительного сырья образуются водорастворимые продукты, содержащие в своем составе карбоксиметилловые эфиры всех ее основных компонентов – целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз. Осуществление карбоксиметилирования возможно как суспензионным [1], так и твердофазными способами [2]. Последнее время все активнее изучаются процессы предварительной обработки растительного сырья: использование бифункциональных соединений в качестве сшивающих реагентов [3], проведение химического модифицирования под воздействием МВИ [4].

Процесс карбоксиметилирования включает в себя две стадии: щелочная активация и взаимодействие с монохлоруксусной кислотой или ее солью. Стадия щелочной предобработки выполняет двойную функцию, во-первых, разрушение клеточной стенки, способствующее повышению доступности структурных компонентов для реагентов, во-вторых, в щелочной среде происходит образование алколятов ионов, что способствует протеканию реакции Вильямсона. Таким образом, щелочная обработка растительного сырья является весьма эффективной с точки зрения разрушения морфологии и надмолекулярной структуры, увеличения доступности реагента к гидроксильным группам при химической обработке. Однако, несмотря на эффективность данного вида активации растительных полимеров, предварительная обработка растворами щелочей оказывает значительное деструктурирующее влияние на полисахаридную составляющую древесины. С другой стороны, отказаться от этой стадии или заменить ее при карбоксиметилировании не представляется возможным.

Одним из перспективных способов предобработки целлюлозных полуфабрикатов является низкотемпературное катализируемое окисление лигнина с использованием пероксида водорода. В научной литературе пероксид водорода, как правило, предлагается использовать в качестве делигнифицирующего реагента. С целью снятия диффузионных ограничений в процессе делигнификации древесины исследовано влияние природы катализаторов на выход и состав волокнистых продуктов. Исследованы такие катализаторы как серная кислота, телурат и молибдат натрия. При этом наиболее высокой активностью отличается молибдат натрия [5].

Серная кислота стабилизирует пероксидный раствор и ускоряет делигнификацию, но одновременно приводит к заметному снижению выхода из-за деградации легкогидролизуемых полисахаридов. Катализаторы молибдат и вольфрамат натрия позволяют получить волокнистые полуфабрикаты с такой же высокой степенью делигнификации, как и при использовании серной кислоты, с сохранением почти такого же высокого выхода целлюлозы, как при варке без катализатора [6, 7].

В ходе данной работы в соответствии с поставленной целью нами исследован такой катализатор как молибдат аммония. Предполагалось, что молибдат аммония также как и молибдат натрия обладает высокой активностью и «мягким» действием на полисахариды.

Соотношение компонентов делигнифицирующей смеси: 6,4%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 2%  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , 24,5%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; температура делигнификации – 100 °С. Изучено влияние жидкостного модуля предварительной обработки на выход и состав (целлюлоза, лигнин) древесины, а также на свойства продуктов ее карбоксиметилирования. Содержание целлюлозы определяли 15% надуксусной кислотой [8], а лигнин по Комарову. Продукты карбоксиметилирования анализировали на содержание карбоксиметильных групп и растворимость.

Из данных рисунка 1 следует, что с увеличением жидкостного модуля выход древесины увеличивается, за счет процессов окисления лигнина. С увеличением жидкостного модуля делигнифицирующей системы до 10, содержание целлюлозы после предварительной обработки возрастает, а содержание лигнина уменьшается. Дальнейшее увеличение жидкостного модуля приводит к уменьшению содержания целлюлозы, вероятно это связано с окислительной деструкцией аморфной части целлюлозы, а содержание лигнина в продукте предобработки изменяется незначительно. Содержание лигнина (17%) выше, а содержание целлюлозы (62%) сопоставимо с продуктом полученным с предобработкой смесью  $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ .

Карбоксиметилирование растительного сырья в среде пропанола-2 осуществляли в две стадии: 1) предварительная обработка гидроксидом натрия (продолжительность 2 ч, температура 60); 2) реакция с натриевой солью монохлоруксусной кислоты (Na-MХУК) (продолжительность 1 ч, температура 60). При этом реакция протекает по гидроксильным группам всех основных компонентов древесины. Нами получены образцы с содержанием КМГ от 14 до 25% (рис. 2).

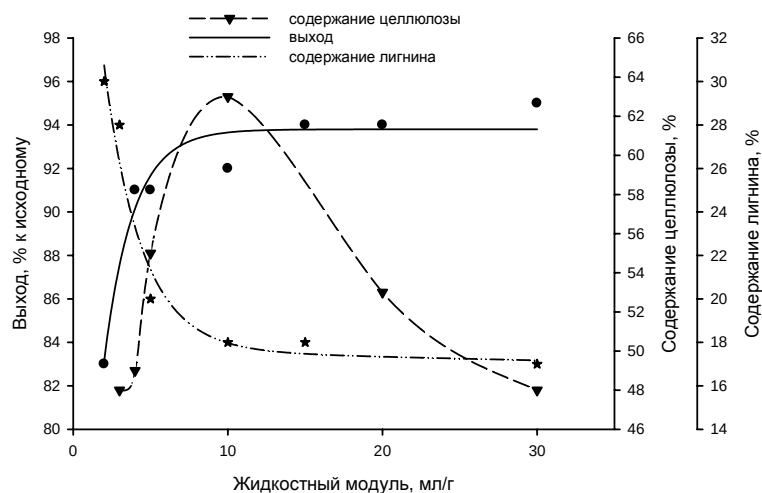


Рис. 1. Свойства древесины сосны после обработки смесью  $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$

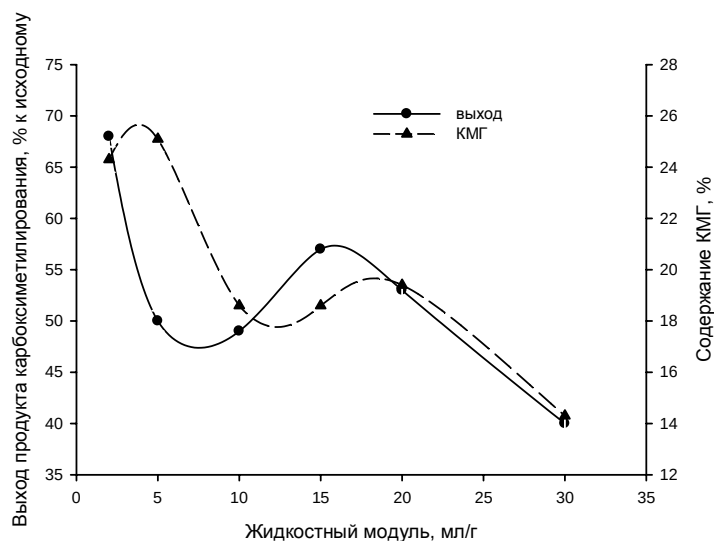


Рис. 2. Свойства продукта карбоксиметилирования

Данные, представленные на рисунке 2, свидетельствуют, что изменение жидкостного модуля предварительной обработки в смеси  $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  влияет на выход продукта карбоксиметилирования древесины сосны и содержание КМГ в нем. Из данных рисунка можно выделить 3 отрезка. На первом отрезке при  $\text{ЖМ} < 10$  происходит деструкция в большей степени гемицеллюлозы и лигнина, поэтому выход продукта карбоксиметилирования и содержание КМГ в нем уменьшаются. На втором отрезке при  $10 < \text{ЖМ} < 20$  процессы деструкции приостанавливаются, и незначительное увеличение выхода и содержания КМГ можно объяснить большей степенью протекания реакции карбоксиметилирования. На третьем отрезке при  $\text{ЖМ} > 20$  протекают процессы деструкции аморфных участков целлюлозы, выход и содержание КМГ уменьшаются, сказывается влияние гидроксида натрия, а также возможны потери продуктов карбоксиметилирования.

Таким образом, в исследуемом интервале ЖМ (2–30) продукт предобработки смесью  $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  при  $\text{ЖМ} = 10$ , имеет лучшие показатели по всем исследуемым свойствам (содержание целлюлозы, содержание лигнина, КМГ, величине СП). Содержание КМГ в карбоксиметилированной древесине без предварительной обработки составило 9,2%, в образце, подвергнутом предварительной обработке смесью  $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , КМГ составили 25%, что сопоставимо с продуктом, полученным с предобработкой смесью  $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ . Предобработка смесью  $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  влияет на молекулярную массу целлюлозы в меньшей степени ( $\text{СП} = 740$ , СП целлюлозы из исходной древесины сосны 800), по сравнению с полученной после предобработки смесью  $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{СП} = 660$ ).

### Список литературы

1. Базарнова Н.Г. и др. Алкилирование лигноуглеводных материалов с использованием механохимического метода // Химия в интересах устойчивого развития. 1998. №6. С. 223.
2. Маркин В.И. и др. О взаимодействии лигноуглеводных материалов с монохлоруксусной кислотой // Химия растительного сырья. 1997. №1. С. 26–28.

3. Колосов П.В. и др. Свойства продуктов карбоксиметилирования, полученных из древесины сосны, модифицированной раствором формальдегида в щелочной среде // Химия растительного сырья. 2009. №3. С. 39–42.
4. Чепрасова М.Ю. и др. Карбоксиметилирование древесины сосны под воздействие микроволнового излучения // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы IV Всероссийской конференции. Барнаул, 2009. Кн. 1. С. 100–101.
5. Кузнецова С.А. и др. Окислительная делигнификация древесины лиственницы в среде уксусная кислота – пероксид водорода – вода в присутствии катализатора  $H_2MoO_4$  // Химия растительного сырья. 2005. №4. С. 35–39.
6. Богомолов Б.Д., Грошев А.С. Делигнификация древесины органическими растворителями // Химия древесины. 1980. №3. С. 3–16.
7. Терентьева Э.И. и др. Изменение структуры древесины осины в процессе получения целлюлозы органосольвентным способом // Химия древесины. 1990. №3. С. 41–44.
8. Калюта Е.В. и др. Влияние продолжительности обработки надуксусной кислотой карбоксиметилированной древесины на свойства выделяемой карбоксиметилцеллюлозы // Химия растительного сырья. 2006. №2. С. 29–31.

## ОБРАБОТКА МИКРОВОЛНОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ

**И.Б. Катраков, Н.Г. Базарнова, В.И. Маркин, Е.А. Воробьева, В.В. Стригунов**

*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656047 (Россия),  
e-mail: katrokov@chem.asu.ru*

Микроволновое излучение (МВИ) как метод обработки растительного сырья без предварительного разделения является относительно новым. При воздействии МВИ осуществляется быстрый нагрев обрабатываемого сырья с образованием продуктов, обладающих различными характеристиками, за значительно более короткое время.

Целью данной работы – изучение превращения основных компонентов древесины в условиях микроволнового излучения.

В качестве объекта исследования использовали воздушно-сухие опилки древесины сосны (*Pinus sylvestris*) с фракцией 0,315–0,50 мм. Навеску древесины сосны помещали в колбу и добавляли разбавленный раствор серной кислоты (0,2–5%) (гидро модуль 1 : 10), затем на смесь воздействовали микроволновым излучением различной мощности в модифицированной микроволновой печи определенное время.

Полученные результаты показывают, что МВИ оказывает значительное влияние на все компоненты клеточной стенки, что доказывается химическим анализом, УФ- и ИК-спектроскопическими исследованиями. Обработка древесины сосны МВИ приводит к увеличению относительного содержания целлюлозы (до 5–8%) и лигнина (до 5–6%), а легкогидролизуемых и трудногидролизуемых полисахаридов – уменьшается на 5–16% и 5–14% соответственно, что объясняется гидролизом гемицеллюлоз в процессе обработки. Результаты контрольных опытов показывают, что с увеличением мощности и продолжительности МВИ гидролиз гемицеллюлоз происходит более интенсивно.

Изучали удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) полученных образцов по адсорбции метиленовой сини. Модификация образцов методом МВИ приводит к снижению  $S_{уд}$  в среднем на 0,5–3,3%. Чем дольше образец подвергается МВИ, тем ниже  $S_{уд}$ , что объясняется уплотнением лигноуглеводной в результате испарения воды из капилляров в начале обработки с последующим частичным разрыхлением лигноуглеводной матрицы в процессе деструкционных превращений полисахаридов.

Таким образом, микроволновая обработка растительного сырья может быть предложена как метод активации перед последующей химической или физико-механической модификацией. Сравнение результатов обработки древесины сосны показало, что обработка микроволновым излучением экономична по времени и по энергозатратам в 7 раз по сравнению с термической обработкой.

## ПРОИЗВОДНЫЕ ФОСФОИНОЗИТИДОВ ИЗ МУЧКИ И ШЕЛУХИ РИСА

Н.В. Макаренко, Л.А. Земнухова, В.Я. Кавун, Е.Б. Меркулов

Институт химии ДВО РАН, пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток (Россия),

e-mail: makarenko@ich.dvo.ru

Источником большого ассортимента химических веществ являются возобновляемые отходы сельскохозяйственных растений. Особый интерес представляют рисовые отходы (шелуха, мучка), так как они (наряду с кремнеземом) могут служить источником для получения производных инозитгексафосфорной кислоты. Фитиновая кислота и ее соли широко применяются в медицине для стимуляции обмена веществ и восстановления в организме баланса фосфора, а также могут быть использованы в качестве ингибиторов коррозии [1].

В молекуле фитиновой кислоты, имеющей формулу  $C_6H_6[OPO(OH)_2]_6$  и строение (рис. 1), присутствуют шесть остатков фосфорной кислоты и поэтому она может выступать в качестве химически высокоактивного лиганда.

Несмотря на кажущуюся простоту молекулы фитиновой кислоты, ее структура долгое время была предметом споров многих исследователей. Эта кислота может содержать не все шесть остатков фосфорной кислоты, а в ней могут присутствовать две, три, четыре или пять фосфорсодержащих групп [2]. Такие соединения получили названия фосфоинозитидов.

В настоящей работе объектами исследования служили фосфорсодержащие вещества, полученные из крупы риса и отходов его производства – мучки (РМ) и шелухи (РШ) по методике [3], состав и строение которых точно не установлен. В качестве образца сравнения был выбран реактив фирмы «Sigma» – гидрат фитината натрия,  $C_6H_{18}O_{24}P_6 \cdot xNa \cdot yH_2O$ , полученный из риса (однако, не указана часть растения, из которой получен реактив). По данным рентгенофазового анализа, реактив фирмы «Sigma» и все фосфорсодержащие соединения являются рентгеноаморфными.

В ИК-спектре этого реактива (рис. 2а) присутствуют интенсивные полосы поглощения в области 933–1203 и 515  $cm^{-1}$ , которые, согласно [4], относятся к валентным и деформационным колебаниям связей Р–О. Наличие трех интенсивных полос при 934–1204  $cm^{-1}$  в ИК-спектре реактива «Sigma» (рис. 2а) указывает на более низкую симметрию групп  $PO_4$ .

О присутствии групп  $OH^-$  в изученных образцах свидетельствуют полосы поглощения в ИК-спектре в области валентных (3375  $cm^{-1}$ ) и деформационных (1659  $cm^{-1}$ ) колебаний. Анализ ИК-спектров фосфорсодержащих продуктов из риса, РМ и РШ (рис. 2б, в, г) показывает, что все образцы имеют одинаковые спектры, которые характеризуются наличием только двух полос поглощения в области валентных колебаний групп  $PO_4$  (996 и 1128  $cm^{-1}$ ), а не трех, как в реактиве «Sigma». Отметим, что продукт из рисовой шелухи, кроме указанных полос, одна из которых сдвинута в низкочастотную область спектра (1084  $cm^{-1}$ ), имеет дополнительную полосу поглощения при 1327  $cm^{-1}$  (рис. 2г), которая отсутствует во всех рассмотренных спектрах, и нами пока не идентифицирована.

Максимальный выход фосфорсодержащего продукта достигается из РМ и составляет ~ 6% (из РШ ~2%, из риса ~ 1%), поэтому в дальнейшем исследовали образец из рисовой мучки, которому соответствует ИК-спектр на рисунке 2в.

Методом термогравиметрии было определено количественное содержание  $H_2O$  в реактиве «Sigma» (рис. 3) и образце, полученном из рисовой мучки (рис. 4). Гидрат фитината натрия (рис. 3) устойчив лишь до температуры ~ 50 °С, а при дальнейшем нагревании до 225 °С происходит его разложение. Потеря массы вещества в области 50–150 °С можно связать с удалением основной массы воды (~ 5,6%). Разложение образца из рисовой мучки (рис. 4) начинается, как и в реактиве «Sigma», при температуре > 50 °С. Равномерная потеря массы вещества происходит во всем температурном диапазоне в области 25–250 °С. При 140 °С потеря массы составляет 24,4%, что можно связать с удалением воды.

Элементный состав реактива «Sigma» и фосфорсодержащего образца из РМ представлен в таблице. Полученные экспериментальные данные показывают, что соотношение элементов в реактиве следующие:  $C : P : Na = 1 : 1 : 1,3$ , что соответствует наличию фрагментов  $C_6P_6$  в фитиновой кислоте, а соотношение элементов в выделенном продукте из РМ иное:  $C : P : Na = 1 : 0,83 : 0,16$ , что указывает на присутствие в изучаемом веществе фрагментов  $C_6P_5$ , входящих в состав пентофосфоиназитида. Кроме натрия, в образце обнаружены также калий, магний и кальций, присутствующие в исходном сырье и, вероятно, тоже участвующие в образовании связей с молекулой инозитгексафосфорной кислоты.

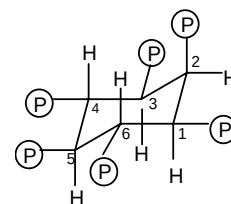


Рис. 1. Инозитгексафосфорная (фитиновая) кислота

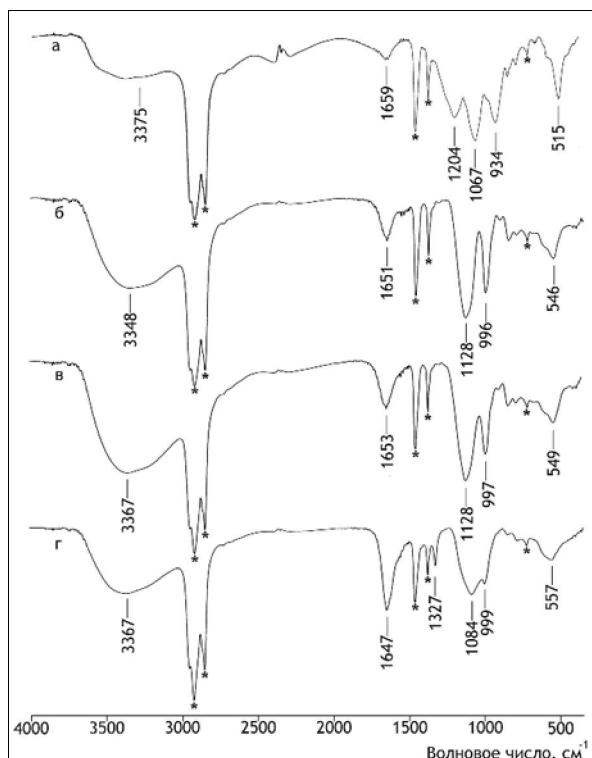


Рис. 2. ИК-спектры поглощения фитинатов (а – реактив; б – продукт, полученный из риса; в – продукт из рисовой муки; г – продукт из рисовой шелухи)

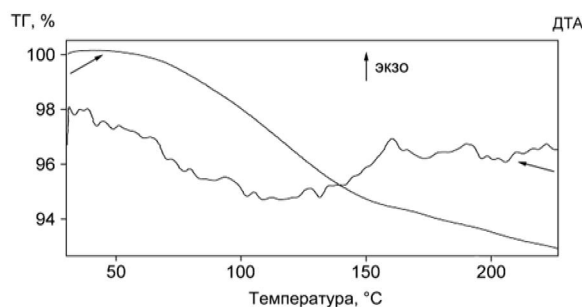


Рис. 3. Кривые ТГ и ДТА  $C_6H_{18}O_{24}P_6 \cdot xNa \cdot yH_2O$

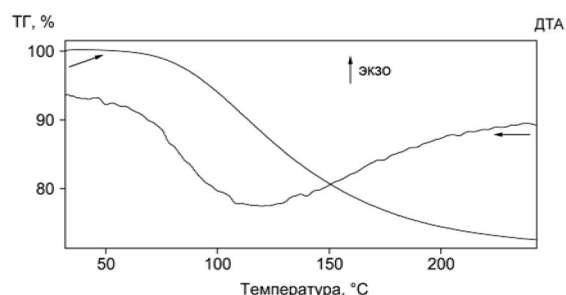


Рис. 4. Кривые ТГ и ДТА образца из рисовой муки

Для более детального исследования строения изучаемых фосфорсодержащих соединений был привлечен метод ЯМР ( $^{13}C$  и  $^{31}P$ ).

Спектр MAS ЯМР  $^{13}C$  реактива фирмы «Sigma» (рис. 5б) представляет собой одиночный сигнал с химическим сдвигом 75 м.д., что свидетельствует об эквивалентности всех атомов углерода в молекуле. Наличие нескольких линий в спектре ЯМР раствора реактива «Sigma» (рис. 5в), вероятнее всего, обусловлено присутствием в растворе различных изомеров. В спектре ЯМР  $^{13}C$  образца, полученного из рисовой муки (рис. 5а), кроме сигнала, наблюдаемого в реактиве, присутствуют линии с ХС, равными 176, 102, 83, 62 и 28 м.д., на долю которых приходится  $40 \pm 10\%$  всей площади спектра. Появление линий вблизи основного сигнала с ХС = 83,62 м.д., вероятно, обусловлено замещением протонов водорода в молекуле ортофосфорной кислоты на ионы натрия, калия, магния, в соответствии с данными таблицы. В общем случае изменение природы одного заместителя может привести к появлению до четырех типов неэквивалентных атомов углерода.

Спектры ЯМР  $^{31}P$  изучаемых образцов (рис. 6а, б) представляют собой синглеты с ХС 1,6 м.д. (образец из РМ) и 0,95 м.д. (реактив «Sigma»). Асимметричная форма спектра ЯМР в обоих образцах указывает на отклонение симметрии окружения атома фосфора от кубической (проявляется различная кратность связей Р–О). Полученные данные свидетельствуют о разном ближайшем окружении атома фосфора в реактиве фирмы «Sigma» и образце, выделенном из РМ. Спектр ЯМР  $^{31}P$  вещества из рисовой муки в водном растворе значительно уширяется, что указывает о полимеризации фосфорсодержащего продукта.

Элементный состав реактива «Sigma» и образца, полученного из рисовой муки

| Элемент | Содержание, %   |                    |
|---------|-----------------|--------------------|
|         | Реактив «Sigma» | Полученный образец |
| C       | 9,28            | 6,65               |
| H       | 2,72            | 3,56               |
| O       | 55,1            | 54,66              |
| P       | 22,63           | 14,78              |
| Mg      | –               | 7,95               |
| K       | –               | 4,31               |
| Na      | 12,72           | 3,03               |
| Ca      | –               | 1,11               |

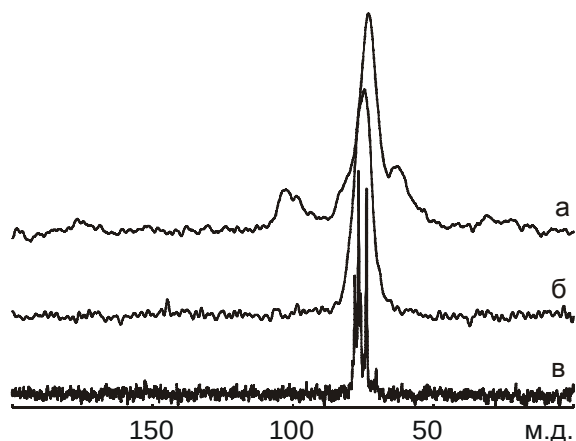


Рис. 5. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  образцов фитинов, полученных из рисовой муки (а) и реактива «Sigma» (б, в – в твердой фазе и растворе, соответственно)

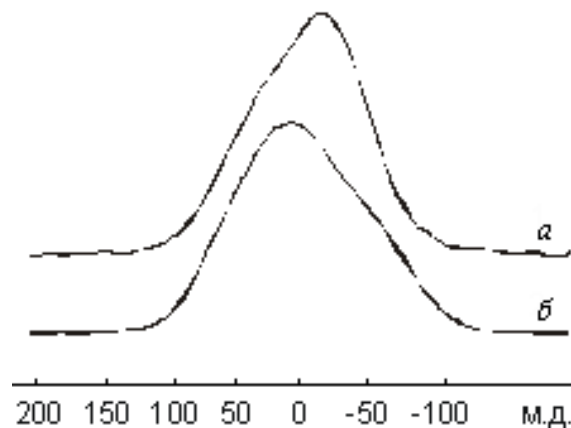


Рис. 6. Статические спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  образца из рисовой муки (а) и реактива «Sigma» (б)

Для окончательного заключения о составе, строении, свойствах производных инозитгексафосфорной кислоты, полученных из муки и шелухи риса, и их практического применения необходимо проведение дополнительных исследований.

#### Список литературы

1. Макаренко Н.В., Харченко У.В., Земнухова Л.А. Производные фитиновой кислоты из рисовых отходов и их антикоррозионные свойства // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: матер. IV всерос. научн. конф. Барнаул, 2009. Кн. 1. С. 268–270.
2. Raboy V. Myo-inositol-1,2,3,4,5,6-hexakisphosphate // Phytochemistry. 2003. V. 64, №6. Pp. 1033–1043.
3. Колзунова Л.Г., Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Куриленко Л.Н., Сергиенко В.И. Использование ультрафильтрации для извлечения солей фитиновой кислоты из отходов производства риса // Журнал прикладной химии. 2000. Т. 73. №10. С. 1644–1651.
4. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., 1991. 536 с.

#### АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИСАХАРИДОВ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

У.В. Харченко, Н.В. Макаренко, Л.А. Земнухова

Институт химии ДВО РАН, пр., 100-летия Владивостока, 159, Владивосток (Россия),  
e-mail: makarenko@ich.dvo.ru

В настоящее время актуальной задачей является поиск новых экологически безопасных соединений, обладающих ингибирующими коррозию свойствами или проявляющих свойства синергических и стабилизирующих добавок. Перспективным сырьевым источником таких веществ могут быть возобновляемые отходы растений, так как они богаты соединениями, содержащими в своем составе азот, фосфор, серу и кислород, которые входят в состав стандартных ингибиторов коррозии [1]. В литературе описаны экстракты ряда растений, которые проявляют ингибирующие свойства к различным металлам, но механизм их действия практически не изучен [2–4].

Проведенные нами ранее исследования показали, что как жидкие, так и сухие экстракты, полученные из плодовых оболочек риса (шелухи) (РШ), гречи (ГШ) и подсолнечника (ПШ), эффективно снижают скорость коррозии малоуглеродистой стали Ст3 [5]. Основными органическими компонентами растительных экстрактов являются полисахариды (ПС), аминокислоты, фосфорорганические и другие вещества, имеющие набор различных функциональных групп. Аминокислоты и фосфорсодержащие вещества, которые представлены в рисовых отходах (в шелухе до 2% и до 6% в мучке) в виде фитиновой или инозитгексафосфорной кислоты, проявляют защитное действие по отношению к стали Ст3 и меди (М3) в агрессивных средах [6, 7].

Настоящая работа посвящена изучению антикоррозионной эффективности водорастворимых полисахаридов, входящих в состав шелухи риса, гречи и подсолнечника, по отношению к стали Ст3 в водно-солевой среде.

Объектами исследования служили образцы полисахаридов, полученные водной экстракцией из РШ, ГШ и ПШ по методике, описанной в [8–10]. Полисахариды имеют разнообразный моносахаридный состав в зависимости от вида и сорта растения, места его произрастания, типа сырья (шелуха, солома, мучка) и способа получения



полисахарида. Показано, что сахара из шелухи подсолнечника [9] отличаются от продуктов, полученных из отходов риса и гречихи, большим разнообразием моносахаридов, которые включают рамнозу (Rha), арабинозу (Ara), ксилозу (Xyl), глюкозу (Glc), галактозу (Gal) и маннозу (Man). ПС из рисовых отходов (особенно водные и оксалатные) содержат в основном глюкозу; Rha и Man практически в них отсутствуют; Ara, Xyl и Gal присутствуют в незначительных количествах. Полисахариды из гречишной лузги состоят из Glc, Gal и Ara. В незначительных количествах найдены Rha и Man. Так как в полисахаридах водной экстракции преобладает (РШ) или присутствует (ГШ, ПШ) глюкоза, поэтому в настоящей работе потенциодинамическим методом проведено исследование влияния полисахаридов из рисовой, гречишной и подсолнечной шелухи в сравнении с моносахаридом – глюкозой на коррозию стальных пластин в 3%-ном NaCl растворе. Концентрация добавок составляла 0,7 г/л.

В таблице представлены результаты потенциодинамических измерений. Анализ полученных данных указывает на замедление процесса коррозии стали Ст3 при добавлении в 3%-ный раствор хлорида натрия исследуемых углеводов.

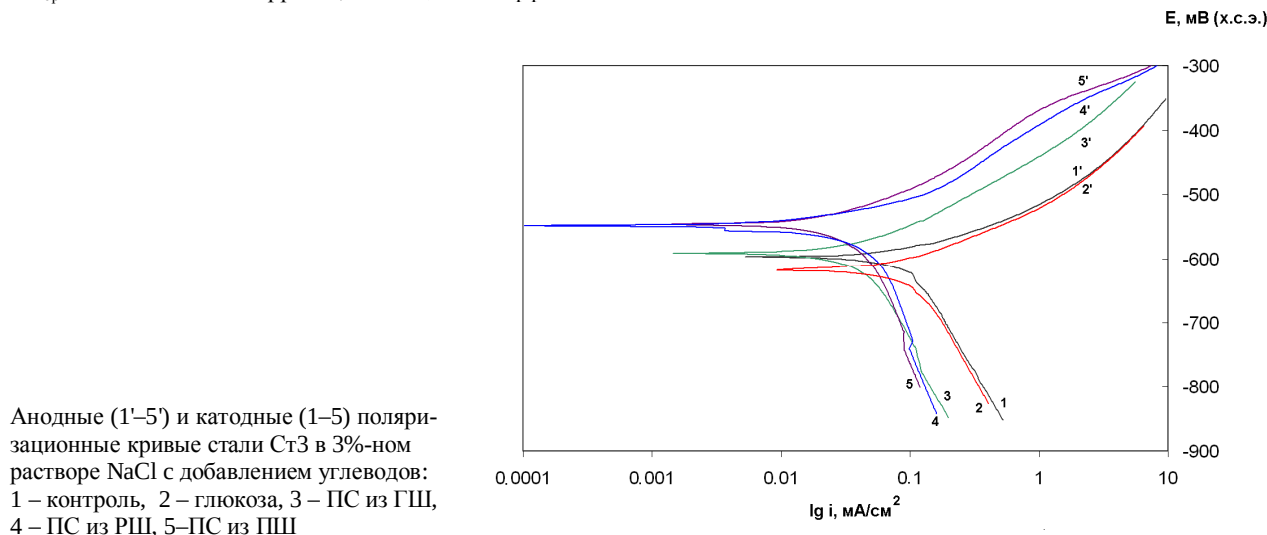
Вид поляризационных кривых (рис.) свидетельствует о сдвиге как катодных, так и анодных ветвей в область меньших значений тока в присутствии добавок ПС. Это является показателем замедления кинетики анодного и катодного процессов, вероятно, обусловленного адсорбцией полисахарида на поверхности образцов стали.

Как показывают полученные данные (табл.), защитный эффект всех полисахаридов значительно превышает Z отдельно взятого моносахарида (глюкоза), что также следует из рисунка: поляризационные кривые, снятые в растворе глюкозы, находятся в непосредственной близости с кривыми, полученными в контрольном растворе NaCl. Наибольшее защитное действие (63,9%) оказывает ПС, полученный из подсолнечной шелухи, защитный же эффект экстрактов [5] находится в диапазоне от 44 до 57%, а Z производных инозитгексафосфорной кислоты составляет ~ 87% [11].

Электрохимические параметры процесса коррозии стали Ст3 в 3%-ном растворе NaCl с добавками полисахаридов (ПС) и глюкозы

| Раствор   | $I_{кор}$ , мкА/см <sup>2</sup> | Z, % |
|-----------|---------------------------------|------|
| NaCl (3%) | 97                              | –    |
| Глюкоза   | 84                              | 13.4 |
| ПС из ГШ  | 40                              | 58.7 |
| ПС из ПШ  | 35                              | 63.9 |
| ПС из РШ  | 43                              | 55.7 |

\*  $I_{кор}$  – плотность тока коррозии, Z – защитный эффект.



Анодные (1'–5') и катодные (1–5) поляризационные кривые стали Ст3 в 3%-ном растворе NaCl с добавлением углеводов: 1 – контроль, 2 – глюкоза, 3 – ПС из ГШ, 4 – ПС из РШ, 5 – ПС из ПШ

Таким образом, проведенное исследование показало, что полисахариды, полученные из отходов производства риса, гречихи и подсолнечника, ведут себя как ингибиторы, замедляя скорость коррозии стали Ст3 в 3%-ном растворе NaCl, а их защитный эффект существенно выше, чем отдельного моносахарида.

### Список литературы

1. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. М., 2006. 376 с.
2. Abdel-Gaber A.M., Abd-El-Nabey B.A., Saadawy M. The role of acid anion on the inhibition of the acidic corrosion of steel by lupine extract // Corrosion science. 2009. V. 51, N5. Pp. 1038–1042.
3. Raja P.B., Sethuraman M.G. Inhibition of corrosion of mild steel in sulphuric acid medium by *Calotropis procera* // Pigment & Resin Technology. 2009. V. 38, N1. Pp. 33–37.
4. Premkumar P., Kannan K., Natesan M. Thyme extract of *Thymus vulgar* as volatile corrosion inhibitor for mild steel in NaCl environment // Asian journal of chemistry. 2008. V. 20, N1. Pp. 445–451.

5. Харченко У.В., Макаренко Н.В., Сафронов П.П., Карабцов А.А., Ковехова А.В., Земнухова Л.А. Влияние отходов переработки растительного сырья на коррозию стали в агрессивных средах // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81, вып. 9. С. 1484–1489.
6. Макаренко Н.В., Харченко У.В., Земнухова Л.А. Влияние аминокислот на коррозию меди и стали в кислой среде // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84, вып. 8. С. 1297–1299.
7. Макаренко Н.В., Харченко У.В., Земнухова Л.А. Производные фитиновой кислоты из рисовых отходов и их антикоррозионные свойства // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: матер. IV всерос. науч. конф. Барнаул, 2009. Кн. 1. С. 268–270.
8. Земнухова Л.А., Томшич С.В., Мамонтова В.А., Командорова Н.А., Федорищева Г.А., Сергиенко В.И. Исследование состава и свойств полисахаридов из рисовой шелухи // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77, вып. 11. С. 1901–1904.
9. Земнухова Л.А., Томшич С.В., Шкорина Е.Д., Клыков А.Г. Полисахариды из отходов производства гречихи // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77, вып. 7. С. 1192–1196.
10. Земнухова Л.А. Томшич С.В., Ковехова А.В., Гребень Л.Ю. Полисахариды из отходов производства подсолнечника // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80, вып. 7. С. 1200–1205.
11. Макаренко Н.В. Фторокомплексные соединения сурьмы(III) с кислород- и азотсодержащими органическими лигандами: синтез, состав, строение, свойства : автореф. дис. ...канд. хим. наук. Владивосток, 2011. 24 с.

## ЭКСТРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ДРЕВЕСИНЫ И УГЛЕВОДОВ

**В.Е. Тарабанько**

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

Химическая переработка древесины дает огромный спектр соединений и веществ, от крупнотоннажного производства целлюлозы до малотоннажных продуктов глубокой переработки как целлюлозы и лигнина, так и терпеновых соединений. Возможности применения экстракции в таких процессах весьма разнообразны: начиная с простейших (в смысле отсутствия химических превращений) канифольно-экстракционных производств и заканчивая химическими процессами, в которых экстракция определяет состав и выход продуктов.

В химии и технологии древесины, как и во многих других процессах, экстракция может использоваться для достижения следующих целей:

1. Концентрирование и выделение целевого продукта;
2. Разделение целевых продуктов;
3. Очистка целевого продукта.

Кроме этих традиционных целей, достигаемых с помощью экстракционных процессов, следует отметить еще одну, более сложную задачу: повышение эффективности химических процессов получения органических соединений. Такие результаты могут быть получены в системах, где химический процесс протекает в двухфазной системе и сопровождается экстракцией, смещающей равновесное состояние. Процессам такого типа в большой степени посвящен представляемый доклад.

Для достижения перечисленных целей используются хорошо известные подходы:

1. Экстракция сольватирующими экстрагентами, в простейших случаях это диэтиловый эфир, хлороформ и др.;
2. Экстракция в виде экстракционных комплексов, образованных сильными донорно-акцепторными межмолекулярными взаимодействиями и водородными связями (трибутилфосфат и др.);
3. Экстракция ионных пар гидрофобных экстрагентов и гидрофильных органических соединений;
4. Экстракция ковалентносвязанных гидрофобных производных гидрофильных органических соединений.
5. Отгонка экстрагента;
6. Реэкстракция целевых продуктов;
7. Применение экстракции непосредственно в процессах получения органических соединений.

В качестве первого примера можно рассмотреть проблему выделения молочной (2-гидроксипропановой) кислоты, весьма гидрофильного соединения, получаемого ферментацией углеводов. Сольватирующие экстрагенты (диэтиловый эфир, октанол) дают низкие коэффициенты распределения  $D = 0,11\text{--}0,24$ , что естественно для столь гидрофильного соединения [1]. Более удивительно то, что даже такие мощные экстрагенты, как триоктиламин и четвертичные аммониевые основания, обеспечивают наблюдаемые коэффициенты распределения на уровне единицы [1, 2]. Возникает и еще одно препятствие при использовании азотистых оснований: во многих случаях отмечается, что вместе с молочной кислотой экстрагируются окрашенные примеси, т.е. на стадии экстракции не удается осуществить очистку целевого продукта.

Для реэкстракции молочной кислоты и ее концентрирования на этой стадии необходимо использовать водно-щелочные растворы и, следовательно, стадию подкисления для получения кислоты из соли.

Еще один путь выделения молочной кислоты из растворов проходит через образование прочных ковалентно-связанных соединений, например, бутиллактата [3]. Последний можно очистить перегонкой и гидролизовать в кислой среде в молочную кислоту без стехиометрических затрат реагентов, но процесс [3] сопровождается полной отгонкой воды из исходного раствора.

Аналогичный набор методов можно использовать и для экстракции ванилина (табл.), и использовать более успешно вследствие его меньшей гидрофильности по сравнению с молочной кислотой.

#### Характеристики процессов экстракции ванилина

| Экстрагент                | D      | Достоинства                             | Недостатки                                             |
|---------------------------|--------|-----------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Бензол                    | 6,3    | Промышленный опыт применения            | Токсичность экстрагента, плохое расслоение фаз         |
| Толуол                    | 4,1    | Невысокая токсичность                   | Малый коэффициент распределения                        |
| Гексан                    | 0,20   | Высокая селективность                   | Очень низкий коэффициент распределения                 |
| Хлороформ                 | 26,5   | Высокие D, быстрое расслоение фаз       | Низкая селективность                                   |
| Бутилацетат               | 28,2   | Высокие D                               | Низкая селективность                                   |
| Бутанол                   | 27     | Высокие D                               | Растворимость экстрагента в воде                       |
| Октанол                   | 20,5   | Высокие D                               | Низкая селективность, проблема реэкстракции            |
| Трибутилфосфат            | До 100 | Высокие D                               | Низкая селективность, проблема реэкстракции            |
| Монооктиламин             | До 600 | Высокие селективность и D               | Проблема реэкстракции                                  |
| Тетраалкил-аммоний хлорид | 50–100 | Возможность экстракции из щелочных сред | Низкая селективность, проблема регенерации экстрагента |

При переходе от сольватирующих экстрагентов к трибутилфосфату и алкиламинам коэффициенты распределения возрастают от 4–28 до 100–600. При применении алкиламинов, однако, возникают сложные проблемы реэкстракции ванилина, а также регенерации экстрагентов, связывающихся со смолистыми продуктами окисления лигнинов [4].

Рассмотрены возможности разделения ванилина и сиреневого альдегида экстракционными методами, и проведено их сопоставление с кристаллизационными технологиями. Достигнутые коэффициенты разделения этих веществ кристаллизацией на порядок превышают эффективность их разделения экстракцией [5].

В отличие от ванилина, процессы получения леволиновой кислоты и 5-гидроксиметилфурфурола могут быть проведены при нормальном давлении, и это дает достаточно простые возможности проведения реакций в присутствии экстрагента в двухфазной системе. Найдены способы повышения эффективности химических процессов за счет экстракционного перераспределения продуктов и реагентов в системе. Так, кислотно-каталитическая конверсия углеводов в леволиновую кислоту, 5-гидроксиметилфурфурол и их производные в двухфазной системе дает в 6–8 раз большие выходы продуктов в концентрированных растворах углевода по сравнению с гомогенными системами. Разработан способ экстракционного выделения леволиновой кислоты и регенерации катализатора из реакционных растворов конверсии фруктозы в присутствии соляной кислоты [6].

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности, грант N11-03-98032.*

#### Список литературы

1. Заходяева Ю.А., Вошкин А.А., Белова В.В., Костанян А.Е., Холькин А.И. // Хим. технол. 2009. №10. С. 587–591.
2. Lazarova Z., Peeva L. // Journal of Biotechnology. 1994. V. 32, N1. Pp. 75–82.
3. Sun Xiaohong, Wang Qunhui, Zhao Wenchao, Ma Hongzhi, Sakata Kazunori // Separ. and Purif. Technol. 2006. V. 49, N1. Pp. 43–48.
4. Патент №2348606 (РФ) / Тарабанько В.Е., Челбина Ю.В., Кайгородов К.Л., Коропачинская Н.В. / БИ №7. 10.03.2009.
5. Тарабанько В.Е., Челбина Ю.В., Кайгородов К.Л. // Химия растительного сырья. 2008. №4. С. 89–94.
6. Tarabanko V.E., Chelbina Yu.V., Kudryashev A.V., Tarabanko N.V. // Separation Science and Technology. 2012, in press.
7. Смирнова М.А. Повышение селективности кислотно-каталитических превращений фруктозы и сахарозы в леволиновую кислоту, 5-гидроксиметилфурфурол и их производные: дисс. ... канд. хим. наук. Красноярск, 2009.

# НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОДУКТЫ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ДРЕВЕСИНЫ

**Н.А. Матонина, Д.Г. Чухчин, Е.В. Новожилов**

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

Химическая переработка древесины, как правило, подразумевает различные взаимодействия в жидкой фазе. Реже воздействия проводят с молекулами газовой фазы и совсем редко применяют воздействие на полимеры четвертого состояния вещества – плазмы, поскольку в равновесных условиях не удастся достичь существенной концентрации активных частиц плазмы без повышения температуры до примерно 1000 °С. Однако, такое увеличение температуры при обработке древесины неприемлемо, поскольку в этих условиях идут неуправляемые экзотермические реакции полимеров. Процесс можно осуществить при гораздо более низкой температуре, если индуцировать неравновесную плазму, в которой температура электронов значительно выше температуры атомов, ионов и молекул.

Применяемая в промышленности газоразрядная неравновесная низкотемпературная плазма ограничена в выборе плазмообразующих газов, создается при давлении порядка нескольких десятков паскалей, что приводит к крайне низкой концентрации активных частиц. Кроме того, воздействие такой плазмы оказывает влияние только на тонкий поверхностный слой материала толщиной в несколько мкм.

В 70-х годах XX века появились технические возможности для создания низкотемпературной плазмы, которая образуется в результате взаимодействия с плазмообразующим газом электронного пучка. В такой плазме присутствуют ионы, радикалы и химически активные молекулы, с повышенной вращательной и колебательной энергией. При этом их поступательная энергия остается низкой. Поэтому при температуре 40 °С электронно-пучковая плазма (ЭПП) может иметь такую же концентрацию ионов, как равновесная плазма при 1000 °С. Электронный пучок создает плазму из любого газа, а ускоренные электроны могут проникать в обрабатываемый материал на сотни мкм. Генератор ЭПП переводит электрическую энергию в химическую энергию плазмы с КПД более 95%. Подбирая состав и давление плазмообразующей среды и управляя процессами наработки активных частиц ЭПП, изменением параметров электронного пучка можно реализовать широкий спектр плазмохимических превращений.

**Цель работы** – изучить низкомолекулярные продукты деструкции и предложить механизмы деструкции древесины, обработанной ЭПП.

В качестве объектов исследования использовали древесные опилки, микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ) и ванилин.

Обработку проводили в условиях: напряжение 20 кВ, сила тока 1 мА, плазмообразующий газ – H<sub>2</sub>O, давление 1,8 кПа. Использовали газовый хромато-масс спектрометр GCMS-QP2010 Plus с термодесорбером TD-20 (оборудование ЦКП НО «Арктика» САФУ). Температура термодесорбции 230 °С, хроматографическая колонка HP – SMS: длина 60 м, температура 40 °С, поток гелия – 2 мл/мин при 82,7 кПа, деление потока 1/30.

При обработке микрокристаллической целлюлозы ЭПП методом хромато-масс спектрометрии обнаружено более 50 различных соединений. Вещества выделяли из пробы, нагретой до 230 °С в потоке гелия, и концентрировали при температуре -30 °С.

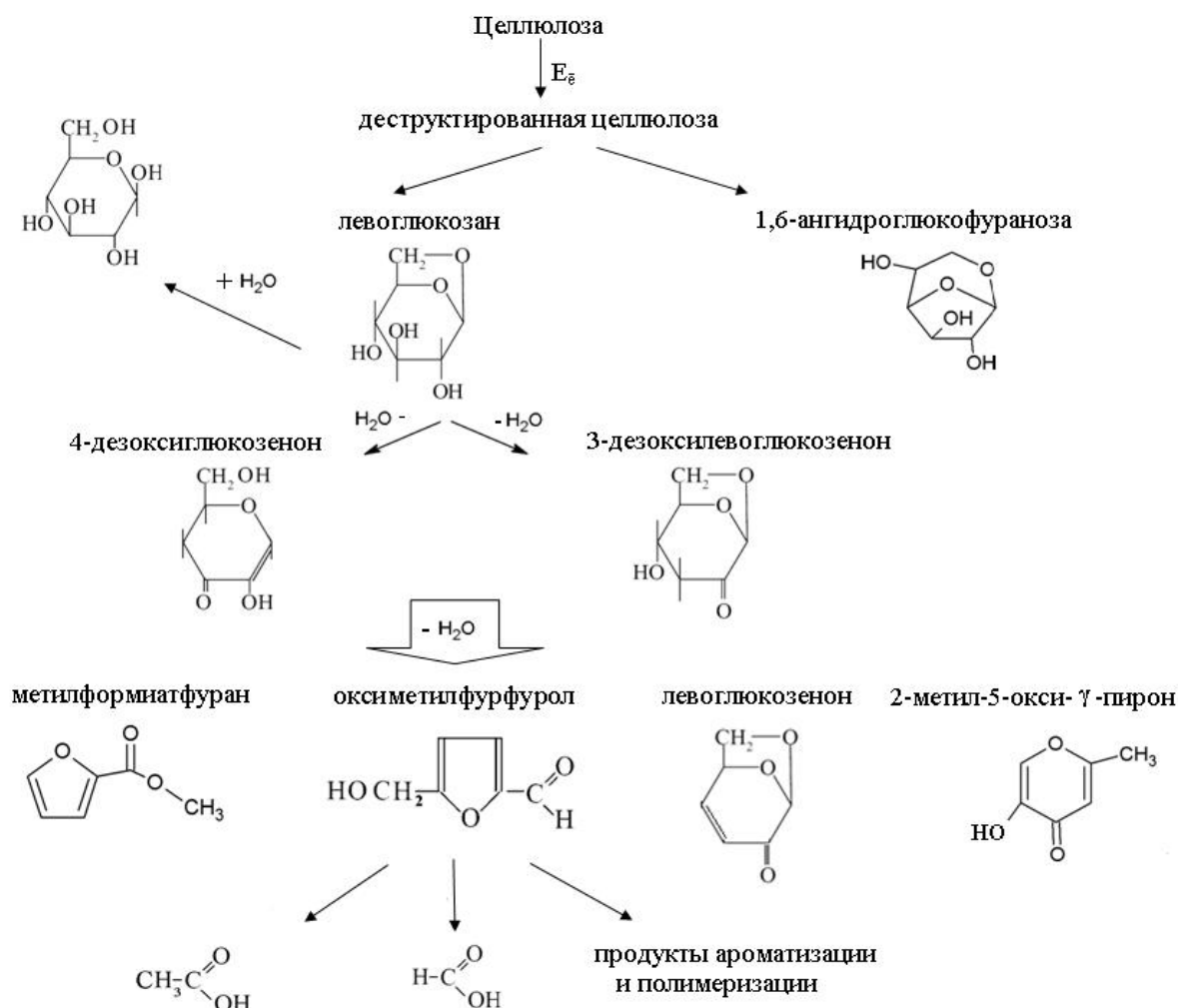
Массовая доля левоглюкозана составила 0,6%, а 1,6-ангидроглюкофуранозы – 0,8%. Также в результате реакции гидратации образуется глюкоза – 5,4%. Два вещества с молекулярной массой 144 Да – 4-дезоксиглюкозенон и 1,6-ангидроглюкофураноза, являются продуктами дегидратации, их массовая доля составила 9,8%. При их дальнейшей дегидратации образовались оксиметилфурфурол, левоглюкозенон, 2-метил-5-окси-γ-пирон и 3 другие вещества с такой же молекулярной массой, их общая доля составила 17,5%. Остальные вещества (66,0%) представлены продуктами их последующего распада (оксиметилфуран, фурфурол, фуран, фуранон, метилфуранон, муравьиная и уксусная кислоты и др.), которые образуются при выделении H<sub>2</sub> и CO.

Так, например, в результате отщепления CO образуются вещества с молекулярной массой 98 Да. К ним относятся оксиметилфуран, 5-метилфуранон-2, 3-метилфуранон-2, циклопентандион, и 5,6-дигидропуран-2-он. Эти вещества могут образоваться при отщеплении от продуктов дегидратации муравьиной кислоты. В результате дегидрирования образуется фурфурол и 3-фуральдегид, из фурфурола при отщеплении CO образуется фуран. По данным эксклюзионной ВЭЖХ установлено, что в процессе обработки также образуются высокомолекулярные вещества - гуминоподобные продукты полимеризации фурановых соединений.

Таким образом, при обработке ЭПП целлюлозы протекают процессы дегидратации, сопровождаемые уменьшением ее молекулярной массы и образованием низкомолекулярных продуктов (рис.). Процессы на начальных этапах деструкции наблюдаются в кристаллических областях целлюлозы и при малых энергозатратах, а реакции более глубокой деструкции – при больших энергозатратах и преимущественно на поверхности образца.

Для изучения химических изменений, происходящих под воздействием ЭПП с веществами ароматического характера, использовали в качестве модели ванилин. После обработки плазмой поверхность кристаллов ванилина приобрела желтоватый оттенок. При обработке ЭПП ванилина протекают реакции дегидрирования, дегидроксилирования, отщепления СО и гидрирования.

Среди низкомолекулярных продуктов деструкции ванилина в ЭПП методом газовой хромато-масс спектрометрии найдено более 20 веществ, которые образуются в результате реакций дегидрирования, дегидроксилирования, отщепления СО и гидрирования. Методом жидкостной хроматографии обнаружено появление в следовых количествах более тридцати низкомолекулярных продуктов, как более гидрофильных, так и более гидрофобных, чем ванилин.



Деструкция целлюлозы под воздействием ЭПП

В качестве образца древесины использовали березовые опилки (фракции 90–315 мкм). После обработки ЭПП в результате деструкции древесины ее растворимость в воде составила 20,4%, в ДМФА – 19,5% , а в 10%-ном растворе NaOH – более 60%. В древесине, обработанной ЭПП, присутствуют оксиметилфурфурол, левоглюкозан, ацетосирингон, диметоксифенол, пирогаллол и другие вещества, при этом по сравнению с необработанной древесиной их содержание увеличивается в 4–9 раз. Характерным является образование значительного количества муравьиной кислоты.

Таким образом, при обработке ЭПП древесины главным процессом является деструкция, при этом образуются продукты распада целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина, также идут процессы полимеризации и ароматизации, сопровождающиеся увеличением молекулярной массы продуктов деструкции.

# ХАРАКТЕРИСТИКА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ТОРФОВ И ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Л.И. Инишева<sup>1</sup>, Г.В. Ларина<sup>2</sup>, Н.М. Бессонова<sup>2</sup>, А.А. Илакова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный педагогический университет, ул. Киевская, 60, Томск, 634061, (Россия)

<sup>2</sup>Горно-Алтайский государственный университет, ул. Ленкина, 1, Горно-Алтайск, Республика Алтай, 649000 (Россия)

Среди полезных ископаемых, которыми богата наша страна, значительная роль принадлежит торфяным месторождениям, распространенным практически на всей земной поверхности. Торфяные ресурсы признаны уникальным природным потенциалом органического происхождения, влияющим на повышение жизненного уровня людей. Это энергетический, промышленный и агрохимический ресурс, необходимый как в становлении энергетики и промышленности, так и в повышении продуктивности сельского хозяйства. С развитием науки он стал надежным источником также в биотехнологии, здравоохранении и других отраслях страны.

Для современного развития Республики Алтай в качестве санаторной здравницы всероссийского значения необходима разработка препаратов профилактического и медицинского назначения на основе биологических ресурсов. Таковыми являются торфяные ресурсы Горного Алтая. По предварительным исследованиям, территория Республики Алтай весьма неоднородна по степени заболоченности и торфонакопления. Средняя заторфованность территории невелика и составляет всего 0,1%. Запасы торфа на 1 км<sup>2</sup> площади оцениваются в 0,1 тыс.т. Наиболее заболочена северная и восточная части территории.

Целью настоящего исследования является изучение физико-химического состава торфов Республики Алтай и их биологической активности.

Объект исследования – торфа торфяного месторождения Турочакское, расположенного в Турочакском районе Республики Алтай.

Групповой состав ОВ исследуемых образцов торфа определяли по методу Инсторфа, функциональный состав гуминовых кислот (ГК) анализировался методом ИК-спектроскопии. Регистрацию спектров ГК проводили на ИК-Фурье спектрометре «Nikolet 5700» с Raman модулем (корпорация «Thermo Electron», США) в таблетках с KBr при соотношении 1 : 300 соответственно в интервале значений частоты от 400 до 4000 см<sup>-1</sup> с компенсацией сигналов адсорбированной воды.

Образцы торфа были отобраны с глубины 20–150 см. По групповому составу торфа характеризуются невысоким содержанием битумов (0,8–2,2%), водорастворимых и легкогидролизуемых веществ (30,7–39,4%). Содержание в торфах гуминовых кислот с глубиной увеличивается от 17,8 до 26,4% (табл. 1). Для фульвовых кислот (пределы изменения 11,2–22,9%) и НГО (пределы изменения 15,6–20,2%) проявляется обратная закономерность, их содержание с глубиной уменьшается.

Анализ содержания функциональных групп показал, что с увеличением глубины залегания и степени разложения торфа снижаются соотношения оптических плотностей полос поглощения при 3400 см<sup>-1</sup>/1630 см<sup>-1</sup> и 1030 см<sup>-1</sup>/1630 см<sup>-1</sup> (табл. 2). В первом случае, это может быть связано с повышением количества ароматических полисопряженных структур в молекулах ГК и снижением доли гидроксильных групп, связанных межмолекулярными водородными связями, во втором – со снижением доли спиртовых гидроксидов. Увеличение значений соотношений 1720 см<sup>-1</sup>/1630 см<sup>-1</sup> и 1270 см<sup>-1</sup>/1630 см<sup>-1</sup> указывает на повышение содержания карбоксильных групп.

Для всех образцов ГК торфов ИК-спектры имеют фактически одинаковый набор полос поглощения, отличающихся только их интенсивностью и некоторым небольшим смещением, что может быть связано с межмолекулярными взаимодействиями и, вероятно, с образованием сорбционных комплексов гуминовыми кислотами. Указанное может иметь место, учитывая значительную зольность торфа и выделенных гуминовых кислот.

Таблица 1. Групповой состав органического вещества торфов, % ОВ

| Вид торфа, № образца  | Глубина, см | R, % | A, % | Б    | ЛГВ, ВРВ | ГК    | ФК    | ТГВ  | НГО   |
|-----------------------|-------------|------|------|------|----------|-------|-------|------|-------|
| Древесно-осоковый (1) | 0–25        | 10   | 29,0 | 2,20 | 30,71    | 20,92 | 20,18 | 5,76 | 20,23 |
| Древесно-осоковый (2) | 25–50       | 15   | 34,9 | 1,55 | 36,19    | 17,82 | 19,97 | 4,65 | 19,82 |
| Древесно-осоковый (3) | 50–75       | 20   | 38,6 | 0,60 | 35,95    | 20,95 | 22,88 | 3,98 | 15,64 |
| Древесно-осоковый (4) | 75–100      | 20   | 35,0 | 1,57 | 32,22    | 22,20 | 21,90 | 4,95 | 17,16 |
| Осоковый              | 100–125     | 30   | 28,2 | 2,03 | 36,35    | 26,03 | 11,43 | 7,82 | 16,34 |
| Осоковый (5)          | 125–150     | 35   | 28,8 | 0,84 | 39,42    | 26,36 | 11,22 | 5,71 | 16,45 |

Примечание: Б – битумы, ВРВ – водорастворимые вещества, ЛГВ – легкогидролизуемые вещества, ГК – гуминовые кислоты, ФК – фульвокислоты, ТГВ (Ц) – трудногидролизуемые вещества (целлюлоза), НГО (Л) – негидролизуемый остаток (лигнин), R – степень разложения торфа, A – зольность торфа, ОВ – органическое вещество.

Таблица 2. Соотношение оптических плотностей полос поглощения функциональных групп по данным ИК-спектроскопии

| Образец<br>ГК, № | Оптическая плотность полос поглощения |                   |                   |                   |                   |                   | Спектральный коэффициент             |                                      |                                      |                                      |
|------------------|---------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
|                  | D <sub>3400</sub>                     | D <sub>2920</sub> | D <sub>1720</sub> | D <sub>1630</sub> | D <sub>1270</sub> | D <sub>1030</sub> | D <sub>3400</sub> /D <sub>1630</sub> | D <sub>1720</sub> /D <sub>1630</sub> | D <sub>1270</sub> /D <sub>1630</sub> | D <sub>1030</sub> /D <sub>1630</sub> |
| 1                | 0,18                                  | 0,16              | 0,13              | 0,14              | 0,09              | 0,22              | 1,29                                 | 0,93                                 | 0,64                                 | 1,57                                 |
| 2                | 0,22                                  | 0,20              | 0,16              | 0,17              | 0,12              | 0,27              | 1,29                                 | 0,94                                 | 0,71                                 | 1,59                                 |
| 3                | 0,30                                  | 0,30              | 0,25              | 0,26              | 0,19              | 0,32              | 1,15                                 | 0,96                                 | 0,73                                 | 1,23                                 |
| 4                | 0,28                                  | 0,25              | 0,20              | 0,22              | 0,15              | 0,31              | 1,27                                 | 0,91                                 | 0,68                                 | 1,41                                 |
| 5                | 0,29                                  | 0,29              | 0,25              | 0,25              | 0,19              | 0,29              | 1,16                                 | 1,00                                 | 0,76                                 | 1,16                                 |

Из исследуемых торфов была получена вытяжка (далее препарат ТС1) и исследовано, на основе общепринятых в зоотехнии методик, ее влияние на динамику общего белка и белковых фракций в сыворотке крови, а также на показатели пантовой продуктивности у маралов-перворожек. Экспериментальные исследования проведены на базе СПК «Абайский» Усть-Коксинского района Республики Алтай. Биохимические анализы сыворотки крови сделаны на автоматическом анализаторе крови «ЭКСПРЕСС+» фирмы Bayer, аминокислотного состава крови – методом инфракрасной спектроскопии на анализаторе «Infrapid-61», макро- и микроэлементы – атомно-адсорбционным методом.

Опытная группа маралов в течение одного месяца дополнительно получала 1% раствор препарата ТС1, который вводили вместе с кормом из расчета 10 мг на кг живого веса, путем увлажнения (опрыскивания) грубых или сочных кормов. Препарат ТС1 оказал положительное влияние на обмен веществ у опытных животных, что выразилось в повышении содержания общего белка и глюкозы, улучшении резистентности и устойчивости к заболеваниям на 20–25% (табл. 3). В сыворотке крови подопытных животных содержание гемоглобина увеличилось на 9,5%.

При изучении макро- и микроэлементов в крови маралов установили, что в опытной группе содержание кальция, фосфора, натрия, железа, меди увеличилось по сравнению с контрольной группой (табл. 4).

Таблица 3. Биохимические показатели крови маралов-перворожек

| Показатели            | Контрольная группа | Опытная группа |
|-----------------------|--------------------|----------------|
| Билирубин прямой      | 4,3±0,56           | 3,8±0,55       |
| Общий белок, мкм/л    | 20,8±1,09          | 60,1±7,40      |
| АСАТ                  | 2,4±1,24           | 2,7±0,21       |
| АЛАТ                  | 29,6±1,59          | 29,9±5,23      |
| Мочевина              | 7,9±0,98           | 63±0,53        |
| Креатинин             | 160±2,71           | 162±2,36       |
| Сахар                 | 5,3±0,66           | 6,8±1,36       |
| Холестерин            | 4,0±0,40           | 4,1±0,33       |
| Триглицериды          | 1,3±0,18           | 1,5±0,09       |
| Щелочной резерв, мг % | 512,2±11,38        | 513,2±9,65     |
| Витамин А             | 12,2±2,64          | 15,2±0,45      |
| Витамин Е             | 0,2±0,02           | 0,2±0,03       |

Таблица 4. Содержание макро- и микроэлементов в крови маралов

| Показатели       | Группы      |            |
|------------------|-------------|------------|
|                  | Контрольная | Опытная    |
| Кальций, ммоль/л | 5,70±0,84   | 9,2±0,45   |
| Фосфор, ммоль/л  | 8,80±0,18   | 8,9±0,27   |
| Натрий, г/кг     | 1,70±0,08   | 1,8±0,05   |
| Калий, г/кг      | 1,60±0,01   | 1,5±0,03   |
| Железо, мг/кг    | 434,0±18,2  | 488,5±11,5 |
| Марганец, мг/кг  | 0,20±0,03   | 0,20±0,04  |
| Медь, мг/кг      | 0,70±0,06   | 1,30±0,12  |
| Цинк, мг/кг      | 4,50±0,53   | 5,70±0,44  |

**Заключение.** На основании предварительных исследований органического вещества торфов на примере торфяного месторождения Турочакское можно сделать вывод о том, что низинные торфа Республики Алтай перспективны для использования в бальнеотерапии, медицине и ветеринарии в качестве сырья для получения фармакологических и ветеринарных препаратов.

Проведенные опыты с маралами показали, что препарат ТС1 относится к перспективным ветеринарным препаратам.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (граты №12-05-00149, 12-05-00291, 12-0500094).*

## СОСТАВ И СВОЙСТВА ЛИПИДОВ ТОРФА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТИПА ЭКСТРАГЕНТА

**Е.В. Мальцева<sup>1</sup>, Н.В. Юдина<sup>1</sup>, В.Н. Буркова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 4, Томск (Россия),  
e-mail: maltseva2@rambler.ru

<sup>2</sup>ООО «Биолит», пр. Академический, 4, Томск (Россия)

Изучение поведения жирорастворимых компонентов в экстракционных процессах представляет интерес при получении биологически активных веществ из торфа. Одной из актуальных проблем является подбор растворителя, обеспечивающего максимальный выход липидной фракции с сохранением высокой биологической активности и устойчивости к окислительным процессам. Поскольку экстрагируемый торф имеет определенную влажность, то выход липидов, их состав и свойства должны зависеть от данного показателя. По мнению ряда исследователей, изменение влажности торфа от 12 до 45% не оказывает существенного влияния на показатели качества липидов [1–3].

В работе исследованы липиды, выделенные из верхового торфа разной степени влажности 10, 20, 40, 60% следующими растворителями и их смесями с этиловым спиртом (AlkOH) в соотношении 1 : 1 – хлороформ (CHCl<sub>3</sub>), этилацетат (ЕТА), метилтретбутиловый эфир (МТВЕ), CHCl<sub>3</sub>:AlkOH, ЕТА:AlkOH, МТВЕ:AlkOH.

Изменение влажности торфа от 10 до 60% независимо от типа растворителя приводит к возрастанию количества извлекаемых липидов в 1,5–2,0 раза. Наибольший выход липидов, составляющий 4,5%, наблюдается при экстракции CHCl<sub>3</sub>:AlkOH и МТВЕ:AlkOH и влажности торфа 60%, что объясняется участием воды в экстракции полисахаридной и полифенольной фракций [4].

По результатам элементного анализа установлено, что при экстракции липидов смесью растворителей и увеличении влажности торфа изменяется величина атомного отношения Н/С. Это указывает на то, что с повышением влажности торфа от 10 до 60% степень ненасыщенности фрагментов в липидах, экстрагированных CHCl<sub>3</sub> и ЕТА, возрастает, а липидов, извлеченных МТВЕ – падает.

Одним из важных показателей стабильности липидов является их устойчивость к окислительным процессам, характеризующаяся кислотным и перекисным числами [1, 5, 6]. Наиболее низкими значениями перекисного числа характеризуются липиды, выделенные из торфа хлороформом и смесью растворителей, и составляют (75–120 ммоль/кг). Применение растворителей ЕТА и МТВЕ для получения липидной фракции увеличивает перекисное число до 220–300 ммоль/кг, что в 2,0–2,5 раза больше, чем для липидов, экстрагированных смесью растворителей. Таким образом, наряду с неполярным растворителем CHCl<sub>3</sub> экстракция липидов смесью растворителей приводит к увеличению не только их выхода, но и к образованию соединений, устойчивых к перекисному окислению при любой влажности сырья.

По результатам ЯМР <sup>1</sup>Н-спектроскопии липидов, выделенных смесью растворителей, установлено, что увеличение содержания влаги в торфе приводит к уменьшению длины углеводородной цепочки с 24 атомов углерода до 17. Таким образом, присутствие воды в торфе затрудняет переход более длинных углеводородных цепочек из торфа в липидную фракцию.

Для оценки антиоксидантного эффекта липидов торфа были исследованы образцы, полученные в результате экстракции смесью растворителей при крайних значениях влажности торфа (10 и 60%). Результаты свидетельствуют об увеличении антиоксидантной активности липидов более влажного торфа независимо от природы экстрагента.

Основными составляющими липидов торфа являются воска (36%) и смолы (64%). В составе липидов торфа обнаружены фосфолипиды, каротиноиды (8%), хлорофилл (3%), стерин и др. Выход стерина достигает 10%, среди которых определены эргостерин, кампестерин, дигидрокампестерин, стигмастерин, клинастерин, амирин, циклоартанол.

Терапия острого асептического воспаления, вызванного у крыс введением 1% раствора каррагинина, липидами торфа была достоверно успешной. Степень угнетения каррагининового отека достигала 35%, по сравнению с не лечеными животными. Полученные результаты дают перспективы для дальнейших исследований биологической активности липидов торфа с целью их использования в препаратах косметики.

### Список литературы

1. Белькевич П.И., Голованов Н.Г., Долидович Е.Ф. Битумы торфа и бурого угля. Мн., 1989. 129 с.
2. Белькевич П.И., Гайдук К.А., Зуев Т.Т. и др. Торфяной воск и сопутствующие продукты. Мн., 1977. 232 с.
3. Кейтс М. Техника липидологии. М., 1985. 333 с.
4. Юдина Н.В., Буркова В.Н., Опалинская А.М. // ХТТ. 1991. №4. С. 42.
5. Бабина Е.И. Разработка основных биотехнологических процессов производства и системы управления качеством липидных косметических препаратов: дис. ... канд. биол. наук. Ст.: НПО «Пульс». 2004. 153 с.
6. Запивалов Н.П. // ЭКО. 2011. №8. С. 104.



## ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ТОРФА

**М.В. Ефанов<sup>1</sup>, В.А. Новоженнов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>АУ ХМАО-Югры «Технопарк высоких технологий», ул. Студенческая, 27, Ханты-Мансийск, 628011 (Россия), e-mail: m\_efanov@tp86.ru

<sup>2</sup>Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия), e-mail: novozhenov@chem.asu.ru

Процесс карбоксиметилирования целлюлозы и древесины — перспективное производство поверхностно-активных веществ для применения в качестве регуляторов реологических свойств суспензий [1]. Карбоксиметилированию непосредственно древесины посвящено значительное количество работ, обобщенных в обзоре [2]. Таким образом, продукты карбоксиметилирования находят широкое применение в промышленности, а сам процесс карбоксиметилирования интенсивно изучается [2]. В работе [2] описан процесс взаимодействия лигноуглеводных материалов (древесины различных пород) с монохлоруксусной кислотой в среде пропанола-2. Показано, что все изученные лигноуглеводные материалы различного состава вступают в реакцию с монохлоруксусной кислотой в среде пропанола-2 с образованием частично растворимых (42–64%) в воде продуктов, содержащие до 12,0% карбоксиметильных групп.

Торф и древесина имеют общее сходство в химическом составе и одну биологическую природу. Однако работ по систематическому изучению процесса карбоксиметилирования торфа в различных средах в литературе не обнаружено. Поэтому одной из задач настоящей работы является изучение процесса карбоксиметилирования торфа монохлоруксусной кислотой в среде пропанола-2 в присутствии гидроксида натрия для разработки способа получения водорастворимых поверхностно-активных полимерных материалов.

Определен химический состав исходного переходного торфа. Влажность и зольность составляют 8,0 и 9,7% соответственно. Установлено, что исходный торф содержит: 16,63% битумов, 32,89% гуминовых кислот, 9,92% легкогидролизуемых полисахаридов, 9,38% целлюлозы и 21,5% лигнина. Содержание общих ОН-групп определенных по Верлею, составило 13,6% (0,08 моль ОН/1 г торфа). Количество монохлоруксусной кислоты (МХУК) использованное в синтезах составило (0,5 моль/моль ОН-групп торфа).

Карбоксиметилирование торфа проводили следующим образом. Навеску воздушно сухого образца торфа массой 3,0 г помещали в трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и добавляли при перемешивании 60 мл изопропилового спирта. Продолжая перемешивание, постепенно добавляли 20 мл 30%-ного водного раствора NaOH и перемешивали при температуре 50 °С в течение 1–6 ч. Затем, постепенно добавляли монохлоруксусную кислоту из расчета 0,5 моль/моль ОН-групп торфа. Сосуд с реакционной смесью выдерживали 1–6 ч при температуре 50–100 °С. По окончании реакции полученный продукт отфильтровывали, промывали 96%-ным этиловым спиртом, подкисленным 90%-ой уксусной кислотой до pH=5, затем нейтральной реакции и до отрицательной реакции на хлорид-ионы с раствором нитрата серебра и сушили при 60 °С в сушильном шкафу до постоянной массы. Карбоксиметилированные производные торфа анализировали на содержание карбоксиметильных групп (КМГ), растворимость в воде и водно-щелочном растворе (Р, %), определяли относительную вязкость ( $\eta_{\text{отн}}$ ) их водных и щелочных растворов согласно ТУ для КМЦ [5].

Изучено влияние продолжительности предварительной щелочной обработки торфа при 50 °С на свойства продуктов его карбоксиметилирования в среде пропанола-2 (табл. 1). Продукт карбоксиметилирования с максимальными растворимостью в воде, водно-щелочном растворе и содержанием карбоксиметильных групп получен после обработки торфа водно-спиртовым раствором щелочи в течение 6 ч при 50 °С (стадия карбоксиметилирования 50 °С, 3 ч) (табл. 1).

Изучено влияние температуры предварительной щелочной обработки в течение 3 ч на свойства продуктов его карбоксиметилирования в среде пропанола-2. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 1. Свойства карбоксиметилированных производных торфа\*

| Образец | t, ч | Содержание КМГ, % | Растворимость в H <sub>2</sub> O, % | Растворимость в 2%-ном NaOH, % | $\eta_{\text{отн}}$ водного раствора |
|---------|------|-------------------|-------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| 1       | 1    | 13,2              | 42,7                                | 44,6                           | 0,91                                 |
| 2       | 2    | 13,4              | 53,3                                | 56,1                           | 1,01                                 |
| 3       | 3    | 14,8              | 56,7                                | 66,0                           | 1,03                                 |
| 4       | 4    | 16,0              | 61,1                                | 72,1                           | 1,10                                 |
| 5       | 5    | 16,6              | 83,1                                | 81,5                           | 1,14                                 |
| 6       | 6    | 21,2              | 88,0                                | 90,5                           | 1,16                                 |

\*масса торфа – 3,0 г, температура щелочной обработки – 50 °С, продолжительность карбоксиметилирования – 3 ч, температура карбоксиметилирования – 50 °С

Таблица 2. Свойства карбоксиметилированных производных торфа\*

| Образец | T, °C | Содержание КМГ, % | Растворимость в H <sub>2</sub> O, % | Растворимость в 2%-ном NaOH, % | $\eta_{\text{отн}}$ водного раствора |
|---------|-------|-------------------|-------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| 3       | 50    | 14,8              | 56,7                                | 66,0                           | 1,03                                 |
| 7       | 60    | 16,6              | 61,7                                | 68,9                           | 1,04                                 |
| 8       | 70    | 17,7              | 67,2                                | 76,2                           | 1,05                                 |
| 9       | 80    | 18,5              | 73,4                                | 80,8                           | 1,06                                 |
| 10      | 90    | 19,6              | 78,3                                | 84,7                           | 1,08                                 |
| 11      | 100   | 20,5              | 80,1                                | 87,2                           | 1,10                                 |

\*масса торфа – 3,0 г, продолжительность щелочной обработки – 3 ч, продолжительность карбоксиметилирования – 3 ч, температура карбоксиметилирования – 50 °C

Карбоксиметилирование торфа при различной температуре (табл. 2), показало, что с увеличением температуры обработки щелочью с 50 до 100 °C содержание карбоксиметильных групп в продуктах закономерно возрастает. Максимальная растворимость полученных продуктов в воде и 2 %-ном водном растворе щелочи наблюдается при температуре предварительной щелочной обработки в 100 °C. Относительная вязкость водных растворов полученных продуктов карбоксиметилирования торфа изменяется в пределах 0,91–1,16 (табл. 1, 2). Содержание карбоксиметильных групп зависит от продолжительности и температуры предварительной щелочной обработки торфа.

Таким образом, изменяя условия предварительной щелочной обработки торфа перед карбоксиметилированием, можно синтезировать продукты с заданными свойствами, то есть осуществлять направленный синтез его карбоксиметильных эфиров.

Известно, что процесс ацетилирования целлюлозосодержащих материалов можно использовать для получения термопластичных сложных эфиров для применения в качестве экологически чистых биостойких и гидрофобных связующих для плитных материалов [2]. Процесс этерификации растительного сырья проводят в среде органических растворителей или в условиях механохимической обработки [2]. Механохимический метод активации растительного сырья для химической модификации является наиболее перспективным в свете экономики и экологии [2, 6, 7]. Однако работ по систематическому изучению процесса ацетилирования (этерификации) торфа в различных средах литературе не обнаружено. Поэтому одной из задач настоящей работы является изучение этерификации торфа уксусным ангидридом в присутствии гидроксида натрия в условиях механохимической активации для интенсификации процесса и расширения сырьевой базы для получения связующих для плитных композиционных материалов.

Методика этерификации торфа состоит из двух стадий: щелочной предобработки и ацетилирования.

**Щелочная предобработка.** Для предварительной щелочной обработки (активации) навеску 200 г измельченного воздушно сухого переходного торфа (фракция 0,25–1,0 мм) помещают в реактор емкостью 1 дм<sup>3</sup>, содержащий в качестве размалывающих тел стальные шары диаметром 5 мм, добавляют NaOH (из расчета 25% щелочи от массы торфа) и подвергают измельчению в течение 5 мин на планетарной мельнице АГО-3. Затем полученную реакционную массу вынимают из реактора, отделяют от размалывающих тел и помещают в эксикатор.

**Ацетилирование.** Активированный щелочью торф массой 2,0 г помещают в круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником и помещенную в колбонагреватель, нагретый до 80–120 °C. В реакционную смесь добавляют уксусный ангидрид (из расчета от 1–10 моль Ac<sub>2</sub>O на 1 моль OH-групп торфа) и выдерживают ее при 80–120 °C в течение 2–8 ч. По окончании реакции колбу охлаждают до комнатной температуры и полученный продукт осаждают добавлением 50 мл дистиллированной воды. Смесь отфильтровывают на пористом стеклянном фильтре (пор. 100) и промывают осадок дистиллированной водой от уксусной кислоты до нейтральной среды. Продукт высушивают до постоянной массы в эксикаторе. Растворимость продуктов ацетилирования торфа определяли в ацетоне, а содержание связанных ацетильных групп после омыления спиртовым раствором щелочи с последующим обратным кондуктометрическим титрованием образующейся уксусной кислоты [3].

Изучено влияние продолжительности ацетилирования механохимически активированного в присутствии NaOH торфа на свойства полученных продуктов. Данные приведены в таблице 3. Измельчение торфа в планетарной мельнице АГО-3 в присутствии NaOH повышает его реакционную способность к этерификации и, особенно к образованию частично растворимых в ацетоне продуктов (табл. 3). С увеличением продолжительности ацетилирования происходит увеличение содержания связанных ацетильных групп в полученных продуктах и их растворимости в ацетоне. Установлено, что при увеличении продолжительности процесса ацетилирования торфа от 2 до 8 ч происходит увеличение степени превращения его OH-групп от 48 до 73% (табл. 3).

Таблица 3. Влияние продолжительности ацетилирования механохимически активированного в присутствии NaOH торфа на свойства полученных продуктов\*

| Образец       | Продолжительность ацетилирования, ч | Содержание ацетильных групп, % | Растворимость в ацетоне, % | Степень превращения ОН-групп, % |
|---------------|-------------------------------------|--------------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| Исходный торф | –                                   | –                              | 5                          | –                               |
| 1             | 2                                   | 12,0                           | 18                         | 48                              |
| 2             | 4                                   | 13,6                           | 19                         | 54                              |
| 3             | 6                                   | 14,5                           | 20                         | 58                              |
| 4             | 8                                   | 18,5                           | 20                         | 73                              |

\*масса торфа – 2,0 г, мольное соотношение ОН :  $\text{Ac}_2\text{O}$  = 1 : 3, температура ацетилирования – 100 °С

Таким образом, изменяя условия предварительной щелочной механохимической обработки торфа перед ацетилированием, можно синтезировать продукты с заданными свойствами, то есть осуществлять направленный синтез уксуснокислых эфиров.

### Список литературы

1. Григорьева Т.А., Давыдова М.И. Технологии получения КМЦ // Пластические массы. 1981. №11. С. 42–43.
2. Базарнова Н.Г., Катраков И.Б., Маркин В.И. Химическое модифицирование древесины // Российский химический журнал. 2004. Т. 68. №3. С. 108–115.
3. Методические указания по анализу торфа. Л., 1973. 87 с.
4. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига, 1987. 288 с.
5. ТУ 6-55-40-90. На-КМЦ. Технические условия. М., 1990. 28 с.
6. Базарнова Н.Г., Кузьмина Н.В. Изучение влияния предобработки на ацилирование древесины // Пластические массы. 1998. №8. С. 34–36.
7. Базарнова Н.Г., Худенко С.В., Галочкин А.И., Ольхов Ю.А. Ацетилирование древесины в присутствии гидроксида натрия // Известия вузов. Химия и химическая технология. 1998. Т. 41, №6. С. 120–123.

## ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАКТИВИРОВАННЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

**С.Г. Мамылов, О.И. Ломовский**

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия), e-mail: mamyllov@solid.nsc.ru

**Введение.** Гуминовые кислоты (ГК) представляют собой смесь высокомолекулярных полимеров и обладают нестехиометричностью состава, нерегулярностью строения, полидисперсностью. Обычно их макромолекулы включают упорядоченные конденсированные ядра и неупорядоченную периферийную часть [1, 2]. При ядре и в боковых цепях находятся способные к диссоциации кислотные и основные группы, придающие этим соединениям свойства полиэлектролитов. Нередко поднимается вопрос не только ионной (полиэлектролитной) природы ГК, но и их адсорбционных механизмов взаимодействия с окружающей средой [3].

Механохимическая обработка природного углеродного сырья (торфов, углей, лигноцеллюлозы, растительного сырья и др.) позволяет направленно изменять свойства материалов. Так, механохимическое модифицирование строения макромолекул ГК изменяет внешние свойства (экстрагируемость отдельных компонентов исходного сырья, адсорбционную способность по отношению к тяжелым металлам и т.д.) Сравнительные исследования активности исходного и механохимически активированного препаратов ГК поднимают перед исследователем вопрос: по каким параметрам сравнивать активность модифицированных образцов ГК?

**Цель работы** – потенциометрическое определение активных групп в препаратах гуминовых кислот, в том числе подвергшихся механохимическому активированию.

**Эксперимент.** Гуминовые кислоты представляли собой препарат «Гуминовые кислоты» по ТУ 6-09-10316-75. Элементный состав вещества определялся на СНН-анализаторе. Механохимическое активирование торфа осуществлялось на мельницах-активаторах типов АПФ. Условия обработки: ускорение шаров – 20 g, керамическая футеровка барабанов и фторопластовая шаров, время обработки – 1 мин. Исследованы следующие образцы из каждого типа препарата: исходные (исх) и механохимически активированные (МА).

Все потенциометрические измерения проводились на приборе ИПЛ-112, мешалка «Мультитест ПС-11» («Семико»). Система термостатировалась при 25 °С с точностью 0,1 °С. Измерительные электроды – стеклянный и свинец-селективный, вспомогательный – хлорсеребряный. При работе с ион-селективным электродом применялся солевой мостик с 1 М азотнокислым натрием. Скорость перемешивания – 300 об/мин.

В гуминовых кислотах методом обратного титрования определено содержание карбоксильных групп и фенольных гидроксидов [4]. Навеска образца массой 50 мг растворялась в 15 мл 0,1 н раствора натриевой щелочи, добавлялось 20 мл 3 М раствора KCl. Проводилась выдержка образца при перемешивании до его растворения (1 ч). Титрование осуществлялось стеклянной бюреткой, титрант – 0,1 н раствор HCl. Первоначально добавлялось 4,0 мл кислоты, в дальнейшем – по 0,2 мл. Весь процесс происходил при перемешивании, после каждого добавления титранта – выдержка по 2 мин.

Свинец-содержащие калибровочные и исследуемые растворы готовились растворением в натрий-ацетатном буфере с pH 5,0 для работы ион-селективного электрода в рекомендуемом диапазоне pH.

Калибровка системы по иону свинца проводилась в диапазоне концентраций  $10^{-5}$ – $10^{-1}$  М. Калибровка стеклянного электрода – по набору стандартных буферных растворов в диапазоне pH от 1 до 10.

**Результаты и обсуждение.** При расчете свойств препарата принималось во внимание поведение родственного препарата, доложенное в [4]. Для исходного препарата получена общая формула  $C_{2042}H_{3100}N_{46}O_{1359}$ , в дальнейшем общий состав меняется незначительно.

Учитывая, что ГК представляет собой малорастворимое вещество, возникает необходимость не прямого, а обратного титрования, когда вещество предварительно растворяют в щелочи. Кривые обратного титрования препаратов ГК приведены на рис. Для большей точности определения областей перехода приведены дифференциальные кривые титрования. Можно отметить три области изменения значений pH. Известно, что в ГК содержатся три типа групп, обладающих кислыми свойствами: в области pH=2,5–6,0 титруются карбоксильные группы углеводородных цепей, при pH=6,9–9,5 – карбоксильные группы при ароматическом кольце, при pH=10–11 – фенольные гидроксиды. Обнаружены три точки эквивалентности. Это позволяет рассчитать как число интересующих ионных групп (в скобках – число мг-экв./г), так и их приблизительные константы диссоциации pK. Результаты приведены в таблице.

В проводимых условиях эксперимента не удалось получить значения первой константы диссоциации для мехактивированного препарата ГК, но значения второй и третьей констант pK<sub>2</sub> и pK<sub>3</sub> совпадают для значений исходной ГК, что позволяет утверждать о сохранении природы активных групп в процессе механохимического активирования.

Сравнивая содержание активных групп, выраженное в миллиграмм-эквивалентах, с приводимым в [5], можно отметить хорошее совпадение диапазона значений.

Кривые изменения показаний свинец-селективного электрода от времени показывают большое время установления равновесия, которое определяется переходом ГК в раствор. Получена сигмообразная зависимость равновесной концентрации свинца в растворе с введенной ГК от приготовленной концентрации.

Установившиеся значения концентраций показывают, что поглощение иона свинца молекулой ГК начинается примерно с концентраций  $10^{-4}$  М и продолжается до значений  $10^{-2}$  М. Нижнее значение концентрации свинца в растворе соответствует 31 иону свинца, приходящемуся на молекулу ГК, верхнее – 75.

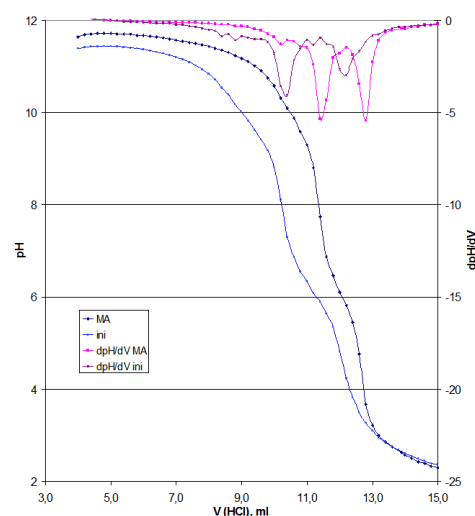
Свойства препаратов ГК

| ГК       | RCOOH | ArCOOH    | ArOH      | pK <sub>1</sub> | pK <sub>2</sub> | pK <sub>3</sub> |
|----------|-------|-----------|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Исходный | 18    | 190 (3,8) | 150 (3,0) | 4,0             | 6,0             | 9,6             |
| МА       | –     | (2,8)     | (2,6)     | –               | 6,0             | 9,6             |

Вопрос строения ГК до настоящего времени остается дискуссионным. В диссертации [5], как пример, приводится формула Кляйнхемпеля, позволяющая объединить многие свойства ГК. Автор [5] отмечает, что функциональные группировки, обеспечивающие диссоциативные свойства ГК, сосредоточены в поликонденсированном ядре молекулы ГК.

Одно из определяющих свойств, способствующих широкому применению гуматов – их способность связывать ионы тяжелых металлов с образованием сложных комплексных соединений (хелатов). Наиболее ярко хелатирующую способность проявляют гидроксильные группы в соседних (орто-) положениях заместителей на ароматическом (например, бензольном) кольце (феноксилы). Такой способностью обладают и другие кислородсодержащие группировки, например, карбоксильная COOH. Нами в [4] приводился пример части ядра, где хелатирование иона тяжелого металла могут осуществлять пары «феноксил-феноксил» и «феноксил-карбоксил».

Сравним значения числа кислотообразующих группировок и поглощенных ионов свинца. Нижний предел хелатирования – 30



Обратное титрование препаратов ГК

ионов на 360 групп, из этих групп, предполагается, участвуют в хелатировании 60 (две на ион свинца), или 16% общего числа групп. Верхний предел хелатирования – 75 ионов или 40% общего числа групп. Полученные оценки отражают представление, что не все активные полиэлектролитные группировки участвуют в связывании (хелатировании) ионов тяжелых металлов (на примере свинца).

#### **Выводы**

1. Определена брутто-формула препаратов ГК.
2. Проведено потенциометрическое определение числа кислотообразующих активных групп (ОН, СООН) в гуминовых кислотах и их констант диссоциации.
3. Механохимическое активирование ГК не меняет природу кислотообразующих групп.
4. Произведено сравнение числа поглощенных ионов свинца, определенных потенциометрически, и числа активных кислотообразующих групп.
5. Полученный набор параметров может характеризовать химическую активность ГК в отношении тяжелых металлов.

#### **Список литературы**

1. Орлов Д.С. Гуминовые кислоты почв и общая теория гумификации. М., 1990. 325 с.
2. Комиссаров И.Д., Логинов Л.Ф. Гуминовые препараты. Тюмень, 1971. С. 131–142.
3. Pommer A.M., Breger I.A. // J. Geochemical Soc. 1960. V. 20. Pp. 30–44.
4. Мамылов С.Г., Юдина Н.В., Ломовский О.И. // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: матер. IV всеросс. науч. конф. Барнаул, 2009. Кн. 1. С. 160–161.
5. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: дисс. ... д-ра хим. наук. М., 2000. 359 с.

### **ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ТЕРПЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПРИРОДНОМ ЦЕОЛИТЕ «САХАПТИН»**

**О.М. Черкашина, С.А. Ильина, Т.В. Рязанова, Г.В. Тихомирова**

*Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049  
(Россия), e-mail: zaika.oks@bk.ru*

Скипидар – продукт переработки живицы и побочный продукт химической переработки древесины, состоящий в основном из монотерпеновых углеводородов общей формулой  $C_{10}H_{16}$ , который является ценным сырьем для получения целого ряда химических продуктов. Присутствие в структуре монотерпеновых углеводородов двойных связей и мостиковых циклических структур определяет их реакционную способность. При переработке скипидара во вторичные продукты каталитическая изомеризация занимает особое место. На состав и свойства продуктов каталитической переработки скипидара существенное влияние оказывает целый ряд факторов, к числу которых относится вид катализатора и его активность, а также способ ведения процесса. Изомеризация процесс, проходящий в присутствии катализаторов кислотного типа, к которым можно отнести и природные цеолиты. Они способны катализировать реакции изомеризации и полимеризации, за счет активных центров, расположенных на его внутренней поверхности. Однако данный катализатор не обладает достаточно высокой каталитической активностью.

С целью увеличения каталитической активности природного цеолита проводят его активацию, которая может быть осуществлена несколькими способами – химические, механические и термические. Одним из вариантов активации цеолита является обработка его ортофосфорной кислотой.

В данной работе использовалось два способа: дефлегмационно-оросительный и жидкофазный.

Дифлегмационно-оросительный, проходит в трехфазной системе – газ, жидкость и твердое тело. Трехфазный способ проводится на установке, состоящей из реактора (медная колба), в верхнюю часть которого вставляется патрон, заполняемый катализатором, и обратного холодильника. Катализатор вступает в контакт только с парами и конденсатом скипидара (флегмой), поступающей из обратного холодильника.

Второй способ, используемый для изомеризации, – жидкофазный, который проходит в системе твердое тело – жидкость. Процесс проводился на установке, состоящей из трехгорлой колбы, обратного холодильника и мешалки.

В качестве сырья скипидар без пинена, отвечающий требованию ТУ 2416-012-37646470-2002 и имеющий состав: камфен (5,5%), дипентен (36%), терпинолен (28%), а-терпинен (10,6%), а-пинен (4,4%).

Катализатор – алюмосиликатный природный цеолит «Сахаптин» Назаровского месторождения Красноярского края. Использовалась фракция цеолита 2–3 мм, влажностью 1,5–2,5%. Активацию проводили путем обработки цеолита 15%-й фосфорной кислотой.

Температура процесса изомеризации составляла 155–160 °С, продолжительность – 3 ч. Полученный изомеризат подвергался дистилляции с получением двух фракций: первая с температурой кипения до 185 °С (монотерпеновая фракция), и вторая, в которой практически отсутствуют летучие компоненты – кубовый остаток (политерпеновая фракция).

Методом газожидкостной хроматографии установлен индивидуальный состав монотерпеновых фракций. Анализ осуществлялся на хроматографе ЛХМ-80 с пламенно-ионизационным детектором. Колонка из нержавеющей стали длиной 3 м, неподвижная фаза SE-30 на сорбенте CHROMATON-N-AW-DMCS (0,20–0,25 мм). Температура термостата 110 °С, колонки – 170 °С, испарителя – 200 °С. В качестве газа - носителя использовался гелий, скорость его подачи составляла 60 мл/мин, расход гелия составлял 30 мл/мин, воздуха – 300 мл/мин.

Результаты исследования показали, что показали, способ ведения процесса и катализатор существенно влияют на состав изомеризата. Групповой состав изомеризата представлен в таблице 1.

Из полученных результатов видно, что при использовании неактивированного цеолита и дефлегмационно-оросительного способа, полученный изомеризат содержит 71,8% – монотерпеновой фракции и 24,7% – кубовой фракции. На активированном цеолите, выход кубовой фракции уменьшается практически в 2,5 раза. Активация цеолита влияет на ход процессов в целом, причем с использованием исходного цеолита преобладает первая стадия процесса – изомеризация, что приводит к накоплению монотерпеновых углеводородов, а с использованием активированного цеолита – преобладает реакция полимеризации. Выход политерпеновой фракции при этом составил 65,5%.

При использовании жидкофазного способа групповой состав изомеризата практически постоянен и не зависит от вида катализатора. Выход монотерпеновой фракции 81–83%, политерпенов от 12 до 17%.

Сравнивая результаты, представленные в таблице 1 можно говорить о том, что активация цеолита более существенно влияет на фракционный состав изомеризата при дифлегмационно-оросительном способе. Высокий выход политерпеновой фракции наблюдается при изомеризации с использованием активированного цеолита в качестве катализатора. В данном случае активация цеолита приводит к сдвигу реакции в сторону образования полимеров.

О том, как влияют способ ведения процесса и активация на состав монотерпенов, можно судить по результатам, приведенным в таблице 2.

Как видно из данных таблицы, в состав монотерпеновой фракции входят от 2 до 5 индивидуальных компонентов в зависимости от способа проведения процесса. При дифлегмационно-оросительном способе монотерпеновые углеводороды, полученные с использованием активированного цеолита содержат в своем составе пять индивидуальных компонентов:  $\alpha$ -пинен, камфен, дипентен, фелландрен, п-цимол.

В случае использования в качестве катализатора цеолита без активации состав монотерпеновой фракции как при дифлегмационно-оросительном, так и жидкофазном способах представлен тремя компонентами –  $\alpha$ -пинен, камфен, дипентен. Причем на долю пинена и камфена в сумме приходится в среднем 90%.

Полученные результаты позволяют рекомендовать переработку монотерпеновой фракции с получением таких компонентов, как  $\alpha$ -пинен и камфен.

При жидкофазном способе изомеризации монотерпеновая фракция представлена пятью компонентами. Из полученных результатов видно, что использование активированного цеолита сдвигает реакцию изомеризации в сторону образования дипентена, доля его составляет более 52%.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что процесс изомеризации на цеолите «Сахаптин» можно вести как жидкофазным, так и дефлегмационно-оросительным способом. Для получения политерпенов можно рекомендовать дефлегмационно-оросительный способ на активированном цеолите, где выход политерпенов составляет около 66%. Физико-химические характеристики политерпенов, полученных при изомеризации обоими способами остаются практически постоянными. Политерпены соответствуют требованиям ТУ 81-05-19-78 «Полимеры терпеновые жидкие» и могут быть рекомендованы к практическому использованию.

Таблица 1. Групповой состав изомеризата

| Катализатор             | Выход монотерпенов от изомеризата, % | Выход политерпенов от изомеризата, % |
|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Цеолит неактивированный | <u>71,8</u>                          | <u>24,7</u>                          |
|                         | 82,6                                 | 11,9                                 |
| Цеолит активированный   | <u>25,4</u>                          | <u>65,6</u>                          |
|                         | 81,0                                 | 16,7                                 |

Примечание. В числителе дифлегмационно-оросительный способ, в знаменателе – жидкофазный.

Таблица 2. Компонентный состав монотерпеновых фракций, %

| Катализатор             | $\alpha$ -пинен | камфен       | дипентен     | $\beta$ -фелландрен | п-цимол + $\gamma$ -терпинен |
|-------------------------|-----------------|--------------|--------------|---------------------|------------------------------|
| Цеолит неактивированный | <u>47,43</u>    | <u>40,24</u> | <u>9,45</u>  | <u>2,86</u>         | –                            |
|                         | 51,5            | 40,1         | 8,4          | –                   | –                            |
| Цеолит активированный   | <u>27,83</u>    | <u>55,47</u> | <u>11,09</u> | <u>3,56</u>         | <u>1,98</u>                  |
|                         | 16,1            | 27,4         | 52,3         | 2,7                 | 0,8                          |

Примечание. В числителе дифлегмационно-оросительный способ, в знаменателе – жидкофазный.

Наибольший выход монотерпеновой фракции получается при жидкофазном способе.

В монотерпеновой фракции полученной с использованием неактивированного цеолита превалирует кам-фен, доля его составляет 40%, а на активированном – дипентен, доля которого составляет более 52%.

Таким образом, в работе показано, что обработка цеолита 15%-ной ортофосфорной кислотой способствует повышению его каталитической активности, а варьирование технологическими факторами процесса изомеризации скипидарного сырья дает возможность получать продукцию с учетом потребительского спроса.

## ОСОБЕННОСТИ СВЯЗЫВАНИЯ ПРИМЕСНЫХ ВОСКОВ В РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЛАХ

М.П. Разговорова, П.Б. Разговоров, А.В. Селявин

Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Ф. Энгельса, 7, Иваново, 153000 (Россия), e-mail: razgovorov@isuct.ru

Изучение влияния состава маслосодержащей среды на растворимость в ней примесных компонентов является непростой задачей, и попытки специалистов объединить накопленные по этому вопросу сведения не привели еще к созданию стройной теории. На первый взгляд, для описания экспериментальных данных можно воспользоваться известным уравнением Шредера – Ле-Шателье, указывающим на уменьшение идеальной растворимости соединения ( $X_A$ ) в неводной среде с повышением температуры его плавления ( $T_{пл}$ ). Однако не следует забывать о сложности растительного масла как объекта исследования и того, что такое выражение выведено без учета влияния природы растворителя:

$$-\lg X_A = \frac{\Delta H_{пл}(T_{пл} - T)}{2,3RT_{пл}T} - \frac{\Delta C_p(T_{пл} - T)}{2,3RT} + \frac{\Delta C_p}{R} \lg \frac{T_{пл}}{T} \quad (1)$$

С другой стороны, установлено [1], что введение в растительные масла, включающие примесные воски, до 0,03 моль/л свободной жирной кислоты (СЖК) при 12–18 °С способствует практически полному участию таковой в создании ассоциата «воск – кислота». СЖК участвуют в сольватационных взаимодействиях с восками по схеме [2]:



Справедливо ожидать, что вклад в растворяющую способность среды может вносить не только электрофильная сольватация со стороны СЖК, но и силы Ван-дер-Ваальса (неполярные фрагменты восковых цепей), наведенные диполи (поляризуемые фрагменты масла), диполь-дипольные взаимодействия с участием сложноэфирных групп соединений. Частично подтвердить или опровергнуть это положение могут представленные на рисунках 1, 2 данные по растворимости восков в соевом [3] и рапсовом маслах в диапазоне температур 12–26 °С. Так, при относительно невысокой температуре (до 18–20 °С) по мере повышения кислотного числа масла растворимость восков уменьшается. Это связано, вероятно, с взаимодействием молекул восковых цепей с СЖК по схеме (2). На размышления наводит и тот факт, что методом газожидкостной хроматографии при анализе образцов соевого масла на приборе 3700 с ДИП-1 в них обнаружен значительный уровень предельных жирных кислот (таблица, образец 1), в частности, стеариновой (3,98 мас. %).

Хроматограмма метиловых эфиров соевого масла (к.ч.= 0,29 мг КОН/г)

| Образец | Насыщенные жирные кислоты, мас. %   |                   |                   |                   |                   |                   |
|---------|-------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|         | Всего                               | в том числе       |                   |                   |                   |                   |
|         |                                     | C <sub>14:0</sub> | C <sub>16:0</sub> | C <sub>17:0</sub> | C <sub>18:0</sub> | C <sub>22:0</sub> |
| Рис. 1  | 16,06                               | 0,03              | 11,93             | 0,11              | 3,98              | –                 |
| Рис. 2  | 13,52                               | 0,08              | 11,49             | –                 | 1,91              | 0,04              |
|         | Ненасыщенные жирные кислоты, мас. % |                   |                   |                   |                   |                   |
|         | Всего                               | в том числе       |                   |                   |                   |                   |
|         |                                     | C <sub>14:1</sub> | C <sub>16:1</sub> | C <sub>18:1</sub> | C <sub>18:2</sub> | C <sub>18:3</sub> |
| Рис. 1  | 83,94                               | 0,07              | –                 | 21,94             | 53,28             | 8,65              |
| Рис. 2  | 86,48                               | –                 | 0,4               | 24,51             | 50,10             | 11,38             |

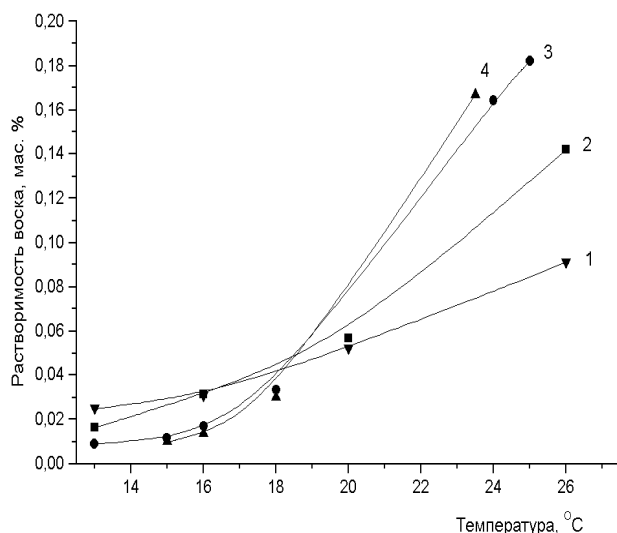


Рис. 1. Растворимость восков в соевом и рапсовом маслах. К.ч. масла, мг КОН/г (СЖК, моль/л): 1 (рапс) – 0,35 (0,006); 2 (соя) – 0,30 (0,005); 3 (соя) – 3,10 (0,055); 4 (соя) – 4,40 (0,079)

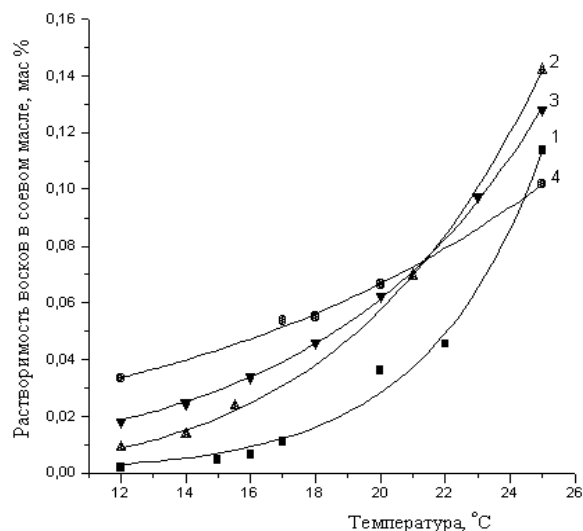


Рис. 2. Поведение восков в соевом масле с повышенной (>86%) степенью ненасыщенности ведущих компонентов. К.ч. масла, мг КОН/г (СЖК, моль/л): 1 – 0,16 (0,003); 2 – 0,70 (0,013); 3 – 1,10 (0,020); 4 – 1,50 (0,027)

Хроматограммы получены при использовании стеклянной колонки длиной 2 м и внутренним диаметром 4 мм; наполнитель – «Хроматон N Super»; жидкая фаза – 15%-й раствор полиэтиленгликольсукцината; газ-носитель – гелий; температура колонки 185 °С, температура испарителя 250 °С. Исходя из позиции образования по схеме (2) комплексного соединения типа «воск – насыщенная жирная кислота», следует одновременно ожидать и повышения температуры его плавления. С учетом правила Шредера – Ле-Шателье и известного факта, что СЖК сами способны кристаллизоваться, объяснимо уменьшение растворимости восковых соединений в растительных маслах. При более же высоких (> 21 °С) температурах среды СЖК лучше растворяются в триглицеридах (маслах) и, соответственно, прочнее удерживают воски в жидкофазном состоянии, препятствуя их кристаллизации. Это находит свое отражение в повышении растворимости комплекса «воск – жирная кислота» с ростом концентрации СЖК в растворах; из рисунка 1 видно, что характер зависимости сохраняется и для образца рапсового масла, имеющего в своем составе более насыщенные (по сравнению с соевым маслом) жирные кислоты. Однако изменение растворимости по мере возрастания концентрации СЖК в растворе нужно относить не только на счет образования ассоциата по полярным группам (АП), полное разрушение которого, согласно нашим экспериментальным данным, происходит при 40–45 °С, но также и ассоциата типа «воск – триглицерид (масло)» – т.е. контакта по углеводородным радикалам (АР). Можно ожидать, что при температурах сред до 18–20 °С характер растворимости примесных восков в системе определяет АП (воски стремятся к взаимодействию по месту локализации жирной кислоты). Предельные жирные кислоты в этих условиях проявляют тенденцию к кристаллизации, поскольку вне триглицерида они, лишенные ненасыщенных радикалов, снижают теплоту плавления. С ростом же температуры АП начинает разрушаться (образование его – процесс экзотермический), в то время как АР более устойчив. В самом деле, количество радикалов в смеси триглицеридов во много раз превышает их численность для молекул восков (сотые доли моля в литре). Если записать взаимодействие в общем виде



где  $R_B$  – радикалы молекул восков,  $R_J$  – радикалы молекул триглицеридов (масла),  $R_B R_J$  – ассоциат типа «воск – триглицерид (масло)», то, поскольку  $R_J \gg R_B$ , равновесие в системе смещено вправо, и для разрушения ассоциата требуются относительно жесткие условия. По-видимому, это вполне справедливо для масложировых сред со сравнительно высокой насыщенностью радикалов (>16 мас. %, см. рис. 1), тогда как для сред со степенью насыщенности ниже 14 мас. % (рис. 2) образование такого ассоциата маловероятно (воски стремятся покинуть сферу влияния среды). В области же достаточно низких температур, отвечающих режиму фракционирования системы «воск – триглицерид» (12–20 °С, рис. 2), указанное явление не наблюдается: образование АР происходит, вероятно, уже после формирования АП. Впоследствии ненасыщенный радикал кислоты дополнительно взаимодействует с ненасыщенными радикалами масла, что снижает вероятность получения твердофазных восковых соединений.



Полученные данные находятся в корреляции с результатами опытов по введению в масла полиненасыщенной линоленовой кислоты и могут быть использованы для разработки теории влияния различных добавок на процесс выделения восков из природного сырья.

#### Список литературы

1. Разговоров П.Б. Научные основы создания композиционных материалов из технических и природных силикатов: автореф. дис. ... доктора техн. наук. Иваново, 2008. 32 с.
2. Разговоров П.Б., Ситанов С.В. Растворение восков в растительных маслах, включающих кислые примеси // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 11–12. С. 69–73.
3. Разговоров П.Б., Ситанов С.В. Растворение восков в соевом и льняном маслах // Масложировая промышленность. 2010. №1. С. 30–33.

### ОЦЕНКА ШРОТА, ОСТАЮЩЕГОСЯ ПОСЛЕ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ ЧАГИ РАЗЛИЧНЫМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ

**О.Ю. Кузнецова, Л.Р. Юмаева, М.А. Сысоева**

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса, 68,  
Казань, 420015, Республика Татарстан (Россия), e-mail: Kuznetsovaolga@mail.ru*

В современной фармацевтической промышленности важная роль отводится лекарственным средствам природного происхождения, преимущество которых заключается в широком спектре биологического действия, почти полном отсутствии побочных эффектов, что позволяет использовать их для профилактики и лечения многих заболеваний. С точки зрения экономики использование отечественных препаратов природного происхождения выгоднее, чем создание синтезированных препаратов. Рациональное природопользование является одним из приоритетных направлений развития страны, поэтому разработка технологий наиболее полного извлечения действующих веществ является актуальной тематикой.

В качестве природного лекарственного сырья для исследования был выбран березовый гриб чага *Inonotus obliquus*, который применяется как общеукрепляющее и противовоспалительное средство, используется при лечении заболеваний желудочно-кишечного тракта язвенной этиологии, а также для устранения симптомов при опухолях различной локализации. На основе чаги выпускают такие лекарственные препараты, как бефунгин и спиртовые настойки чаги. Чага также входит в состав БАД, спиртовых бальзамов, экстрактов, космецевтических средств.

Экстрагирование чаги наиболее часто ведут водой или этиловым спиртом. В зависимости от применяемого экстрагента, из сырья извлекаются вещества различной природы, что сказывается на биологической активности получаемых экстрактов и меланинов чаги. После экстракции остается шрот, который в дальнейшем не используется. Было показано [1, 2], что часть биологически активных компонентов чаги (до 20%) остается в шроте, поэтому возникла необходимость в разработке способов переработки шрота чаги. Ранее были разработаны способы экстрагирования шрота чаги – патенты РФ [3, 4], остающегося после экстрагирования чаги методом ремассерации, согласно [5].

В работах [7, 8] было показано, что использование в качестве экстрагента водных растворов апротонного полярного растворителя диметилсульфоксида (ДМСО) и его смеси со щелочью приводит к увеличению выхода экстрактивных веществ чаги в 1,5–4 раза, получению высокоактивных экстрактов и меланинов чаги.

В данной работе изучается шрот, остающийся после этих экстракций, и проводится их сравнение со шротом, остающимся после экстрагирования водой, по способу [5] (рис. 1).

Получение шрота чаги и дальнейшее его использование можно схематически отобразить с помощью комплексной схемы переработки сырья чаги (рис. 2). Комплексная переработка чаги включает как минимум 2 этапа: 1) получение лекарственных препаратов из природного сырья – извлечения и меланины; 2) извлечение биологически активных веществ из шрота (вторичного сырья) – спиртовые экстракты шрота чаги и меланины.

Оценка получаемых шротов осуществляется, во-первых, по органолептическим показателям (I – ОЛП), и, во-вторых, по физико-химическим и антиоксидантным показателям спиртовых экстрактов шрота чаги (II – ФХАП).

По органолептическим и физико-химическим показателям взятые на исследование шроты значительно отличаются от шрота, остающегося после экстрагирования водой, по способу [5]. Шрот 1 имеет коричневую окраску, влагопоглощающую способность 0,30. Максимальный срок хранения 3–7 суток при температуре 2–4 °С. По истечении этого времени происходит микробиологическая порча шрота. Шроты 2 и 3, во-первых, отличаются цветом: от темно-коричневого (шрот 2) до черного (шрот 3); во-вторых, изменяются их реологические свойства – они более рыхлые и пластичные; в-третьих, влагопоглощающая способность их выше в 1,5–3 раза (0,50 и 0,88 соответственно); в-четвертых, хранимоспособность увеличивается до 2–3 недель.



Шрот чаги после экстракции водой  
(шрот 1)



Шрот чаги после экстракции ДМСО  
(шрот 2)



Шрот чаги после экстракции ДМСО  
в щелочной среде (шрот 3)

Рис. 1. Виды шротов чаги

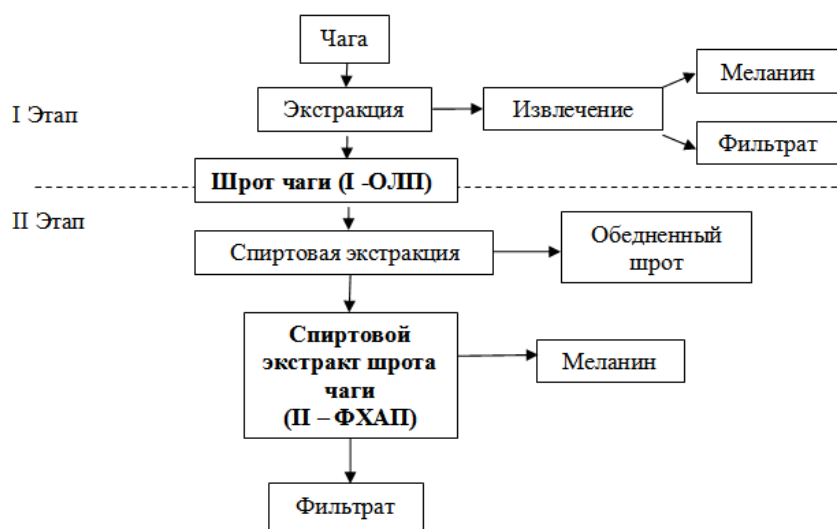


Рис. 2. Схема комплексной переработки сырья чаги

Увеличение сроков сохранности шротов позволяет наиболее полно и рационально использовать их в дальнейшем технологическом процессе.

Подобные отличия в физико-химических и органолептических свойствах связаны с особенностями предварительной обработки чаги ДМСО. Обработка чаги водными растворами ДМСО проводилась с целью интенсифицировать выход экстрактивных веществ и, в частности, меланинов из сырья в извлечение. С этой целью был подобран экстрагент, который обладает высокой проникаемостью через биологические мембраны. Используемый органический раствор ДМСО не только сам легко диффундирует из окружающей среды внутрь клетки и обратно, но и способствует транспорту низкомолекулярных компонентов, а при определенных условиях это действие распространяется и на высокомолекулярные вещества. Известно так же разрыхляющее действие выбранного экстрагента на клеточные стенки микроорганизмов, при этом степень деструкции клеточной стенки прямо коррелирует с концентрацией ДМСО. В сочетании со щелочью происходит более глубокая деформация клеточных мембран, за счет чего увеличивается и выход экстрактивных веществ в экстрактах на первом этапе.

Анализ физико-химических и антиоксидантных показателей спиртовых экстрактов шрота чаги (шротов 2 и 3 по сравнению со шротом 1), показал существенные различия в содержании экстрактивных веществ, выходе меланина и антиоксидантной активности, как спиртовых экстрактов, так и меланинов, выделенных из них.

Данное исследование показывает, что применение комплексного подхода может быть применимо к разным шротам чаги. При этом расширяется ассортимент фармацевтической продукции на основе чаги, происходит ее удешевление за счет перераспределения затрат по производству препаратов, что повышает экономическую эффективность и рентабельность производства.

### Список литературы

1. Юмаева Л.Р. Состав и свойства экстрактов из шрота чаги : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Казань, 2009. 16 с.
2. Сысоева М.А. Высокоактивные антиоксиданты на основе гриба *Inonotus obliquus* : автореф. дис. ... д-ра. хим. наук. Казань, 2009. 32 с.
3. Патент №2336888 (РФ). Способ получения спиртового экстракта чаги / М.А. Сысоева, Л.Р. Юмаева и др.
4. Патент №23412277 (РФ). Способ получения спиртового экстракта чаги / М.А. Сысоева, Л.Р. Юмаева и др.

5. Патент №2343930 (РФ). Способ получения водных экстрактов чаги / М.А. Сысоева, О.Ю. Кузнецова и др.
6. Кузнецова О.Ю., Юмаева Л.Р., Сысоева М.А. Разработка комплексной технологии переработки чаги / Синтез и перспективы использования новых биологически активных соединений : матер. III региональной научно-практической конференции с международным участием. Казань, 2011. 86 с.
7. Заявка на патент №2010124076/15 (РФ). Способ получения экстракта чаги / О.Ю. Кузнецова, М.А. Сысоева
8. Заявка на патент №2010124207/15 (РФ). Способ получения экстракта гриба чага / О.Ю. Кузнецова, М.А. Сысоева, А.И. Носов

## ПОЛУЧЕНИЕ КСИЛОЗЫ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

**Н.А. Куатбеков, Б.Ш. Кедельбаев, Ж.И. Сатаева, Р.А. Ташкараев**

*Казахстанский университет дружбы народов, Шымкент (Казахстан), e-mail: raha58@mail.ru*

Значение промышленного производства ксилита из непищевого растительного сырья в химической промышленности, медицине и производстве медицинских продуктов неуклонно возрастает. Пищевая промышленность СНГ выпускает большой ассортимент хлебобулочных и кондитерских изделий с применением ксилита – джемы, конфитюры, мармелады, шоколады, жевательные резины и др. В связи с этим повышение объемов производства ксилита чрезвычайно актуально.

Недостатками промышленного процесса производства ксилита является острый дефицит и дороговизна исходного растительного сырья – хлопковой шелухи, вследствие чего существующие мощности производства ксилита за последние годы загружены не полностью. В связи с этим разработка метода получения моносахаридов из нового вида растительного сырья и гидрирование их под давлением водорода является актуальной научно-технической задачей.

С целью изучения возможности расширения ассортимента растительного сырья нами исследован процесс гидролиза полисахаридов виноградной лозы (Дамский пальчик, Победа, Розовый тайвен), которые широко распространены и имеют ежегодно возобновляемые значительные ресурсы.

Измельченное растительное сырье для удаления нежелательных примесей обрабатывали 10%-ным раствором  $H_2SO_4$  в течение 2 ч при соотношении исходное сырье: растворитель равном 1 : 10. Неполный гидролиз проводили 2%-ным раствором  $H_2SO_4$  при температуре 110 °С в течение 3 ч. В полученных гидролизатах редуцирующие вещества определяли методом Бертрана, а также бумажной хроматографией с использованием бумаги Filtak FN-3, 11 и 14 в системах растворителей бутанол – уксусная кислота – вода (4 : 1 : 5). Вещества обнаруживали опрыскиванием сначала первым проявителем  $K_2SO_4$ , затем смесью бензидина, ацетона и соляной кислоты в соотношении 10 : 2 : 1.

Более подробно исследован процесс гидролиза гуза-паи [1–3]. Изучено влияние природы кислоты, температуры и продолжительности процесса.

Результаты анализа показали, что изученные сорта виноградной лозы по содержанию моносахаридов в ксилозном гидролизате (табл. 1) пригодны к использованию в качестве растительного сырья для получения моносахаридов.

Полученный гидролизат использовали для получения ксилита в присутствии сплавных никелевых катализаторов в автоклаве периодического действия.

Известно, что модифицирование Ni-(50%Al) катализатора различными металлами [1, 2] приводит к повышению активности и стабильности в реакции периодического гидрирования водных растворов ксилозы. Установлено, что катализатор из сплава с 10,0% рутения проявляет наибольшую активность, выход ксилита в котором составляет при 100 °С и 6МПа на 60 мин гидрирования 94,4%, т.е. скорость гидрирования ксилозы на нем в 3,5 раза выше, чем на скелетном никеле без добавки.

Введение легирующих металлов в исходный никель-алюминиевый сплав приводит к образованию новых дополнительных фаз состава  $FeAl$ ,  $MoAl_3$ ,  $CrAl_7$ ,  $TiAl_3$ ,  $NbAl_3$ ,  $TaAl_3$ ,  $CoAl_2$ ,  $CoAl_3$ ,  $ZrAl_3$  и др. [3, 4]. Увеличение содержания новой фазы ( $Me_xAl_3$ ) в сплаве сопровождается снижением концентрации NiAl. Параметр кристаллической решетки остается постоянным, но изменяется размер ее кристаллов. По различному увеличивается и удельная поверхность катализаторов, в зависимости от природы и количества модифицирующих добавок.

В данной статье исследованы каталитические свойства сплавных никелевых катализаторов, полученных из многокомпонентных сплавов. В качестве добавок использовали металлы – Fe, Cr, Ti, Mo и ферросплавы – феррохром (ФХ), ферромolibден (ФМо), ферротитан (ФТi).

Таблица 1. Содержание моносахаридов в ксилозном гидролизате

| Сырье            | Выход РВ в % от сухого сырья | Содержание моносахаридов в гидролизате в г на 100 г. |           |           |         |         |
|------------------|------------------------------|------------------------------------------------------|-----------|-----------|---------|---------|
|                  |                              | Ксилоза                                              | Арабиноза | Галактоза | Глюкоза | Манноза |
| Хлопковая шелуха | 30                           | 20,58                                                | 0,70      | 0,76      | 1,67    | –       |
| Виноградная лоза | 29,4                         | 57,0                                                 | 8,1       | 3,7       | 6,5     | –       |

В результате проведенных экспериментов получено, что исследуемые никелевые катализаторы (табл. 2) проявляют высокую активность по ксилиту, скорость образования последнего по различному увеличивается в зависимости от химической природы и количества вторых модифицирующих добавок и ферросплава. Максимальную активность проявляет катализатор из сплава с 5 мас. % ФМо. Выход ксилита на нем 100 °С и 6 МПа на 60 мин гидрирования составляет 100%, что более чем на порядок выше чем на скелетном никеле без добавок.

Исходя из полученных данных катализаторы располагаются в ряд: Ni – Al – ФМо > Ni–Al – Фх > Ni – Al – 5% Ti – Fe > Ni–50% Al –5%Cr–Fe – Ni – Al–5%Мо–Cr – Ni – Al – 5%Ti–Мо

С ростом температуры от 50 до 100 °С скорость гидрирования ксилиты на менее активном Ni-Al-Ti-Mo возрастает в 2,0 раза, а на наиболее активном Ni-Al-ФМо – в 1,5 раза.

Далее провели оптимизацию условий протекания процесса гидрирования ксилиты. Оптимум условий определяли по математической модели объекта исследования в виде полиномиального уравнения [5]:

$$Y=a_0+\sum a_iX_i+\sum \sum X_i X_i+\sum a_{ii}X_i^2$$

где k – количество факторов; X – изменяемые факторы,  $a_0$ ,  $a_{ij}$ ,  $a_{ii}$  – коэффициенты уравнения регрессии; Y – переменная состояния (функция отклика).

Наиболее часто используются два типа центрального композиционного планирования – ортогональное и рототабельное. Наиболее надежным способом получения полинома второго порядка является рототабельное планирование, основанное на постоянстве дисперсий в опытах, равноудаленных то центрального опыта, которое и использовалось в настоящей работе.

В результате предварительных экспериментов были выделены три основных фактора, оказывающих влияние на процесс гидрирования ксилиты в ксилит:

$X_1$  – продолжительность процесса, мин.

$X_2$  – температура процесса, °С

$X_3$  – давление водорода в процессе, МПа

Натуральные значения факторов приведены в таблице 3.

Для сопоставления математической модели исследуемого процесса на основе экспериментальных данных, полученных в соответствии с рабочей матрицей планирования, анализа этой модели и ее оптимизации, проведено:

1. Определение ошибки опыта для расчета линейного регрессионного уравнения;

2. Расчет линейного регрессионного уравнения;

3. Расчет уравнения регрессий второго порядка;

4. Поиск оптимальных значений факторов на основе уравнения регрессий второго порядка.

В результате обработки экспериментальных данных на ЭВМ было получено уравнение регрессий второго порядка, описывающее выход ксилита из ксилиты на модифицированном катализаторе, которое имеет вид:

$$Y=91,6+0,135 X_1+2,031X_2-3,415X_3-4,14X_1 X_2-0,235X_2 X_3+0,371X_1^2-0,263X_2^2+1,271X_3^2$$

По полученному регрессионному уравнению были рассчитаны оптимальные значения факторов методом координатного спуска. Данный метод заключается в поочередном поиске максимума по координате  $X_1$ , затем  $X_2$  и  $X_3$ . Оптимальные значения факторов приведены в таблице 4.

Таблица 2. Влияние количества введенной добавки на активность многокомпонентного никелевого катализатора  $P_{H_2} = 6$  МПа

| Добавка, %           | $t_{оп.}, ^\circ C$ | $W \cdot 10^4$ моль/г кт/мин |
|----------------------|---------------------|------------------------------|
| Ni – Al – 5% Ti – Fe |                     |                              |
| 1,0–10,0 Fe          | 50                  | 14,4–17,2                    |
|                      | 100                 | 19,3–25,9                    |
| Ni – Al – 5%Ti–Мо    |                     |                              |
| 1,0–10,0 Мо          | 50                  | 5,7–8,0                      |
|                      | 100                 | 11,3–14,3                    |
| Ni–Al – Фх           |                     |                              |
| 1,0–10,0 Фх          | 50                  | 16,8–23,7                    |
|                      | 100                 | 27,5–34,7                    |
| Ni – Al–5%Мо–Cr      |                     |                              |
| 1,0–10,0 Cr          | 50                  | 8,1–9,4                      |
|                      | 100                 | 14,6–15,3                    |
| Ni – Al – ФМо        |                     |                              |
| 1,0–10,0ФМо          | 50                  | 16,8–21,0                    |
|                      | 100                 | 28,1–36,3                    |
| Ni–50%Al –5%Cr–Fe    |                     |                              |
| 1,0–10,0Fe           | 50                  | 10,3–13,5                    |
|                      | 100                 | 15,5–19,7                    |

Таблица 3. Натуральные значения факторов

| Наименования              | Факторы |        |         |
|---------------------------|---------|--------|---------|
|                           | X1, мин | X2, °C | X3, МПа |
| Нулевой уровень. X0       | 60      | 110    | 7       |
| Интервал варьирования     | 20      | 30     | 3       |
| Верхний уровень (+1)      | 80      | 140    | 10      |
| Нижний уровень (-1)       | 40      | 80     | 4       |
| Уровень + $\alpha$ , (+2) | 100     | 170    | 13      |
| Уровень - $\alpha$ , (-2) | 20      | 50     | 1       |

Таблица 4. Оптимальные значения факторов

| Факторы                    | Единица измерения | Значения |
|----------------------------|-------------------|----------|
| Продолжительность процесса | Мин               | 64       |
| Температура                | °C                | 107      |
| Давление                   | МПа               | 6        |

Таким образом определены основные факторы влияющие на процесс гидрирования ксилозы на модифицированных никелевых катализаторах и найдены их оптимальные значения.

### Список литературы

1. Кедельбаев Б.Ш., Надиров Н.К. Аширов А.М., Баханов Е. Гидрирование ксилозы на скелетных никелевых катализаторах модифицированных железом и кремнием // Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата, 1983. С. 56.
2. Кедельбаев Б.Ш., Куатбеков А.М. Гидрогенизация непредельных органических соединений на сплавных никелевых катализаторах // Наука и образование Южного Казахстана. 1999. №6. С. 174–176.
3. Фасман А.Б. Основы теории подбора многокомпонентных скелетных катализаторов // Каталитическое гидрирование и окисление. Алма-Ата, 1977. Т. 1. С. 24–37.
4. Сокольский Д.В., Закумбаева Г.Д., Попова Н.М., Жубанов К.А. Катализаторы гидрогенизации. Алма-Ата, 1975. 305 с.
5. Рузинов Л.П., Слободчикова Р.И. Планирование эксперимента в химии и технологии. М., 1980. 326 с.

## МОНОСАХАРИДЫ *ARTEMISIA CINA* BERG

**Н.А. Куатбеков, Б.Ш. Кедельбаев, Ж.И. Сатаева**

*Казахстанский университет дружбы народов, Шымкент (Казахстан), e-mail: raha58@mail.ru*

Сырьевой базой производства ксилита являются отходы лесопиления и деревообработки (опилки, горбыли, рейки, обрезки и т.п.), растительные отходы сельского хозяйства (кукурузная кочерыжка, подсолнечная лузга, хлопковая шелуха, солома и т.п.) [1, 2].

Все эти вещества, значительно отличающиеся одно от другого по внешнему виду и физическим свойствам близки по химическому составу, а именно построены в основном из полисахаридов и лигнина. Другие компоненты (крахмал, камеди, смолы, зольные вещества и др.) содержатся в растительной ткани в малых количествах и за исключением зольных веществ, не оказывают влияния на переработку растительных отходов методом гидролиза.

Для гидролизной промышленности основное значение имеет содержание в сырье полисахаридов. При нормальных условиях они практически не растворяются в воде и не могут использоваться для получения спирта, дрожжей. Гидролиз растительного сырья как раз и является таким процессом, в результате которого полисахариды распадаются с присоединением воды и образуются моносахариды, в частности, пентозаны.

С целью изучения возможности расширения ассортимента растительного сырья нами исследован процесс гидролиза полисахаридов *Artemisia cina* Berg. Следует отметить, что *Artemisia cina* Berg широко используется в химико-фармацевтической промышленности для получения лекарственных препаратов. При этом в отходах ее переработки присутствует значительное количество полисахаридов.

Измельченное растительное сырье для удаления нежелательных примесей обрабатывали 10%-ным раствором  $H_2SO_4$  в течение 2 ч при соотношении исходное сырье: растворитель равном 1 : 10. Неполный гидролиз проводили 2%-ным раствором  $H_2SO_4$  при температуре 110 °C в течение 3 ч. В полученных гидролизатах содержание редуцирующих веществ определяли методом Бертрана. Индивидуальные моносахариды анализировали бумажной хроматографией с использованием бумаги Filtrak FN-3, 11 и 14 в системах растворителей бутанол – уксусная кислота – вода (4 : 1 : 5). Вещества обнаруживали опрыскиванием сначала первым проявителем  $K_2SO_4$ , затем смесью бензидина, ацетона и соляной кислоты в соотношении 10 : 2 : 1.

Содержание моносахаридов в ксилозном гидролизате приведено в таблице 1. Полученные данные свидетельствуют о пригодности выбранного вида растительного сырья для получения моносахаридов [4].

Гидролизат *Artemisia cina* Berg в дальнейшем, после соответствующей очистки на ионообменных смолах, подвергали гидрированию в присутствии сплавных медных катализаторов, модифицированных ферросиликальцием (ФСК).

Сплавы, необходимые для проведения процесса гидрирования, готовили в высокочастотной плавильной печи марки ОКБ-8020 по разработанной ранее технологии [3]. В кварцевый тигель помещали рассчитанное количество Al в виде слитков и постепенно нагревали до 1000–1100 °С, затем вводили необходимое количество Cu и добавку ферросплава в виде стружки или порошка [5, 6].

В результате экзотермической реакции температура расплава поднималась до 1700–1800 °С, перемешивание индукционным полем длилось 3–5 мин. В графитовых изложницах сплав охлаждали на воздухе и измельчали до зерен 0,25 мм. Активацию сплавов проводили следующим образом: 1,0 сплава выщелачивали 20%-ным раствором едкого натра, взятом в объеме 40 см<sup>3</sup>, на кипящей водяной бане в течение 1 ч, после чего катализатор отмывали от щелочи водой до нейтральной реакции по фенолфталеину.

Изучение кинетических закономерностей проводили в видоизмененном реакторе системы ЛенНИИХиммаш (емкость 0,5 л) периодического действия. Аппарат снабжен герметическим приводом мощностью 0,6 кВт, число оборотов мешалки 2800 об/мин.

Полный анализ продуктов реакции заключался в определении редуцирующих сахаров по методу Макэна-Шоорля и многоатомных спиртов методом бумажной хроматографии.

Из результатов экспериментов в таблице 2, видно, что наибольшую активность проявляет катализатор из сплава с 10 мас. % ФСК. Выход ксилита на нем при 100 °С и МПа на 60 минуте гидрирования составляет 67,8%.

Известно [7], что добавки ферросплавов увеличивают удельные поверхности и объемы пор с относительно высокими размерами за счет диспергирования частиц скелетной меди оксидами металлов, одновременно уменьшая долю микро- и супермикропор в катализаторах. Все эти изменения в структуре и адсорбционных свойствах разработанных нами катализаторов и определяют, в конечном счете, их высокую каталитическую активность при восстановлении гидролизатов *Artemisia cina* Berg.

Таблица 1. Содержание моносахаридов в гидролизате

| Сырье                      | Выход РВ в % от сухого сырья | Содержание в гидролизате, г на 100 г |           |           |         |         |
|----------------------------|------------------------------|--------------------------------------|-----------|-----------|---------|---------|
|                            |                              | ксилоза                              | арабиноза | галактоза | глюкоза | манноза |
| <i>Artemisia cina</i> Berg | 58,7                         | 12,7                                 | 2,2       | 2,0       | 32,7    | 2,5     |

Таблица 2. Гидрирование гидролизата *Artemisia cina* Berg на модифицированном ферросиликальцием медном катализаторе, P<sub>H2</sub> = 6 МПа, Tоп. = 100 °С

| Добавка ФСК в масс. %. | Выход ксилита (%) во времени (мин) |      |      |      | W · 10 <sup>4</sup><br>Моль<br>г кт/мин |
|------------------------|------------------------------------|------|------|------|-----------------------------------------|
|                        | 10                                 | 20   | 40   | 60   |                                         |
| 1,0                    | 23,                                | 30,1 | 41,6 | 54,5 | 13,8                                    |
| 3,0                    | 25,4                               | 33,0 | 46,8 | 60,1 | 15,0                                    |
| 5,0                    | 27,5                               | 35,2 | 50,7 | 64,3 | 16,9                                    |
| 7,0                    | 28,9                               | 36,0 | 52,4 | 65,5 | 17,7                                    |
| 0,0                    | 29,3                               | 37,5 | 53,9 | 67,8 | 18,6                                    |

Таким образом, в результате проведенных исследований показана возможность использования альтернативного вида сырья для синтеза моносахаридов – отходов переработки *Artemisia cina* Berg. В процессе каталитической переработки гидролизатов *Artemisia cina* Berg предложены эффективные сплавные медные катализаторы, модифицированные ферросиликальцием.

### Список литературы

- Надилов Н.К., Слудкин Р.Л. Каталитическое гидрирование и гидрогенолиз углеводов. М., 1976. 192 с.
- Шарков В.И., Куйбина Н.И. Химия гемицеллюлоз. М., 1972. 440 с.
- Бижанов Ф.Б. Исследование процесса гидрирования на никелевых катализаторах под давлением: дисс. ... докт. хим. наук. Алма-Ата, 1976. 305 с.
- Занозина П.П., Соколовский Д.В., Жанабаев Б.Ж. Адсорбция и гидрогенизация аренов на металлах VIII- группы. Алматы, 1985. 231 с.
- Кедельбаев Б.Ш., Сулганов П.А., Аширов А.М., Исаев Т.А. Гидрирование ксилозы на промотированных медных катализаторах // Гидролизная и лесохимическая промышленность. 1991. №6. С. 10–11.
- Кедельбаев Б.Ш., Аширов А.М., Керимбаева К.З. Ксилит из растительного сырья // Химия природных соединений. 1997. №3. С. 458.
- Кедельбаев Б.Ш., Шертаева Н.Т., Уразбаева К.А. Разработка метода синтеза катализаторов для получения промышленно важных продуктов // Поиск. 2002. №1. С. 8–10.

## II. СОСТАВ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ, В ТОМ ЧИСЛЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

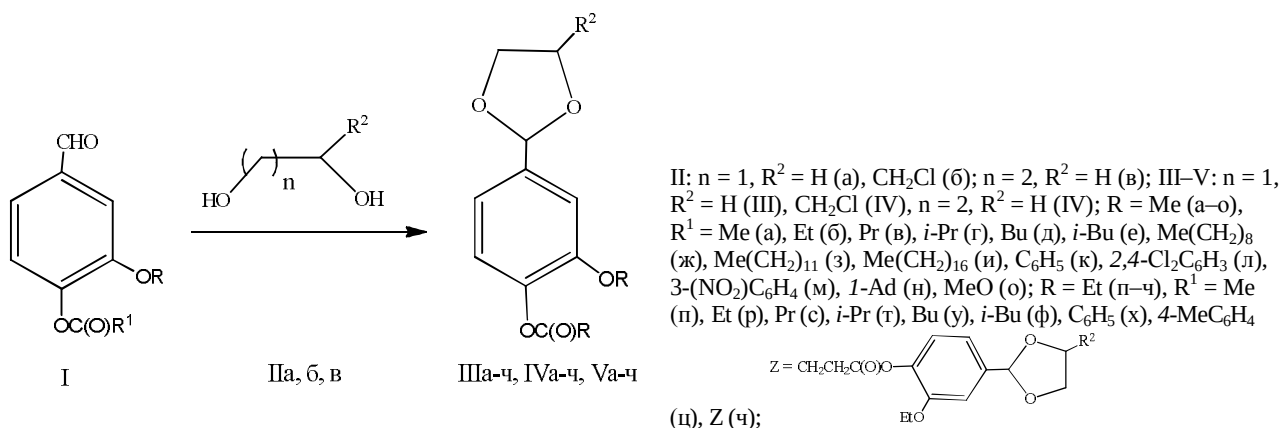
### 2-АРИЛ-1,3-ДИОКСОЛАНЫ И 2-АРИЛ-1,3-ДИОКСАНЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗАЛЬДЕГИДОВ ВАНИЛИНОВОГО РЯДА

Е.А. Дикусар<sup>1</sup>, В.И. Поткин<sup>1</sup>, А.А. Шункевич<sup>1</sup>, А.П. Поликарпов<sup>1</sup>, А.П. Ювченко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физико-органической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова, 13, Минск, 220072 (Беларусь)  
e-mail: dikusar@ifoch.bas-net.by

<sup>2</sup>Институт химии новых материалов НАН Беларуси (Беларусь)

Природные альдегидофенолы ванилин и ванилаль могут служить удобными и доступными синтонами для химической модификации и получения на их основе биологически активных препаратов широкого диапазона практического применения [1–5]. Ранее мы сообщали о синтезе замещенных 1,3-диоксоланов – производных 1,2-пропандиола [6, 7]. Многие производные 2-арил-1,3-диоксоланов и 2-арил-1,3-диоксанов обладают высокой биологической активностью [8–10].



Осуществлен препаративный метод синтеза новых замещенных 2-арил-1,3-диоксоланов (IIIa–ч, IVa–ч) и 2-арил-1,3-диоксанов (Va–ч), полученных конденсацией сложных эфиров ванилина и ванилала (I) с этиленгликолем (IIa), 3-хлор-1,2-пропандиолом (IIб) или в 1,3-пропандиолом (IIв) кипящем бензоле в присутствии волокнистого сульфокатионита «ФИБАН К-1» в качестве катализатора [6, 7, 11] и с отгонкой образующейся в процессе реакции воды с использованием ловушки Дина-Старка. Время проведения синтеза замещенных 1,3-диоксоланов (IIIa–ч, IVa–ч) составляло 16–18 ч, выход целевых соединений равнялся 80–92%.

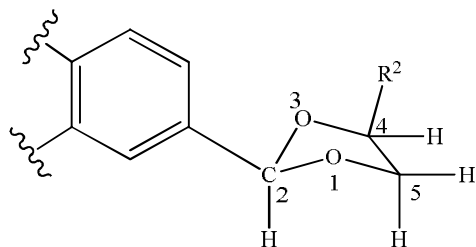
Полученные 2-арил-1,3-диоксоланы (IIIa–ч, IVa–ч) и 2-арил-1,3-диоксаны (Va–ч), синтезированные на основе природных бензальдегидов ванилинового ряда, их гомологов и производных, представляют собой бесцветные или слабо окрашенные жидкости или кристаллические вещества, они не нуждаются в дополнительной очистке и не содержат примесей исходных соединений, их строение доказано данными элементного анализа и определения молекулярной массы.

В процессе синтеза были подобраны оптимальные условия получения 2-арил-1,3-диоксоланов (IIIa–ч, IVa–ч) и 2-арил-1,3-диоксанов (Va–ч) – в присутствии сульфокатионита «ФИБАН К-1», что позволяет полностью предотвратить гидролиз или алкоголиз сложноэфирных групп, присутствующих в целевых соединениях.

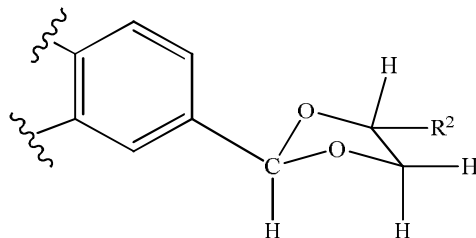
В ИК-спектрах 2-арил-1,3-диоксоланов (IIIa–ч, IVa–ч) и 2-арил-1,3-диоксанов (Va–ч) наблюдались следующие характеристические полосы поглощения ( $\nu$ , см<sup>–1</sup>): CН<sub>аром.</sub> – 3080–3000, 870–720; CН<sub>алиф.</sub> – 2970–2870; C=O<sub>эфирн.</sub> – 1765–1720; C=C<sub>аром.</sub> – 1600±5 и 1510±5; C–O – 1275–1008 см<sup>–1</sup> и отсутствовала полоса поглощения C=O<sub>альдегид.</sub> – 1695–1680, характерная для исходных сложных эфиров ванилина и ванилала (I).

В ЯМР <sup>1</sup>H спектрах 1,3-диоксоланов (IIIa–ч) присутствовали сигналы протонов 1,3-диоксоланового кольца ( $\delta$ , м.д.): мультиплета в области 3,90–4,20 (C<sup>4</sup>H<sub>2</sub> и C<sup>5</sup>H<sub>2</sub>) и одного синглета в диапазоне 5,75–5,82 (C<sup>2</sup>H). В ЯМР

$^1\text{H}$  спектрах 1,3-диоксоланов (IVa–н) присутствовали сигналы протонов 1,3-диоксоланового кольца ( $\delta$ , м.д.): два синглета 5,40–6,10 ( $\text{C}^2\text{H}$ ), 3,90–4,55 м ( $\text{C}^5\text{H}_2$ ), 3,20–3,95 м ( $\text{C}^4\text{H}$ ), два дублета 3,95–4,20 ( $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{Cl}$ ); ароматические протоны проявлялись в области 7,30–7,90; сигналы протонов группы ( $\text{MeO}$ ) – в виде синглета в диапазоне 3,70–3,90 м.д., сигналы протонов группы ( $\text{EtO}$ ) – в виде триплета в интервале 0,85–1,40 м.д. ( $\text{Me}$ ) и квартета при 3,60–4,40 м.д. ( $\text{CH}_2$ ). Из ЯМР  $^1\text{H}$  спектров соединений (IVa–ч) следует, что синтезированные 1,3-диоксоланы представляют собой смесь (2*R*,4*S*)- и (2*R*,4*R*)-диастериомеров, присутствующих в соотношении ~1 : 1,



(2*R*,4*S*)-2-арил-4- $\text{R}^2$ -1,3-диоксолан



(2*R*,4*R*)-2-арил-4- $\text{R}^2$ -1,3-диоксолан

В ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  спектрах 2-арил-1,3-диоксоланов (IIIa–ч, IVa–ч) и 2-арил-1,3-диоксанов (Va–ч) присутствовали полосы поглощения и сигналы протонов, подтверждающие наличие соответствующих структурных фрагментов сложнэфирных групп [12].

*2-Арил-1,3-диоксоланы (IIIa–ч, IVa–ч) и 2-арил-1,3-диоксаны (Va–ч).* В одnogорлую круглодонную колбу объемом 100 мл, снабженную насадкой Дина-Старка и обратным холодильником, помещали 0,01 моль сложноэфир ванилина или ванилала (I), 0,025 моль сухого диола (IIa–в), 0,4 г волокнистого сульфокатионита «ФИ-БАН К-1» и 75 мл бензола. Смесь кипятили 16–18 ч, контролируя полноту прохождения реакции по количеству выделившийся в насадке Дина-Старка воды (около 0,2 мл), отделяли сульфокатионит фильтрованием через стеклянный пористый фильтр, бензольный раствор промывали водой для отмывки избытка пропиленгликоля (IIa,б) и насыщенным водным раствором хлорида натрия. После удаления бензола отгонкой в вакууме, получали целевой продукт – соединения (IIIa–ч, IVa–ч, IVa–ч). Окончательную очистку проводили колоночной хроматографией на силикагеле (60–100 мкм), элюент – бензол.

### Список литературы

1. Першина, Л.А., Ефанов М.В. // Хим. раст. сырья. 1997. №2. С. 42–45.
2. Yan Y.Q., Zhang B., Wang L., Xie Y.H., Peng T., Bai B., Zhou P.K. // Cancer Lett. 2007. V. 252, N2. Pp. 280–286.
3. Nair M.S., Joseyphus R.S. // Spectrochem. Acta. Part. A.: Molecul. and Biochem. Spectrosc. 2008. V. 70, N4. Pp. 749–754.
4. Potkin V., Zubenko Y., Bykovetz A., Zolotar R. // Natural Prod. Commun. 2009. V. 4, N9. Pp. 1205–1210.
5. Speicher A., Holz J. // Tetrahedron Lett. 2010. V. 51, N22. Pp. 2986–2990.
6. Бересневич Л.Б., Мойсейчук К.Л. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. н. 2009. №4. С. 73–76.
7. Бересневич Л.Б., Мойсейчук К.Л., Жуковская Н.А., Дикусар Е.А. // ЖПХ. 2010. Т. 83, вып. 5. С. 876–878.
8. Schmidt M., Ungvari J., Glode J., Dobner B., Langner A. // Bioorg. Med. Chem. 2007. V. 15, N6. Pp. 2283–2286.
9. Rehman A., Soni A., Naik K., Nair S., Palle V.P., Dastidan S., Ray A., Alam M.S., Salman M., Cliffe I.A., Sattigeni V. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2010. V. 20, N18. Pp. 5514–5518.
10. Utech T., Kohler J., Bernhard W. // Europ. J. Med. Chem. 2011. V. 46, N6. Pp. 2157–2161.
11. Егизаров Ю.Г., Потапова Л.Л., Радкевич В.З., Солдатов В.С., Шункевич А.А., Черчес Б.Х. // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т. 9, вып. 3. С. 417–422.
12. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Ювченко А.П., Тлегенов Р.Т. Замещенные бензальдегиды ванилинового ряда в органическом синтезе: получение, применение, биологическая активность. Минск, 2011. 446 с.



# МЕТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ (E,2S,3S)-2-АРИЛИДЕНАМИНО-3-МЕТИЛВАЛЕРИАНОВЫХ КИСЛОТ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗАЛЬДЕГИДОВ ВАНИЛИНОВОГО РЯДА

Е.А. Дикусар<sup>1</sup>, В.И. Поткин<sup>1</sup>, Н.Г. Козлов<sup>1</sup>, Н.А. Жуковская<sup>1</sup>, С.Г. Стёпин<sup>2</sup>, Р.Т. Тлегенов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт физико-органической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова, 13, Минск, 220072 (Беларусь)  
e-mail: dikusar@ifoch.bas-net.by

<sup>2</sup>Витебский государственный технологический университет (Беларусь)

<sup>3</sup>Каракалпакский государственный университет им. Бердаха, Нукус (Узбекистан)

*L*-изолейцин – одна из незаменимых аминокислот, необходимых для синтеза гемоглобина, она стабилизирует и регулирует уровень сахара в крови и процессы энергообеспечения. Метаболизм *L*-изолейцина происходит в мышечной ткани. *L*-изолейцин необходим при многих психических заболеваниях, дефицит этой аминокислоты приводит к возникновению симптомов, сходных с гипогликемией. При недостаточности ферментов, катализирующих декарбоксилирование *L*-изолейцина, возникает кетоацидурия. Обладая углеводородной боковой цепью, *L*-изолейцин относится к числу гидрофобных аминокислот. Характерной особенностью боковой цепи *L*-изолейцина является ее хиральность. Для изолейцина возможны четыре стереоизомера, включая два возможных диастереомера *L*-изолейцина. В природе, однако, *L*-изолейцин присутствует лишь в одной энантиомерной форме – (2S,3S)-2-амино-3-метилвалериановой кислоты. Как и другие незаменимые аминокислоты, *L*-изолейцин не синтезируется в организмах животных, и должен поступать извне, обычно в составе белков. В растениях и микроорганизмах *L*-изолейцин синтезируется посредством нескольких стадий, начиная от пировиноградной кислоты и  $\alpha$ -кетоглутарата. К пищевым растительным источникам изолейцина относятся миндаль, кешью, турецкий горох, чечевица, рожь, большинство семян и соевые белки [1–3].

По имеющимся в литературе сведениям, многие производные природных аминокислот обладают высокой биологической активностью [4, 5]. Ранее мы сообщали о синтезе хиральных азометинов – производных метиловых эфиров *L*-валина и *L*-3-фенилаланина [6–8].

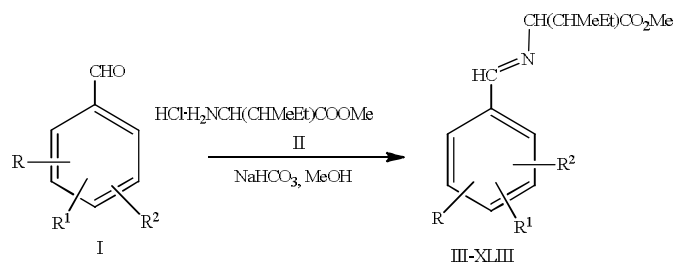
Поэтому является актуальным получение широкого ряда новых азометинов, содержащих простые и сложные нозирные группы – производных замещенных бензальдегидов ванилинового ряда, их аналогов и гомологов, а также добываемого из хлопчатника госсипола [2, 2'-бис-(1,6,7-триокси-3-метил-5-изопропил-8-нафталальдегида)]. Конденсацией замещенных бензальдегидов ванилинового ряда (I) с гидрохлоридом метилового эфира *L*-изолейцина (II) в присутствии гидрокарбоната натрия (при соотношении реагентов, равном 1 : 1 : 1), были синтезированы новые хиральные (E,2S,3S)-алкилароматические азометины (основания Шиффа), содержащие простые и сложноэфирные группы (III–LIII). Конденсация проводилась кипячением смеси исходных реагентов в абсолютном метаноле в течение 30–45 мин. (E,2S,3S)-Азометины (III–LIII) были получены с выходами 74–88%.

Полученные (E,2S,3S)-азометины (III–LIII) представляют собой бесцветные или слабо окрашенные густые маслянистые жидкости или кристаллические вещества, не нуждаются в дополнительной очистке и не содержат примесей исходных соединений. Строение (E,2S,3S)-азометинов (III–LIII) доказано данными спектров ИК, УФ и ЯМР <sup>1</sup>H, данными элементного анализа и хромато-масс-спектрометрии.

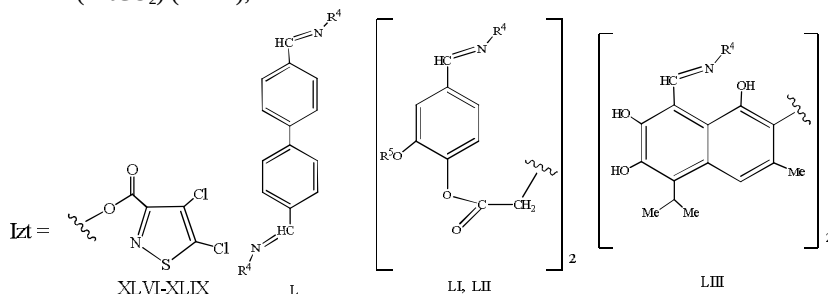
В ИК спектрах (E,2S,3S)-азометинов (III–LIII) наблюдались следующие характеристические полосы поглощения ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): CН<sub>аром.</sub> – 3080–3000, 870–620; CН<sub>алиф.</sub> – 2995–2825; C=O<sub>эфирн.</sub> – 1770–1730; C=N – 1652–1630; C=C<sub>аром.</sub> – 1606–1435; C–O – 1290–1035 см<sup>-1</sup>. В ИК спектре соединений (XXV, XXVI, XLI, XLII) наличие группы NO<sub>2</sub> подтверждалось характеристическими полосами поглощения в области 1530 и 1350 см<sup>-1</sup>. В ИК спектрах карборансодержащих азометинов (XXVII, XLIII) имеются полосы поглощения CН<sub>карб.</sub> – 3060 и BН – 2680–2530 см<sup>-1</sup>.

В УФ спектрах соединений (III–LIII) присутствуют характерные максимумы поглощения,  $\lambda_{\text{макс.}}$ , нм ( $\epsilon$ ): 208 (13000), 220 (13000), 254 (9000), 300 (400), обусловленные наличием в их молекулах фрагментов метилового эфира (E,2S,3S)-2-арилиденамино-4-метилвалериановой кислоты.

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H (E,2S,3S)-азометинов (III–LIII) сигналы протонов группы CНMe проявляются в виде дублетов в области 0,8–1,1 м.д. (3H), группы CН<sub>2</sub>Me – триплетов в области 0,7–1,1 м.д. (3H), сигналы CНMeEt и CН<sub>2</sub> – в виде мультиплетов в области 1,0–2,3 м.д. (3H), сигналы CO<sub>2</sub>Me – в виде синглетов в диапазоне 3,6–3,8 м.д. (3H), NCH – дуплетов в области 3,8–4,2 м.д. (1H). В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H азометинов (V, VIII–XXIX, XXXI, XLII, XLIII, LI) сигналы протонов группы MeO проявляются в виде синглета в диапазоне 3,7–3,90 м.д. (3H), в спектрах соединений (XXX–XLV, XLIX, LII) сигналы протонов группы EtO проявляются в виде триплета в интервале 0,9–1,3 м.д. (3H, Me) и квартета при 3,8–4,2 м.д. (2H, CН<sub>2</sub>). Сигналы ароматических протонов в соединениях (III–LIII) расположены в диапазоне 6,7–7,7 м.д., протоны азометиновой группы (HC=N) проявляются в виде синглета в области 8,1–8,3 м.д. (1H), что характерно для азометинов (E)-конфигурации [9].



R = R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H (III); R = R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = 4-(HO) (IV), 4-(MeO) (V), 4-(HO<sub>2</sub>C) (VI); R = H, R<sup>1</sup> = 2-(HO), R<sup>2</sup> = 4-(HO) (VII), 3-(MeO) (VIII); R = H, R<sup>1</sup> = 3-(HO), R<sup>2</sup> = 4-(MeO) (IX); R = H, R<sup>1</sup> = 3-(MeO), R<sup>2</sup> = 4-(HO) (X), R<sup>2</sup> = 4-(MeO) (XI); R<sup>1</sup> + R<sup>2</sup> = OCH<sub>2</sub>O (XII); R = 3-(MeO), R<sup>1</sup> = 4-(MeO), R<sup>2</sup> = 6-(Br) (XIII); R = H, R<sup>1</sup> = 3-(MeO), R<sup>2</sup> = 4-(MeCO<sub>2</sub>) (XIV), 4-(EtCO<sub>2</sub>) (XV), 4-(PrCO<sub>2</sub>) (XVI), 4-(i-PrCO<sub>2</sub>) (XVII), 4-(BuCO<sub>2</sub>) (XVIII), 4-(i-BuCO<sub>2</sub>) (XIX), 4-[Me(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CO<sub>2</sub>] (XX), 4-[Me(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>CO<sub>2</sub>] (XXI), 4-[Me(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>CO<sub>2</sub>] (XXII), 4-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>) (XXIII), 4-(2,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>) (XXIV), 4-(3-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>) (XXV), 4-(4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>) (XXVI), 4-(*m*-HCB<sub>10</sub>H<sub>10</sub>CCO<sub>2</sub>) (XXVII), 4-(MeOCO<sub>2</sub>) (XXVIII), 4-(EtOCO<sub>2</sub>) (XXIX); R = H, R<sup>1</sup> = 3-(EtO), R<sup>2</sup> = 4-(HO) (XXX), 4-(MeO) (XXXI), 4-(MeCO<sub>2</sub>) (XXXII), 4-(EtCO<sub>2</sub>) (XXXIII), 4-(PrCO<sub>2</sub>) (XXXIV), 4-(i-PrCO<sub>2</sub>) (XXXV), 4-(BuCO<sub>2</sub>) (XXXVI), 4-(i-BuCO<sub>2</sub>) (XXXVII), 4-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>) (XXXVIII), 4-(4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>) (XXXIX), 4-(2,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>) (XL), 4-(3-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>) (XLI), 4-(4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>) (XLII), 4-(*m*-HCB<sub>10</sub>H<sub>10</sub>CCO<sub>2</sub>) (XLIII), 4-(MeOCO<sub>2</sub>) (XLIV), 4-(EtOCO<sub>2</sub>) (XLV); R = R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = 4-(IztCO<sub>2</sub>) (XLVI); R = H, R<sup>1</sup> = 3-(IztCO<sub>2</sub>), R<sup>2</sup> = 4-(MeO) (XLVII); R = H, R<sup>1</sup> = 3-(MeO), R<sup>2</sup> = 4-(IztCO<sub>2</sub>) (XLVIII); R = H, R<sup>1</sup> = 3-(EtO), R<sup>2</sup> = 4-(IztCO<sub>2</sub>) (XLIX);



L–LIII, R<sup>4</sup> = CH(CHMeEt)CO<sub>2</sub>Me, R<sup>5</sup> = Me (LI), Et (LII)

В спектрах ИК, УФ и ЯМР <sup>1</sup>H (*E*,2*S*,3*S*)-азометинов (III–LIII) присутствуют полосы поглощения и сигналы протонов, подтверждающие наличие соответствующих структурных фрагментов сложноэфирных групп [10–13]. Синтезированные хиральные (*E*,2*S*,3*S*)-азометины (III–LIII), благодаря сочетанию в своем составе фрагментов аминокислоты и вторичных растительных метаболитов, представляют интерес для изучения их биологической активности.

*Хиральные алкилароматические (E,2S,3S)-азометины, содержащие простые и сложноэфирные группы (III–XLIX).* Смесь 5 ммоль бензальдегида ванилинового ряда (I), 5 ммоль гидрохлорида метилового эфира *L*-изолейцина (квалификации «Ч.Д.А.», Т. пл. 99–100 °С, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +27,0°, с = 2% в H<sub>2</sub>O, II) и 5 ммоль бикарбоната натрия в 30 мл абсолютного метанола кипятили 30–45 мин. Горячий раствор фильтровали через бумажный складчатый фильтр, растворитель удаляли в вакууме. Азометины (III–XLIX) растворяли в 10 мл абсолютного эфира, раствор фильтровали через бумажный складчатый фильтр, растворитель удаляли в вакууме. Окончательную очистку проводили методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия, 40–100 мкм, II степень активности по Брокману, нейтральный. Элюент – дихлорметан.

### Список литературы

1. Nelson D.L., Cox M.M. *Lehninger Principles of Biochemistry*. 5th Ed. New York: W.H. Freeman & Co Ltd., 2009. 1100 p.
2. Huges A.B. *Amino Acids, Peptides and Proteins in Organic Chemistry*. Vol. 1. Origins and Synthesis of Amino Acids. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., KGaA, 2009. 610 p.
3. Barrett G.C., Elmore D.T. *Amino Acids and Peptides*. Cambridge: Cambridge University Press, 1998. 480 p.
4. Oros G., Ujvary I., Nachman R. // *J. Amino Acids*. 1999. V. 17, N2. Pp. 357–368.
5. Попова Л.А., Юрашевич Н.Я., Черевин М.С., Гулевич Т.Г., Решетова М.Д., Книжников В.А. // *Весті НАН Беларусі. Сер. хім. наук*. 2006. №2. С. 48–51.
6. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Жуковская Н.А. // *ЖОрХ*. 2010. Т. 46, вып. 5. С. 655–659.
7. Дикусар Е.А. // *ЖОрХ*. 2011. Т. 47, вып. 2. С. 213–216.
8. Дикусар Е.А., Поткин В.И., Рудаков Д.А., Петкевич С.К. // *Materiały VII Międzynarodowej Naukowi-Praktycznej Konferencji «Perspektywiczne opracowania są nauką i techniką – 2011»*. 07-17 Listopada 2011 roku. V. 49. *Chemia I Chemiczne Technologie. Przemysł: Nauka i studia*, 2011. Pp. 25–27.
9. Дайер Д.Р. *Приложения абсорбционной спектроскопии органических соединений*. М., 1970. С. 92.
10. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Тлегунов Р.Т., Утениязов К.У. *Азометины на основе ванилина и ваниляля*. Нукус, 2007. 207 с.

11. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Тлегенов Р.Т. Синтоны ванилинового ряда в органическом синтезе. Получение, применение, биологическая активность. Кн. 1. Нукус, 2010. 224 с.
12. Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Ювченко А.П., Тлегенов Р.Т. Замещенные бензальдегиды ванилинового ряда в органическом синтезе: получение, применение, биологическая активность. Минск, 2011. 446 с.
13. Grimes R.N. Carboranes. 2th Ed. Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo: Acad. Press is an imprint of Elsevier Inc., 2011. 1139 p.

## СИНТЕЗ ФЛАВОНОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ УСНИНОВОЙ КИСЛОТЫ

**Д.Н. Соколов, О.А. Лузина, А.В. Шернюков, Н.Ф. Салахутдинов**

*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090,  
пр. акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск (Россия), e-mail: luzina@nioch.nsc.ru*

Интерес к натуральным и синтетическим флавоноидам (халконам, флавонам, аурунам) постоянно растет, чему в немалой степени способствуют их антиоксидантная активность и связанная с ней способность метаболитов этого класса действовать в качестве агентов, предотвращающих или тормозящих образование опухолей, укрепляющих кровеносные сосуды, защищающих печень и желудочно-кишечный тракт [1]. Особое внимание уделяется изучению взаимосвязи структура – активность, в связи с чем введение в структуру флавоноида фрагмента, изначально обладающего нативной биологической активностью, является перспективным. Таким доступным и синтетически подходящим синтоном является усниновая кислота (УК) **1**, которая является уникальным и доступным отечественным растительным метаболитом, отличается высокой оптической чистотой и обладает целым спектром биологических свойств [2].

Ранее [3] нами была предложена схема синтеза халконов на базе остова УК **1**, осуществляемая в четыре стадии (Схема 1).

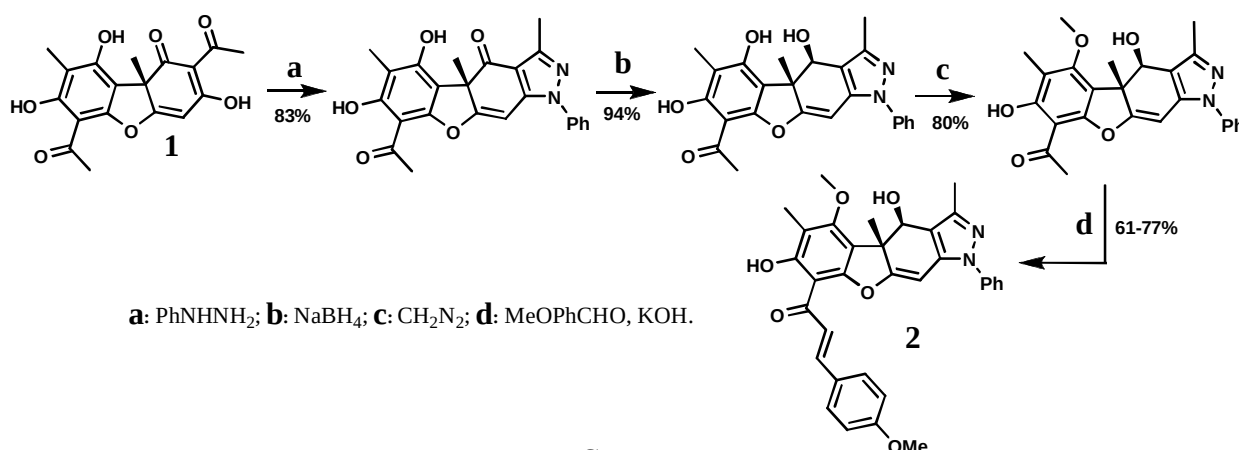


Схема 1

В данной работе нами было продолжены исследования возможностей дальнейших превращений полученных ранее халконов, а также разработки методов синтеза новых флавоноидных соединений, включающих остов УК. Как известно, при действии перекиси водорода в присутствии щелочи халконы образуют эпоксиды по двойной связи, при этом эпоксиды 2-гидроксихалконов неустойчивы и легко превращаются в результате внутримолекулярной циклизации в дигидрофлавонолы.

И действительно, при обработке соединения **2** перекисью водорода в присутствии водной щелочи в метаноле была получена смесь соединений **3** и **4** (общий выход около 80%, соотношение варьируется в зависимости от условий реакции) относящихся по своей структуре к дигидрофлавонолам и флавонолам соответственно. Соединение **3** образуется в виде смеси диастереомеров в соотношении 1:1 по спектру ЯМР-<sup>1</sup>H), Флавонол **4** образуется, по-видимому, в результате дальнейшего окисления соединения **3** (Схема 2).

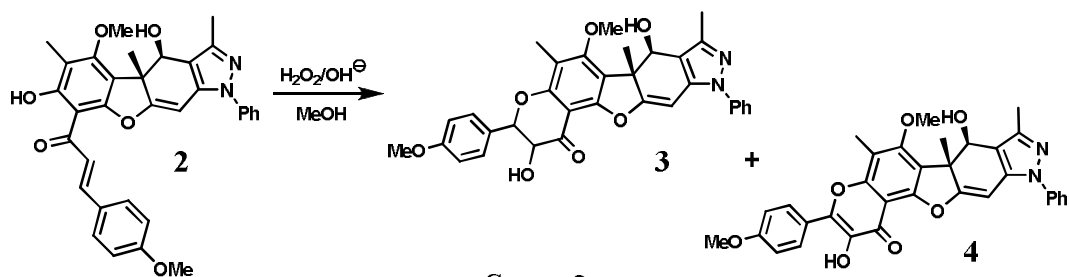


Схема 2

Ауруны (бензилиденбензофураноны) – природные соединения класса флавоноидов, которые в литературе описывают как противогрибковые, противоопухолевые, антибактериальные средства [4]. Синтез аурунов на базе остова УК был проведен по следующей цепочке превращений: бромирование УК, циклизация бромпроизводного, конденсация с замещенными бензальдегидами.

Бромирование (+)-УК 5 было осуществлено двукратным избытком брома в диоксане в присутствии HBr. В результате реакции было выделено соединение 6 с выходом 67% (схема 3). Соединение 6 реагируя с ацетатом калия циклизуется в соединение 7 с выходом 90% (Схема 3) [5].

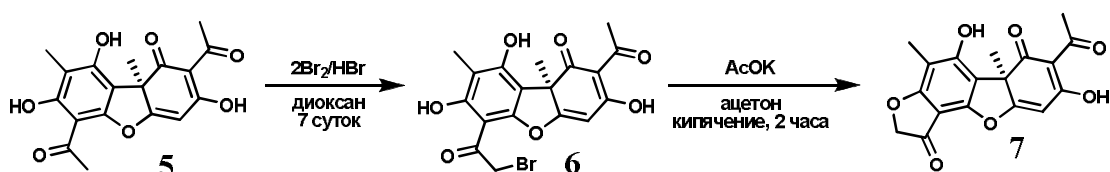


Схема 3

Бензофуранон 7, обладающий активной метиленовой компонентой, вступает в реакции конденсации с замещенными бензальдегидами, которые позволили получить ряд соединений 8a-i, являющихся аурунами, содержащими в остове фрагмент УК (схема 4).

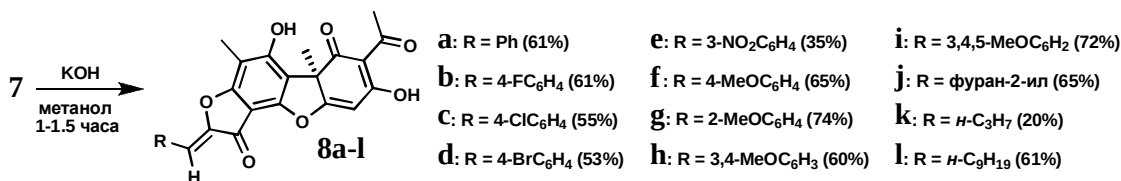


Схема 4

В реакцию с соединением 7 вступают также гетероароматические и алифатические альдегиды. Так, реакция с фурфуролом протекает при комнатной температуре в среде метанол – водный раствор KOH. Соединение 8j выделено с выходом 65%. Несмотря на то, что в указанных условиях алифатические альдегиды вступают в реакции перекрестной конденсации и самоконденсации нами были получены с небольшими выходами соединения 8k и 8l. Это продукты конденсации с масляным и дециловым альдегидами (схема 4).

Таким образом, нами синтезирован ряд потенциально биологически активных соединений класса флавоноидов, содержащих фрагмент метаболита лишайников - усниновой кислоты.

### Список литературы

1. Коруткин Д.Ю., Абилова Ж.А., Музычкина Р.А., Толстиков Г.А. Природные флавоноиды. Новосибирск, 2007. 232 с.
2. Ingoldsdottir K. // Phytochemistry. 2002. V. 61. Pp. 729.
3. Соколов Д.Н., Лузина О.А., Половинка М.П., Салахутдинов Н.Ф., Толстиков Г.А. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2011. Т. 11. С. 2359.
4. Boumendjel A. // Current Medicinal Chemistry. 2003. V. 10. Pp. 2621.
5. Ogle C.R., Main L. // J. Chem. Research (S). 2001. Pp. 472.

# СИНТЕТИЧЕСКИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ ЛАМБЕРТИАНОВОЙ КИСЛОТЫ ПО ФУРАНОВОМУ ФРАГМЕНТУ КАК ОСНОВА СОЗДАНИЯ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ АГЕНТОВ

Ю.В. Харитонов, Э.Э. Шульц, М.Е. Миронов, Г.А. Толстиков

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр. акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: Khariton@nioch.nsc.ru

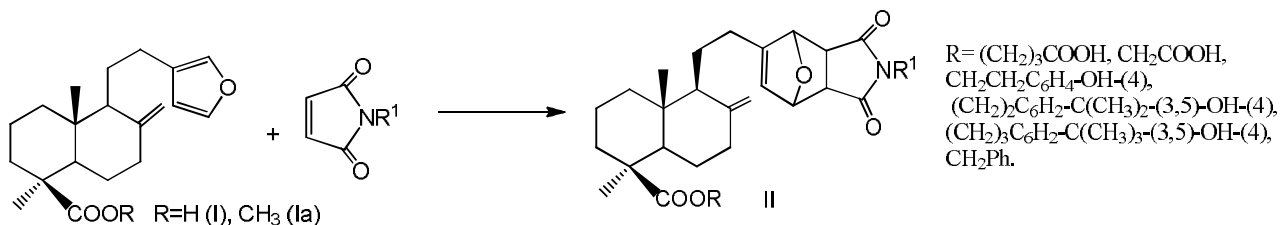
Растительные фуранолабданоиды обладают разнообразной биологической активностью. В последние десятилетия в ряду метаболитов этого типа найдены селективные ингибиторы продуцирования окиси азота (ингибируют индукцию iNOS в макрофагах, активированных липополисахаридом), антагонисты фактора агрегации тромбоцитов, ингибиторы  $\alpha$ -глюкозидазы, а также цитотоксические агенты.

В докладе представлены результаты исследований авторов по селективным превращениям ламбертиановой кислоты (I) – доступного метаболита кедра сибирского *Pinus sibirica* R. Mayr., направленным на создание фармакологически перспективных агентов.

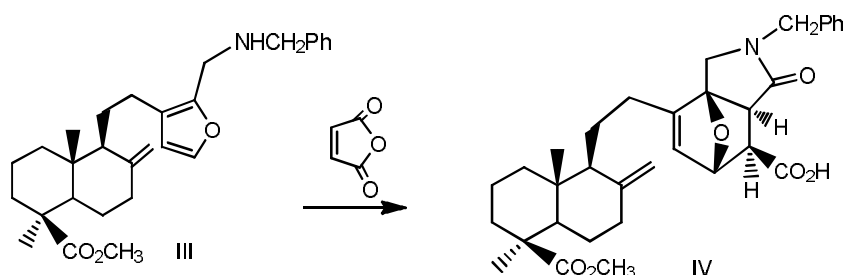
В качестве ключевых превращений для получения смешанных структур, сочетающих фрагменты лабдано-вых дитерпеноидов и трицикло[5.2.1.0<sup>3,7</sup>]-10-окса-5-азадец-8-ена, трицикло[5.2.1.0<sup>1,5</sup>]-10-окса-5-азадец-8-ена, 10-окса-3-азатрицикло-[5.2.1.0<sup>1,5</sup>]-децена, 7-гидрокси-1,3-дигидроизобензофуранов или 7-гидроксиизоиндолинов предложены следующие подходы:

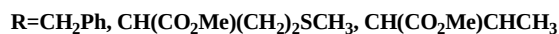
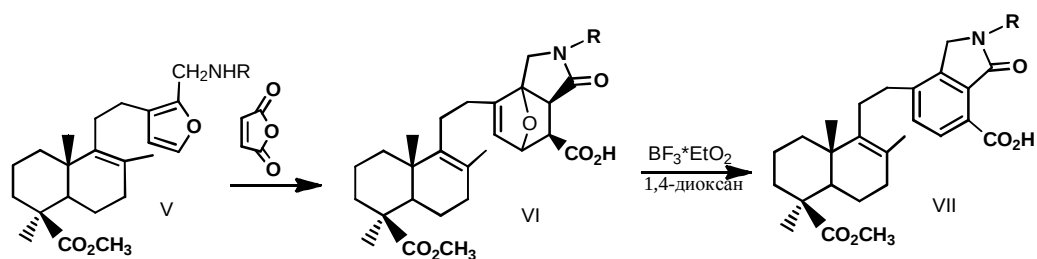
- реакция [4+2]-циклоприсоединения ламбертиановой кислоты (I) или ее эфира (Ia) с малеинимидами;
- внутримолекулярная реакция 16-(N-R)-N-(2-метилакрилоил)аминометилламбертианата;
- реакция ацилирования лабданоидных фуриламинов малеиновым ангидридом и последующая внутримолекулярная циклизация непредельных амидов;
- Au(III)-катализируемая циклоизомеризация ацетиленовых производных метилламбертианата.

Выявлены основные закономерности протекания реакции [4+2]-циклоприсоединения фуранолабданоидов (I, Ia) с малеинимидами. Установлено, что реакция в каждом случае приводит к образованию оксааддуктов *эндо*- и *экзо*-ряда, каждый из которых является смесью двух диастереомеров. При одинаковых условиях эксперимента соотношение *экзо*- и *эндо*-аддуктов существенно различается и зависит от заместителя при атоме азота малеинимида.

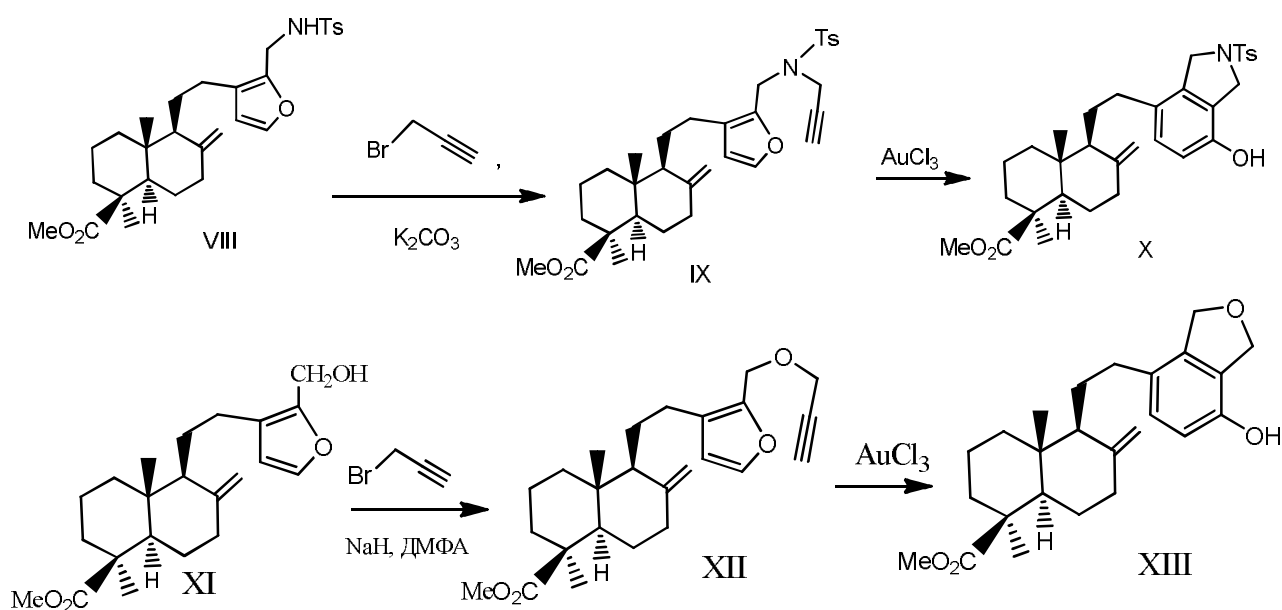


Исследована реакция циклизации N-алкенилфурфуриламидов, полученных из метиловых эфиров 16-аминометилламбертиановой (III) и 16-аминометилфломизоиквой кислоты (V). N-Ацилирование фурфуриламинов (III, V) малеиновым ангидридом открыло возможность получения полициклических соединений, содержащих карбоксильный заместитель в положении C(7). Реакция аминопроизводных (III, V) с малеиновым ангидридом, протекающая в мягких условиях (хлороформ, 20 °С) проходит через промежуточное образование амидов малеиновой кислоты, которые циклизуются в 6-карбокси-1,7-эпоксиизоиндолиноны (IV, VI).

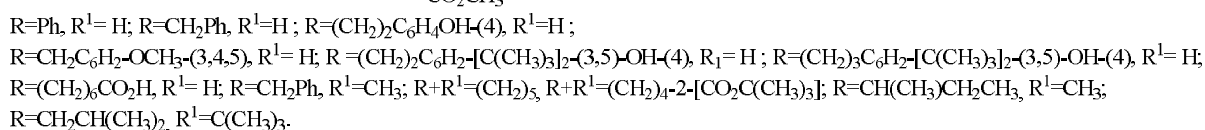
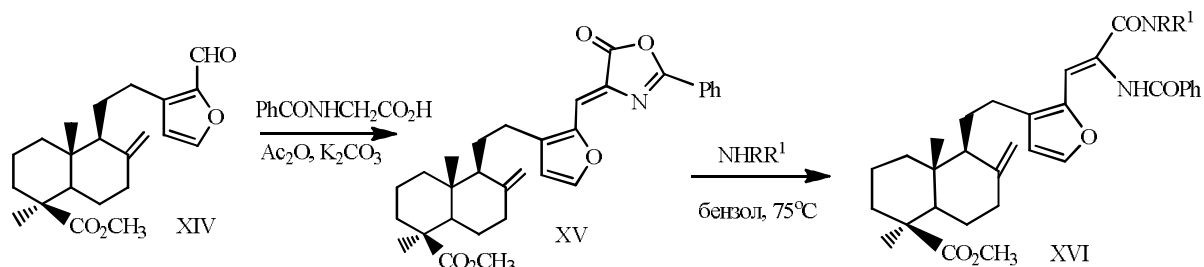


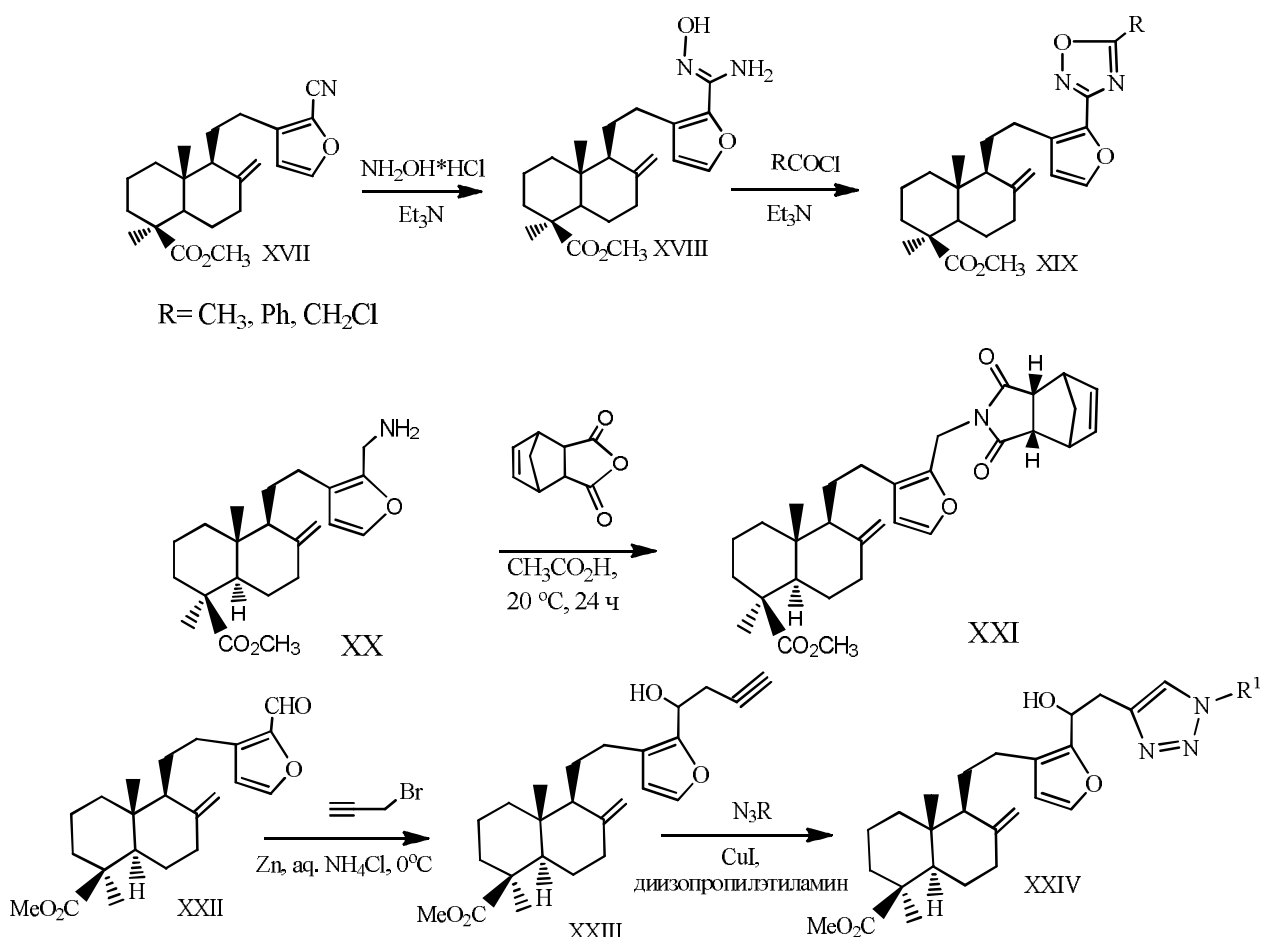


Получены новые производные ламбертиановой кислоты, содержащие 16-пропаргиламинотетильный или 16-пропаргилотетильный заместители в положении С(16). Показана высокая активность и региоселективность новых ацетиленовых производных фуранолабданоидов (IX, XII) в катализируемой хлоридом золота(III) циклоизомеризации. Синтезированы гибридные структуры (X, XIII), сочетающие фрагменты 7-гидрокси-1,3-дигидроизобензофуранов или 7-гидроксиизоиндолинов и лабдановых дитерпеноидов.



Изучение превращений 16-формилметилламбертианата (XIV) и доступных из него метил 16-цианоламбертианата (XVII) и метил 16-аминометилламбертианата (XX) позволило разработать подходы к селективной модификации фуранового цикла с введением в положение С(16) гетероциклических заместителей [(Z)-5-(4*H*)-оксазолонового, 1,2,4-оксадиазолильного, триазольного], а также амидных и имидных заместителей.





Приведены результаты изучения гепатопротекторных, антиоксидантных, нейротропных свойств синтезированных производных лабаноидов. Обсуждаются данные по взаимосвязи «структура – цитотоксическая активность» модифицированных фурано-лабаноидов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №11-03-00242, 12-03-00535).*

## СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТРИТЕРПЕНОВЫХ ГЛИКОЗИДОВ С ЦИТРАТОМ СИЛДЕНАФИЛА: ОБРАЗОВАНИЕ В ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

**Л.А. Яковичин<sup>1</sup>, В.И. Гришковец<sup>2</sup>, Д.Ю. Белаш<sup>1</sup>, И.Р. Яровой<sup>1</sup>, Е.Н. Корж<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Севастопольский национальный технический университет, ул. Университетская, 33, Севастополь, 99012 (Украина), e-mail: chemsevntu@rambler.ru*

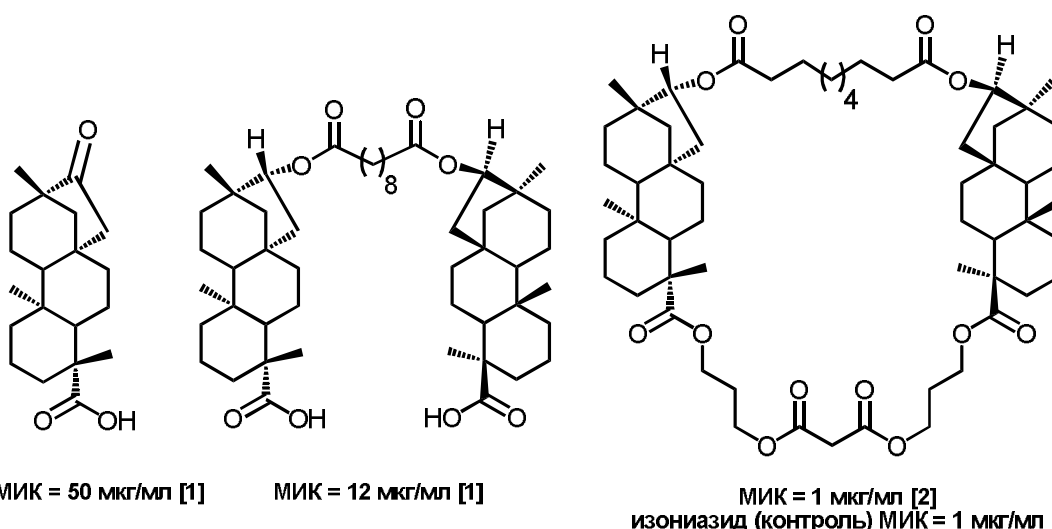
<sup>2</sup>*Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, пр. Вернадского, 4, Симферополь, 95007 (Украина)*

В последнее время значительно возрос интерес к получению молекулярных комплексов на основе растительных гликозидов, что объясняется возможностью создания на их основе новых низкодозных лекарственных препаратов. Молекулярное комплексообразование также используют для улучшения растворимости, повышения биодоступности и расширения спектра биологической активности различных веществ. В качестве перспективных комплексообразователей биологически активных молекул нами предложены тритерпеновые гликозиды плющей 3-*O*- $\alpha$ -*L*-рамнопиранозил-(1 $\rightarrow$ 2)-*O*- $\alpha$ -*L*-арабинопиранозид хедерагенина ( $\alpha$ -хедерин, гликозид **1**) и 3-*O*- $\alpha$ -*L*-рамнопиранозил-(1 $\rightarrow$ 2)-*O*- $\alpha$ -*L*-арабинопиранозил-28-*O*- $\alpha$ -*L*-рамнопиранозил-(1 $\rightarrow$ 4)-*O*- $\beta$ -*D*-глюкопиранозил-(1 $\rightarrow$ 6)-*O*- $\beta$ -*D*-глюкопиранозид хедерагенина (хедерасапонин С, гликозид **2**).

CCN1CCN(CS(=O)(=O)c2ccc(OC)c(C3=C4C(=C5C(=N3)N(C)C(=O)NC5=N4)C6=CC=CC=C6)cc2)CC1.CC1=CC=CC=C1O1

148





Целью данной работы является синтез макроциклов, в которых две молекулы изостевиола **1** соединены диэфирным (себациновым или пробковым) и дигидразидным (адипиновым) спейсерами. В рамках первого подхода в качестве стартовых соединений для макроциклизации были использованы кетодиэфиры **2–4**, имеющие клешневидную структуру, предорганизованную для замыкания макроцикла [4]. Их реакция с дигидразидом адипиновой кислоты **5** привела к неразделимым, даже при помощи колоночной хроматографии на силикагеле смесям, содержащим макроциклические соединения с двумя **6–8** и четырьмя **9–11** *энт*-бейерановыми (изостевиольными) каркасами.

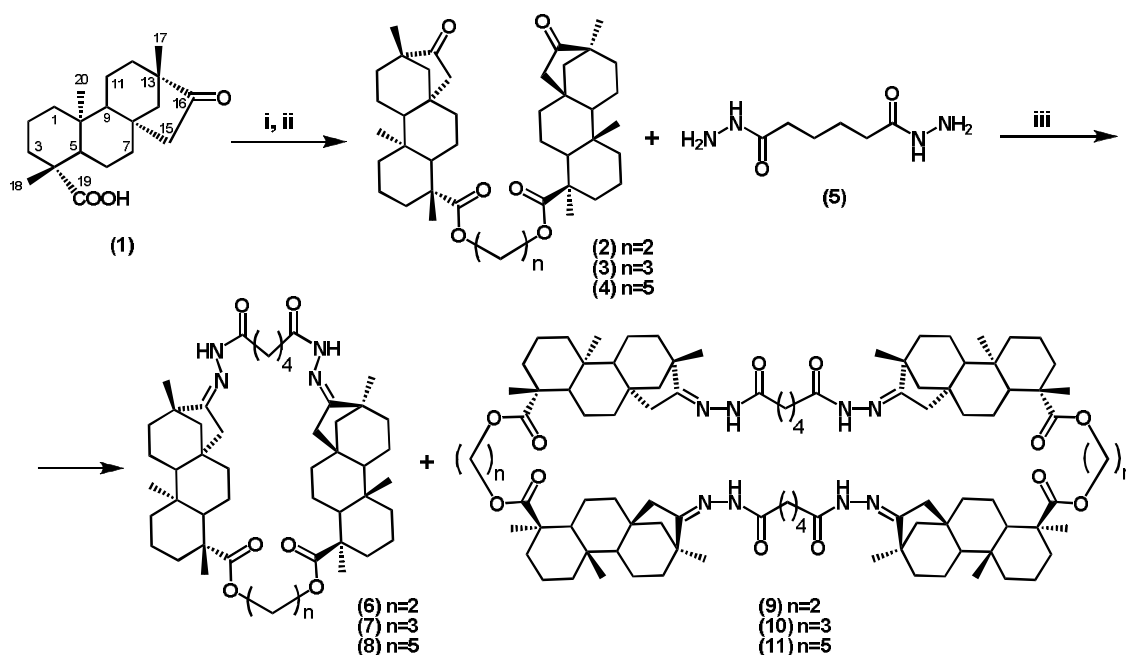


Схема 1. Реагенты и условия: (i)  $\text{SOCl}_2$ ,  $40^\circ\text{C}$ , (ii)  $\text{TsO}(\text{CH}_2)_n\text{OTs}$  ( $n=2, 3, 5$ ),  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , reflux, (iii)  $\text{C}_6\text{H}_6$ , reflux;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , reflux

В качестве альтернативного подхода была использована реакция хлорангидридов диэфиров изостевиола **14**, **15** с дигидразидом адипиновой кислоты **5**. Поскольку, согласно литературным данным [2], привлеченные в качестве стартовых соединений диэфиры изостевиола **12** и **13** имеют развернутую структуру [2], можно было предположить, что это будет способствовать образованию 4-х ядерного макроцикла. Однако, было обнаружено, что состав продуктов реакции зависит также и от концентрации исходных соединений в реакционной смеси. Так, при взаимодействии хлорангидрида **14** с дигидразидом **5** в концентрированном растворе (0,14 моль/л) с выходами 23 и 11% были выделены макроциклы с двумя **16** и четырьмя **18** *энт*-бейерановыми каркасами соответственно. В тоже время, из более разбавленной (0,03 моль/л) реакционной смеси соединения **15** с дигидразидом **5** в пиридине был легко выделен с выходом 71% только макроцикл **17** с двумя *энт*-бейерановыми каркасами.

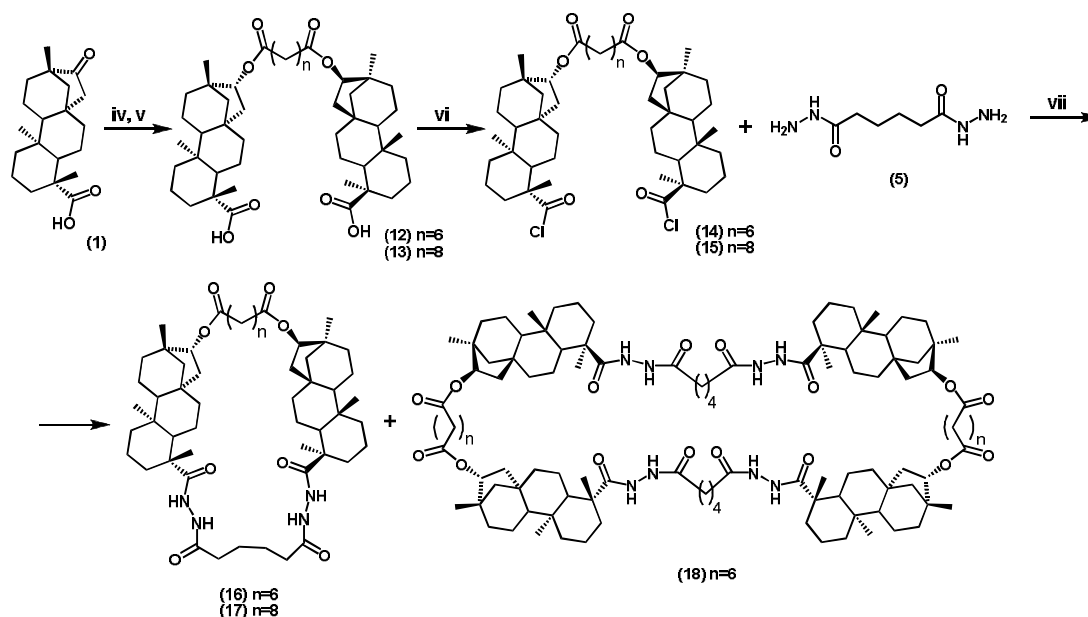


Схема 2. Реагенты и условия: (iv)  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , (v)  $\text{ClC(O)(CH}_2)_n\text{C(O)Cl}$  ( $n=6, 8$ ),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , reflux, (vi)  $\text{SOCl}_2$ ,  $40^\circ\text{C}$ , (vii)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , rt.

### Список литературы

1. Khaybullin R.N. et al. // *Mendeleev Comm.* 2011. V. 40. Pp. 134.
2. Катаев В.Е. и др. // *Химико-фармацевтический журнал.* 2006. Т. 21. С. 12.
3. Гарифуллин Б.Ф. и др. // *Химия природных соединений.* 2011. Т. 47. С. 377.
4. Альфонсов В.А. и др. // *Журнал общей химии.* 2003. Т. 73. С. 1186.

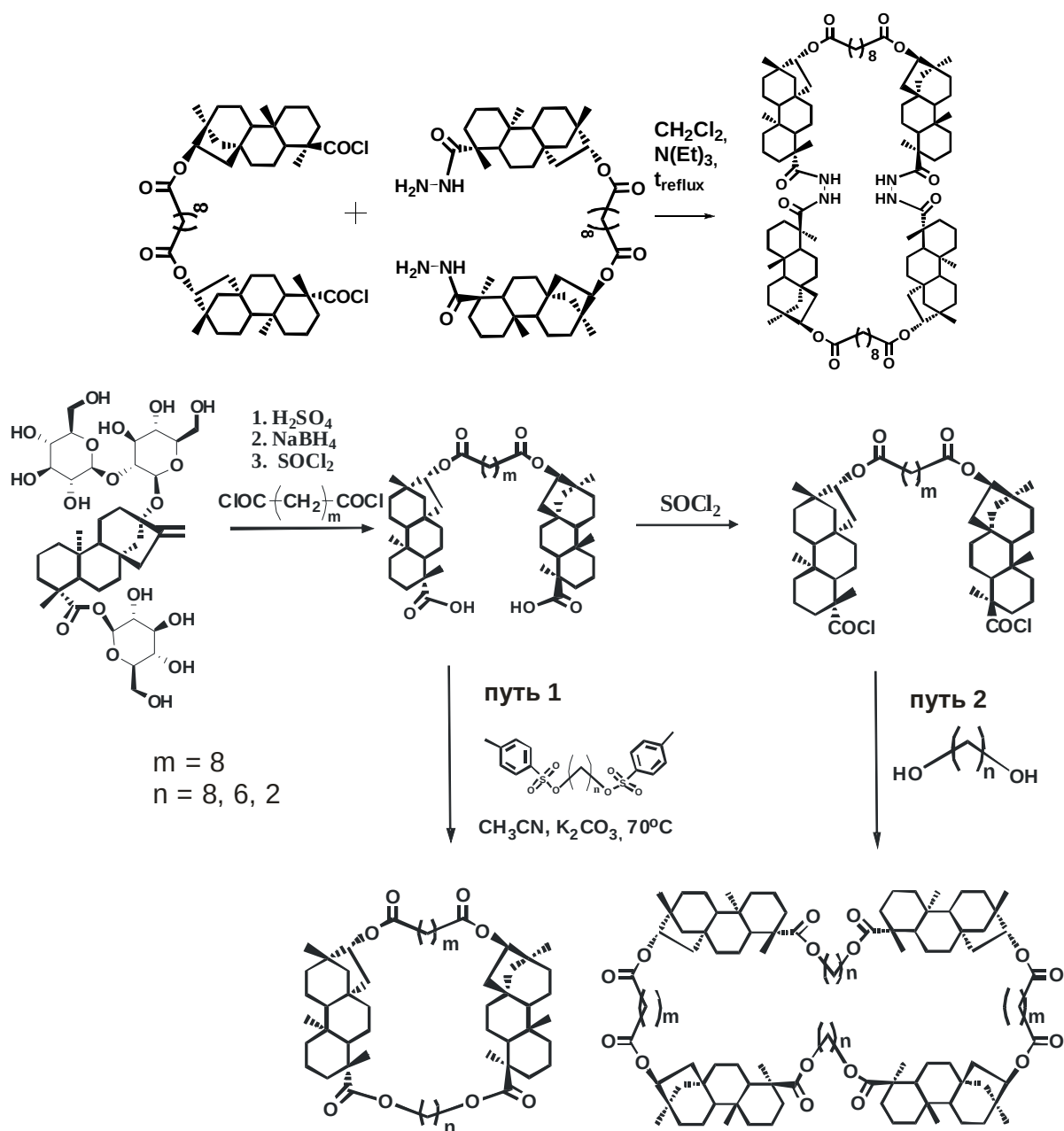
## МАКРОЦИКЛЫ, ОБРАЗОВАННЫЕ ДВУМЯ И БОЛЕЕ МОЛЕКУЛАМИ ДИТЕРПЕНОИДА ИЗОСТЕВИОЛА

**О.В. Андреева, И.Ю. Стробыкина, В.Е. Катаев**

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН,  
ул. Арбузова, 8, Казань, 420088 (Россия), e-mail: andreeva@iorg.ru*

Работа направлена на решение одной из фундаментальных проблем современной химии природных соединений — модификацию (химическую или ферментативную) терпеноидов, легко извлекаемых из возобновляемого растительного сырья, с целью усиления уже проявляемой ими биологической активности или ее изменения. Практически единственным, до сих пор используемым способом химической модификации изопреноидов в интересах медицинской химии, является их функционализация известными фармакофорными группами.

Ранее было обнаружено, что ковалентное связывание двух молекул дитерпеноида изостевиола (16-оксоэнт-бейеран-19-овая кислота) протяженным сложноэфирным спейсером в развернутую структуру и далее ее макроциклизация приводят к усилению антитуберкулостатической активности [1, 2]. Мы предполагаем, что еще одним эффективным способом химической модификации терпеноидов с целью получения новых эффективных терапевтических агентов является их макроциклизация, которая либо увеличит их активность, либо придаст ей другую направленность (а) за счет фиксации в пространстве молекул дитерпеноидов жесткими или конформационно гибкими спейсерами, что обеспечит максимальную селективность узнавания субстрата специфической биомишенью и его прочное связывания с ней; (б) за счет резкого увеличения липофильности, вызванного объединением нескольких гидрофобных дитерпеноидных каркасов в макроцикл, что будет способствовать проникновению субстрата в клетку через липидный бислой.



В рамках данной работы были синтезированы макроциклы с двумя и четырьмя изостевиольными каркасами, причем было установлено что строение образующегося макроцикла (наличие в нем двух или четырех *энт*-бейерановых каркасов) зависит как от длины спейсера, соединяющего в молекуле исходного биелектрофила два изостевиольных фрагмента, так и от протяженности молекулы взаимодействующего с ним бинуклеофила.

Работа выполнена при финансовой поддержке программ Президиума РАН № 5п, 7п, программы ОХНМ РАН № 6 и РФФИ (грант № 10-03-00499-а).

#### Список литературы

1. Катаев В.Е. и др. // Хим.фарм. журн. 2006. Т. 40. С. 12.
2. Khaybullin R.N. et al. // Mendeleev Comm. 2011. V. 21. N3. Pp. 134–136.

# СИНТЕЗ И АНТИХОЛИНЭСТЕРАЗНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ ДИТЕРПЕНОИДОВ ИЗОСТЕВИОЛА И СТЕВИОЛА, СОДЕРЖАЩИХ ХОЛИНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

**М.Г. Беленок, А.Д. Никиташина, Р.Н. Хайбуллин, К.А. Петров, В.В. Зобов, И.Ю. Стробыкина,  
В.Е. Катаев**

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН,  
ул. Арбузова, 8, Казань, 420088 (Россия), e-mail: kataev@iorg.ru*

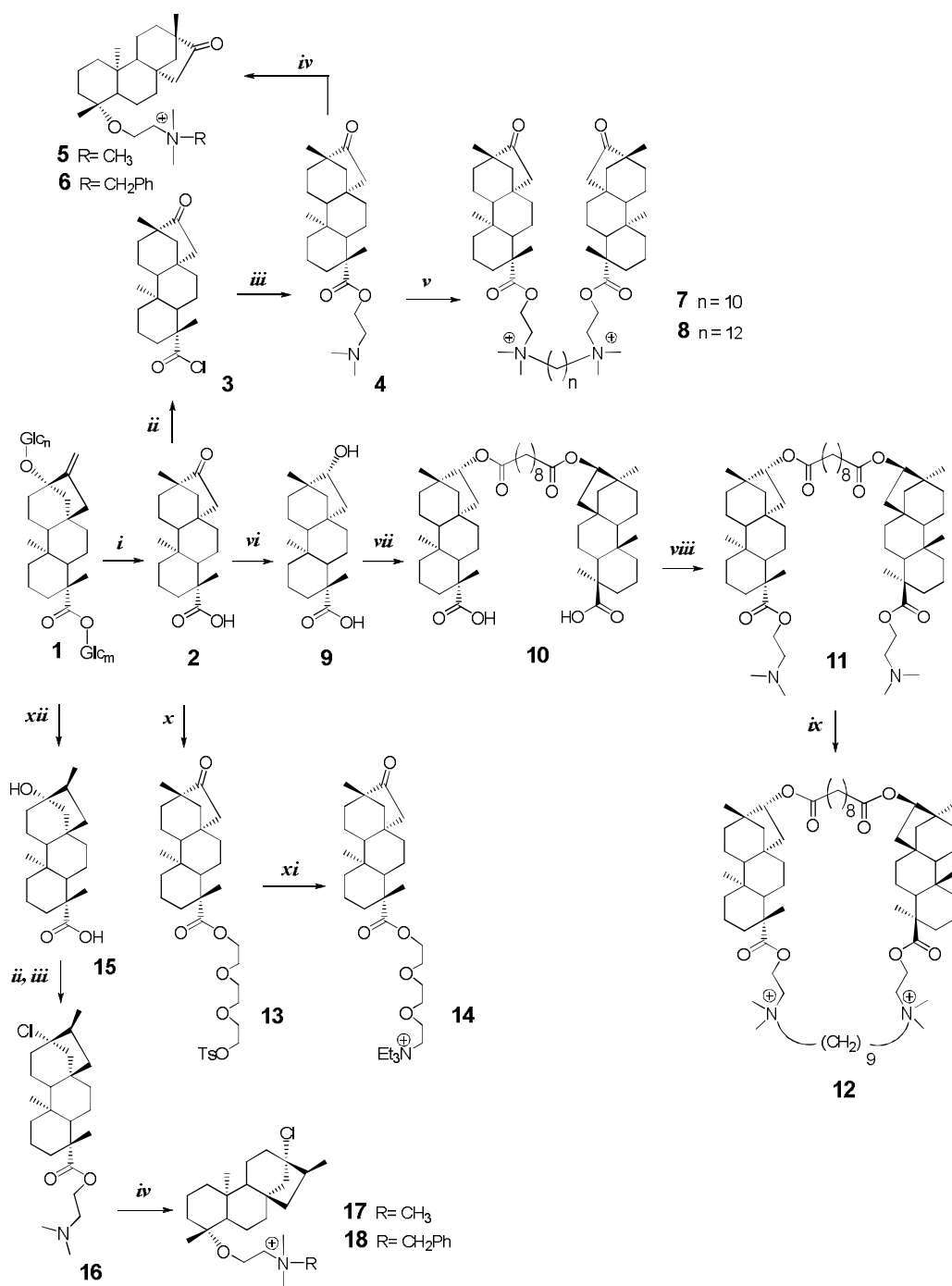
Одним из широко используемых в медицинской химии путей создания новых лекарственных средств является функционализация природных метаболитов известными фармакофорными группами. К числу перспективных платформ относятся дитерпеноиды стевиол (13-гидрокси-энт-каур-16-ен-19-овая кислота) и изостевиол (16-оксо-энт-бейеран-19-овая кислота **2**), проявляющие разноплановую фармакологическую активность (гипотензивную, антигипертензивную, антигипергликемическую, противовоспалительную, туберкулостатическую), самым главным достоинством которых является их доступность – они получают с выходами 70–80% из гликозидов листа растения *S. rebaudiana*, производимых в тоннажных количествах в качестве заменителей сахара в Японии, Китае, Южной Корее, странах Юго-Восточной Азии, и продаваемых в сетевых продуктовых магазинах России.

В литературе описано более 100 производных изостевиола различного строения. Недавно было показано, что функционализация изостевиола азинным, гидразидным, гидразонным фрагментами увеличивает его анти-туберкулезную активность в 5–10 раз [1]. Увеличение активности происходит и при ковалентном связывании изостевиола с противотуберкулезным препаратом изониазидом (гидразид изоникотиновой кислоты) и его изомерами [2, 3]. Имея в виду, что многие соединения, имеющие в своем составе кватернизованный атом азота, обладают антихолинэстеразной, антибактериальной, противоопухолевой активностью, целью данной работы было придание дитерпеноидам изостевиолу и стевиолу способность ингибировать холинэстеразу, функционализовав их холиновым фрагментом  $\text{Me}_3\text{N}^+-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$ .

Изостевиол и стевиол получили из пищевого подсластителя SWETA, представляющего собой смесь ферментативно обработанных гликозидов растения *S. rebaudiana* **1**. Синтез аммонийных производных изостевиола **5–8**, **12**, **14** и стевиола **17**, **18**, содержащих холиновый фрагмент, представлен на схеме. Взаимодействием хлорангидридов изостевиола **2** и 16-дигидростевиола **15** с N,N-диметиламиноэтанолом были получены аминокпроизводные изостевиола **4**, **11** и стевиола **16**, которые затем были кватернизованы реакцией с алкилгалогенидами и дибромалканами различного строения. Из-за наличия липофильного углеводородного скелета, даже аммонийные производные изостевиола **5–8**, **12** плохо растворимы в воде. Для решения этой проблемы полиметиленовый спейсер, связывающий аммониевую группу с молекулой изостевиола, был заменен на полиоксаэтильный. Синтез первого представителя водорастворимых производных изостевиола **14** представлен на схеме 1. Сначала изостевиол **2** был алкилирован 1,10-дитозил-1,4,7,10-тетраоксадеканом. Образовавшийся тозилат **13** кипячением с LiBr в ацетоне был превращен в соответствующий бромид, кватернизация которого триэтиламинном привела к искомой соли **14**. Строение всех синтезированных соединений доказано методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ , масс-спектрометрии и элементным анализом.

Результаты изучения антихолинэстеразной активности соединений **5–8**, **12**, **14**, **17**, **18** приведены в таблице. Как видно из приведенных в ней данных, все синтезированные соединения в опытах *in vitro* проявляют антихолинэстеразную активность в отношении ацетилхолинэстеразы эритроцитов и бутирилхолинэстеразы сыворотки крови человека, характеризуемую величинами  $\text{IC}_{50}$  в интервале  $10^{-4}$ – $10^{-6}$  моль/литр, причем ярко выраженной селективности в отношении ацетил- или бутирилхолинэстеразы не наблюдается. Максимальную активность среди изученных соединений ( $\text{IC}_{50} = 2,2\text{--}9,0 \cdot 10^{-6}$  моль/литр) проявляют производное изостевиола **8** с двумя атомами  $\text{N}^+$ , связанными додекаметиленовым спейсером, макроцикл **12**, образованный двумя молекулами изостевиола, связанными спейсером с двумя атомами  $\text{N}^+$ , которые, в свою очередь, соединены нонаметиленовым мостиком, и бензиламмонийное производное стевиола **18**.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы. (1) Функционализация дитерпеноидов стевиола и изостевиола холиновым фрагментом приводит к появлению умеренной антихолинэстеразной активности. (2) В ряду аммонийных производных изостевиола **5–8**, **12** способность к ингибированию AChE сыворотки крови человека возрастает на два порядка при переходе от монокватернизованного производного **5** к дикватернизованному производному **8**, в котором два атома  $\text{N}^+$  связаны додекаметиленовым спейсером. (3) Увеличение длины полиметиленового спейсера, связывающего атомы  $\text{N}^+$  в дикватернизованных холиновых производных изостевиола, а также их макроциклизация приводит к росту антихолинэстеразной активности. (4) В изученном ряду синтезированных аммонийных производных изостевиола и стевиола наибольшей селективностью в отношении ацетил- и бутирилхолинэстераз обладает водорастворимое производное изостевиола **14**.



Реагенты и условия: (i) 25% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ii) SOCl<sub>2</sub>, 40°C; 1ч; (iii) HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> избыток, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, reflux, 21ч; (iv) RX, CH<sub>3</sub>CN, reflux; (v) Br(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Br, CH<sub>3</sub>CN, reflux; (vi) NaBH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH; (vii) ClOC(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>COCl, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, DMAP, Py; (viii) HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> избыток, CCl<sub>4</sub>, reflux, 20ч; (ix) Br(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>Br, CH<sub>3</sub>CN, reflux; (x) TsO(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OTs, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; (xi) LiBr, Et<sub>3</sub>N, CH<sub>3</sub>CN; (xii) NH<sub>2</sub>OH, DMF.

Средняя эффективная ингибирующая концентрация (IC<sub>50</sub>) изученных соединений (моль/литр)

| Фермент |                              | Соединение           |                      |                      |                      |                       |                      |                      |                      |                      |
|---------|------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|         |                              | BW284C51<br>стандарт | 5                    | 6                    | 7                    | 8                     | 12                   | 14                   | 17                   | 18                   |
| AChE    | Эритроциты<br>(Human, Sigma) | 8,0·10 <sup>-7</sup> | 1,5·10 <sup>-4</sup> | 3,0·10 <sup>-5</sup> | 8,8·10 <sup>-5</sup> | 2,2·10 <sup>-6</sup>  | 5,0·10 <sup>-6</sup> | 8,0·10 <sup>-5</sup> | 3,4·10 <sup>-5</sup> | 9,0·10 <sup>-6</sup> |
|         | EDL, rat                     |                      | 4,0·10 <sup>-5</sup> | —                    | 7,0·10 <sup>-5</sup> | >5,0·10 <sup>-5</sup> | —                    | —                    | 3,0·10 <sup>-5</sup> | —                    |
|         | Brain, rat                   |                      | 3,0·10 <sup>-4</sup> | —                    | 1,9·10 <sup>-4</sup> | 1,2·10 <sup>-5</sup>  | —                    | —                    | 2,4·10 <sup>-5</sup> | —                    |
|         | Heart, rat                   |                      | 2,0·10 <sup>-5</sup> | —                    | 8,0·10 <sup>-4</sup> | >5,0·10 <sup>-5</sup> | —                    | —                    | 1,3·10 <sup>-5</sup> | —                    |
| BChE    |                              | 7,0·10 <sup>-5</sup> | 3,0·10 <sup>-5</sup> | 6,7·10 <sup>-6</sup> | 6,5·10 <sup>-5</sup> | 1,0·10 <sup>-5</sup>  | 6,0·10 <sup>-5</sup> | >10 <sup>-3</sup>    | 4,2·10 <sup>-6</sup> | 1,6·10 <sup>-6</sup> |

Работа выполнена при финансовой поддержке программ Президиума РАН № 5п, 7п, программы ОХНМ РАН № 6 и РФФИ (грант №10-03-00499-а).

## Список литературы

1. Гарифуллин Б.Ф. и др. // ХПС. 2011. Т. 47. С. 51.
2. Андреева О.В. и др. // ЖОХ. 2011. Т. 81. С. 1298.
3. Катаев В.Е. и др. // Биоорг. химия. 2011. Т. 37. С. 542.

## ОКИСЛЕНИЕ МОНОТЕРПЕНОВЫХ СУЛЬФАНИЛИМИДАЗОЛОВ ДИОКСИДОМ ХЛОРА

**М.Я. Демакова, Д.В. Судариков, С.А. Рубцова, А.В. Кучин**

*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Первомайская, 48, Сыктывкар, 167982 (Россия)*

*e-mail: my-demakova@rambler.ru*

Исследования в области химии гетероциклических терпеновых сульфидов, а также продуктов их окисления – сульфоксидов и сульфонов являются актуальными ввиду применения данных соединений в качестве лекарственных препаратов. Гетероциклические сульфиды и сульфоксиды, в том числе соединения, включающие имидазольную и бензимидазольную группу широко используются в клинической терапии функциональных заболеваний, имеют противовирусную, противобактериальную, противовязвенную, противовоспалительную, а также противораковую активность [1]. Оптически чистые и диастереомерно обогащенные сульфоксиды широко применяются в асимметрическом синтезе [2], используются для получения несимметричных дисульфидов [3]. Введение компактного липофильного терпенового фрагмента в молекулу известных биологически активных соединений в ряде случаев позволяет повысить физиологическую активность последних [4].

В представленной работе осуществлено окисление терпенилсульфанилимидазолов, полученных на основе выделенных из растительного сырья терпеновых спиртов – 1-ментола, *цис*-миртанолла, *транс*-миртанолла, 4-изокаранола (схема 1, 2).

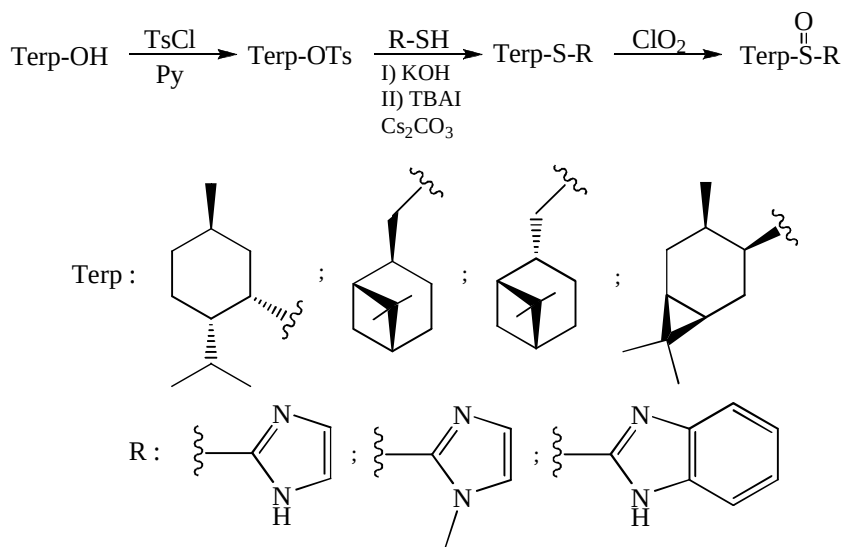


Схема 1. Синтез и окисление монотерпеновых сульфанилимидазолов

Окисление неоментилсульфанилимидазола **1**, неоментилсульфанилбензимидазола **2**, *цис*-миртанилсульфанилимидазолов **3** и **4**, *транс*-миртанилсульфанилимидазолов **5** и **6**, каранилсульфанилимидазолов **7** и **8** проводили в хлороформе при 5 °С. Сульфинильные производные монотерпеноидов были выделены методом колоночной хроматографии на силикагеле в виде смесей. Диастереомерный избыток определяли интегрированием спектров ЯМР <sup>1</sup>H.

Сульфиды, содержащих терпеновый заместитель и 1*H*-имидазольный или бензимидазольный фрагменты, окисляются диоксидом хлора хемоселективно. Сульфоксиды образуются с высокими выходами, но с низкой диастереоселективностью (*de* от 10 до 37%).

| Сульфоксиды                             | Сульфиды |         |         |         |         |         |         |         |
|-----------------------------------------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
|                                         | 1        | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       | 7       | 8       |
| Выход, %                                | 72       | 91      | 68      | 68      | 71      | 75      | 87      | 72      |
| Соотношение диастереомеров <b>a : b</b> | 42 : 58  | 38 : 62 | 45 : 55 | 44 : 56 | 45 : 55 | 43 : 57 | 31 : 69 | 35 : 65 |
| <i>de</i>                               | 16       | 24      | 10      | 12      | 10      | 14      | 37      | 30      |

$$\text{Terp-S-} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} \xrightarrow[\text{CHCl}_3, 5^\circ\text{C}]{\text{ClO}_2} \text{Terp-S(=O)-} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} + \text{Terp-S-} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} \text{-Cl}$$

**9-12**                      **9a,b-12a,b**                      **9c-12c**

|                                         | Продукты реакции |    |         |     |         |     |         |     |
|-----------------------------------------|------------------|----|---------|-----|---------|-----|---------|-----|
|                                         | 9a, b            | 9c | 10a, b  | 10c | 11a, b  | 11c | 12a, b  | 12c |
| Выход, %                                | 13               | 82 | 17      | 76  | 15      | 77  | 6       | 84  |
| Соотношение диастереомеров <b>a : b</b> | 46 : 54          | —  | 48 : 52 | —   | 48 : 52 | —   | 47 : 53 | —   |
| <i>de</i>                               | 8                | —  | 4       | —   | 4       | —   | 6       | —   |

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №10-03-00969) и проекта ОХНМ № 12-Т-3-1030 «Изучение кинетики и механизма окисления полифункциональных и гетероциклических сульфидов и дисульфидов диоксидом хлора».

1. Youssef M.S.K. Ahmed R.A. // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 2006. V. 181, N5. Pp. 1123.
2. Kowalski P., Mitka K., Ossowska K., Kolarska Z. // Tetrahedron. 2005. V. 61. Pp. 1933.
3. Graber D.R., Morge R.A., Sih J.C. // J. Org. Chem. 1987. V. 52, Pp. 4620.
4. Duclos Jr.R.I., Lu D., Guo J., Makriyannis A. // Tetrahedron Lett. 2008. V. 49. Pp. 5587.

## 155

ряд ненасыщенных жирных кислот [1], являющихся удобными объектами для окислительных трансформаций. Синтез практически важных эпоксидов и алифатических карбоновых кислот окислительной модификацией олеиновой кислоты, содержание которой достигает 80% суммы жирных кислот таллового масла, является перспективным направлением использования доступного растительного сырья. Выделяемые из древесных и ландшафтных растений терпеноиды и кумарины представляют интерес в качестве исходных веществ для синтеза биологически активных соединений. Бетулин, пеucedанин и их кислородсодержащие производные находят применение в фармацевтической, пищевой, парфюмерно-косметической и медицинской химии [2, 3].

С целью разработки экологически безопасной технологии получения кислородсодержащих производных соединений природного происхождения были проведены исследования каталитического окисления органических субстратов водным раствором пероксида водорода. Преимуществами такого метода являются одностадийность, протекание реакции в мягких условиях, низкая токсичность, экономичность и экологичность процесса. Применение каталитических систем на основе пероксополиоксометаллатов (ППОМ) в сочетании с катализаторами межфазного переноса для селективного окисления пероксидом водорода терпеноидов, жирных кислот и кумаринов является удобным способом получения эпокси-, гидрокси-, карбоксисоединений.

В результате исследований были разработаны методы одностадийного окисления непредельных соединений природного происхождения раствором пероксида водорода с применением каталитических систем на основе пероксокомплексов вольфрама в комбинации с четвертичными аммониевыми катионами в двухфазных системах.

Было установлено, что наиболее активной каталитической системой для эпоксидирования олеиновой (1), рицинолевой кислот (2) и их эфиров (3, 4) (рис. 1) является тетра(дипероксовольфрамо)фосфатметилтри-*n*-октиламмоний. Использование его в качестве катализатора окисления жирных кислот и их метиловых эфиров позволяет достигать высокой селективности по эпоксиду (90–98%) при конверсии до 95% за 4 ч.

Этот же катализатор показал максимальную эффективность в реакциях окислительного расщепления жирных кислот (рис. 2), протекающих при более высокой температуре и концентрации катализатора. Реакция расщепления C=C связи протекает при температуре 85–90 °C с конверсией субстрата до 100 % при селективности по продукту до 85%.

Пеucedанин (9), относящийся к группе природных фуранокумаринов, является биологически активным соединением. Его производные, полученные путем окислительных преобразований, представляют интерес для медицинской химии. Эпоксидирование пеucedанина в условиях межфазного катализа с применением каталитических систем на основе ППОМ происходит с образованием нестойкого эпоксида (10), который в условиях реакции претерпевает перегруппировку в кетоспирт 2-гидроксиореозелон (11) (рис. 3). Реакция протекает за 1 ч при 5-кратном избытке окислителя с 95 % селективностью и конверсией до 100%.

Содержащийся в березовой коре тритерпен бетулин, обладает широким спектром биологической активности и может быть использован в качестве субстрата для синтеза противовирусных и противоопухолевых лекарственных средств. Окисление бетулина протекает с образованием смеси продуктов, ни один из которых не преобладает в реакционной смеси. Вероятно, это связано с внутримолекулярной перегруппировкой продуктов окисления.

С целью повышения селективности по эпоксиду в качестве субстрата окисления был использован диацетат бетулина (12) (рис. 4).

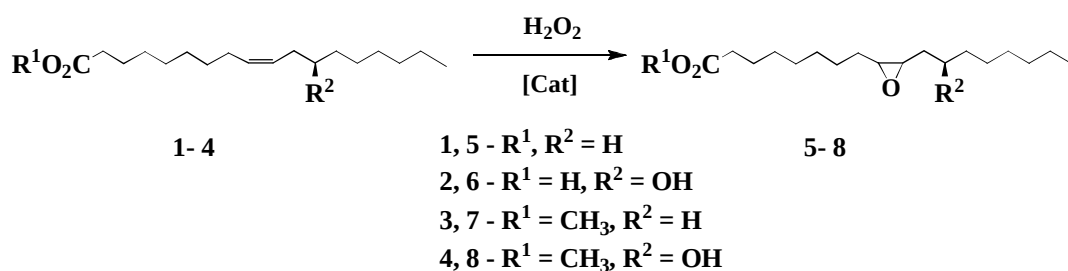


Рис. 1. Эпоксидирование ненасыщенных жирных кислот и их производных

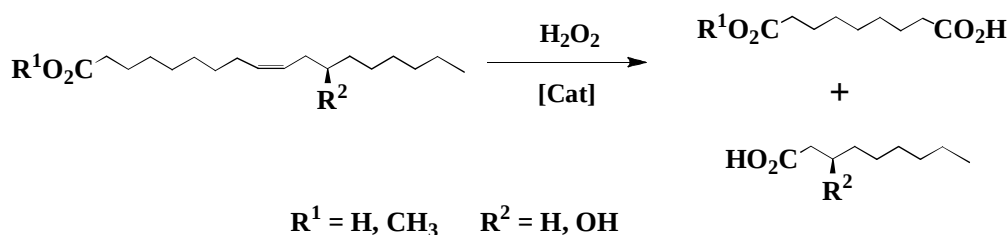


Рис. 2. Окислительное расщепление ненасыщенных жирных кислот и их производных



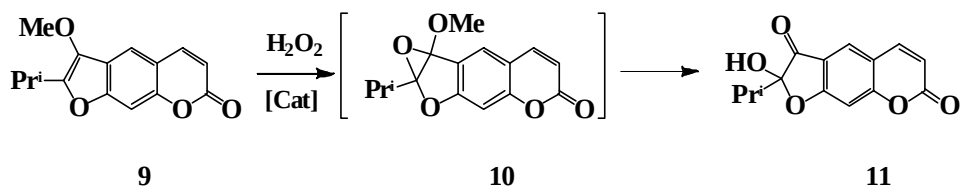


Рис. 3. Окисление пеоцедаина

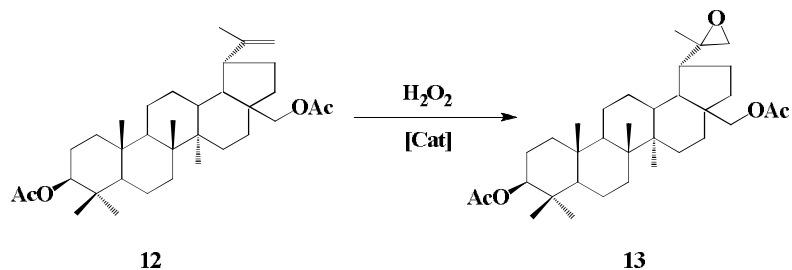


Рис. 4. Окисление диацетата бетулина

Было установлено, что реакция окисления диацетата бетулина с использованием каталитических систем на основе пероксокомплексов вольфрама в сочетании с катализаторами межфазного переноса приводит к 98% селективности по эпексиду при 90% конверсии за 6 ч.

Таким образом, разработаны эффективные методы каталитического окисления компонентов растительного сырья, которые позволяют осуществлять функционализацию природных соединений с получением эпексидов и дикарбоновых кислот с 98% конверсией и селективностью до 92% по целевому продукту.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ОХНМ РАН (проект 5.7.3).*

#### Список литературы

1. Чернова И.К., Соболева Л.М., Филимонова Е.И., Соловьев В.В., Бычков Б.Н. Таловое масло – перспективный источник для получения индивидуальных жирных кислот // Химическая промышленность. 2001. №7. С. 25–29.
2. Кислицын А.Н., Экстрактивные вещества бересты: выделение, состав, свойства, применение // Химия древесины. 1994. №3. С. 3–28.
3. Mallavadhani U.V., Panda A.K., Rao Y.R. Pharmacology and chemotaxomy of diospyros // Phytochemistry. 1998. V. 49. №4. Pp. 901–951.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВКЛАДОВ ДИАСТЕРЕОМЕРОВ ХИНОЛИЗИДИНОВЫХ АЛКАЛОИДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПО РЕАКЦИИ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ЭЛЕКТРОННОГО УДАРА

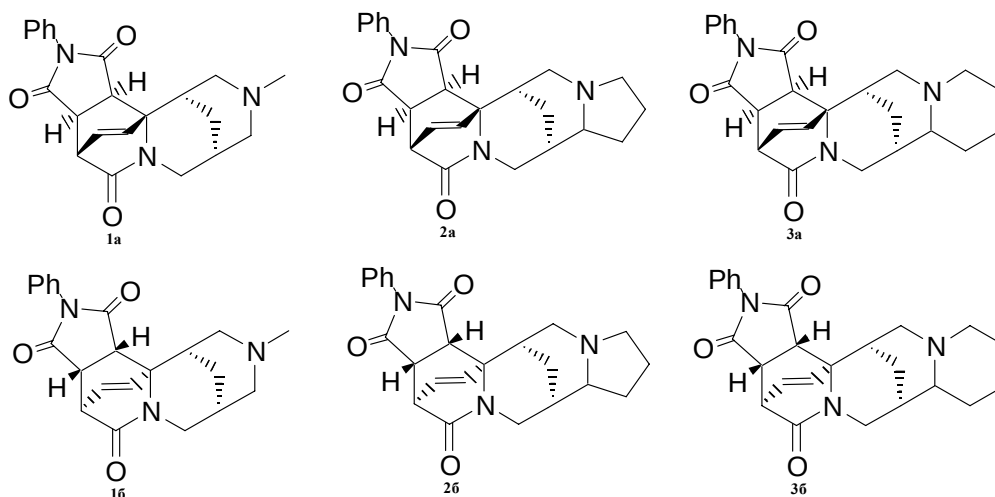
А.С. Ерастов, Е.Г. Галкин

*Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, пр. Октября, 71, Уфа (Россия),  
e-mail: spectr@anrb.ru*

Проанализированы продукты взаимодействия N-метилцитизина, (-)-леонтидина и (-)-термопсина с N-фенилмалеимидом.

Каждая пара соединений характеризуется весьма схожими масс-спектрами; различие только в интенсивностях отдельных ионов. Газохроматографический анализ не представляется возможным из-за высоких температур кипения. Единственный доступный вариант анализа на магнитно-секторном масс-спектрометре – прямое введение пробы в источник ионов. Но при этом происходит наложение масс-спектров стереоизомеров.

Определив значения интенсивностей характерных ионов в спектрах чистых диастереомеров и измерив эти значения в смесях, можно определить вклад каждого изомера. Однако, для этого нужна большая точность в измерении интенсивностей, которая не обеспечивается при стандартном проведении анализа. Для повышения точности было решено использовать режим сканирования выбранных ионов (SIM) вместо стандартного сканирования полного масс-спектра. В этом режиме регистрируются только два характеристических иона и два иона реперного соединения перфторкеросина. В качестве характеристических можно выбрать любую пару ионов, по интенсивностям которых различия в спектрах изомеров максимальны. Выбор пал на ионы m/z 173 для всех соединений и ионы m/z 204, 230 и 244 для **1a,б**, **2a,б**, и **3a,б** соответственно.



Минимальное различие в спектрах наблюдалось у соединений **1a** и **16**. Поэтому именно на них была выполнена оценка точности анализа. Предварительно были измерены отношения интенсивностей ионов  $m/z$  204 и 173 ( $I_{204}/I_{173}$ ) в 30-ти сканированиях, вычислена погрешность. Результаты составили  $(15,23 \pm 0,15)\%$  и  $(9,28 \pm 0,14)\%$  для **1a** и **16** соответственно. Значение величины для любой смеси **1a** и **16**, естественно, будет лежать в промежутке между этими числами. Согласно правилам сложения погрешностей, находим, что ошибка измерения вкладов диастереомеров составляет всего 5%.

Отличительная черта метода SIM – высокая чувствительность. При введении в источник ионов порядка  $10^{-9}$  г вещества удастся уверенно определить вклад диастереомеров; предел обнаружения находится в области более низких концентраций. Проведение опытов в режиме высокого разрешения позволяет избавиться от влияния посторонних примесей, вне зависимости от их количества.

Использование сканирования выбранных ионов с введением пробы через прямой ввод может найти применение, если необходимо определить состав смеси изомеров, при условии, что они имеют хотя бы небольшое различие в масс-спектрах. Становится возможным анализировать даже такие сложные смеси, как растительные экстракты, содержащие целевой компонент в минорных количествах. На место диастереомеров можно поставить также любые структурные изомеры с похожими масс-спектрами.

## ИЗУЧЕНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ БЕТУЛИНА ИЗ БЕРЕСТЫ БЕРЕЗЫ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

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

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

В известных работах для извлечения бетулина из бересты используют лишь ограниченное число растворителей [1, 2]. В работе [3] изучена скорость экстракции бетулина методом настаивания бересты мелкого помола (размер частиц 0,15–1,5 мм) в следующих растворителях – дихлорметане, метаноле, изопропанолем, этаноле, 2-бутаноле и углеводородном растворителе LIAV-200. Показано, что извлекается от 75 до 95% бетулина от содержащегося в бересте.

В данной работе изучены процессы извлечения бетулина из бересты в аппарате Сокслета с использованием расширенной группы растворителей. В группу полярных растворителей для извлечения бетулина помимо ранее используемых этанола, изопропанола и ацетона включен диоксан. Расширена группа неполярных растворителей – использованы бензин, гексан, петролейный эфир и циклогексан, а также проведена экстракция бересты растворителями, обладающими средней полярностью – диэтиловым эфиром, ацетонитрилом и этилацетатом.

Показано, что при экстракции бересты неполярными растворителями из нее извлекается от 7 до 12% экстрактивных веществ, причем помимо бетулина извлекаются хорошо растворимые вещества – жиры, жирные кислоты, воска и стерины. При частичной отгонке растворителя – концентрирования экстрактов до  $\frac{1}{4}$  первоначального объема, бетулин, как наиболее плохо растворимый компонент экстракта в первую очередь кристаллизуется и выпадает осадок. При этом хорошо растворимые побочные вещества остаются в растворе. Это позволяет получать экстракты с содержанием бетулина более 90%. При одинаковой продолжительности экстракции

(10 ч) увеличение общего выхода экстрактивных веществ из бересты происходит при ее экстракции полярными растворителями. Так при переходе от ацетонитрила к этилацетату, ацетону и более полярным растворителям – спиртам, общий выход экстрактивных веществ резко увеличивается до 30–41%. Однако экстракция полярным растворителям приводит к извлечению из бересты большой группы фенольных и полифенольных веществ. В результате при переходе от неполярных к более полярным растворителям внешний вид экстракта от светло-желтого переходит к коричневому. Результаты анализа образцов экстрактов приведены в таблице.

Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) установлено, что концентрирование экстрактов до 1/4 первоначального объема приводит к выделению осадков, содержащих 88,4 и 89,6% бетулина в изопропанольном и этанольном и 90,6 и 95,5% соответственно в ацетоновом и этилацетатном экстрактах. Методом ВЭЖХ показано, что из бересты наряду с бетулином, извлекается и бетулиновая кислота, ее выход для неполярных растворителей составляет 3–4%, а для полярных – 8–9%. Наличие бетулина и бетулиновой кислоты в экстрактах подтверждено сравнением их физико-химических характеристик с характеристиками образцов бетулина и бетулиновой кислоты, полученных известным способом.

Методом ИК спектроскопии проведено сравнительное изучение осадков выделенных из экстрактов после их концентрирования до ¼ первоначального объема (1 фракция) с соответствующими осадками, полученными после полного удаления растворителя (2 фракция) (рис. 1–6).

Как видно из рисунков 1–6 ИК-спектры первых фракций выделенных из бересты неполярными растворителями – гексаном и бензином (рис. 1, 2) и полярными – этилацетатом, ацетоном, этанолом и изопропанолом (рис. 3–6) очень близки и имеют все характерные для бетулина полосы поглощения, приведенные в работе [4]. ИК-спектры вторых фракций, полученных после полного испарения неполярных растворителей – гексана и бензина существенно отличаются от ИК-спектров вторых фракций, выделенных полярными растворителями – этилацетатом, ацетоном, этанолом и изопропанолом. В ИК-спектрах вторых фракций (рис. 3–6) в области 1720–1730 см<sup>-1</sup> и в области 1200–1250 см<sup>-1</sup> присутствуют широкие полосы поглощения характерные для фенольных дубильных веществ. Наличие фенольных веществ подтверждено известной реакцией – при нагревании их спиртовых растворов в присутствии соляной кислоты реакционная масса приобретает вишневую окраску, что свидетельствует об образовании антоцианидинов [5].

Изучение экстракции бересты растворителями различной полярности показало, что использование полярных растворителей позволяет получать экстракты с выходом до 28,8% содержащих 90% бетулина.

#### Результаты экстракции бересты березы

| № образца | Растворитель     | Фракция * | Выход. %** | Содержание бетулина, %*** | Содержание бетулиновой кислоты, % | Общий выход экстракта, %** | Содержание бетулина в объединенном осадке, %*** |
|-----------|------------------|-----------|------------|---------------------------|-----------------------------------|----------------------------|-------------------------------------------------|
| 1         | Гексан           | 1         | 4,5        | 73,2                      | 3,4                               | 7,0                        | 53,2                                            |
|           |                  | 2         | 2,5        | 17,0                      | -                                 |                            |                                                 |
| 2         | Петролейный эфир | 1         | 10,5       | 90,4                      | 4,5                               | 13,0                       | 74,8                                            |
|           |                  | 2         | 2,5        | 9,0                       | -                                 |                            |                                                 |
| 3         | Бензин БР-1      | 1         | 7,0        | 84,5                      | 3,3                               | 10,2                       | 62,0                                            |
|           |                  | 2         | 3,2        | 16,4                      | 1,0                               |                            |                                                 |
| 4         | Циклогексан      | 1         | 26,2       | 75,4                      | 3,3                               | 28,5                       | 70,2                                            |
|           |                  | 2         | 2,3        | 8,5                       | 1,0                               |                            |                                                 |
| 5         | Ацетонитрил      | 1         | 23,8       | 74,4                      | 8,3                               | 29,5                       | 62,5                                            |
|           |                  | 2         | 5,7        | -                         | -                                 |                            |                                                 |
| 6         | Диэтиловый эфир  | 1         | 26,8       | 84,3                      | 7,3                               | 35,8                       | 72,9                                            |
|           |                  | 2         | 9,0        | 39,1                      | 6,8                               |                            |                                                 |
| 7         | Этилацетат       | 1         | 23,8       | 95,5                      | 8,1                               | 38,0                       | 74,3                                            |
|           |                  | 2         | 14,2       | 39,0                      | 3,9                               |                            |                                                 |
| 8         | Ацетон           | 1         | 24,5       | 90,6                      | 9,0                               | 38,3                       | 71,0                                            |
|           |                  | 2         | 13,8       | 36,1                      | 4,9                               |                            |                                                 |
| 9         | Изопропанол      | 1         | 28,0       | 88,4                      | 4,9                               | 38,2                       | 69,2                                            |
|           |                  | 2         | 10,2       | 16,6                      | 6,6                               |                            |                                                 |
| 10        | Этанол           | 1         | 28,8       | 89,6                      | 7,1                               | 41,0                       | 72,5                                            |
|           |                  | 2         | 12,2       | 33,4                      | 4,1                               |                            |                                                 |
| 11        | Диоксан          |           | 24,0       | 64,0                      | 6,7                               | 24,0                       | 64,0                                            |

\* Фракция 1 выделена после концентрирования раствора до ¼ первоначального объема; фракция 2 – дополнительно выделена после полного удаления растворителя; \*\* от массы а.с. бересты; \*\*\* от массы сухого экстракта

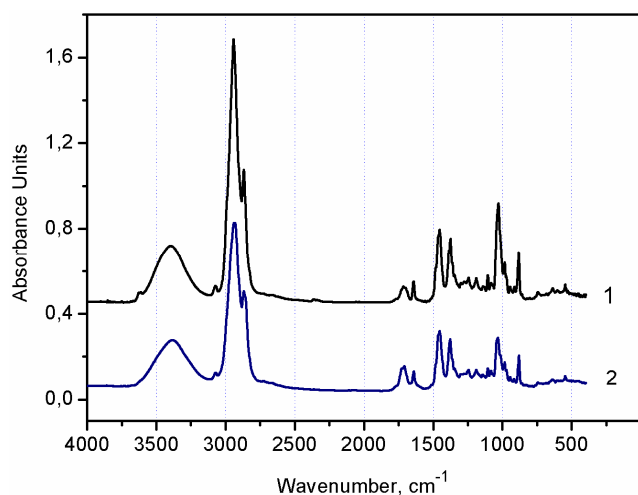


Рис. 1. ИК-спектр гексанового экстракта бересты: 1 – фракция 1, 2 – фракция 2

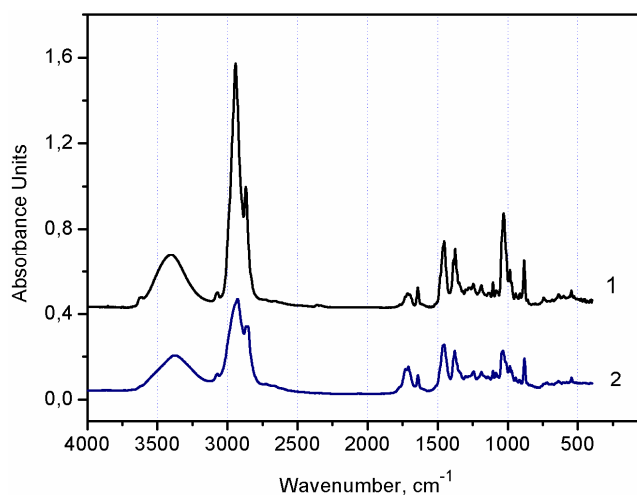


Рис. 2. ИК-спектр бензинового (БР) экстракта бересты: 1 – фракция 1, 2 – фракция 2

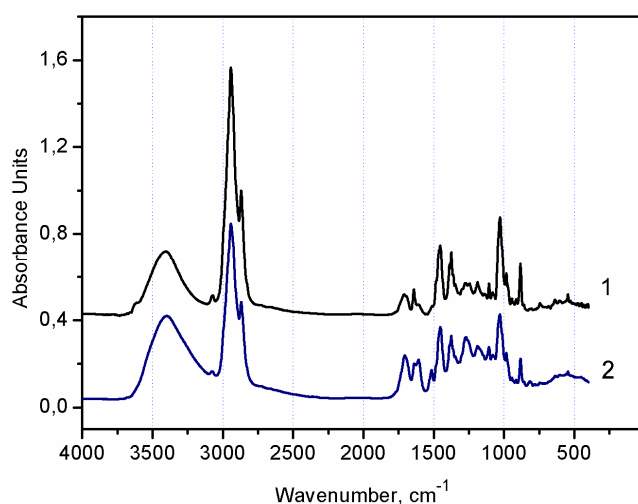


Рис. 3. ИК-спектр этанольного экстракта бересты: 1 – фракция 1, 2 – фракция 2

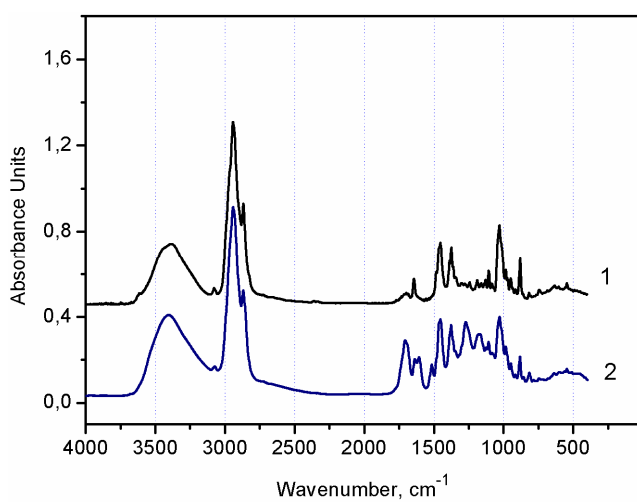


Рис. 4. ИК-спектр изопропанольного экстракта бересты: 1 – фракция 1, 2 – фракция 2

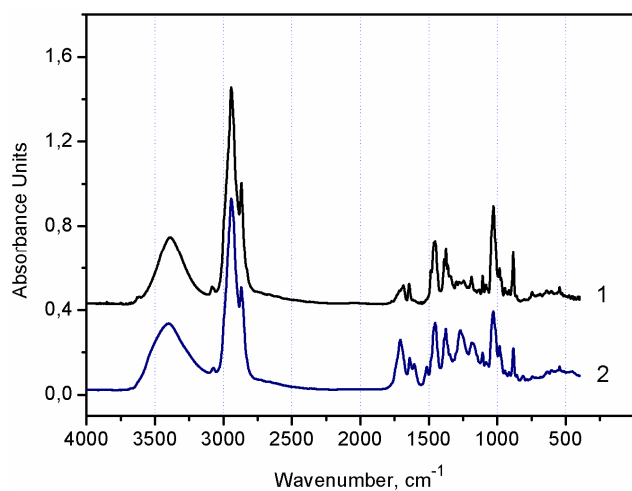


Рис. 5. ИК-спектр этилацетатного экстракта бересты: 1 – фракция 1, 2 – фракция 2

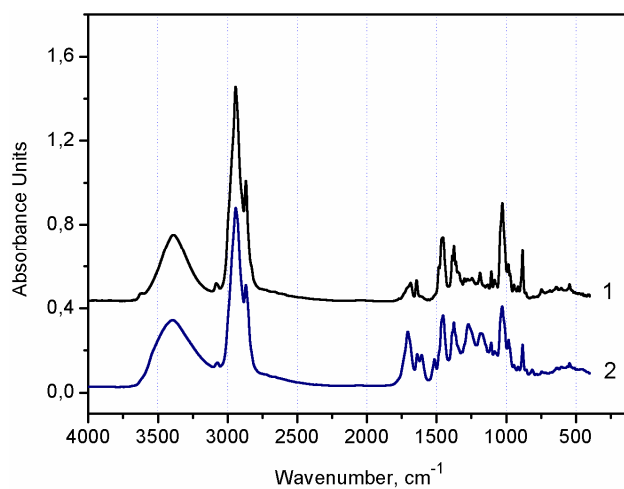


Рис. 6. ИК-спектр ацетонового экстракта бересты: 1 – фракция 1, 2 – фракция 2

## Список литературы

1. Pasich J. Emulgatory z grupy trojterpenoidow. Cz. 1. Ekstrakcja betuliny z kory rozowy *Betula alba* L. za pomoca trojchloretylenu // *Farmac. polska*. 1964. Bd. 20, №23–24. S. 911–914.
2. Jaaskelainen P. Betulinol and its utilization // *Paperi ja Puu – Pap. och Tra*. 1981. №10. Pp. 599–603.
3. Eckerman Ch., Ekman R. Comparison of solvents for extraction and crystallization of betulinol from birch bark waste // *Paperi ja Puu – Pap. och Tra*. 1985. №3. Pp. 100–106.
4. Era V., Jaaskelainen P., Ukkonen K. Fatty acid esters from Betulinol // *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 1981. V. 58. Pp. 20–23.
5. Левданский В.А., Кузнецов Б.Н. Получение антоцианидиновых красителей из луба коры березы *Betula Pendula* Roth. // *Химия растительного сырья*. 2004. №3. С. 25–28.

## ВЫДЕЛЕНИЕ БЕТУЛИНА АЛИФАТИЧЕСКИМИ СПИРТАМИ C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> ИЗ БЕРЕСТЫ БЕРЕЗЫ ГИДРОЛИЗОВАННОЙ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ЩЕЛОЧИ

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*

Высокое содержание бетулина во внешнем слое коры березы и его разносторонняя биологическая активность [1, 2] стимулируют разработку все новых способов получения этого ценного продукта. Известные способы получения бетулина из бересты можно разделить на две основные группы. Одна из них основана на экстракции внешнего слоя коры березы различными растворителями и выделения из полученных экстрактов бетулина [2]. Вторая заключается в щелочном гидролизе бересты и последующей спиртовой экстракции бетулина [3–4]. Основной недостаток экстракционных методов заключается в том, что попутно бетулином из бересты извлекаются и другие классы соединений, что требует неоднократной перекристаллизации полученных экстрактов.

Щелочной гидролиз бересты в водном растворе щелочи позволяет перевести основную часть веществ, попутно выделяемых с бетулином, в растворимое состояние и легко от них избавиться [5].

Изучая условия выделения бетулина из бересты было установлено, что при гидролизе бересты в водном растворе щелочи в присутствии изопропанола (в отличие от изученной ранее экстракции бетулина метанолом и этанолом) было обнаружено, что при прекращении перемешивания постепенно происходит расслоение реакционной массы и образуются две жидкие фазы. Изучение нижнего слоя показало, что он содержит водную щелочь и растворимые в ней вещества щелочного гидролиза бересты, а верхний слой содержит изопропанол и растворенный в нем бетулин. Отделяя верхний изопропанольный слой и концентрируя его, выделяется бетулин.

Впервые предложено использовать бутанол и изобутанол для извлечения бетулина из бересты подверженной гидролизу в водном растворе щелочи. Показано, что бутанол и изобутанол, используемые в процессе гидролиза бересты, хорошо растворяют бетулин и образуют двухфазную систему, что дает возможность использовать эти спирты для извлечения бетулина из реакционной смеси. Исследовано влияние природы алифатического спирта C<sub>3</sub> и C<sub>4</sub> и природы щелочи, а также продолжительности щелочного гидролиза бересты на выход бетулина, извлекаемого предложенными спиртами (см. табл 1, 2).

Таблица 1. Данные о выходе бетулина извлекаемого изопропанолом, бутанолом и изобутанолом из бересты, гидролизованной в присутствии гидроксида калия

| Концентрация КОН, %                                       | Продолжительность гидролиза, ч |      |      |
|-----------------------------------------------------------|--------------------------------|------|------|
|                                                           | 3,0                            | 3,5  | 4,0  |
| Выход бетулина при экстракции изопропанолом, % от аб.с.б. |                                |      |      |
| 15                                                        | 22,9                           | 24,3 | 23,8 |
| 20                                                        | 24,6                           | 24,8 | 25,2 |
| 25                                                        | 24,9                           | 25,1 | 25,7 |
| Выход бетулина при экстракции бутанолом, % от аб.с.б.     |                                |      |      |
| 15                                                        | 24,2                           | 24,1 | 26,7 |
| 20                                                        | 26,7                           | 25,9 | 28,3 |
| 25                                                        | 27,0                           | 26,0 | 28,4 |
| Выход бетулина при экстракции изобутанолом, % от аб.с.б.  |                                |      |      |
| 15                                                        | 23,1                           | 25,9 | 25,8 |
| 20                                                        | 25,6                           | 27,6 | 26,1 |
| 25                                                        | 25,3                           | 27,4 | 26,3 |

Таблица 2. Данные о выходе бетулина извлекаемого изопропанолом, бутанолом и изобутанолом из бересты, гидролизованной в присутствии гидроксида натрия

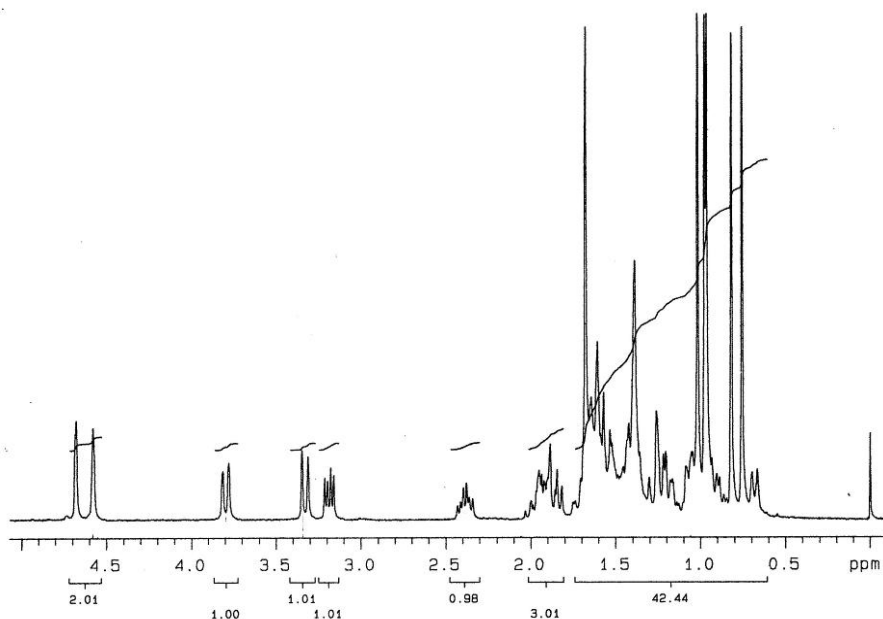
| Концентрация NaOH, % | Продолжительность гидролиза, ч                            |      |      |
|----------------------|-----------------------------------------------------------|------|------|
|                      | 3,0                                                       | 3,5  | 4,0  |
|                      | Выход бетулина при экстракции изопропанолом, % от аб.с.б. |      |      |
| 15                   | 23,6                                                      | 24,1 | 24,2 |
| 20                   | 25,9                                                      | 26,0 | 24,5 |
| 25                   | 25,7                                                      | 25,8 | 24,4 |
|                      | Выход бетулина при экстракции бутанолом, % от аб.с.б.     |      |      |
|                      | 3,0                                                       | 3,5  | 4,0  |
|                      | Выход бетулина при экстракции изобутанолом, % от аб.с.б.  |      |      |
| 15                   | 24,8                                                      | 27,4 | 27,2 |
| 20                   | 25,3                                                      | 27,8 | 26,8 |
| 25                   | 26,5                                                      | 27,4 | 27,0 |
|                      | Выход бетулина при экстракции изобутанолом, % от аб.с.б.  |      |      |
|                      | 3,0                                                       | 3,5  | 4,0  |
|                      | Выход бетулина при экстракции изобутанолом, % от аб.с.б.  |      |      |
| 15                   | 24,5                                                      | 26,2 | 26,4 |
| 20                   | 26,1                                                      | 27,3 | 26,9 |
| 25                   | 26,3                                                      | 27,5 | 27,1 |

Установлено, что природа щелочи используемой при гидролизе бересты не оказывает существенного влияния на степень извлечения бетулина из бересты. Как видно из данных представленных в таблицах 1 и 2 во всех опытах выход бетулина составляет 25–28% от массы абсолютно сухой бересты.

Показано, что максимальный выход бетулина 27–28% достигается гидролизом бересты в 20–25%-ной щелочи, продолжительности щелочного гидролиза 3,5–4,0 ч и экстракции бетулина бутанолом или изобутанолом.

Все образцы бетулина извлекаемые изопропанолом, изобутанолом и бутанолом из бересты гидролизованной в присутствии гидроксида калия и гидроксида натрия после однократной перекристаллизации из этанола представляют собой порошки белого цвета с температурой плавления 254–256 °С их строение подтверждено ИК и ЯМР-спектрами. Состав бетулина ( $C_{30}H_{50}O_2$ ) подтвержден элементным анализом.

Было установлено, что ИК и ЯМР  $^1H$  спектры полученных образцов бетулина (рис.) идентичны приведенным в работе [6].



ЯМР  $^1H$  спектр бетулина

**Вывод.** Установлено, что при использовании в процессе выделения бетулина из бересты, гидролизованной в присутствии щелочи, спиртов  $C_3$  и  $C_4$  образуются два не смешивающихся между собой слоя. Верхний слой содержит растворенный в спирте бетулин, а нижний – щелочь и растворимые в воде побочные продукты гидролиза бересты. Выделение бетулина осуществляется путем отделения и концентрирования верхнего слоя. Разработанный способ позволяет сократить число стадий и продолжительность процесса выделения бетулина из бересты.

#### Список литературы

1. Кислицин А.Н. Экстрактивные вещества бересты: выделение, состав, свойства, применение: Обзор // Химия древесины. 1994. №3. С. 3–28.
2. 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.

3. Eckerman Ch., Ekman R. Comparison of solvents for extraction and crystallization of betulinol from birch bark waste // Paperi ja Puu – Pap. och Tra. 1985. №3. Pp. 100–106.
4. Патент №2340624 (РФ). Способ получения бетулина / В.А. Левданский, А.В. Левданский, Б.Н. Кузнецов // 10.12.2008.
5. Кузнецов Б.Н., Левданский В.А., Полежаева Н.И. Экстракция бетулина низшими алифатическими спиртами из внешней коры березы *Betula Pendula* Roth., активированной перегретым паром в присутствии щелочи // Химия растительного сырья. 2004. №2. С. 21–24.
6. Era V., Jaaskelainen P., Ukkonen K. Fatty acid esters from Betulinol // J. Amer. Oil Chem. Soc. 1981. V. 58. Pp. 20–23.

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ЩЕЛОЧИ НА ВЫХОД БЕТУЛИНСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ И СОДЕРЖАНИЕ В НИХ БЕТУЛИНА

**С.А. Кузнецова<sup>1,2</sup>, Ю.Н. Маляр<sup>1</sup>, Г.П. Скворцова<sup>1</sup>, О.А. Ханчич<sup>3</sup>**

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

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041, Россия

<sup>3</sup>Российский государственный университет туризма и сервиса, ул. Главная, 99, пос. Черкизово, Пушкинский р-н, Московская обл., 141221 (Россия)

Березовая кора содержит ряд ценных химических веществ. Химический состав коры многих видов берез, а именно *Betula pendula* Roth. (B. Verrucosa Ehrh.), *Betula pubescens* Ehrh. (B. alba L.), *B. davurica* Pall. изучен достаточно подробно. В экстрактах внешней коры различных видов берез преобладают пентациклические тритерпеноиды ряда лупана. Основным компонентом всех экстрактов является представитель тритерпеноидов ряда лупана – бетулин, обуславливающий белый цвет коры берез. Содержание бетулина во внешней коре (бересте) варьируется от 10 до 40% в зависимости от вида березы, места и условий ее произрастания, возраста дерева, сезона.

Бетулин (бетулинол, луп-20(29)-ен-3 $\beta$ ,28-диол) – это пентациклический тритерпеновый спирт  $C_{30}H_{50}O_2$  лупанового ряда, структурная формула которого представлена на рисунке 1. Температура плавления бетулина, приводимая в литературе, колеблется от 251 до 261 °С. Более высокие значения получены после сублимации перекристаллизованного бетулина. Низкая температура плавления (251–252 °С) бетулина, полученного перекристаллизацией из этанола, связывается с образованием сольватов бетулин – этанол.

Разнообразные методы выделения бетулина основаны на экстракции бересты березы органическими растворителями, щелочном гидролизе бересты с последующей экстракцией гидролизата низшими алифатическими спиртами, экстракции органическими растворителями с последующей обработкой экстракта раствором щелочи, а также на использовании методов, включающих предварительную активацию бересты. Обычно щелочной гидролиз бересты проводят с использованием гидроксида натрия и гидроксида калия с концентрацией 15–23%. Выход бетулинсодержащего продукта при гидролизе бересты раствором гидроксида калия с последующей экстракцией этанолом составляет 32,7%, а гидроксидом натрия – 32,3% от массы а.с.б. (абсолютно сухой бересты). Щелочной гидролиз измельченной бересты в водном 2%-ном растворе гидроксида натрия с последующей экстракцией изопропиловым спиртом позволяет получить бетулин с выходом 26% от массы а.с.б..

Целью данной работы являлся подбор оптимальных условий выделения бетулина из бересты березы водно-спиртово-щелочным раствором с низким содержанием щелочи, исследование физико-химических свойств.

С целью снижения концентрации щелочи в растворе и повышения выхода бетулина были совмещены стадии щелочного гидролиза и экстракции бетулина этанолом обработкой бересты водно-спиртово-щелочной смесью.

В круглодонную колбу объемом 2000 мл, снабженную обратным холодильником, помещали 30 г воздушно-сухой бересты березы (*Betula pendula* Roth), добавляли 1000 мл 96%-ого этилового спирта, раствор щелочи. Растворы щелочи готовили растворением навески NaOH и KOH от 10 до 70 г в 200 мл воды. При этом концентрация щелочи в водно-спиртовом растворе составляла от 1,0 до 7,0% мас. Колбу нагревали на водяной бане и кипятили реакционную смесь в течение 8 ч. После кипячения реакционную массу быстро отфильтровывали от остатков негидролизованной бересты и другой нерастворимой примеси на воронке Бюхнера. Из полученного фильтрата отгоняли этиловый спирт на водяной бане простой перегонкой при атмосферном давлении. На следующий день остаток после отгонки этанола отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали дистиллиро-

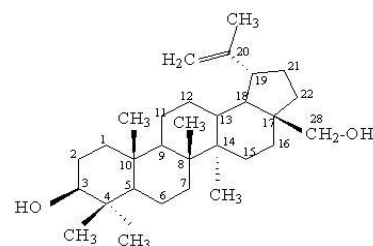


Рис. 1. Структурная формула бетулина

ванной водой до нейтральной реакции. Полученный продукт выгружали и высушивали при комнатной температуре, определяли выход и температуру плавления.

Полученный продукт перекристаллизовывали из этанола с применением активированного угля марки ОУ-Г.

В процессе кипячения бересты в водно-спиртово-щелочных растворах происходит омыление субериновых кислот, жиров, восков, а также перевод многих других экстрактивных веществ, включая фенолы и полифенолы (таниды, флавоноиды), жирные и тритерпеновые кислоты, в раствор.

При экстракции бересты березы водно-спиртовыми растворами гидроксида натрия и гидроксида калия при небольшой концентрации щелочи в растворе (1–7%) выход бетулинсодержащих продуктов составляет 34,3–43,1 и 32,5–39,1% от массы а.с.б., соответственно. А массовая доля бетулина в продуктах варьируется от 62,7 до 75,3% при использовании гидроксида натрия и 79,3–89,3% в присутствии гидроксида калия.

Для получения бетулина высокой чистоты без использования стадии перекристаллизации измельченную бересту кипятили в 5,5% водно-спиртово-щелочном растворе гидроксида калия. После фильтрования, промывки продукта на фильтре дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушки получен бетулин с выходом 28,5% от массы а.с.б. и чистотой 97,7%.

Для подтверждения структуры перекристаллизованного бетулина были использованы физико-химические методы: электронно-сканирующая микроскопия, элементный анализ, ИК- и ЯМР-спектроскопия.

ИК-спектроскопическое исследование дипропионата бетулина выполнено на FTIR-Фурье спектрометре Vector 22 (Bruker). Очищенные продукты прессовали с бромистым калием в специальную матрицу. Обработку спектральной информации проводили с использованием программы OPUS/Y (версия 2.2).

ПМР-спектры и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР были сняты на спектрометре Bruker Avance 600 при частоте 600 МГц ( $^1\text{H}$ ), растворитель –  $\text{CDCl}_3$ .

На рисунке 2 представлены электронно-сканирующие изображения неперекристаллизованного продукта гидролиза бересты водно-спиртово-щелочным раствором (а), бетулина перекристаллизованного из этанола (б) и из изопропанола (в). Кристаллы всех трех продуктов имеют игольчатую форму. Размер кристаллов неперекристаллизованного продукта щелочного гидролиза бересты составляет от 3 до 20 мкм, размер кристаллов бетулина перекристаллизованного из этанола – от 10 до 100 мкм, размер кристаллов бетулина перекристаллизованного из изопропанола – от 25 до 150 мкм.

Изучен элементный состав продукта на элементном анализаторе FLASH<sup>TM</sup>1112. По данным элементного анализа найдено, %: (C) 81,9; (H) 11,5; (O) 7,9. Вычислено, %: (C) 81,4; (H) 11,3; (O) 7,2. Состав очищенного продукта гидролиза бересты водно-спиртово-щелочным раствором близок к составу бетулина.

$^1\text{H}$  ЯМР-спектр (растворитель  $\text{CDCl}_3$ ) бетулина содержит следующие сигналы:  $\delta$  4,68 (м, 1 H, 29-H), 4,58 (м, 1 H, 29-H), 3,81 (д, 1 H, 28-H), 3,35 (д, 1 H, 28-H), 3,14 (м, 1 H, 3-H), 2,38 (м, 1 H, 19-H), 1,05–2,05 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ -группы), 1,68 (м, 3 H, 30-H), 1,02, 0,98, 0,97, 0,82, 0,76 (все с, 15 H,  $5 \times \text{CH}_3$ ).

В ИК-спектре бетулина наблюдается полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям спиртовой гидроксильной группы  $\nu(\text{O-H}) = 3374,32 \text{ см}^{-1}$ . Валентные колебания C–H связей  $\text{CH}_2$ -групп проявляются при  $\nu(\text{C-H})_{\text{ас}} = 2916,65 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-H})_{\text{с}} = 2850,02 \text{ см}^{-1}$ , для  $\text{CH}_3$ -групп – при  $\nu(\text{C-H})_{\text{с}} = 2887,13 \text{ см}^{-1}$ . Деформационным колебаниям C–H связей  $\text{CH}_2$ -групп соответствуют полосы поглощения при  $\delta(\text{C-H})_{\text{ас}} = 1470,82 \text{ см}^{-1}$  (плоскостное «ножничное» колебание), для  $\text{CH}_3$ -групп характеристическим является поглощение при  $\delta(\text{C-H})_{\text{с}} = 1374,99 \text{ см}^{-1}$ . Характеристической частотой валентных колебаний двойной связи  $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$  является  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1644,49 \text{ см}^{-1}$ . Пик при  $\nu(\text{C-H}) = 3079,84 \text{ см}^{-1}$  соответствует валентным, а при  $\gamma(\text{C-H}) = 879,79 \text{ см}^{-1}$  внеплоскостным деформационным колебаниям C–H связей при углероде с двойной связью. Валентное колебание связи C–O определено в области  $1075\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$  при  $\nu(\text{C-O}) = 1028,83 \text{ см}^{-1}$ .

Изучены термические характеристики бетулина, перекристаллизованного из этанола: термогравиметрическая кривая потери массы образца от температуры (TG), дифференциальная термогравиметрическая кривая потери массы образца от температуры (DTG) и кривая дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC).

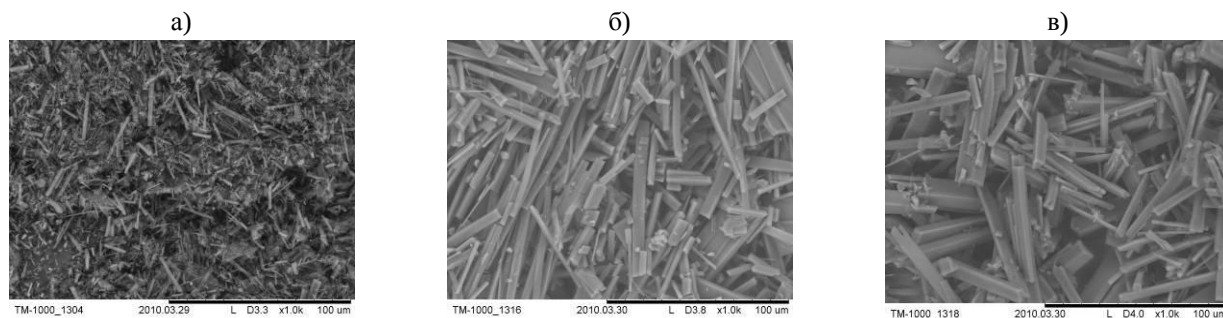


Рис. 2. Электронно-сканирующее изображение: а) неперекристаллизованного бетулина; б) бетулина, перекристаллизованного из этанола; в) бетулина, перекристаллизованного из изопропанола



Таким образом, при выделении бетулина из бересты водно-спиртово-щелочным раствором достаточно использовать 2–3%-ные растворы гидроксидов натрия и калия, чтобы получить бетулин-содержащий продукт с выходом около 40% от массы а.с.б. и содержанием бетулина в нем 74,0 и 85,3%.

После перекристаллизации из этилового или изопропилового спирта чистота продукта составила 96,0%, выход 32 % от массы а.с.б., температура его плавления – 257 °С.

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН «Фундаментальные науки – медицине».*

## **ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ БЕТУЛИНА ИЗ ТЕХНИЧЕСКОЙ БЕРЕСТЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ УЛЬТРАЗВУКА**

**Е.Н. Коптелова, Н.А. Кутакова, С.И. Третьяков**

*Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия), e-mail: elen-koptelova@yandex.ru*

Основным технологическим процессом извлечения биологически активных веществ (БАВ) является экстракция. Традиционные методы экстрагирования требуют больших энергетических затрат и длительного времени. В связи с этим актуальной является проблема ускорения процесса и увеличения выхода экстрактивных веществ (ЭВ). Одним из наиболее эффективных способов интенсификации процесса экстракции является применение механических колебаний ультразвуковой частоты.

Воздействие ультразвука создает кавитацию и турбулентные потоки в экстрагенте, в результате происходит быстрое набухание материала, увеличивается скорость обтекания частиц, в пограничном диффузионном слое возникают турбулентные и вихревые потоки. Молекулярная диффузия внутри частиц материала и в пограничном диффузионном слое практически заменяется конвективной, что приводит к интенсификации массообмена [1].

При разработке современных технологий экстракционного извлечения (БАВ) из растительных материалов важными являются следующие параметры: температура; вид экстрагента; продолжительность экстракции; жидкостный модуль процесса (соотношение сырье: экстрагент по объему, условно – гидромодуль) и качество подготовки сырья. При выборе экстрагента всегда руководствуются тем, что он должен быть доступен и извлекать как можно большее количество экстрактивных веществ, таким экстрагентом чаще всего является этанол [2].

Экстракцию технической бересты – отхода фанерного производства - проводили в лабораторном ультразвуковом аппарате. Колебательная система обеспечивала введение в обрабатываемую среду ультразвуковых колебаний частотой 37 кГц. Электронный генератор характеризовался потребляемой от электрической сети мощностью 260 Вт. Продолжительность ультразвукового воздействия составляла 1–3 ч при общей продолжительности экстракции 3 ч, температура 60–80 °С; гидромодуль процесса от 1 : 5 до 1 : 20 (у. е). При выборе данных условий руководствовались следующими соображениями:

1) высушенное растительное сырье необходимо подвергнуть выдержке в растворителе перед экстрагированием, т.к. процесс экстракции зависит от скорости вытеснения воздуха из клетки, удерживаемого до тех пор, пока не произойдет его растворение в экстрагенте. При применении ультразвука за счет звукокапиллярного эффекта ускоряется вытеснение пузырьков воздуха и создаются условия для их растворения в жидкости;

2) подогрев экстрагента в допустимых пределах интенсифицирует экстрагирование, однако не следует перегревать экстрагент, поскольку с увеличением температуры начинается интенсивное образование газовых пузырьков и интенсивность передачи ультразвуковой энергии падает;

3) при соотношении твердой и жидкой фаз менее 1 : 5 не будут обеспечены условия для полного растворения выделяемого бетулина, а повышение гидромодуля более 1 : 20 не приводит к увеличению извлечения бетулина, поэтому его использование нерационально.

Целью исследования являлось получение математического описания процесса экстракции бетулина, получаемого из технической бересты, в зависимости от выбранных переменных и определение оптимальных параметров его выделения. Изучение совместного влияния независимых переменных проводили методом планированного эксперимента с использованием матрицы планирования неполного второго порядка [3]. В качестве независимых переменных были выбраны температура ( $X_1$ ), гидромодуль ( $X_2$ ) и продолжительность воздействия ультразвука при экстракции ( $X_3$ ) (табл. 1). Выходным параметром является выход бетулина-сырца ( $Y_1$ ), %, от массы бересты (выход ЭВ, %). Фракция технической бересты 2–4,5 мм получена при использовании винтового измельчителя.

Таблица 1. Уровни варьируемых факторов, их натуральные и кодированные значения

| Факторы                                      | Обозначение    | Интервал<br>варьирования | Уровни варьируемых факторов |          |        |
|----------------------------------------------|----------------|--------------------------|-----------------------------|----------|--------|
|                                              |                |                          | -1                          | 0        | +1     |
| Температура экстракции, °С                   | X <sub>1</sub> | 10                       | 60                          | 70       | 80     |
| Гидро модуль, у.е.                           | X <sub>2</sub> | 7,5                      | 1 : 5                       | 1 : 12,5 | 1 : 20 |
| Продолжительность воздействия ультразвука, ч | X <sub>3</sub> | 1                        | 1                           | 2        | 3      |

Береста подвергалась экстракции с ультразвуком в течение 3 ч без предварительного замачивания сырья (в кодированном виде +), с предварительным замачиванием в течение 1 ч и экстракцией с ультразвуком 2 ч (0), с предварительным замачиванием в течение 2 ч и ультразвуковой экстракцией 1 ч (-).

При обработке экспериментальных данных применяли общепринятые методы с использованием следующих статистических критериев: проверка однородности дисперсий - критерий Кохрена, значимость коэффициентов уравнений регрессии – критерий Стьюдента, адекватность уравнений – критерий Фишера.

При статистической обработке экспериментальных данных получено уравнение регрессии со значимыми коэффициентами:

$$y = 21,96 - 0,91x_1 + 0,69x_2 + 1,88x_3 - 0,67x_1x_2 - 1,01x_1x_3$$

Анализируя данное уравнение, можно отметить, что температуру в выбранных интервалах варьирования следует уменьшать, гидро модуль и продолжительность ультразвуковой экстракции - повышать. Увеличение параметров нецелесообразно по экономическим соображениям. Отрицательные значения коэффициентов двойных взаимодействий говорят, что уменьшение влияния первого параметра (температуры) приводит к увеличению влияния остальных параметров и наоборот. При реализации плана достигнут максимальный выход бетулина-сырца 27,8%.

Бетулин-сырец после экстракции бересты выделяли из спиртового раствора двумя способами – полной отгонкой растворителя и неполной отгонкой растворителя с последующим осаждением бетулина путем добавления воды (в соотношении 1 : 2).

Идентификация бетулина проведена с помощью ИК-спектроскопии, ХМС и ЯМР анализов.

Анализ полученных образцов бетулина-сырца проводился методом ВЭЖХ на хроматографе LC-20 фирмы Shimadzu. Колонка Zorbax Eclipse Pluse C-18, 3×100 mm, размер частиц 3,5 μm. Концентрацию бетулина в растворе и его содержание в экстрактивных веществах рассчитывали методом внутренней нормализации площадей пиков. Результаты представлены в таблице 2.

Образцы бетулина-сырца, полученные при 80 °С, т.е. при температуре кипения растворителя (этанола), содержат бетулина не более 61,4%, причем способ получения бетулина-сырца существенного влияния не оказывает. При снижении температуры на 10 °С содержание бетулина в продукте значительно возрастает (на 9,5–10%), и при дальнейшем снижении температуры вновь падает до 63,3%. Это можно объяснить тем, что при высокой температуре спиртовой экстракции при воздействии ультразвука кроме бетулина из бересты извлекаются другие спирторастворимые вещества (например лупеол, таннины), что приводит к увеличению выхода бетулина-сырца, но ухудшению его качества. Это доказывают ранее проведенные исследования, подтверждающие предположения [4], что максимальный выход лупеола наблюдается при ультразвуковой обработке.

При значительном уменьшении температуры, до 60 °С, по видимому бетулин переходит в экстракт не полностью, т.е. такой температуры недостаточно для его извлечения.

Таким образом, установлен предпочтительный метод экстракции бетулина из технической бересты – метод настаивания с обработкой ультразвуком. Продолжительность процесса экстракции должна составлять не менее 3 ч. Оптимальная температура экстракции 70 °С. Для достижения максимальной чистоты продукта предпочтительна неполная отгонка растворителя с дальнейшим осаждением водой.

Таблица 2. Результаты измерений содержания бетулина

| Пробы                                                                                                  | Концентрация бетулина в спиртовом растворе**, мг/дм <sup>3</sup> | Содержание бетулина, % от суммы ЭВ |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| Раствор бетулина, полученный двукратной перекристаллизацией*                                           | 983±69                                                           | 100                                |
| Раствор бетулина, полученный экстракцией с ультразвуком при t = 80 °С и полной отгонкой растворителя   | 612±43                                                           | 62,3                               |
| Раствор бетулина, полученный экстракцией с ультразвуком при t = 60 °С и неполной отгонкой растворителя | 622±44                                                           | 63,3                               |
| Раствор бетулина, полученный экстракцией с ультразвуком при t = 70 °С и неполной отгонкой растворителя | 702±49                                                           | 71,4                               |
| Раствор бетулина, полученный экстракцией с ультразвуком при t = 80 °С и неполной отгонкой растворителя | 600±42                                                           | 61,0                               |

\* данная проба принималась за образец сравнения; \*\* погрешность рассчитана по среднеквадратичному отклонению

## Список литературы

1. Молчанов Г.И. Ультразвук в фармации. М., 1980. 176 с.
2. Нарчуганов А.Н., Ефремов А.А., Оффман К.Б. Экстрактивные вещества лапки хвойных эвенки, извлекаемые при спиртовой обработке с использованием ультразвука // Химия растительного сырья. 2010. №1. С. 105–108.
3. Богданович Н.И., Кузнецова Л.Н., Третьяков С.И., Жабин В.И. Планирование эксперимента в примерах и расчетах: учеб. пособие. Архангельск, 2010. 126 с.
4. Коптелова Е.Н., Кутакова Н.А., Третьяков С.И. Сравнение состава бетулина-сырца, выделенного различными способами // Химия и технология растительных веществ: мат. VII всеросс. научн. конф. Сыктывкар, 2011. С. 75.

## СУЛЬФАТИРОВАНИЕ БЕТУЛИНА ХЛОРСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ДИОКСАНЕ И ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

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

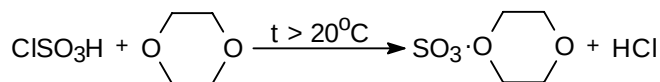
*Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, 50-24, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: inm@icct.ru*

В последнее время все возрастающий интерес в медицине и фармацевтической промышленности проявляется к биологически активным веществам природного происхождения и медицинским препаратам полученным на их основе. Соединениями, сочетающими доступность с ценной биологической активностью богат класс три-терпенов [1, 2]. Ярким представителем этого класса соединений широко, распространенным в природе, является бетулин (3 $\beta$ ,28-дигидрокси-20(29)-лупен). Содержание бетулина во внешнем слое коры березы – бересте достигает 35% [2]. Тритерпеноид бетулин и многочисленные его производные проявляют высокую и разностороннюю биологическую активность [2]. Однако они плохо растворимы в большинстве растворителей и практически нерастворимы в воде, что препятствует их практическому применению и всестороннему изучению их биологической активности. Известно [3, 4], что сернокислотные эфиры тритерпеноидов – бетулина, бетулиновой и олеаноловой кислот хорошо растворимы в воде и проявляют более высокую биологическую активность как ингибиторы комплемента по сравнению с применяющимися в настоящее время медицинскими препаратами. Система комплемента является частью иммунной системы организма, которая активируется при попадании в организм чужеродных бактерий и антигенов. После уничтожения чужеродных тел активация комплемента прекращается.

Известные в настоящее время методы сульфатирования тритерпеноидов основаны на использовании серной кислоты и серного ангидрида. Сульфатирование бетулина и бетулиновой кислоты серной кислотой проводят в пиридине в присутствии уксусного ангидрида [4]. В работе [5] исследовано сульфатирование олеаноловой и бетулиновой кислот комплексом серный ангидрид-диметилсульфоксид полученным путем прибавления жидкого серного ангидрида к диметилсульфоксиду. Сульфатированные тритерпеноиды выделяют экстракцией хлороформом или бутанолом после разбавления реакционной массы водой и очищают методом колоночной хроматографии на силикагеле.

В настоящей работе впервые предложено проводить сульфатирование бетулина хлорсульфоновой кислотой в 1,4-диоксане или N,N-диметилформамиде.

При взаимодействии хлорсульфоновой кислоты с диоксаном или диметилформамидом образуется соответственно комплекс SO<sub>3</sub> – диоксан или SO<sub>3</sub> – ДМФА и выделяется HCl [6]:



Реакция сульфатирования бетулина хлорсульфоновой кислотой в диоксане или диметилформамиде и последующее выделение 3,28-дисульфата бетулина в виде натриевой соли протекает по следующей схеме:

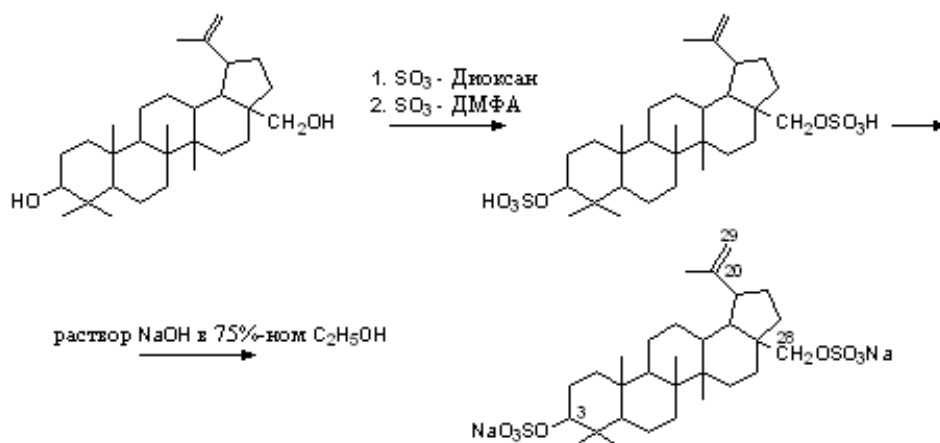


Рис. 1. Схема синтеза натриевой соли 3,28-дисульфата бетулина

Состав 3,28-дисульфата бетулина ( $C_{30}H_{48}O_8S_2Na_2$ ) полученного сульфатированием хлорсульфоновой кислотой в диоксане и диметилформамиде подтвержден элементным анализом, строение ИК и ЯМР  $^{13}C$  спектрами.

В ИК-спектре 3,28-дисульфата бетулина присутствуют полосы поглощения в области  $834\text{--}835\text{ см}^{-1}$  (SO) и  $1221\text{--}1223\text{ см}^{-1}$  ( $SO_2$ ), которые подтверждают введение сульфатной группы в молекулу бетулина (рис. 2).

ЯМР  $^{13}C$  спектр бетулина достаточно подробно изучен. Известно, что химический сдвиг у вторичного атома углерода  $C_3$  связанного с гидроксильной группой наблюдается при 78–79 м.д., а у первичного атома  $C_{28}$  при 59–60 м.д. [7]. На рисунке 3 приведен ЯМР  $^{13}C$  спектр бетулина, а на рисунке 4 ЯМР  $^{13}C$  спектр 3,28-дисульфата бетулина.

Анализ ЯМР  $^{13}C$  спектров (рис. 3, 4) исходного бетулина и 3,28-дисульфата бетулина показал, что у исходного бетулина химический сдвиг атома углерода  $C_3$  наблюдается при 78,253 м.д. и атома углерода  $C_{28}$  при 58,963 м.д., после замещения гидроксильных групп на сульфогруппы, химический сдвиг атома углерода  $C_3$  полностью сместился к 86,226 м.д., а атом углерода  $C_{28}$  к 65,916 м.д. Это доказывает что произошло полное замещение гидроксильных групп бетулина на сульфогруппы.

Из-за невысокой термостабильности комплекса  $SO_3$ -диоксан сульфатирование бетулина в диоксане осуществляют при температуре  $40\text{--}50\text{ }^{\circ}C$  в течение 4–5 ч, а более стабильным в диметилформамиде комплексом  $SO_3$ -ДМФА – при температуре  $60\text{--}80\text{ }^{\circ}C$  в течение 2–3 ч.

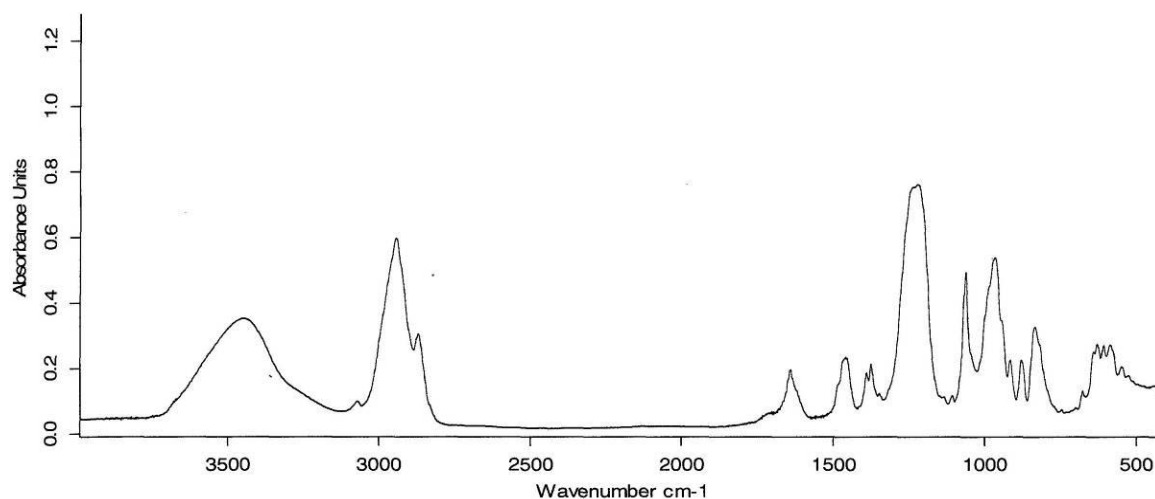


Рис. 2. ИК-спектр 3,28-дисульфата бетулина

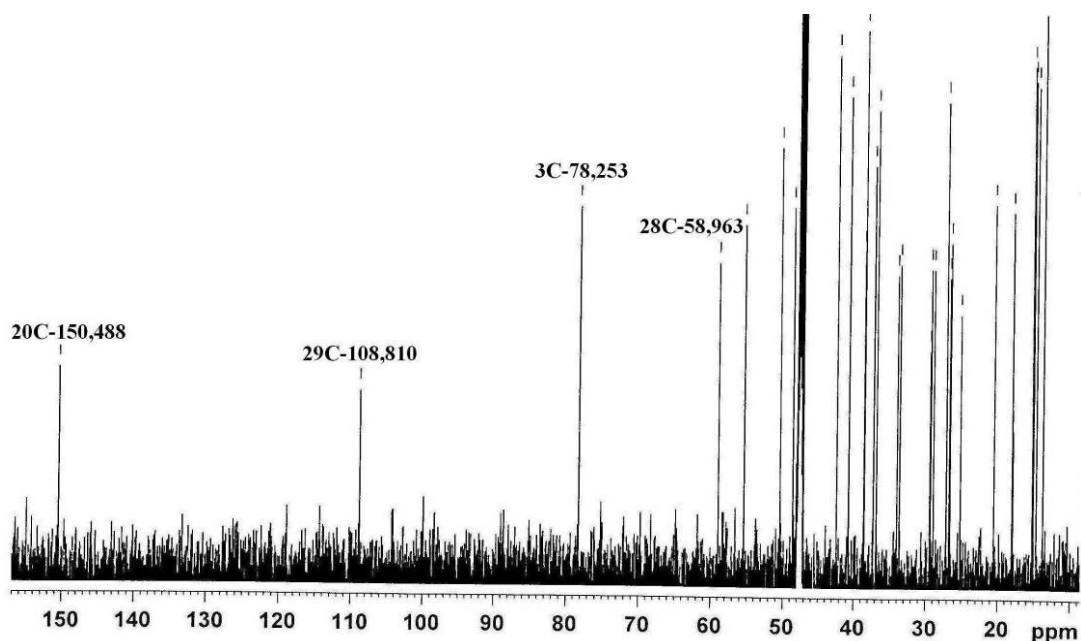


Рис. 3. ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр бетулина

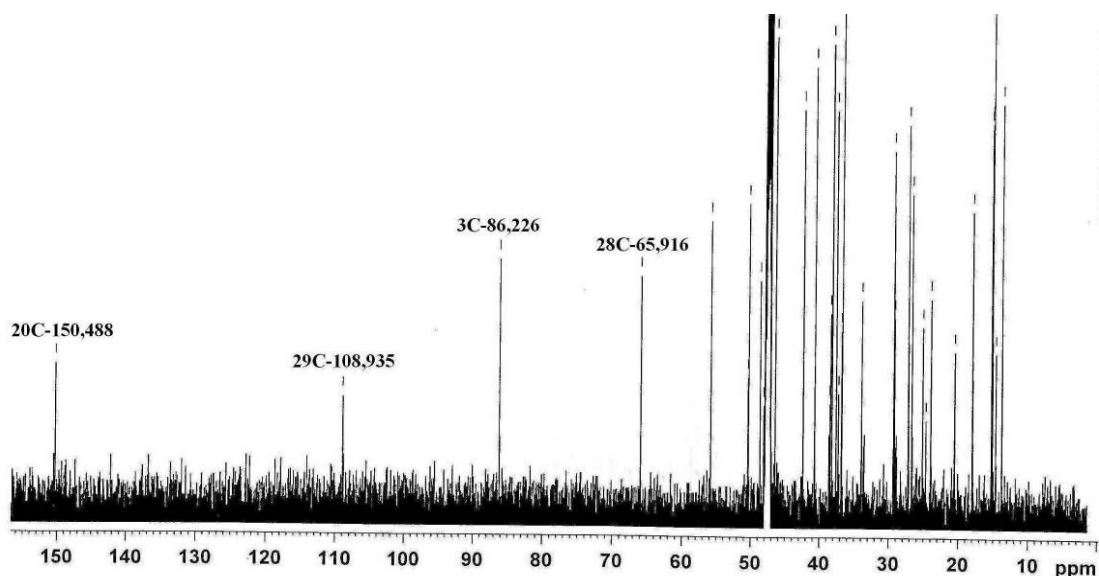


Рис. 4. ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр 3,28-дисульфата бетулина

### Список литературы

1. Кислицин, А.Н. Экстрактивные вещества бересты: выделение, состав, свойства, применение: Обзор // Химия древесины. 1994. №3. С. 3–28.
2. 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.
3. 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. V. 15, №10. Pp. 3489–3498.
4. Патент №2243233 (РФ). Производные бетулина как ингибиторы комплемента / А.П. Каплун, Ю.Э. Андия-Правдивый, С.В. Бурева, Л.В. Козлов, В.И. Швец // Опубл. 27.12.2004.
5. Гришковец В.И. Синтез сульфатов тритерпеноидов с использованием комплекса  $\text{SO}_3$ -диметилсульфоксид // Химия природных соединений. 1999. №1. С. 91–93.
6. Джильберт Э.Е. Сульфирование органических соединений. М., 1969. 416 с.
7. 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 БЕТУЛИНА ХЛОРСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ПИРИДИНЕ

**Н.Ю. Васильева<sup>1</sup>, Г.П. Скворцова<sup>2</sup>, И.В. Королькова<sup>2</sup>, Б.Н. Кузнецов<sup>1,2</sup>**

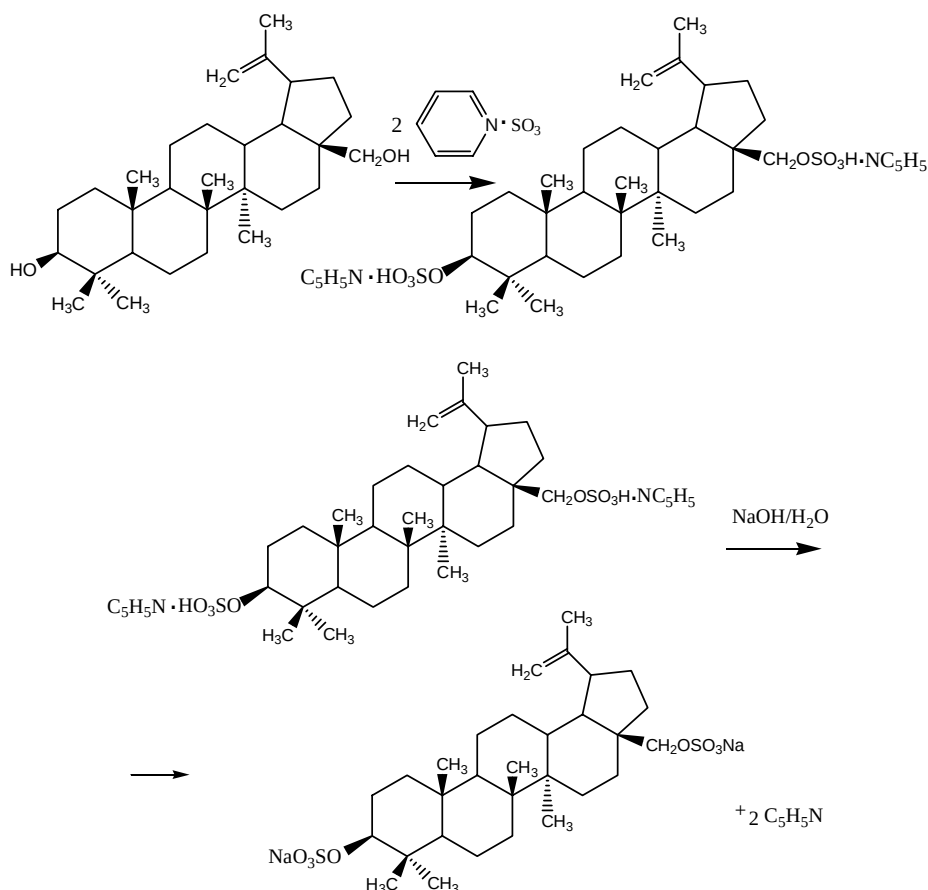
<sup>1</sup>Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск 660041 (Россия),  
e-mail: Vasilyeva.nata@mail.ru

<sup>2</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, 50-24, Красноярск 660049  
(Россия)

Выделяемый из коры березы бетулин (луп-20(29)-ен-3 $\beta$ ,28-диол), а также его многочисленные производные обладают разнообразной биологической активностью [1, 2]. Доступность и биологическая активность бетулина ставят его в ряд ценных природных источников для использования как в нативном состоянии, так и в виде различных продуктов трансформации. Однако бетулин и многие его производные практически нерастворимы в воде, что очень осложняет их использование в качестве фармакологических препаратов. Наличие в бетулине гидроксильных групп позволяет осуществлять его химическую модификацию, например, перевод его в водорастворимую форму путем введения сульфатных групп. Имеются данные о возможности использования дисульфата бетулина, полученного путем сульфатирования бетулина серной кислотой в пиридине в присутствии уксусного ангидрида, в качестве ингибитора комплемента [3]. Химическая модификация сахаров, красителей, биологически активных соединений и других веществ в сульфатированные производные, может осуществляться с использованием в качестве сульфатирующих агентов триоксида серы или хлорсульфоновой кислоты в среде растворителей, способных образовывать комплексы с указанными сульфатирующими агентами [4].

Целью исследования являлось изучение условий функционализации бетулина комплексом пиридина и серного ангидрида, предварительно полученного взаимодействием хлорсульфоновой кислоты и пиридина. Выбор пиридина в качестве среды обусловлен, во-первых, его способностью модифицировать серный ангидрид в комплекс с пиридином, являющийся мягким сульфатирующим агентом, во-вторых, в присутствии пиридина, можно избежать реакций присоединения по изопропенильной группе бетулина.

Процесс сульфатирования бетулина, приводящий к синтезу дисульфата бетулина протекает по схеме:



В работе использовали бетулин, выделенный из бересты коры березы по методике [5]. Сульфатирование бетулина осуществляли комплексом пиридина и серного ангидрида при температуре 65–70 °С в течение 1 ч. Комплекс пиридина и серного ангидрида получали путем добавления хлорсульфоновой кислоты к обезвоженному пиридину при перемешивании и температуре 0–5 °С. В процессе сульфатирования бетулина варьировали количество сульфатирующего агента (результаты сульфатирования представлены в табл. 1). Целевой продукт извлекали горячим этанолом из твердого остатка, полученного после нейтрализации реакционной смеси водным раствором гидроксида натрия и упаривания растворителей. Натриевая соль дисульфата бетулина была переведена в Н-форму методом ионного обмена на катионите КУ-2-8. Состав и строение полученных моно- и дисульфатов бетулина подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. Все полученные образцы растворимы в воде.

ИК-спектры сульфатированного бетулина снимали на спектрометре Bruker Tensor 27 в области длин волн 500–4000 см<sup>-1</sup>. Образцы запрессовывали в матрицу KBr. Элементный анализ сульфатированных образцов осуществляли на элементном анализаторе Flash EA-1112 (Thermo Quest Italia).

Из полученных результатов следует, что дисульфат бетулина может быть получен при использовании пятикратного количества хлорсульфоновой кислоты. При сульфатировании меньшими количествами этого сульфатирующего агента получается смесь моно- и дисульфатов бетулина, о чем свидетельствуют результаты анализа на содержание серы (табл. 1) и данные ИК-спектроскопии (табл. 2). Так в ИК-спектрах натриевых солей моносulfата бетулина и смесей моно- и дисульфата бетулина с увеличением степени сульфатирования наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения в области валентных колебаний ОН-связей (3446 см<sup>-1</sup>) и появление новых полос поглощения в области валентных колебаний S=O связей (1217–1246 см<sup>-1</sup>). В ИК-спектрах Н-формы дисульфата бетулина полосы валентных колебаний ОН-связи группы O-SO<sub>2</sub>(OH) находятся в области 3420 см<sup>-1</sup>, что, очевидно, указывает на образование водородных связей. Полосы поглощения валентных колебаний S=O связей (1180 см<sup>-1</sup>) смещены в область низких частот по сравнению с натриевой солью дисульфата бетулина (1225 см<sup>-1</sup>).

Таблица 1. Данные по сульфатированию бетулина комплексом пиридина и серного ангидрида

| № опыта | Соотношение бетулин : ClSO <sub>3</sub> H, моль : моль | Содержание серы, % | Примечание                                    |
|---------|--------------------------------------------------------|--------------------|-----------------------------------------------|
| 1       | 1 : 4                                                  | 5,7±0,2            | Соответствует сульфатированию одной ОН-группы |
| 2       | 1 : 6                                                  | 6,8±0,2            |                                               |
| 3       | 1 : 8                                                  | 8,0±0,3            | Соответствует сульфатированию 2-х ОН-групп    |
| 4       | 1 : 10                                                 | 9,8±0,3            |                                               |

Таблица 2. Данные ИК-спектроскопии образцов сульфатированного бетулина

| № опыта | Содержание серы, % | $\nu$ (ОН), см <sup>-1</sup> | $\nu$ (S=O), см <sup>-1</sup> |
|---------|--------------------|------------------------------|-------------------------------|
| Бетулин | –                  | 3447                         | –                             |
| 1       | 5,7                | 3459                         | 1247                          |
| 2       | 6,6                | 3458                         | 1223                          |
| 3       | 8,0                | 3454                         | 1217                          |
| 4       | 9,8                | 3449 (слабая)                | 1225                          |
| Н-форма | 10,7               | 3420                         | 1181                          |

Таким образом, в результате проведенного исследования найдены оптимальные условия синтеза дисульфата бетулина из бетулина и превращения натриевой соли дисульфата бетулина в Н-форму.

### Список литературы

1. Толстикова 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. 2003, №13. С. 1–30.
2. Флехтер О.Б., Медведева Н.И., Карачурина Л.Т., Балтина Л.А., Галин Ф.З., Зарудий Ф.С., Толстиков Г.А. Синтез и фармакологическая активность эфиров бетулина, бетулиновой кислоты и аллобетулина // Химико-фармацевтический журнал. 2005. Т. 39, №8. С. 9–12.
3. Патент №2243233 (РФ). Производные бетулина как ингибиторы комплемента / А.П. Каплун, Ю.Э. Авдия-Правдивый, Л.В. Козлов, В.И. Швеца /
4. Джилберт Э. Е. Сульфатирование органических соединений. М., 1969. 414 с.
5. Патент №2074867 (РФ). Способ получения бетулина / Б.Н. Кузнецов, В.А. Левданский, Т.А. Шилкина, С.М. Репях.

## ТРАНСФОРМАЦИЯ БЕТУЛИНА В АЛЛОБЕТУЛИН

С.А. Кузнецова<sup>1,2</sup>, Г.П. Скворцова<sup>1</sup>, Е.С. Скурыдина<sup>1</sup>, Н.В. Чесноков<sup>1,2</sup>, О.А. Ханчич<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, 50-24, Красноярск 660049 (Россия), e-mail: ksa@icct.ru

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск 660041 (Россия)

<sup>3</sup>Российский государственный университет туризма и сервиса, ул. Главная, 99, пос. Черкизово, Пушкинский р-н, Московская обл., 141221 (Россия)

Аллобетулин это пентациклический тритерпеноид олеананового ряда, входящий в состав тритерпеновых веществ березовой коры (рис. 1), легко образуется из бетулина в результате изомеризации под действием кислот [1, 2].

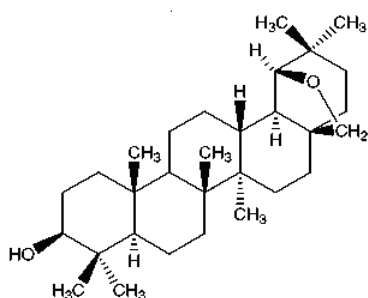


Рис. 1. Структурная формула аллобетулина

или концентрированной соляной кислоты в этаноле [10].

Представляет интерес способ получения аллобетулина изомеризацией бетулина при нагревании в присутствии катализатора – ортофосфорной кислоты. Данный способ осуществляется либо в растворе кислородсодержащих органических растворителей (диоксан, бутанол, изобутанол), с которыми ортофосфорная кислота образует гомогенный раствор (гомогенный катализ), либо в растворе ароматических и алифатических углеводов (ксилолы, октан или технические смеси углеводов с температурой кипения выше 110 °С), с нанесенной на инертный носитель ортофосфорной кислотой (гетерогенный катализ). В качестве твердого инертного носителя для ортофосфорной кислоты используют активированный уголь, силикагель [11]. Однако для его осуществления также, как и для предыдущих необходима дополнительная стадия предварительного выделения бетулина из коры березы и при использовании в процессе изомеризации углеводов гетерогенного катализатора – нанесенной на инертный носитель ортофосфорной кислоты – усложняется стадия выделения аллобетулина.

Существенными недостатками прямых способов получения аллобетулина являются:

- использование в процессе изомеризации сильных кислот (HBr, HCl) и оборудования из дорогостоящих материалов (фторопласта, никель-молибденового сплава, тантала);
- регенерация данных кислот из реакционной смеси;
- при изомеризации бетулина в присутствии хлористоводородной кислоты наряду с аллобетулином образуется около 20% побочного продукта.

Существует способ получения аллобетулина непосредственно из коры березы путем обработки сырья в растворе дихлорметана в присутствии FeCl<sub>3</sub>, нанесенного на силикагель, при комнатной температуре. Выход аллобетулина составляет 11,9% [12].

Недостатком данного метода является низкий выход аллобетулина, сложность его выделения в присутствии гетерогенного катализатора в реакционной смеси, а также использование экологически опасного хлорсодержащего растворителя.

Целью данной работы являлось упрощение технологии получения аллобетулина из бересты коры березы.

Измельченную бересту березы *Betula pendula* Roth., помещали в аппарат Сокслета, приливали смесь гексана и ортофосфорной кислоты и нагревали на водяной бане при температуре 90 °С. После охлаждения смеси выпал осадок светло-серого цвета. После фильтрации, промывания и сушки получили порошок светло-кремового цвета. Полученный порошок перекристаллизовывали из смеси этанола и этилацетата. Масса выпав-



ших кристаллов белого цвета составила 21%. Выход аллобетулина от массы бересты составил 20%. Чистота продукта 95%. Температура плавления полученного продукта составила – 265 °С.

Пятичленное кольцо бетулина, содержащее изопреновую группу, в кислой среде изомеризуется в шестичленное кольцо с образованием аллобетулина (рис. 2).

Изомеризация бетулина в гексановом экстракте (по кольцу E) представлена на рисунке 2.

Таким образом, были подобраны условия, обеспечивающие совмещение стадий экстракции бетулина гексановым экстрактом из бересты и его кислотной изомеризации в аллобетулин.

Превращение бетулина, содержащегося в бересте, в аллобетулин анализировали методом тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol. Строение полученного аллобетулина подтверждено методами ИК и ЯМР спектроскопии. ИК-спектры выполнены на FTIR-Фурье спектрометре Vector 22 (Bruker). Очищенные продукты прессовали с бромистым калием в специальную матрицу. Обработку спектральной информации проводили с использованием программы OPUS/Y (версия 2.2).

Спектры ПМР были сняты на спектрометре Bruker DPX-200 при частоте 200 MHz = (1H), растворитель – CDCl<sub>3</sub>. На рисунке 3 представлен ИК спектры стандартного (1) и полученного (2,3) аллобетулина.

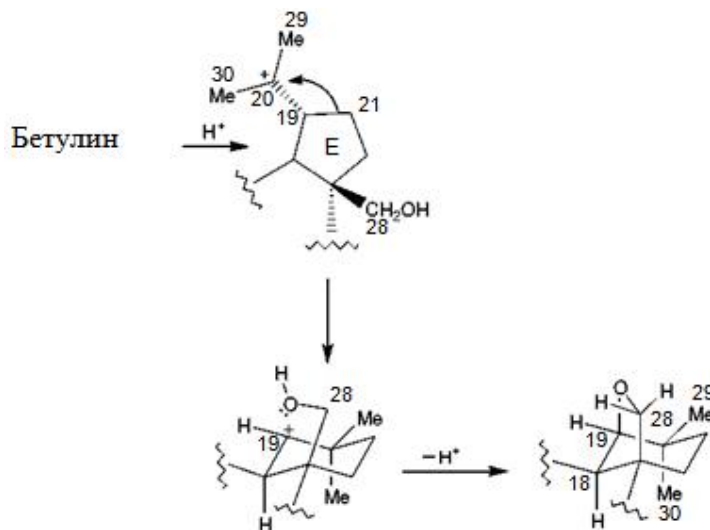


Рис. 2. Схема изомеризации бетулина в аллобетулин

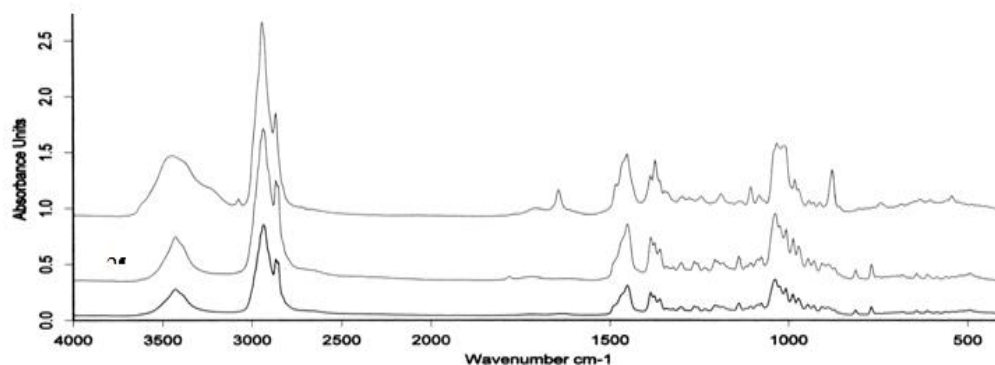


Рис. 3. ИК-спектры аллобетулина стандартного (1) и полученного (2, 3)

ИК-спектр полученного аллобетулина идентичен ИК-спектру стандартного аллобетулина. Пик в области 1076 см<sup>-1</sup> подтверждает наличие группы (C–O–C).

Данные <sup>1</sup>H-ЯМР(CDCl<sub>3</sub>): 3,75 (d, J=8Hz, 1H, 28-H), 3,49 (s, 1 H, 19-H), 3,41 (d, J=8 Hz, 1 H, 28H), 3,22 (m, 1-H, 3-H), 1,00–1,77 (комплекс CH<sub>2</sub>, CH), 0,95, 0,91, 0,83, 0,79, 0,76 (все синглеты, 21 H, CH<sub>3</sub>) также подтверждают структуру аллобетулина.

ЯМР <sup>1</sup>H-спектр бетулина имеет сигналы двух протонов концевой двойной связи (4,71 и 4,59 м.д.), характерной для всех производных бетулина, имеющих изопропенильную группу. В ЯМР <sup>1</sup>H-спектре аллобетулина сигналы перечисленных выше протонов отсутствуют, что свидетельствует о полном превращении бетулина в аллобетулин.

### Список литературы

1. Li T.-S. Wang J.-X., Zheng X.-J. // J. Chem..Soc., Perkin Trans. I. 1998. Pp. 3957.
2. Lavoie S., Pichette A., Garneau F.-X., Girard M., Gauder D. // Synth.Comm. 2001. V. 31, N1. Pp. 156.
3. Lugemwa F.N., Huang F.Y., Bentley M.D., Mendel M.J., Alford A.R. // J. Agric. Food. Chem. 1990. V. 38. Pp. 493.
4. Klinot J., Budesinsky M., Svetly // J. Coll. Czech. Chem. Commun. 1990. V. 55. Pp. 766.
5. Платонов В.Г., Зорина А.Д., Гордон М.А., Чижов П.П., Балыкина Л.В., Михайлов Ю.Д., Иванен Д.Р., Тран Ким Кви, Шавва А.Г. // Хим.-фарм. журнал. 1995. №2. С. 42.

6. Флехтер О.Б., Нигматулина Л.Р., Балтина Л.А., Карачурина Л.Г., Галин Ф.З., Зарудий Ф.С., Толстиков Г.А., Бореко Р.И., Павлова Н.И., Николаева С.Н., Савинова О.В. // Хим.-фарм. журнал. 2002. V. 36. №9. С. 26.
7. White A., Horsington E.J., Nedjar N., Peakman N.M., Curiale J.A. // Tetrahedron Lett. 1998. V. 39. Pp. 3931.
8. Barton D.H.R., Holness N.I. Triterpenoids. Part V. // J. Chem. Soc. 1952. Pp. 78–92.
9. Dischendorfen O. // Monatshefte Chemie. 1923. B. 44. S. 23.
10. Errington S.G., Chisalberti E.L., Jefferies P.R. // Austr. J Chem. 1976. V. 29, N8. Pp. 1809–1814.
11. Патент №2174126 (РФ), 05.06.2000.
12. Патент №6280778 (US), 02.11.1999.

## СОЗДАНИЕ ПРОТИВООПУХОЛЕВОГО СРЕДСТВА НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ БЕТУЛИНА С ПОЛИМЕРАМИ

**Т.П. Шахтшнейдер<sup>1</sup>, С.А. Кузнецова<sup>2,3</sup>, М.А. Михайленко<sup>1</sup>, Т.Н. Замай<sup>4</sup>, Ю.Н. Маляр<sup>2</sup>, Г.П. Скворцова<sup>2</sup>,  
В.В. Болдырев<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия)*

<sup>2</sup> *Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, 50-24, Красноярск 660049 (Россия), e-mail: ksa@icct.ru*

<sup>3</sup> *Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск 660041 (Россия)*

<sup>4</sup> *Красноярский государственный медицинский университет, Красноярск (Россия)*

Онкологические заболевания являются одной из основных проблем современной медицины. Для лечения различного типа злокачественных опухолей используют хирургические методы в комплексе с агрессивной химиотерапией, серьезным недостатком которой является высокая токсичность используемых противоопухолевых препаратов в отношении жизненно-важных органов и систем организма. Опухолевые клетки, пережившие химиотерапию, обычно проявляют лекарственную устойчивость к широкому кругу препаратов и вызывают рецидив заболевания в более тяжелой форме. В связи с этим актуальной задачей является поиск новых, нетоксичных противоопухолевых препаратов, обеспечивающих высокую избирательность и эффективность лечения.

Известна противоопухолевая активность бетулина и других тритерпеноидов лупанового ряда. Так, бетулин в дозах порядка 500 мг/кг проявляет противоопухолевую активность [1], ингибируя рост саркомы Уокера 256, аденомы грудной железы MCF-7 *in vitro*, лейкемии Р 388 *in vivo*, при этом проявляя большую активность, чем известный ионотодиол [2]. Бетулин особенно эффективен против эпидермоидной карциномы носоглотки (*in vitro*) [3]. Композиция, представляющая собой смесь бетулина, бетулиновой кислоты и сопутствующих веществ, получаемых экстракцией из коры березы (бетулин 71–78, бетулиновая кислота 3–10, сопутствующие вещества 12–26 мас.%), также проявляет противоопухолевую активность [4]. Основным препятствием для использования бетулина в качестве противоопухолевого средства является его плохая растворимость в воде и низкая биологическая доступность.

Целью данной работы являлось улучшение противоопухолевых свойств бетулина путем повышения его биологической доступности. Данная задача была решена путем создания нетоксичных механоактивированных композитов бетулина с водорастворимыми биосовместимыми полимерами. В качестве полимерных носителей использовали поливинилпирролидон (ПВП) и полиэтиленгликоль (ПЭГ).

Композиты получали механохимической обработкой бетулина и полимеров (МА композит) в планетарной мельнице-активаторе дискретного типа с охлаждаемыми водой обоймами АГО-2 (производство ИХТТМ СО РАН) в течение 10–30 мин при нагрузке на мелющие тела не более 20 г и отношении массы композиции к массе мелющих тел 1 : 30 [5].

Растворение композитов бетулина изучали с использованием тестера растворимости 705 DS (Varian). Композиты растворяли в воде в течение 24 ч при температуре 37,5 °С. Раствор центрифугировали, затем проводили экстракцию гексаном, полученные экстракты упаривали, и осадки растворяли в спирте. Концентрацию бетулина в спиртовом растворе определяли на жидкостном хроматографе Милихром А-02 (ЭкоНова, Россия). Условия хроматографирования: колонка 2,0×75 мм, сорбент ProntoSIL 120-5C18 AQ, размер частиц 5.0 мкм, подвижная фаза Н<sub>2</sub>О (А) – СН<sub>3</sub>CN (В), градиентный режим 80–100–100% В. Содержание бетулина рассчитывали по калибровочным кривым на длине волны 200 и 210 нм.

При растворении механоактивированных композитов бетулина с полимерами в воде содержание бетулина в растворе значительно увеличилось (табл. 1) по сравнению с растворением исходного и механоактивированного бетулина, а также физических смесей бетулина с ПВП и ПЭГ. Образцы с большим содержанием полимера (соотношение компонентов бетулин – полимер 1 : 9) проявили повышенную растворимость бетулина по сравнению с образцами бетулин – полимер 1 : 3. Увеличение концентрации бетулина в растворе может быть связано с образованием растворимого молекулярного комплекса бетулина с ПВП. Влияние ПЭГ, не образующего водородные связи с бетулином, может быть связано с образованием композита в результате распределения лекарственного вещества в полимере и взаимодействия компонентов за счет сил Ван-дер-Ваальса [6]. Еще больший эффект был получен в случае механической обработки с добавлением небольших количеств этанола к обрабатываемым смесям. Действие этанола может быть связано с пластифицирующим влиянием на полимер, что оказывает положительное влияние на процесс формирования композитов, благодаря смещению точки стеклования полимера и увеличению подвижности его молекул.

Токсикологические исследования показали, что полученные композиты бетулина с биосовместимыми полимерами бетулин – полимер 1 : 9 в дозе 2000 мг/кг не являются ядовитыми и, согласно международной токсикологической классификации, их можно отнести к 4 классу малотоксичных веществ.

Противоопухолевую активность изучали на асцитной карциноме Эрлиха в условиях культивирования асцитных клеток в CO<sub>2</sub>-инкубаторе при 37 °С в течение 24 ч. Поскольку фактическая скорость роста опухоли зависит от скорости деления клеток и величины клеточных потерь, противоопухолевый эффект оценивали по показателям уровня клеточной пролиферации и доли апоптотических и некротических клеток в популяции опухолевых клеток в присутствии композита МА бетулин – ПВП (конечная концентрация 6 мг/мл).

Уровень пролиферации оценивали на проточном цитометре Beckman Coulter FC500 с использованием флуоресцентного красителя Cell Trace™ Far Red DDAO-SE. Для этого асцитные клетки помещали в среду Хенкса, содержащую 141 мМ NaCl; 4,7 мМ KCl; 1,8 мМ CaCl<sub>2</sub>; 1,2 мМ MgCl<sub>2</sub>; 10 мМ HEPES с 5 М NaOH; 10 мМ глюкозу; 5 мМ флуоресцентный краситель Cell Trace™ Far Red DDAO-SE (pH 7,4), и инкубировали 40 мин при 37 °С. После инкубации асцитные клетки дважды отмывали средой Хенкса, после чего в асцитных клетках оценивали начальный уровень флуоресценции красителя. Затем клетки, содержащие флуоресцентный краситель Cell Trace™ Far Red DDAO-SE, культивировали в CO<sub>2</sub>-инкубаторе в течение 24 ч и исследовали распределение клеток с конечным содержанием красителя.

Результаты исследований показали, что в контрольной пробе исчезла популяция клеток, имеющая высокий уровень флуоресценции, и увеличилась популяция клеток с низким уровнем флуоресценции, что свидетельствовало о высоком уровне пролиферации. В пробе с добавлением МА композита бетулин – ПВП пик флуоресценции практически не смещался, что указывало на подавление клеточного деления (рис.).

Оценку уровня некроза и апоптоза проводили на флуоресцентном микроскопе Olympus BX51. Количество апоптотических, некротических и слабо светящихся живых клеток подсчитывали в режиме флуоресценции, общее количество клеток – в световом режиме на флуоресцентном микроскопе. Затем рассчитывали процентное соотношение всех трех фракций клеток по методу, описанному в работе [7].

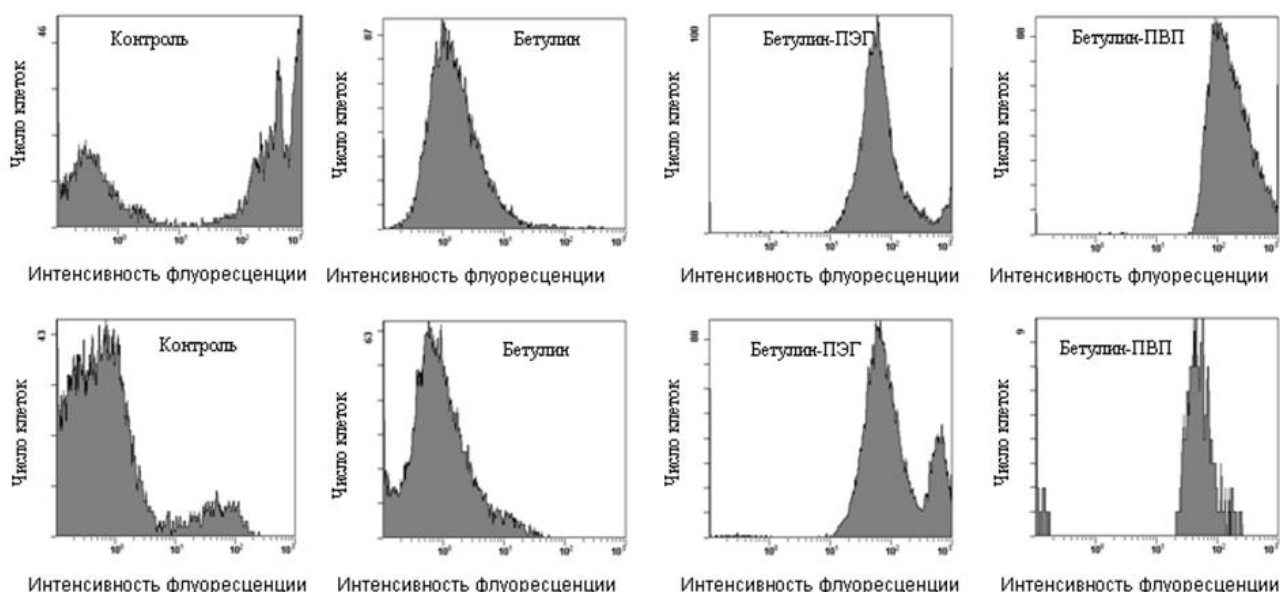
Исследование показало, что доля асцитных клеток в контрольной пробе в состоянии апоптоза составила 7,1±1,0, а в состоянии некроза – 21,4±2,0. Доля клеток в состоянии апоптоза в образцах с добавлением композита МА бетулин – ПВП уменьшилась практически до нуля, доля некротических клеток увеличилась в 3,5 раза. При этом общая доля элиминирующихся клеток с использованием МА композита бетулин – ПВП увеличилась по сравнению с контролем почти в 3 раза (табл. 2). Таким образом, МА композит бетулин-ПВП обладает способностью не только подавлять пролиферацию, но и стимулировать элиминацию асцитных клеток карциномы Эрлиха.

МА композит бетулин – ПЭГ так же, как и МА композит бетулин – ПВП, подавляет клеточное деление и стимулирует клеточную элиминацию асцитных клеток карциномы Эрлиха почти в 3 раза эффективнее по сравнению с контролем (рис., табл. 2).

Таблица 1. Концентрация бетулина при растворении механически активированных композитов с полимерами (37,5±0,5) °С), мг/мл ( $\beta=0,95$ ,  $n=3$ ).

| Образец                                            | C, мг/мл                       |
|----------------------------------------------------|--------------------------------|
| МА композит бетулин – ПЭГ 4000 1 : 9               | $(12,1 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$ |
| МА композит бетулин – ПЭГ 4000 1 : 9 (10% этанола) | $(14,8 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$ |
| МА композит бетулин – ПЭГ 4000 1 : 9 (5% этанола)  | $(17,1 \pm 1,9) \cdot 10^{-3}$ |
| МА композит бетулин – ПВП 12600 1 : 9              | $(29,1 \pm 0,8) \cdot 10^{-3}$ |
| МА композит бетулин – ПВП 12600 1 : 9 (5% этанола) | $(52,4 \pm 2,0) \cdot 10^{-3}$ |

Примечание: концентрация бетулина в воде при растворении исходного бетулина (37,5±0,5)°С –  $(1,90 \pm 0,55) \cdot 10^{-3}$  мг/мл; при растворении МА бетулина –  $(2,80 \pm 0,32) \cdot 10^{-3}$  мг/мл.



Влияние композитов бетулина на изменение уровня пролиферации асцитных клеток карциномы Эрлиха. Верхний ряд – интенсивность флуоресценции после насыщения асцитных клеток флуоресцентным красителем Cell Trace™ Far Red DDAO-SE, нижний ряд – интенсивность флуоресценции красителя Cell Trace™ Far Red DDAO-SE после культивирования асцитных клеток в течение 24 ч

Таблица 2. Влияние композитов бетулина на уровень элиминации асцитных клеток карциномы Эрлиха

| Проба                  | Апоптоз, % | Некроз, % | Общая доля элиминирующихся клеток |
|------------------------|------------|-----------|-----------------------------------|
| Контроль (n=7)         | 7,1±1,0    | 21,4±2,0  | 28,5±3,0                          |
| МА Бетулин – ПВП (n=7) | 0,4±0,1*   | 77,8±8,1* | 78,2±8,2*                         |
| МА Бетулин – ПЭГ (n=7) | 0,5±0,1*   | 75,0±8,2* | 75,5±9,1*                         |
| Бетулин (n=7)          | 13,3±1,2*  | 66,7±7,0* | 80,0±8,0*                         |

Примечание: \* достоверность отличий от контроля, P<0,05.

Таким образом, механоактивированные композиции бетулина с водорастворимыми биосовместимыми полимерами улучшили растворимость бетулина в воде, вследствие чего повысили биологическую доступность бетулина и усилили противоопухолевые свойства бетулина, не только увеличивая скорость клеточной элиминации, но и тормозя деление опухолевых клеток. Полученные результаты свидетельствуют о существенном преимуществе использования механоактивированных композитов бетулина с биосовместимыми полимерами в соотношении бетулин : полимер 1 : 9 в качестве противоопухолевых препаратов.

### Список литературы

1. Семенов А.А. Природные противоопухолевые соединения. Новосибирск, 1979. 220 с.
2. Kahlos K., Kangas L., Hulten R. // Acta Pharm. Fenn. 1987. V. 96. P. 33.
3. Miles D.H., Kokpol V. et. al. // J. Pharm. Sci. 1974. V. 63. P. 613.
4. Патент №2254032 (РФ). Композиция биологически активных веществ / Ю.И. Стернин, И.В. Юрченко / 20.06.2005.
5. Патент №2401118 (РФ). Композиция бетулина с биосовместимыми носителями, и способ ее получения / М.А. Михайленко, Т.П. Шахтшнейдер, М.Е. Брезгунова, С.А. Кузнецова, В.В. Болдырев / 10.10.2010.
6. Shakhshneider T.P., Boldyrev V.V. Mechanochemical synthesis and mechanical activation of drugs / Reactivity of Molecular Solids. Ed. E. Boldyreva, V. Boldyrev. John Wiley & Sons LTD. England. 1999. Pp. 271–312.
7. Izumov D.S., Avetisyan A.V., Pletjushkina O.Yu. «Wages of Fear»: transient threefold decrease in intracellular ATP level imposes apoptosis // Biochim. Biophys. Acta. 2004. V. 1658. Pp. 141–147.

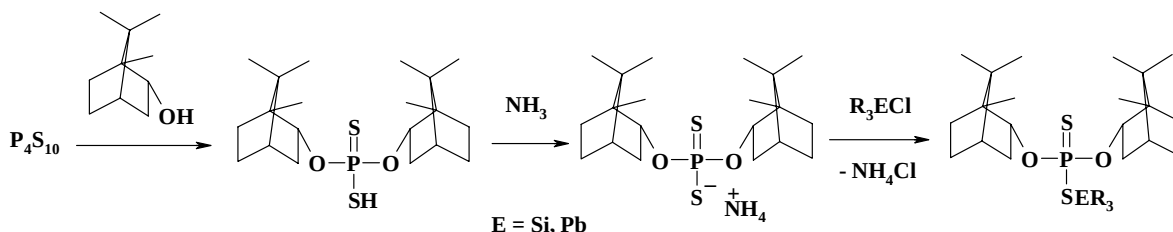
## ДИТИОФOSФОРНЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ НА ОСНОВЕ ТЕРПЕНОЛОВ

**И.С. Низамов<sup>1,2</sup>, Г.Р. Сабирзянова Гульназ<sup>1</sup>, Е.М. Мартыянов<sup>1</sup>, Г.Т. Габдуллина<sup>1</sup>, Л.А. Альметкина<sup>1</sup>,  
Р.А. Черкасов<sup>1</sup>**

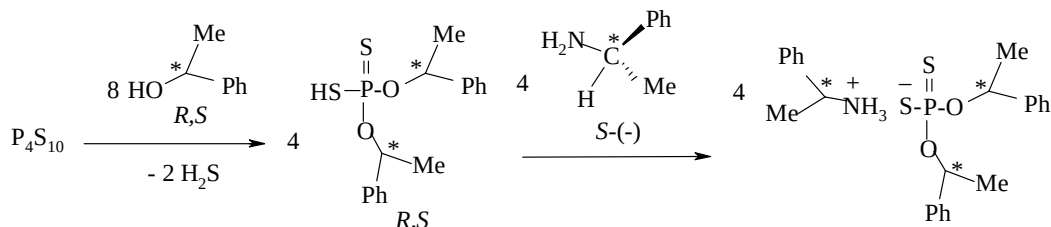
<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008 (Россия),  
e-mail: isnizamov@mail.ru

<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ул. Арбузова, 8, Казань, 420088  
(Россия)

Интерес к дитиофосфорным кислотам и их производным обусловлен их потенциальной биологической активностью. Мы полагаем, что необходимо получить новые дитиофосфорные кислоты, содержащие асимметрические центры в органических заместителях. С этой целью мы синтезировали дитиофосфорные кислоты в реакциях тетрафосфордекасульфида с хиральными терпеновыми спиртами и *R,S*- $\alpha$ -фенилэтанолом. Мы использовали хиральные терпенолы такие, как (1*S*)-эндо-(-)-борнеол, (1*R*)-эндо-(+)-фенхильовый спирт, (1*R*,2*S*,3*S*,5*R*)-(+)-изопинокамфеол и (1*R*)-(-)-нопол. Оптически активные О,О-дитерпенилдитиофосфорные кислоты были получены при введении этих хиральных терпенолов в реакции с тетрафосфордекасульфидом. Эти кислоты превращены в соответствующие аммониевые соли, силиловые и плюмбильные производные.



Установлено, что тетрафосфордекасульфид реагирует с *R,S*- $\alpha$ -фенилэтанолом с образованием рацемической О,О-ди( $\alpha$ -фенилэтил)дитиофосфорной кислоты, превращенной в соответствующую аммониевую соль в реакции с (*S*)-(-)-( $\alpha$ -фенилэтил)амином.



Реакция О,О-диэтилдитиофосфорной кислоты с *R,S*- $\alpha$ -фенилэтиламином приводит к аммониевой соли, строение которой установлено монокристаллическим РСА.

## СИНТЕЗ ФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОВ

**В.Е. Тарабанько, М.Ю. Черняк, М.А. Смирнова, А.А. Морозов**

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

**Введение.** В последнее время активно исследуются новые методы получения высокорекреационных фурановых соединений из углеводной части возобновляемого растительного сырья, а именно 5-гидроксиметилфурфуrolа (5-ГМФ, II на рис. 1) и его галоген-аналогов – 5-бромметилфурфуrolа (5-БМФ), 5-хлорметилфурфуrolа (5-ХМФ) и 5-фторметилфурфуrolа (5-ФМФ). Эти соединения используют для синтеза фармацевтических препаратов, препаратов сельскохозяйственного назначения, различных химических реагентов, присадок к топливам, полупродуктов для полимерной промышленности [1–2]. Синтез их из нефтехимического сырья нецелесообразен ввиду сложности и дороговизны процессов. В то же время углеводы являются удобным возобновляемым сырьем для их получения и позволяют проводить процесс при определенных условиях в одну стадию.

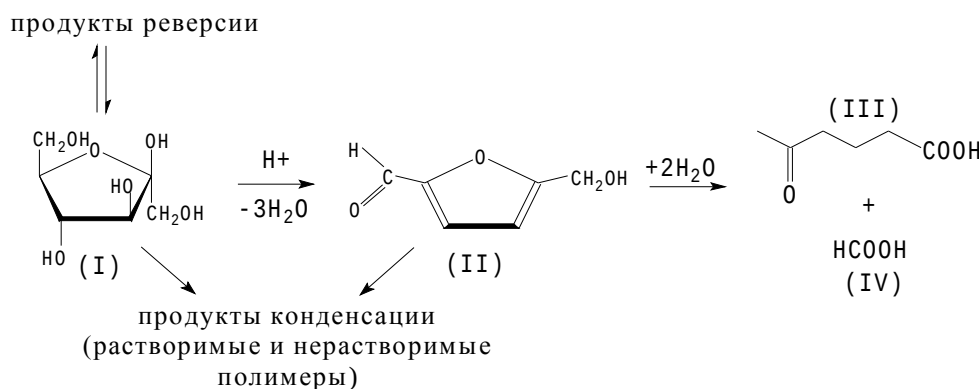


Рис. 1. Общая схема конверсии углеводов в 5-ГМФ

Получение 5-ГМФ из гексозных углеводов осложнено побочным процессом образования гуминовых веществ, также конверсией образующегося целевого продукта в левулиновую кислоту (ЛК, III на рис. 1). Последнюю реакцию можно подавить двумя способами: повышение температуры процесса более 200 °С [3] или использование неводных растворителей при умеренных температурах (около 100 °С) [4]. Традиционные высокотемпературные процессы отличаются сложным аппаратным оформлением и низкими выходами [5]. Большинство применяемых для выделения 5-ГМФ растворителей отличаются высокой токсичностью (нитрилы) [6], высокими температурами кипения (полиэтиленгликоль, диметилсульфоксид) [7–8] или нестабильностью в кислых средах (кетоны) [6]. Эффективный способ синтеза 5-ГМФ предполагает использование доступного и низкокипящего растворителя.

Для синтеза 5-галогенметилфурфуролов, как правило, применяют двухфазные системы и различные опасные и специфические галогенирующие реагенты или неудобные в использовании сухие газообразные галогенводороды [9–10].

В настоящей работе нами исследованы возможности получения 5-ГМФ в системах вода - диоксан и вода - бутанол при умеренных температурах, а также одностадийного синтеза 5-галогенметилфурфуролов.

**Экспериментальная часть.** Эксперименты по получению 5-ГМФ из фруктозы проводили в термостатированной колбе. Смесь углевода, катализатора и органического растворителя кипятили с обратным холодильником, периодически отбирая пробы фаз или смеси для анализа методом ГХ (КРИСТАЛЛ 2000М). Реакционную массу нейтрализовали гидрокарбонатом натрия, отгоняли растворитель на ротационном испарителе и трижды экстрагировали 5-ГМФ толуолом, который также упаривали при пониженном давлении.

Для получения 5-БМФ в настоящей работе была использована новая каталитическая двухфазная система на основе бромида калия и серной кислоты. Генерирование бромоводорода осуществлялось прикапыванием эквимолярного количества концентрированной серной кислоты в толуол (по отношению к KBr). Для синтеза 5-ХМФ использована аналогичная двухфазная система. Синтез продукта осуществлялся прикапыванием в разогретый толуол смеси концентрированной соляной кислоты и углевода. Для получения 5-ФМФ, смесь 5-БМФ в ацетонитриле, гидрофторида калия и дибензо-краун-8 кипятили в течение 20 ч при постоянном перемешивании. Расход субстрата и накопление продукта во всех экспериментах контролировали газохроматографически. После проведения реакции органическую фазу отгоняли, остаток перегоняли в вакууме.

Полученные вещества и побочные продукты реакций идентифицировали в Центре Коллективного Пользования КНЦ СО РАН с помощью ЯМР-спектроскопии (Bruker Avance III 600 MHz) и хромато-масс-спектрометрии (Agilent 7890A).

**Результаты и обсуждение.** Для низкотемпературного получения 5-ГМФ из фруктозы нами предложены новые кислотно-каталитические системы вода-диоксан в присутствии соляной кислоты и вода-бутанол в присутствии гидросульфатов натрия и калия в качестве катализаторов.

Диоксан является подходящим растворителем для проведения процесса конверсии по таким критериям, как летучесть, стабильность и отсутствие побочных продуктов. Выходы 5-ГМФ определяются в основном концентрацией углевода в растворе и достигают 70 мол.% в пересчете на субстрат. Концентрация органического растворителя, достаточная для подавления регидратации 5-ГМФ и получения его в качестве основного продукта, составляет 70–90 об.%.

Применение гидросульфатов натрия и калия обеспечивает регенерацию системы вода-бутанол после экстракции 5-ГМФ и благодаря высокой каталитической активности – проведение процесса при атмосферном давлении. Выход целевого продукта в этих условиях из фруктозы достигает 60–70 мол.% в пересчете на углевод.

Для получения 5-бромметилфурфуrolа нами использовалась новая каталитическая двухфазная система на основе бромида калия и серной кислоты (рис. 2) [11]. Выход продукта при температурах 85–95 °С достигает 70 мол.%, причем достигается он только при условии постепенного, в течение всего эксперимента, прибавления серной кислоты.

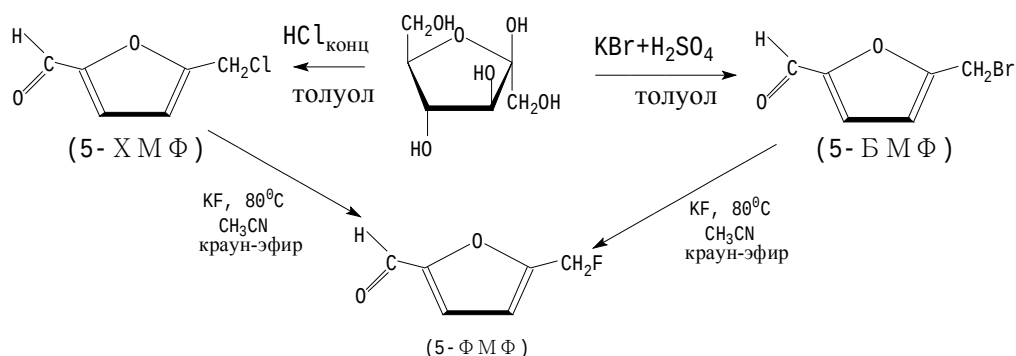


Рис. 2. Общая схема конверсии углеводов в 5-галогенметилфурфуры

Получение 5-ХМФ осуществляли в системе концентрированная соляная кислота – фруктоза – толуол: отношение фаз 1 : 10 при 80–95 °С и мольном отношении фруктоза – HCl 1 : 5. Выход продукта достигает 60–70 мол. %.

Специфические свойства фторид-иона, в особенности его слабые нуклеофильные свойства, уступающие большинству используемых реакционных сред, не позволяют получить 5-фторметилфурфурол с приемлемым выходом ионным обменом между фторидом серебра и 5-БМФ. Определенные сложности связаны и с растворимостью, как субстрата, так и фторида серебра [12]. В литературе синтез и физико-химические характеристики 5-фторметилфурфуrolа не описаны.

Для его получения нами использован общий подход с использованием краун-эфиров. 5-ФМФ получен в чистом виде при взаимодействии 5-БМФ с гидрофторидом калия в ацетонитриле в присутствии дибензо-24-краун-8. Выход 5-фторметилфурфуrolа достигает 60 мол.% в пересчете на 5-БМФ. Структура целевого продукта впервые установлена методами ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

**5-фторметилфурфурол.**  $T_{\text{кип}}$  98 °С (0,2 мм. рт. ст.).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 5,4 (д 2H,  $-\text{CH}_2-$ ,  $J_{\text{H-F}}^2 = 48 \text{ Гц}$ ), 6,7 (д/д 1H  $\text{CH}_{\text{фур}}$ ,  $J_{3\text{H-F}}^2 = 1,38 \text{ Гц}$ ,  $J_{3\text{H-4H}}^2 = 3,60 \text{ Гц}$ ), 7,3 (д/д 1H  $\text{CH}_{\text{фур}}$ ,  $J_{4\text{H-F}}^2 = 1,38 \text{ Гц}$ ,  $J_{3\text{H-4H}}^2 = 3,54 \text{ Гц}$ ), 9,7 (с 1H CHO). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 178,2 (с C1), 154,5 (д C5,  $J_{\text{C-F}}^2 = 18,5 \text{ Гц}$ ), 148 (с C2), 121,5 (с C3), 113,2 (д C4,  $J_{\text{C-F}}^2 = 6 \text{ Гц}$ ), 75,5 (д C6,  $J_{\text{C-F}}^2 = 166,2 \text{ Гц}$ )

Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %):  $\text{M}^+$  128 (100), 127(75), 110 (3), 99 (35), 81 (3), 80 (3), 71 (45), 70 (26), 69(23), 53(15), 52(20), 51 (100), 50(50), 49(10).

**Заключение.** Таким образом, нами реализованы новые возможности синтеза 5-ГМФ и его галогенпроизводных при умеренных (около 100 °С) температурах с достаточно высокими выходами.

### Список литературы

1. Corma A. // Chem. Rev. 2007. V. 107. Pp. 2411–2502.
2. Rosatella A.A., Simeonov S.P. // Green Chem. 2011. V. 13. Pp. 754–793.
3. Тимохин Б.В., Баранский В.А. // Успехи химии. 1999. Т. 68. №1. С. 80–93.
4. Kuster B.F.M. // Starch/Starke. 1977. №3. Pp. 99–103.
5. Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю., Непомнящий И.В., Смирнова М.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2006. №14. С. 53–75.
6. Pat. 4339387 (US). Process for manufacturing 5-hydroxymethylfurfural / G. Fleche / 13.07.1982.
7. Kuster B.F.M., van der Baan H.S. // Carb. Res. 1977. V. 54. P. 177–183.
8. Kei-ichi S. // Chem. Lett. 2000. V. 1. Pp. 22–23.
9. Newth F.H. // J. Chem. Soc. 1947. Pp. 396–398.
10. Hortsman H.F. // J. Chem. Soc. Trans. 1910. V. 3. Pp. 361–365.
11. Pat. 2429234 (RU) / Tarabanko V.E., Chernyak M.Yu., Smirnova M.A. / 20.09.2011.
12. Черняк М.Ю., Тарабанько В.Е., Морозов А.А. // J. Siberian Federal University. Chemistry. 2011. №4. С. 191–198.

# РАСЧЕТ ВКЛАДОВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ МОЛЕКУЛЫ ХЛОРОФИЛЛА А И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ НА ПРИМЕРЕ МОДЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

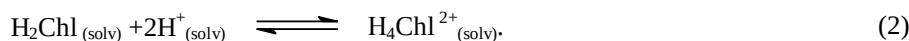
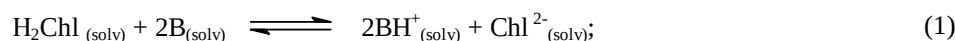
В.В. Макаров, С.О. Кручин, Д.Б. Березин

Научно-исследовательский институт макрогетероциклов Ивановского государственного химико-технологического университета, пр. Ф. Энгельса, 7, Иваново, 153000 (Россия),  
e-mail: berezin@isuct.ru

Хлорофиллы, среди которых различают производные *a*, *b*, *c* и *d*-рядов, относятся к полифункциональным макрогетероциклическим пигментам природного происхождения. Роль этих соединений в природе трудно переоценить, хотя бы по той причине, что молекула хлорофилла инициирует световую стадию фотосинтеза – процесса, обеспечивающего биосинтез органических веществ в растительном мире [1]. Ежегодно возобновляемые запасы хлорофилла в природе составляют  $10^{12}$ – $10^{14}$  т. Хлорофилловые производные нашли применение в промышленности в качестве пигментов пищевого и текстильного назначения [2, 3], а также медицинских препаратов – фотосенсибилизирующих средств в диагностике и фотодинамической терапии опухолевых заболеваний [4], иммуностимуляторов и т.д.

В силу полифункциональности хлорофилла характер взаимодействия молекулы с биоокружением *in vivo* или в моделирующем его многокомпонентном растворе [5] является очень сложным. К настоящему времени не известны вклады отдельных функциональных групп хлорофилловой молекулы в изменение реакционной способности макрогетероцикла. Вместе с тем в литературе имеются данные, позволяющие оценить вклады некоторых фрагментов производных хлорофилла в общую сольватацию молекул [5], а также влияние некоторых заместителей на скорости образования и диссоциации металлохлорофиллов [2].

В настоящей работе предпринята попытка количественной оценки вкладов заместителей в молекулах наиболее распространенных в растительном мире хлорофиллов *a* и *b*, а также некоторых их модифицированных производных – феофорбидов и хлорина *e*<sub>6</sub>. В качестве модельных выбраны реакции кислотно-основного взаимодействия хлорофилловых лигандов (H<sub>2</sub>Chl), являющихся ароматическими двухосновными кислотами (1) и двухкислотными основаниями (2) [6]:

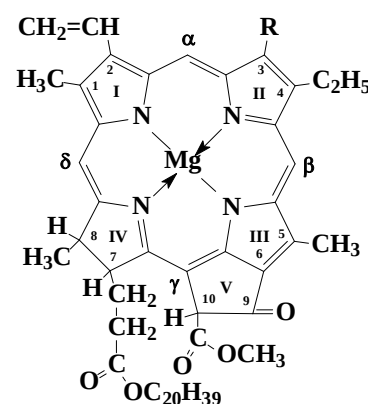


Известно, что электронные влияния функциональных групп в хлориновом  $\pi$ -макроцикле эффективно передаются на кислотно-основные центры –N= и -NH молекулы хлорофилла [6], поэтому использование реакций 1 и 2 для решения поставленной задачи можно считать оправданным.

Оптимизацию геометрии и расчет кислотно-основных характеристик молекул производили полуэмпирическим методом AM1. Ранее было показано, что расчетные параметры кислотно-основных равновесий с участием порфиринов (включая хлорофилловые производные), полученные полуэмпирическими методами, хорошо согласуются с экспериментальными константами процессов (1) и (2) [7]. Исходя из полученных величин теплот образования хлорофилловых производных H<sub>2</sub>Chl ( $\Delta H_{f(0)}$ ) и их ионных форм ( $\Delta H_{f(-2)}$ ,  $\Delta H_{f(+2)}$ ), рассчитывали энтальпии депротонирования молекул ( $\Delta H_{(-2)}$ ) и энергии их протонного сродства ( $\text{PA}\Sigma^0$ ) в вакууме при образовании дианионных и дикатионных частиц (3–4). При этом энтальпия образования протона  $\Delta H_f(\text{H}^+)$  составляет 367,2 ккал/моль [7].

$$\Delta H_{(-2)} = 2 \cdot \Delta H_f(\text{H}^+) + \Delta H_f(-2) - \Delta H_f(0); \quad (3)$$

$$\text{PA}\Sigma 0 = 2 \cdot \Delta H_f(\text{H}^+) + \Delta H_f(0) - \Delta H_f(+2). \quad (4)$$



Хлорофилл (MgChl): R = –CH<sub>3</sub> – *a*-ряд; R = –CHO – *b*-ряд



Оценено влияние на изменение кислотно-основных свойств хлорофиллов таких фрагментов их молекул, как неполярные метильные ( $-\text{CH}_3$ ), а также этильная ( $-\text{C}_2\text{H}_5$ ) и винильная ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) группы, фитильный остаток ( $-\text{C}_{20}\text{H}_{39}$ ), полярные карбоксильные ( $-\text{COOH}$ ) или сложноэфирные ( $-\text{COOCH}_3$ ,  $-\text{COOC}_{20}\text{H}_{39}$ ) заместители в зависимости от их числа, а также формильная группа ( $-\text{CHO}$ ); наличие циклопентанонного (V) кольца и карбонильной функции в его составе; наличие гидрированного пиррольного цикла (IV), свидетельствующего о переходе от порфиринов к хлоринам.

Анализ полученных данных показывает, что удаление из молекулы хлорофилла отдельных вышеперечисленных структурных элементов может приводить к изменению кислотно-основных свойств макроцикла – в количественном выражении не более чем на 2,5% от величин  $\Delta\text{H}_{(-2)}$  и  $\text{PA}_{\Sigma}^0$ . Выявлено, что значительное влияние на  $\text{NH}$ -кислотность и  $\text{N}$ -основность молекул оказывают заместители электроноакцепторной природы, находящиеся в сопряжении с основным  $\pi$ -хромомом, а также изменение протяженности самой  $\pi$ -системы и ее модификация.

### Список литературы

1. Неорганическая биохимия. В 2-х т. / Под ред. Г. Эйхгорна. М., 1978. 1437 с.
2. Березин Б.Д., Ениколопан Н.С. Металлопорфирины. М., 1988. 158 с.
3. Березин Б.Д., Румянцев С.В., Морыганов А.П., Березин М.Б. // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 2. С. 197.
4. Bonnett R. Chemical aspects of photodynamic therapy. London, 2000. 285 p.
5. Березин М.Б. Термохимия сольватации хлорофилла и родственных соединений. М., 2008. 252 с.
6. Андрианов В.Г., Березин Д.Б., Малкова О.В. Кислотно-основные свойства порфиринов / Успехи химии порфиринов; под ред. О.А. Голубчикова. Т. 3. С-Пб, 2001. С. 107.
7. Stuzhin P.A. // J. Porph. Phthaloc. 2003. V. 7, N12. P. 813.

## ГЕРБОЛИД А ИЗ *ARTEMISIA PORRECTA* KRASCH. EX *POLJAKOV*

**А.С. Кишкентаева, Н.Д. Альмурзин, Р.И. Джалмаханбетова, А.Е. Есенбаева, Г.А. Атажанова,  
С.М. Адекенов**

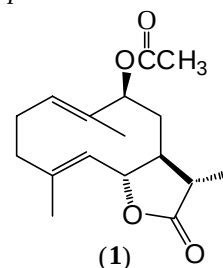
АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», Караганда, 100009  
(Республика Казахстан), e-mail: phyto\_pio@mail.ru

Род *Artemisia* L. – один из крупнейших в семействе сложноцветных (Asteraceae), который в химическом отношении остается интересным, так как является источником многих вторичных метаболитов, таких как терпеноидов, флавоноидов и кумаринов [1–3]. В связи с этим, мы изучали надземные органы полыни длинной (*Artemisia porrecta* Krasch. ex Poljakov), произрастающей в Южно-Казахстанской области Республики Казахстан [4].

Надземную часть (листья, цветочные корзинки, бутоны) полыни длинной (*Artemisia porrecta* Krasch. ex Poljakov), собранной в фазу цветения в ущелье Домбра-Сырнай Южно-Казахстанской области, трижды экстрагировали хлороформом. Затем провели водно-спиртовую обработку полученного экстракта и отфильтровали осадок. В дальнейшем фильтрат обработали хлороформом при соотношении 1 : 1. Полученную сумму экстрактивных веществ хроматографировали на колонке с силикагелем (соотношение сумма : носитель = 1 : 25). При элюировании колонки смесью петролейный эфир и этилацетат (9 : 1) выделено бесцветное кристаллическое вещество (**1**) с т.пл. 168–170 °С. Выход составил 0,68 г (0,015% в расчете на воздушно-сухое сырье).

В ИК-спектре присутствуют полосы поглощения, характерные для карбонильной группы  $\gamma$ -лактона (1768  $\text{cm}^{-1}$ ), сложноэфирной группы (1721  $\text{cm}^{-1}$ ), двойной связи (1661  $\text{cm}^{-1}$ ). УФ-спектре имеется максимум поглощения при 205 нм. В масс-спектре (**1**) присутствует пик молекулярного иона  $m/z$  292.2  $[\text{M}]^+$ . Согласно данным масс-спектроскопии высокого разрешения (**1**) имеет брутто-формулу  $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_4$ .

При сравнении спектральных данных (ИК-, УФ-, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ) с литературными вещество (**1**) оказалось сесквитерпеновым лактоном 9 $\beta$ -ацетокси-6 $\beta$ ,7,11 $\alpha$ (H)-гермакр-1(10),4(5)-диен -12,6-олидом (герболид А), ранее выделенное из *Artemisia herba alba* [5].



### Список литературы

1. Кагарлицкий А.Д., Адекенов С.М., Куприянов А.Н. Сесквитерпеновые лактоны растений Центрального Казахстана. Алма-Ата, 1987. 240 с.
2. Прибыткова Л.Н., Адекенов С.М. Гылым, Алматы, 1999. 300 с.
3. Malikov V.M., Saidkhodzhaev A.I. // Chem. Nat. Comp. 1998. N2. Pp. 202.
4. Павлов Н.В. Флора Казахстана. Алма-Ата, 1966. 639 с.
5. Segal R., Feuerstein I., Duddeck H., Kaiser M., Danin A. The sesquiterpene lactones from two populations of *Artemisia herba alba* // Phytochemistry. 1983. V. 22. Pp. 129–131.

## НИМФАЙОЛ ИЗ *ARTEMISIA NITROSA* WEB.

**А.Е. Есенбаева, Р.И. Джалмаханбетова, А.С. Кишкентаева, С.М. Адекенов**

АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», Караганда, 100009  
(Республика Казахстан), e-mail: phyto\_pio@mail.ru

Род полынь (*Artemisia* L.) широко распространен во всех географических и экологических зонах и состоит из более чем 500 видов. Из них 82 вида произрастает на территории Республики Казахстана, и в формировании травяного покрова им принадлежит одно из самых важных мест [1]. Выделенные соединения из данного рода растений обладают широким спектром биологической активности: цитотоксической, противоопухолевой, антиплазматической [2–4].

Полынь селитряная (*Artemisia nitrosa* Web.) произрастает в степной и пустынных зонах на солончаковых лугах, солончаках, солонцеватых степных лугах, по берегам соленых озер и галечникам рек [5]. Ранее нами из данного вида растения выделены сесквитерпеновые лактоны  $\alpha$ -сантонин, артемин и нитрозин [6].

В продолжение исследования химического состава надземной части *Artemisia nitrosa* Web., собранной в фазу бутонизации в горах Кент Каркаралинского района Карагандинской области Республики Казахстан в июле 2010 г., хроматографическим разделением смолки, полученной хлороформной экстракцией 1,2 кг сырья на колонке с силикагелем системой растворителей петролейный эфир – этилацетат 1 : 19 выделили бесцветное кристаллическое вещество **1** состава  $C_{25}H_{42}O$  с т. пл. 130 °С (с разл.). Выход 0,045 г. (0,0045% в перерасчете на воздушно – сухое сырье).

В ИК-спектре ( $cm^{-1}$ ) **1** наблюдались полосы поглощения гидроксильной группы (3302), двойной углерод-углеродной связи (1666).

Спектры  $^1H$  и  $^{13}C$  ЯМР **1** интерпретированы с использованием данных двумерного ЯМР  $^1H$ - $^1H$  (COSY) и  $^{13}C$ - $^1H$  (COLOC).

Таким образом, в результате химического изучения полыни селитряной, нами выделено соединение **1**, строение которого установлено на основании ИК-,  $^1H$  и  $^{13}C$  ЯМР-спектров, идентифицированное как стероид нимфайол, ранее выделенный из другого растения *Nymphaea stellata* (Willd.).

Нимфайол **1** выделен из *Artemisia nitrosa* Web. впервые.

### Список литературы

1. Кагарлицкий А.Д., Адекенов С.М., Куприянов А.Н. Сесквитерпеновые лактоны Центрального Казахстана. Алма-Ата, 1987. 240 с.
2. Ortet R., Prado S., Mouray E., Thomas O.P. // *Phytochemistry*. 2008. V. 69. Pp. 2961.
3. Адекенов С.М., Мухаметжанов М. Н., Куприянов А. Н., Кагарлицкий А. Д. // *Химия природных соединений*. 1982. Т. 5. С. 655.
4. Ахметова С.Б., Джалмаханбетова Р.И., Аксартон Р.М., Атажанова Г.А., Адекенов С.М. // *Российский биотерапевтический журнал*. 2005. Т. 4. С. 47.
5. Павлов Н.В. Флора Казахстана. Алма-Ата, 1966, 639 с.
6. Адекенов С.М., Харасов Р.М., Куприянов А.Н., Турмухамбетов А.Ж. // *Химия природных соединений*. 1986. Т. 5. С. 644.
7. Subash-Babu P., Ignacimuthu S., Agastian P., Varghese B. // *Bioorganic and Medical Chemistry*, 2009. V. 17. P. 2864.
8. Ignacimuthu S., Subash-Babu P. The Patent Office Journal. 1567/CHE/ 2007A. 2007.

## ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМОСТИ СУБСТАНЦИЙ ФЛАВОНОИДОВ РУТИНА, КВЕРЦЕТИНА И ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА

А.В. Душкин<sup>1</sup>, С.А. Гуськов<sup>1</sup>, Е.С. Метелева<sup>1</sup>, Л.Н. Прибыткова<sup>2</sup>, Е.Н. Медведева<sup>3</sup>,  
Л.А. Остроухова<sup>3</sup>, В.А. Бабкин<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия), e-mail: dushkin@solid.nsc.ru*

<sup>2</sup>*Сибирский государственный медицинский университет Росздрава, ул. Московский тракт, 2, Томск, 634050 (Россия), e-mail: pln56@mail.ru*

<sup>3</sup>*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 (Россия), e-mail: babkin@irioch.irk.ru*

Флавоноиды группы флавонолов – рутин, кверцетин и флаванол дигидрокверцетин широко используются в составе БАД и лекарственных средств как эффективные антиоксиданты, капилляропротекторы, обладающие антиатеросклеротическим действием, снижающие риск развития сердечно-сосудистых заболеваний и ишемических поражений головного мозга. Однако субстанции этих флавоноидов имеют весьма низкую водорастворимость (~0,1–1,0 г/л) и биодоступность при пероральном приеме. Это делает актуальным поиск путей повышения их растворимости с целью дальнейшего использования в производстве БАД и лекарственных средств повышенной эффективности. В литературе описан путь повышения водорастворимости и биодоступности рутина за счет образования его комплексов «включения» с гидроксипропил-бета-циклодекстрином [1]. Также отмечено повышение биодоступности дигидрокверцетина при получении его липосомальных суспензий [2]. В этих исследованиях использовался только жидкофазный путь получения комплексов или липосомальных дисперсий флавоноидов в водных растворах, что затрудняет или делает невозможным получение твердых пероральных препаратов на их основе.

Авторами настоящего сообщения разработан твердофазный механохимический путь повышения водорастворимости малорастворимых лекарственных веществ. Суть нашего подхода заключается в получении твердых дисперсий субстанций флавоноидов с вспомогательными веществами различной химической природы. Увеличение растворимости флавоноидов и повышение эффективности фармакологического действия, в зависимости от их физико-химических свойств, достигается:

- образованием водорастворимых супрамолекулярных комплексов с полисахаридами по типу «гость – хозяин»;
- образованием водорастворимых ионизированных форм/солей.

При этом высвобождение субстанций флавоноидов в водный раствор из механохимически полученных дисперсий происходит в виде комплексов и водорастворимых солей, что резко увеличивает их растворимость.

При осуществлении подхода образования супрамолекулярных комплексов, в качестве молекул комплексообразователей мы использовали полисахариды арабиногалактан из лиственницы Сибирской и лиственницы Гмелина (ММ ~ 14–17 кДа) и арабиногалактан-протеин из акации (Фибрегам, ММ ~ 250 кДа), отличающиеся высокой водорастворимостью. Также был использован низкомолекулярный моносахарид сорбит. Во всех случаях при растворении механохимически полученных дисперсий достигалось значительное увеличение растворимости флавоноидов. Наиболее эффективным комплексообразователем являлся арабиногалактан из лиственницы, при котором достигалось увеличение растворимости до ~10<sup>1</sup>–10<sup>2</sup> раз.

Мы также исследовали возможность повышения растворимости за счет кислотно-основных свойств флавоноидов, а именно, возможность ионизации их молекул в щелочных средах. Для этого нами были получены дисперсии субстанций флавоноидов с карбонатами кальция и магния, используемыми в производстве БАД и лекарственных средств. В этих случаях при растворении механохимически полученных дисперсий также достигалось значительное увеличение растворимости флавоноидов. Наиболее эффективным вспомогательным веществом – щелочным агентом – является основной карбонат магния, также обеспечивавший повышение водорастворимости флавоноидов до ~10<sup>1</sup>–10<sup>2</sup> раз. Таким образом, оба использованных подхода показали свою эффективность [3–5].

Полученные образцы демонстрировали увеличение антиоксидантной активности, а также капилляропротективных свойств в испытаниях *in vivo*. Таким образом, механохимически полученные в настоящей работе твердые дисперсии рутина, кверцетина и дигидрокверцетина с полисахаридами и карбонатами металлов являются перспективной основой для создания усовершенствованных БАД и лекарственных средств.

## Список литературы

1. Miyake K., Arima H., Hirayama F., Yamamoto M., Horikawa T., Simiyoshi H., Noda S., Uekava K. Improvement of solubility and oral bioavailability of rutin by complexation with 2-hydroxypropyl-beta-cyclodextrin // *Pharm. Development and Technology*. 2000. V. 5, N3. Pp. 399–407.
2. Жердев В.П., Колыванов Г.Б., Литвин А.А., Сариев А.К., Виглинская А.О., Геккиев Б.И., Григорьев А.М., Горлов В.В. Сравнительная фармакокинетика дигидрокверцетина у крыс после введения внутрь в виде субстанции и липосомального препарата фламена D // *Экспериментальная и клиническая фармакология*. 2010. Т. 73, №1. С. 23–25.
3. Прибыткова Л.Н., Гуськов С.А., Душкин А.В., Писарева С.И. Механохимическое получение водорастворимых композиций на основе кверцетина // *Химия природных соединений*. 2011. №3. С. 333–336.
4. Патент №2421215 (РФ). Композиция с повышенной фармакологической активностью на основе дигидрокверцетина и растительных полисахаридов (варианты) / А.В. Душкин, Е.С. Метелева, В.П. Тихонов, В.А. Бабкин, Ю.А. Колесник, И.А. Родина, Е.Ю. Белянкина, Т.В. Шевченко / 20.06.2011.
5. Medvedeva E.N., Neverova N.A., Ostroukhova L.A., Babkin V.A., Guskov S.A., Meteleva E.S., Dushkin A.V. Mechanical composites based on biologically active compounds from larch wood // *Chemistry of Natural Compounds*. 2010. V. 46, N2, Pp. 212–215.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ГИПЕРИЦИНА В СОСТАВЕ ТРАВЫ ЗВЕРОБОЯ СПЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

**И.О. Ломовский<sup>1,2</sup>, А.А. Политов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128  
(Россия)*

<sup>2</sup>*НОЦ «Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии» Новосибирского  
государственного университета, Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 (Россия),  
e-mail: lomovsky@solid.nsc.ru*

Трава зверобоя продырявленного (*Hypericum perforatum* L.) содержит уникальные антиоксидантные вещества нафтодиантронового ряда. Основными диантроновыми соединениями травы зверобоя являются гиперин, псевдогиперин, протогиперин, протопсевдогиперин. Содержание этих соединений может достигать 1% масс. Последнее два десятилетия лет проводится активное изучение и расширение рынка препаратов, полученных из экстрактов травы зверобоя.

Нафтодиантроновые соединения растворимы в большинстве органических растворителях. В воде гиперин растворим только при щелочных значениях pH, поэтому его биодоступные препараты обычно содержат растворимую солевую форму гиперина.

Поскольку гиперин быстро деградирует в растворах, исследования проводились с помощью твердофазных экспрессных спектроскопических методов. Изучались следующие химические формы гиперина:

1. Мономерная протонированная форма, присутствующая в полярных кислых растворах;
3. Мономерная солевая форма в полярных растворителях и в растворах щелочей;
2. Димерная протонированная форма, которая присутствует в неполярных растворителях и воде.

Все эти формы гиперина могут присутствовать в растительном сырье.

Целью нашей работы было выяснение того, в какой форме находится гиперин в растительном сырье, и изучение механохимической реакции гиперина в составе растительного сырья со щелочными реагентами для получения хорошо растворимой солевой формы.

Исследован спектр люминесценции чистого гиперина, адсорбированного на целлюлозе с добавками различной кислотности. При сорбции гиперина на целлюлозу без добавок и с кислотной добавкой в основном сорбируется димерная форма гиперина. При повышении щелочности подложки гиперин сорбируется в форме анионов.

Показано, что метод люминесцентной спектроскопии дает возможность контролировать образование щелочной формы и степень протонирования гиперина сорбированного на целлюлозу.

В растительном сырье кроме гиперина содержатся его аналоги, имеющие близкий спектр поглощения и люминесценции. Смесь данных соединений может иметь отличия в спектре излучения из-за взаимного влияния нафтодиантроновых соединений друг на друга и влияния других компонентов. Для исключения такого эффекта получен экстракт из растительного сырья, затем методом колоночной хроматографии выделена фракция с повышенным содержанием суммы нафтодиантроновых соединений. Данная фракция наносилась на целлюлозу с

добавками различной кислотности. Показано, что другие нафтодиантроновые соединения в незначительной степени искажают спектр люминесценции гиперидина и его изменения при реакции нейтрализации.

Изучен спектр люминесценции исходного растительного сырья и сырья после механохимической обработки со щелочью. Спектр исходного растительного сырья наиболее близок к спектру гиперидина на нейтральной или слабокислой целлюлозе. Следовательно, гиперидин в растительном сырье находится в виде протонированной молекулы или димеров.

При механической активации растительного сырья происходит изменение спектра люминесценции, аналогичное изменениям в чистом веществе при взаимодействии со щелочами, что свидетельствует об изменении кислотно-основной формы гиперидина. В данном случае гиперидин изначально находился в растительном сырье, а щелочь вносилась в систему твердофазным методом механохимической активации. Таким образом, можно утверждать, что реакция нейтрализации произошла непосредственно при механохимической обработке смесей порошков растительного сырья и щелочных добавок. Полученные данные доказывают возможность контролировать протекание механохимической реакции нейтрализации в матрице растительного сырья и кислотно-основную форму гиперидина методом люминесцентной спектроскопии.

*Работа была выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации на 2012-2013 гг. НШ-221.2012.3.*

## **ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА КАЧЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ СОДЕРЖАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ БЕРЕСТЫ**

**Ю.В. Лигостаева, М.А. Ханина**

*Новосибирский государственный медицинский университет, Красный проспект, 52, Новосибирск, 630091 (Россия), e-mail: benna89@mail.ru*

Изучение и внедрение в научную медицину новых растительных объектов стали одними из самых актуальных задач современной фармакогнозии.

В этом плане представляет интерес лекарственное растение береза повислая (*Betula pendula* Roth.) сем. Березовые (Betulaceae).

Береза относится к числу основных лесообразующих пород деревьев средней полосы России. В результате окорки березовой древесины на каждом крупном предприятии накапливается до 30 тыс. м<sup>3</sup> бересты, которые до настоящего времени не находят квалифицированного применения и чаще всего сжигаются [5]. Однако в березовой коре содержится ряд ценных химических веществ, что стимулирует исследования по разработке эффективных и экономически приемлемых методов их извлечения. Береста содержит большое количество биологически активных веществ (БАВ), среди которых преобладают бетулин и суберин [4, 5], 61 макро- и микроэлемент [2]. Исследования, проведенные в ведущих институтах страны, показали высокую антиоксидантную, антигипоксантную, гепатопротекторную, желчегонную, гиполипидемическую, противовоспалительную, противовирусную, противоопухолевую, адаптогенную, антимуtagenную, иммуномодулирующую активность бересты и ее экстрактов [1, 3, 4]. В связи с этим она представляет большой интерес для химической переработки с целью получения новых продуктов и БАВ для практической медицины.

Ранее проводились исследования влияния различных физических и химических факторов на кору березы для повышения выхода БАВ из нее [3]. При механохимической переработке растительного сырья БАВ подвергаются меньшему химическому воздействию по сравнению с известными технологиями и сохраняют близкий к исходному натуральный состав, оказываются более приемлемыми для организма животных и человека [6]. Однако исследований влияния механохимического измельчения на бересту не проводилось.

Цель исследования – провести исследование влияние механохимической обработки на качественный и количественный состав БАВ бересты.

**Материалы и методы.** Объектами для исследования служили образцы внешней части коры (бересты) Березы повислой (*Betula pendula* Roth.) сем. Березовые (Betulaceae), собранные в Новосибирской области (2011 г.). Использовались образцы сырья, измельченные на кофемолке, размер частиц – 3 мм (классически измельченная (КИ) и механохимически измельченные, представляющие собой порошок с различным размером частиц от 0,1 до 0,5 мм (МХИ). Исследовались сухие экстракты, полученные из 2-х образцов бересты: КИ и МХИ.

Общий фитохимический и товароведческий анализ образцов сырья и сухих экстрактов проведен фармакопейными и общепринятыми методиками. Анализ компонентного состава и количественного содержания биологически активных веществ (БАВ) проводили методами гравиметрии, хроматографии, спектрофотометрии, хро-

матоспектрофотометрии, масс-спектропии с индуктивно связанной плазмой. Расчеты содержания БАВ проводили в пересчете на абсолютно сухие сырье и экстракты.

**Результаты и обсуждение.** Определены товароведческие показатели для образцов бересты КИ и МХИ: влажность – для МХИ (2,1%), КИ (2,65%); по содержанию золы общей МХИ значительно превышает ( $1,58 \pm 0,08\%$ ) КИ ( $0,25 \pm 0,01\%$ ); зола, нерастворимая в 10% растворе кислоты хлористоводородной для МХИ –  $0,25 \pm 0,01\%$  и КИ –  $0,17 \pm 0,008\%$ .

Выполнен подбор оптимального экстрагента для извлечения БАВ из бересты. Использовали: воду очищенную, 10, 20, 40, 70, 80, 96% этиловый спирт. Установлено, что наилучшим экстрагентом является 80% этиловый спирт. При этом экстрактивных веществ больше в МХИ –  $36,85 \pm 1,84\%$ , чем в КИ –  $30,96 \pm 1,5\%$ .

В образцах бересты КИ и МХИ и их экстрактах установлено наличие тритерпеновых сапонинов, гидрокси-корчных и фенолкарбоновых кислот, флавоноидов, аминокислот, полисахаридов, дубильных веществ, кумаринов.

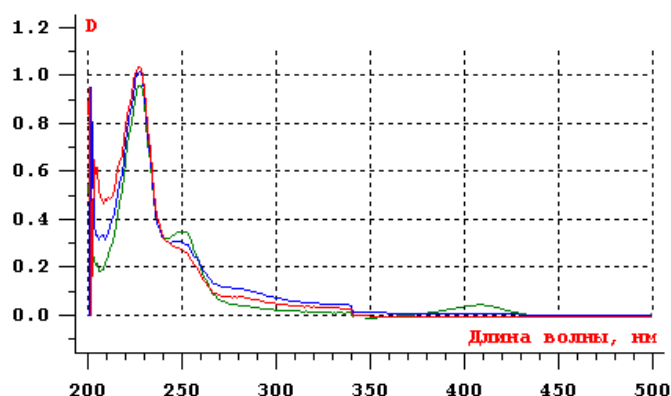
Исследован качественный состав аминокислот для КИ и МХИ бересты (аланин, триптофан, глутаминовая, аспарагиновая кислоты, лейцин). Установлено, что преобладающим компонентом является аланин (рис.), поэтому содержание суммы аминокислот рассчитывали в пересчете на данное вещество: для МХИ бересты –  $0,863 \pm 0,04\%$ , для КИ бересты –  $1,149 \pm 0,06\%$ .

В составе полифенольных соединений для образцов бересты МХИ и КИ обнаружены галловая кислота и танин, преобладающим компонентом является последний, поэтому содержание суммы полифенольных соединений рассчитывали в пересчете на танин: МХИ –  $7,515 \pm 0,4\%$ , КИ –  $6,923 \pm 0,35\%$ .

Таким образом, механохимическая обработка не однозначно влияет на выход БАВ: приводит к уменьшению выхода аминокислот и увеличивает выход полифенольных соединений.

Проведен анализ качественного состава и количественного содержания микро- и макроэлементов в образцах бересты (МХИ и КИ) и сухих экстрактах, полученных из них. Установлено, что по качественному составу элементов (61 элемент) исследуемые образцы бересты и экстрактов не различаются, однако по количественному содержанию элементов они значительно отличаются (табл.).

Спектр поглощения продуктов взаимодействия с 0,2% спиртовым раствором нингидрина: нижний – аланин; средний – извлечение из МХИ бересты; верхний – извлечение из КИ бересты (max 251 нм)



Содержание макро- и микроэлементов в бересте *Betula pendula* и в экстрактах (в мкг/г воздушно-сухой массы)

| № пп | Элемент | КИ береста | Экстракт из КИ | МХИ береста | Экстракт из МХИ |
|------|---------|------------|----------------|-------------|-----------------|
| 1    | 2       | 3          | 4              | 5           | 6               |
| 1    | Li      | 0,022      | 0,46           | 0,44        | 3,47            |
| 2    | Be      | <0,001     | <0,001         | <0,001      | 0,015           |
| 3    | B       | 1,53       | 62,8           | 12,5        | 92,8            |
| 4    | Na      | 47,6       | 1470,0         | 361,0       | 860,0           |
| 5    | Mg      | 171,0      | 1683,0         | 660,0       | 2549,0          |
| 6    | Al      | 21,7       | 130,0          | 249,01      | 66,0            |
| 7    | Si      | 164,0      | 530,0          | 197,0       | 398,0           |
| 8    | P       | 70,5       | 1155,0         | 492,0       | 1586,0          |
| 9    | K       | 332,0      | 4838,0         | 1984,0      | 10675,0         |
| 10   | Ca      | 239,0      | 3770,0         | 5750,0      | 5712,0          |
| 12   | V       | 0,077      | 0,84           | 0,50        | 0,20            |
| 13   | Cr      | 1,81       | 4,35           | 73,8        | 3,28            |
| 14   | Mn      | 142,0      | 1140,0         | 141,0       | 563,0           |
| 15   | Fe      | 19,2       | 114,0          | 757,0       | 69,2            |
| 16   | Co      | 0,033      | 0,44           | 0,59        | 1,19            |
| 17   | Ni      | 0,96       | 4,84           | 19,0        | 5,32            |
| 18   | Cu      | 6,93       | 28,8           | 5,36        | 7,07            |

| 1  | 2  | 3       | 4       | 5       | 6       |
|----|----|---------|---------|---------|---------|
| 19 | Zn | 52,1    | 388,0   | 69,5    | 148,0   |
| 22 | As | <0,0005 | <0,0005 | <0,0005 | <0,0005 |
| 23 | Se | 0,16    | 0,64    | 0,49    | 0,84    |
| 24 | Br | 1,01    | 48,0    | 0,76    | 21,7    |
| 25 | Rb | 0,20    | 3,36    | 1,67    | 8,87    |
| 26 | Sr | 2,30    | 21,0    | 34,3    | 35,9    |
| 30 | Mo | 0,031   | 0,15    | 0,51    | 0,11    |
| 31 | Ag | 0,014   | 0,091   | 0,020   | 0,024   |
| 32 | Cd | 0,12    | 0,46    | 0,33    | 0,21    |
| 33 | Sn | 0,23    | 1,37    | 2,75    | 0,45    |
| 34 | Sb | 0,010   | 1,32    | 0,27    | 0,49    |
| 35 | I  | 0,14    | 12,5    | 0,091   | 3,32    |
| 36 | Cs | 0,0029  | 0,021   | 0,064   | 0,055   |
| 37 | Ba | 5,75    | 42,0    | 40,3    | 48,2    |
| 39 | Ce | 0,027   | 0,14    | 0,26    | 0,040   |
| 55 | Au | 0,0011  | 0,016   | 0,0014  | 0,016   |
| 56 | Hg | 0,0068  | 0,030   | 0,0091  | 0,0077  |
| 57 | Tl | 0,0006  | 0,014   | 0,0087  | 0,051   |
| 58 | Pb | 0,10    | 17,3    | 1,20    | 0,98    |
| 59 | Bi | 0,053   | 1,54    | 0,67    | 0,3774  |

Было выявлено, что из МХИ бересты по сравнению с КИ берестой увеличивается выход практически всех элементов, за исключением Mn, Cu, Br, I. Больше всего в МХИ бересте установлено содержание (в порядке убывания): Ca, K, Fe, Mg, P, Na, Al, Si. Экстракт из МХИ значительно превышает по количественному содержанию большинства элементов исходное сырье. Однако при сравнении экстракта из сырья КИ и МХИ, большее содержание элементов наблюдается в экстракте КИ (за исключением следующих элементов: Be, Li, Tl, Ge, Co, Rb, Cs, W, K, Sr, Ca, Mg, B, P, Se, Ba, Ni – в порядке убывания).

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о значительном влиянии механохимической обработки на качественный состав и количественное содержание БАВ бересты, поэтому данный вид обработки сырья представляет интерес для дальнейшего более углубленного изучения.

### Список литературы

1. Ведерников Д.Н., Рошин В.И. Состав жирных и тритерпеновых кислот углеводородного экстракта из бересты *Betula pendula* (Betulaceae) // Растительные ресурсы. 2008. Т. 44, №3. С. 75–82.
2. Ким Т.В., Иванова И.И., Ханина М.А., Родин А.П., Грек О.Р. Элементный состав бересты и сухого экстракта // Фармация. 2011. №3. С. 27–30.
3. Кузнецов Б.Н., Левданский В.А., Еськин А.П., Полежаева Н.И. Выделение бетулина и суберина из коры березы, активированной в условиях «взрывного автогидролиза» // Химия растительного сырья. 1998. №1. С. 5–9.
4. Кузнецова С.А., Васильева Н.Ю., Калачева Г.С., Титова Н.М. и др. Получение диацетат бетулина из бересты коры березы и изучение его антиоксидантной активности // Фармация. 2008. №2. С. 152–165.
5. Кулагин Е.П., Кислицын А.Н., Рябков В.В. Использование отходов химической переработки коры в качестве удобрений // Хвойные бореальной зоны. 2003. Вып. I. С. 128–129.
6. Павлова А. С., Кершегольц Б.М. Разработка технологии механохимической обработки бересты с извлечением биологически активных веществ // Химия и технология растительных веществ: тез. докл. 4-й Всероссийской научной конференции. Сыктывкар, 2006. 52 с.

### КИНЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД В АНАЛИЗЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

**Е.И. Рябинина, Е.Е. Зотова, Н.И. Пономарева**

Воронежская государственная медицинская академия им. Н.Н. Бурденко, ул. Студенческая, 10,  
Воронеж, 394036 (Россия), e-mail: ryabinina68@mail.ru

Химическая кинетика находит все более широкое применение во многих областях знаний науки и практики, она глубоко проникает в биологию, биохимию, медицину, фармакологию, фармацию и др. Использование результатов химической кинетики в анализе веществ основано на прямых измерениях скорости реакций и закономерностях физической и химической динамики процессов. Кинетические методы определения веществ вы-

годно отличаются от других методов своей простотой и доступностью применяемой аппаратуры, селективностью с низким пределом обнаружения определяемых веществ, что делает эти методы особенно перспективными в анализе биологически активных веществ.

За последние 15–20 лет заметно возрос интерес в мировой практике к разработке кинетических методов определения веществ в медико-биологических объектах и сложных рецептурных смесях. Однако, отечественные исследования и кинетические разработки пока единичные.

Данное сообщение продолжает исследования по изучению кинетических закономерностей антиоксидантной эффективности биологически активных веществ и разработки их анализа в медико-фармацевтических объектах. Актуальность исследования обусловлена широким применением антиоксидантов в химической, пищевой технологии, производстве лекарственных средств. В последнее время в связи с открытием свободнорадикального механизма многих патологий, сформировалась новая область медицины – антиоксидантоterapia. Применение антиоксидантов в медицине связано не только с антиоксидантной активностью, но и растворимостью препаратов в воде, нетоксичностью. Расширение ассортимента антиоксидантов в технике и медицине, возможно только на основе достоверных, сопоставимых методов их тестирования. При этом особенно актуальной является разработка методов тестирования средств антиоксидантотерапии–биоантиоксидантов. Подбор нетоксичных водорастворимых антиоксидантов актуален также для новых направлений пищевой технологии и фармации, разрабатывающих водно-эмульсионные формы.

Все известные методы тестирования антиоксидантов делятся на кинетические и некинетические. Некинетические методы отличаются тем, что используются нестандартизированные субстраты, исследование ведут в некинетической области процессов окисления, а в качестве показателей используют концентрацию нестабильных пероксидов или вторичных продуктов.

Кинетические методы позволяют количественно оценить антирадикальную активность соединений по величине константы скорости обрыва цепей или суммарную антиоксидантную активность по величине периода индукции.

Представляется актуальным сравнение эффективности разных моделей тестирования биоантиоксидантов и разработка практических рекомендаций к их применению.

Целью работы является разработка и оценка эффективности кинетической модели тестирования растворимых в воде биоантиоксидантов по ингибированию реакции аутоокисления адреналина.

В качестве объекта исследования использовали готовое сырье надземной части Melissa лекарственной (*Melissa officinalis* L.) и шалфея лекарственного (*Salvia officinalis* L.) выпускаемой ЗАО фирма «Здоровье» и приобретенных в аптечной сети.

Водное извлечение готовилось путем нагревания около 1,5 г сырья со 100 мл воды на водяной бане с обратным холодильником в течение 20 мин. В полученном экстракте различными методами, в частности фармакопейными, исследовали биологически активные вещества. Потенциометрическим методом определяли содержание дубильных веществ. Количественное содержание флавоноидов определяли спектрофотометрически, а аскорбиновой кислоты титриметрическим методом. Погрешность измерения не превышала 5%, доверительный интервал вычисляли по стандартной процедуре с использованием коэффициента Стьюдента (доверительная вероятность составляет 0,95).

Об антиоксидантной активности исследуемого растительного сырья судили по их способности ингибировать аутоокисление адреналина *in vitro* и тем самым предотвращать образование активных форм кислорода.

Результаты количественного определения содержания биологически активных веществ в экстрактах представлены в таблице 1.

Динамика реакции аутоокисления адреналина имеет сигмовидный характер. Введение в реакционную смесь растительных экстрактов оказывает влияние на форму кривой. Ингибирующее действие рассматриваемых экстрактов проявляется в уменьшении значения оптической плотности (по сравнению с контрольной пробой) и в появлении индукционного периода.

Для оценки эффективности и механизма действия водорастворимых антиоксидантов использован метод математического моделирования. С этой целью в программе Microsoft Excel методом наименьших квадратов подбирали линии тренда и аппроксимирующие функции кинетических кривых. В таблице 2 приведены результаты математической обработки кинетической кривой аутоокисления адреналина в присутствии исследуемых экстрактов растительного сырья. В качестве критериев эффективности и механизма действия антиоксидантов (АО) использовали следующие кинетические параметры: периоды полного торможения ( $\tau_1$ ) и окончания ускорения ( $\tau_2$ ), ускорение ( $a$ ).

По характеру кинетическая кривая в присутствии адреналина отличается от таковых в присутствии экстрактов растительного сырья. Кинетическая кривая адреналина аппроксимируется одной параболой. При этом ее начало соответствует периоду окончания полного торможения, а наклон – ускорению процесса. Окисление протекает практически без периода торможения и с высоким ускорением.



Таблица 1. Состав водных экстрактов исследуемого растительного сырья

| Исследуемое растительное сырье | Содержание (%)    |             |                      |
|--------------------------------|-------------------|-------------|----------------------|
|                                | дубильных веществ | флавоноидов | аскорбиновой кислоты |
| <i>Melissa officinalis</i> L.  | 4,5115±0,0030     | 2,060±0,053 | 0,245±0,007          |
| <i>Salvia officinalis</i> L.   | 5,7680±0,0132     | 2,787±0,029 | 0,078±0,013          |
| <i>Achillea millefolium</i> L. | 2,840±0,018       | 1,940±0,013 | 0,098±0,006          |
| <i>Mentha piperita</i> L.      | 1,218±0,014       | 2,205±0,039 | 0,283±0,006          |
| <i>Satureja hortensis</i> L.   | 4,460±0,013       | 1,120±0,019 | 0,067±0,003          |
| <i>Hypericum perforatum</i> L. | 10,558±0,041      | 4,315±0,013 | 0,189±0,011          |

Таблица 2. Кинетические параметры и аппроксимирующие функции кинетических кривых окисления адреналина в присутствии экстрактов

| АО                             | $\tau_1$ , мин | $\tau_2$ , мин | a     | Функции                                            | Дисперсия        |
|--------------------------------|----------------|----------------|-------|----------------------------------------------------|------------------|
| Адреналин                      | –              | 10             | 0,050 | $y=0,0033x^2+0,04x-0,0118$<br>$y=0,0303x+0,2714$   | 0,9960<br>0,9675 |
| <i>Mentha piperita</i> L.      | 2,775          | 10             | 0,049 | $y=0,0015x^2+0,0775x-0,1597$                       | 0,9987           |
| <i>Achillea millefolium</i> L. | 3,239          | 10             | 0,045 | $y=0,017x+0,0001$<br>$y=0,0005x^2+0,0522x-0,1063$  | 0,9888<br>0,9996 |
| <i>Satureja hortensis</i> L.   | 3,55           | 10             | 0,042 | $y=0,0004x^2+0,0487x-0,1081$                       | 0,9996           |
| <i>Melissa officinalis</i> L.  | 4,125          | 10             | 0,037 | $y=0,0091x+0,0005$<br>$y=0,0004x^2+0,0303x-0,1133$ | 0,9951<br>0,9978 |
| <i>Salvia officinalis</i> L.   | 4,777          | 10             | 0,031 | $y=0,053x+0,0002$<br>$y=0,0003x^2+0,0294x-0,1144$  | 0,9945<br>0,9985 |
| <i>Hypericum perforatum</i> L. | 6,146          | 10             | 0,020 | $y=0,004x+0,0004$<br>$y=0,0002x^2+0,0989x-0,3124$  | 0,9845<br>0,9979 |

Кинетические кривые в присутствии экстрактов свидетельствуют об одинаковом, но более сложном механизме их действия, поскольку выделяются три участка зависимости. Первый и третий участки аппроксимируют прямыми линиями, второй – параболой. Окончание первого участка соответствует периоду торможения ( $\tau_1$ ), окончание второго участка соответствует периоду достижения максимальной скорости ( $\tau_2$ ), наклон соответствует ускорению ( $a$ ).

В присутствии экстрактов на всех кривых аутоокисления адреналина проявляется индукционный период ( $\tau_1$ ). Величина  $\tau_1$  увеличивается в ряду *Mentha piperita* L. < *Achillea millefolium* L. < *Satureja hortensis* L. < *Melissa officinalis* L. < *Salvia officinalis* L. < *Hypericum perforatum* L. (табл. 2), при этом обратнопропорционально изменяется величина ускорения ( $a$ ). Зависимость  $\tau_1 - a$  имеет линейный вид с дисперсией 0,9961, что указывает на рост антиоксидантной активности в приведенном ряду, который обусловлен содержанием БАВ в экстрактах (табл. 1). Скорее всего, именно во время индукционного периода БАВ и проявляют свое антиоксидантное действие. При истощении раствора (уменьшении концентрации БАВ) лимитирующей становится реакция окисления адреналина и на кривой наблюдается второй, более вертикальный участок, что подтверждается величиной периода достижения максимальной скорости и ускорения, которые имеют одинаковое значение на всех кинетических кривых.

Исследование характера функций (общий вид  $ax^2 + bx - c = 0$ ) дает дополнительную информацию, предвещающую результаты дифференцирования: увеличение коэффициента  $a$  соответствует большей эффективности аутоускорения; коэффициент  $b$  не отражает особенностей процесса; по величине коэффициента  $c$  можно судить об относительной концентрации БАВ, не израсходованного за время индукционного периода.

В целом, по результатам сравнения, можно предположить, что наклоны первого и второго участков кривой обусловлены протеканием сложных параллельных процессов: взаимодействие БАВ с кислородом и реакция окисления адреналина. На первом участке кривой лимитирующей является реакция взаимодействия антиоксидантов с кислородом, что описывается линейной функцией. Более сложную параболическую зависимость имеет второй участок, где лимитирующей становится стадия аутоокисления адреналина.

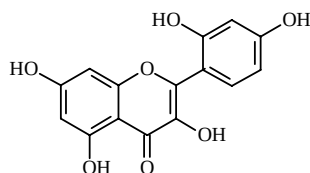
Результаты математической обработки однозначно свидетельствуют, что и период индукции и ускорение ( $a$ ) с одинаковой точностью и высокой достоверностью позволяют судить о эффективности антиоксидантной активности БАВ. Однако, по нашему мнению, для оценки АОА БАВ вполне достаточно определить индукционный период, т.к. его определение занимает меньше времени, описывается линейной функцией (более простому процессу и лимитируется окислением БАВ) и не требует сложной математической обработки.

# АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА МОРИНА В ЛЕКАРСТВЕННОМ РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ ПО ДАННЫМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

**Г.К. Зиятдинова, Э.Р. Зиганшина, Г.К. Будников**

Казанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008 (Россия),  
e-mail: Ziyatdinovag@mail.ru

Морин (3,5,7,2',4'-пентагидроксифлавоон) – один из природных растительных полифенолов, обладающий физиологической активностью [1, 2]. Он проявляет антиоксидантные свойства, действуя по различным механизмам: как ловушка активных форм кислорода, ингибитор ферментов, участвующих в образовании активных форм кислорода, хелатор металлов переменной валентности и репарант клеточных антиоксидантов типа  $\alpha$ -токоферола [3, 4].



Для определения морины обычно используют различные виды хроматографии, а также оптические методы.

Поскольку антиоксидантное действие связано с переносом электронов, то электрохимические методы нашли широкое применение для оценки антиоксидантных свойств биологически активных соединений, в частности, полифенолов [5]. В настоящей работе оценено электрохимическое поведение морины в условиях циклической вольтамперометрии и разработан способ его количественного определения в лекарственном растительном сырье.

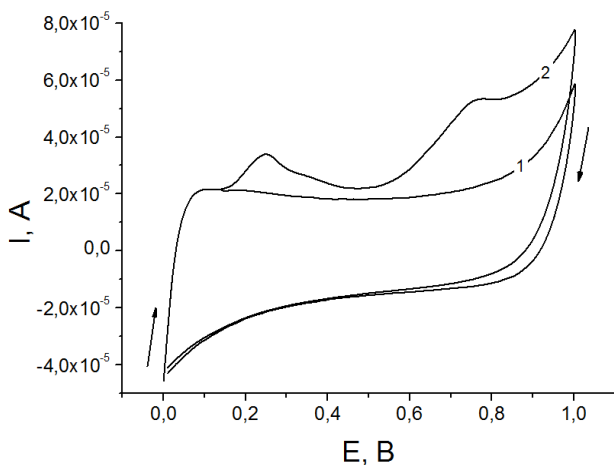
Установлено, что морин электроактивен на стеклоуглеродном электроде (СУЭ), модифицированном однослойными углеродными нанотрубками, функционализированными карбоксильными группами (ОУНТ-СООН) и 1 мкМ цетилпиридиния бромидом (ЦПБ). На циклических вольтамперограммах на фоне фосфатного буферного раствора pH 8,0 наблюдаются две необратимые ступени окисления при +0,25 и 0,78 В (рис.), что хорошо согласуется с литературными данными [6]. Потенциалы окисления свидетельствуют о способности морины легко окисляться, проявляя тем самым антиоксидантные свойства.

Первая ступень имеет форму пика, высота которого линейно связана с концентрацией морины в диапазоне 1–1000 мкМ. Уравнение регрессии имеет следующий вид:

$$I_{pa}=(-0,4\pm0,4)+(8,0\pm0,2)\times10^4\times C_{\text{морина}}, R=0,9991.$$

Предел обнаружения морины составляет 0,88 мкМ (по 3 $\sigma$ -критерию).

На основе полученных данных разработан способ определения морины в лекарственном растительном сырье, основанный на предварительной экстракции этанолом. Установлено, что максимальное извлечение достигается при трехкратной экстракции в течение 10 мин при соотношении 7 мл этанола на 1,5 г сырья. Результаты определения морины в лекарственном растительном сырье представлены в таблице.



Циклические вольтамперограммы 100 мкМ морины (кривая 2) на СУЭ/ОУНТ-СООН/1 мкМ ЦПБ электроде на фоне 5% этанола в фосфатном буферном растворе pH 8,0 (кривая 1). Скорость изменения потенциала 250 мВ/с

Результаты вольтамперометрического определения морина в лекарственном растительном сырье (n=5, P=0,95).

| Образец                                  | Содержание морина, мг/г | S <sub>r</sub> |
|------------------------------------------|-------------------------|----------------|
| Зверобоя трава ( <i>Hyperici herba</i> ) | 8,2±01                  | 0,011          |
| Чабреца трава ( <i>Serpylli herba</i> )  | 2,9±0,1                 | 0,028          |
| Липы цветки ( <i>Tiliae flores</i> )     | 2,99±0,03               | 0,008          |

Полученные результаты для цветков липы хорошо согласуются с результатами сорбционно-люминесцентного определения [7].

Разработанный способ определения морина, основанный на его электрохимическом окислении на твердом электроде в условиях циклической вольтамперометрии характеризуется простотой и надежностью получаемых результатов. Метод может быть применен для быстрой оценки антиоксидантных свойств и качества моринсо-державшего лекарственного растительного сырья.

### Список литературы

1. Makris D.P., Rossiter J.T. Hydroxyl free radical-mediated oxidative degradation of quercetin and morin: a preliminary investigation // J. Food Compos. Anal. 2002. V. 15, N. Pp. 103–113.
2. Gutierrez A.C., Gehlen M.H. Time-resolved fluorescence spectroscopy of quercetin and morin complexes with Al<sup>3+</sup> // Spectrochim. Acta. Part A. 2002. V. 58, N1. Pp. 83–89.
3. Song Y., Kang J.W., Wang Z.H., Lu X.Q., Gao J.Z., Wang L.F. Study on the interaction between CuL<sub>2</sub> and morin with DNA // J. Inorg. Biochem. 2002. V. 91, N3. Pp. 470–474.
4. Fang S.H., Hou Y. M., Chang W.C., Hsiu S.L., Lee C., Pei D., Chiang B.L. Morin sulfates/glucuronides exert anti-inflammatory activity on activated macrophages and decreased the incidence of septic shock // Life Sci. 2003. V. 74, N6. Pp. 743–756.
5. Ziyatdinova G., Aytuganova I., Nizamova A., Morozov M., Budnikov H. Cyclic voltammetry of natural flavonoids on MWNT-modified electrode and their determination in pharmaceuticals // Collect. Czech. Chem. Commun. 2011. V. 76, N12. Pp. 1619–1631.
6. Апрелькова Н.Ф., Матвеев Д.А., Арбузова Е.А., Карачун Т.В., Крайкивский П.Б. Вольтамперометрическое исследование морина // Химия растительного сырья. 2010. № 4. С. 83–86.
7. Бельтюкова С.В., Бычкова А.А. Сорбционно-люминесцентное определение морина в растительном сырье // Вестник одесского национального университета. 2008. Т. 13, вып. 12. С. 91–97.

## ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ СОКОВ СУККУЛЕНТНЫХ РАСТЕНИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

**Н.Н. Сажина, В.М. Мисин**

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, ул. Косыгина 4, Москва, 115573 (Россия)  
e-mail: Natnik48s@yandex.ru

В настоящее время суккулентные растения чрезвычайно популярны среди населения. В массовой литературе их рекомендуют не только как декоративные растения в домашних условиях, но и для использования некоторых из них в лечебных целях практически от всех болезней [1]. Однако результатов целенаправленных научных исследований полезных свойств (в частности, антиоксидантных) в литературе встречается немного, например [2, 3].

В настоящей работе представлены результаты измерений суммарного содержания антиоксидантов фенольного типа и их активности по отношению к кислороду и его радикалам в соках некоторых суккулентных растений двумя электрохимическими методами: амперометрическим и вольтамперометрическим, и проведен сравнительный анализ полученных результатов.

Соки были выжаты из разных вегетативных органов нескольких суккулентных растений: трех из семейства коммелиновых (*Commelinaceae*) – каллизия душистая («золотой ус») (*Callisia fragrans*), рео покрывальчатое (*Rhoeo spatacea*) и дихоризандра букетоцветная (*Dichorisandra fragrans*), и трех – из семейства толстянковых (*Crassulaceae*): каланхоэ Блоссфельда (*Kalanchoë blossfeldiana*), каланхоэ перистое (*Kalanchoë pinnatum*) и Каланхоэ Дегремона (*Kalanchoë daigremontiana*). Эти растения часто используются в комнатном цветоводстве, а некоторые из них относятся к лекарственным. Приготовленные соки хранили в морозильной камере при температуре -12 °С, а для исследований их размораживали до комнатной температуры. В обоих методах перед введением в измерительную ячейку исходные соки разбавлялись дистиллированной водой в 100 раз.

Сущность амперометрического метода заключается в измерении электрического тока, возникающего при окислении исследуемого вещества (или смеси веществ) на поверхности рабочего электрода при определенном потенциале. При этом потенциале происходит окисление групп –ОН природных фенольных антиоксидантов (R–OH). Электрохимическое окисление, протекающее по схеме R–OH → R–O<sup>•</sup> + e<sup>-</sup> + H<sup>+</sup>, может быть использо-

вано, по предложению авторов [4], как модельное при измерении активности поглощения свободных радикалов, которое осуществляется в соответствии с уравнением  $R-OH \rightarrow R-O\cdot + H\cdot$ . Обе реакции включают в себя разрыв одной и той же связи O–H. В этом случае способность к захвату свободных радикалов флавоноидами или другими полифенолами может измеряться величиной окисляемости этих соединений на рабочем электроде амперометрического детектора. Амперометрическая установка ЦветЯуза-01-АА [5], в которой используется этот метод, представляет собой электрохимическую ячейку со стеклоуглеродным анодом и катодом из нержавеющей стали, к которым приложена разность потенциалов 1,3 В. Анализируемая проба вводится в поток элюента, прокачиваемый насосом через электрохимическую ячейку. При прохождении пробы через ячейку регистрируется ток окисления АО, развертка которого во времени выводится на монитор компьютера. Регистрируемый сигнал (площадь под кривой тока) сравнивается с сигналом, полученным в тех же условиях для образца сравнения с известной концентрацией, в качестве которого в работе использовался кверцетин. Погрешность измерения величины содержания АО с учетом воспроизводимости результатов была менее 10%.

В качестве модельной реакции, лежащей в основе второго, вольтамперометрического метода, используется процесс электровосстановления кислорода (ЭВ  $O_2$ ). Реакция ЭВ  $O_2$  на электроде идет в несколько стадий с генерацией на поверхности электрода активных форм кислорода [6]:



Для определения АО активности различных соединений авторами метода [5] предложено использовать первую волну ЭВ  $O_2$ , соответствующую стадиям (1) – (3). При оценке влияния природы биологически активных веществ (БАВ) на процесс ЭВ  $O_2$  было установлено, что они по-разному влияют на данный процесс (табл. 1) [6].

За критерий антиоксидантной активности исследуемых веществ принимался кинетический критерий  $K$ , который отражает количество кислорода и его активных радикалов, прореагировавших с АО (или смесью АО) за единицу времени: для 2-й и 3-й групп АО:  $K = \frac{C_0}{t} (1 - \frac{I}{I_0})$ , для 1-й и 4-й групп веществ:  $K = \frac{C_0}{t} (1 - \frac{I_0}{I})$ ,

мкмоль/л·мин, где  $I$ ,  $I_0$  – максимальные значения тока ЭВ  $O_2$ , соответственно, в присутствии и отсутствии АО в растворе фоновой электролита,  $C_0$  – растворимость кислорода в фоновом электролите при нормальных условиях,  $t$  – время протекания реакции взаимодействия АО с активными кислородными радикалами. Для реализации данного метода был использован автоматизированный прибор «АОА» разработки фирмы «Полиант» (Томск) [6]. Для каждого образца было проведено 3–4 замера, и результаты усреднялись. Среднеквадратичное отклонение кинетического критерия  $K$  от среднего значения для всех исследованных образцов составило не более 30%. Результаты измерения суммарного содержания АО и их активности относительно кислорода и его радикалов  $K$  в соках исследуемых растений, полученные вышеописанными методами, представлены в таблице 2.

Таблица 1. Группы биологически активных веществ, отличающихся по механизму влияния на процесс ЭВ  $O_2$

| № группы                            | 1 группа                                                                    | 2 группа                                                                                            | 3 группа                                                                                                          | 4 группа                                                                                          |
|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Названия веществ                    | Каталаза, фталоцианины металлов, гуминовые кислоты                          | Соединения фенольной природы, витамины А, Е, С, В, флавоноиды, убинохинон, глюкоза                  | N, S, Se-содержащие соединения, амины, аминокислоты, активные альдегиды                                           | Супероксидисмутаза (СОД), порфирины металлов, цитохром С                                          |
| Влияние на ЭВ $O_2$                 | Увеличение тока ЭВ $O_2$ , сдвиг потенциала в отрицательную область         | Уменьшение тока ЭВ $O_2$ , сдвиг потенциала в положительную область                                 | Уменьшение тока ЭВ $O_2$ , сдвиг потенциала в отрицательную область                                               | Увеличение тока ЭВ $O_2$ , сдвиг потенциала в положительную область                               |
| Предполагаемый электродный механизм | Механизм ЕС* с последующей реакцией диспропорционирования перекиси водорода | Механизм ЕС с последующей химической реакцией взаимодействия АО с активными кислородными радикалами | Механизм СЕС с предшествующей и последующей химическими реакциями взаимодействия АО с кислородом и его радикалами | Механизм ЕС с каталитическим восстановлением кислорода через образование промежуточного комплекса |

\*Примечание: Е – электродная стадия процесса, С – химическая реакция

Таблица 2. Суммарное содержание АО и их активность относительно кислорода и его радикалов  $K$  в соках исследуемых растений

| № образца | Название растения                                               | Содержание АО, мг/л кверцетина | $K$ , мкмоль/л·мин |
|-----------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------|
| 1         | 2                                                               | 3                              | 4                  |
| 1         | Сок из листьев <i>Callisia fragrans</i> (каллизия душистая)     | 63,6                           | 0,72               |
| 2         | Сок из боковых стеблей (диаметр 4-5мм) <i>Callisia fragrans</i> | 279,6                          | 1,81               |
| 3         | Сок из листьев <i>Rhoeo spatacea</i> (рео покрывальчатое)       | 461,2                          | 2,45               |

| 1  | 2                                                                                 | 3     | 4    |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------|-------|------|
| 4  | Сок из листьев <i>Callisia fragrans</i>                                           | 73,2  | 0,83 |
| 5  | Сок из стеблей (диаметр 1,2мм) <i>Callisia fragrans</i>                           | 119,3 | 1,23 |
| 6  | Сок из деток <i>Kalanchoe blossfeldiana</i> (каланхоэ Блоссфельда)                | 251,3 | 1,78 |
| 7  | Сок из стебля (диаметр 6мм) <i>Dichorisandra fragrans</i> (дихоризандра душистая) | 38,41 | 0,52 |
| 8  | Сок из листьев <i>Dichorisandra fragrans</i> (дихоризандра душистая)              | 179,1 | 0,77 |
| 9  | Сок из листьев <i>Kalanchoe pinnatum</i> (каланхоэ перистое)                      | 201,5 | 1,99 |
| 10 | Сок из листьев с детками <i>Kalanchoe daigremontiana</i> (каланхоэ Дегремона)     | 742,4 | 4,12 |
| 11 | Сок из стебля (диаметр 5мм) <i>Kalanchoe daigremontiana</i>                       | 142,5 | 1,47 |
| 12 | Сок из травы <i>Callisia fragrans</i> + спирт этиловый                            | 70,2  | 0,88 |

Для образцов 1, 4, 7 и 12, где наблюдается небольшое содержание фенольных АО, вольтамперограммы имеют вид, характерный для веществ 3-й группы. Остальные образцы демонстрируют классический фенольный механизм, как соединения 2-й группы, и имеют высокие значения содержания АО и  $K$ , особенно образец 10. Как известно из литературы [2], антирадикальная активность сока «Золотого уса», измеренная ДФПГ методом, обусловлена, главным образом, присутствием в нем кумаринов, флавоноидов, фенолоксилов и витамина С. Это подтверждается и настоящими экспериментами, особенно для соков из боковых стеблей (образцы 2, 5), где «работают» классические АО. Активность и содержание АО в листьях значительно ниже (1, 4, 12), и преобладает 3-й механизм из табл.1, видимо за счет аминокислот [3]. Для всех проб соков каланхоэ получено достаточно высокое содержание АО и их активность, особенно для листьев каланхоэ Дегремона с детками (образец 10). Согласно справочной литературе, каланхоэ содержит такие активные АО, как флавоноиды: кверцетин, свободный кемпферол, флавоноидный гликозид, а также глицин, витамин С и другие АО. Каланхоэ богат полисахаридами, органическими кислотами: яблочная, лимонная и др., присутствуют также производные холестерина и метиловые эфиры. Повышенное содержание АО в «детках» каланхоэ подтверждает тезис о том, что они являются главными органами растения, в которых идет накопление полезных веществ, необходимых для его дальнейшего «размножения».

Сравнительный анализ результатов измерений содержания и активности АО в соках испытуемых растений показал высокую корреляцию ( $r=0,96$ ) между сопоставляемыми методами.

### Список литературы

1. Семенова Л.В., Ямпольский Ю.В. Лекарственные экзотические растения. СПб. 2003, Вып. 1.
2. Олеников Д.Н., Зилфикаров И.Н., Торопова А.А., Ибрагимов Т.А. // Химия растительного сырья. 2008. №4. С. 95–100.
3. Govindarajan R., Rastogi S., Vijayakumar M. // Biological & Pharmaceutical Bulletin. V. 26. Pp. 1424–1427.
4. Peyrat\_Maillard M.N, Bonnely S., Berset C. // Talanta. 2000. V. 51. Pp. 709.
5. Яшин А.Я. // Рос. хим. журн. 2008. Т. LII, №2. С. 130–135.
6. Korotkova E.I., Karbainov Y.A., Avramchik O.A. // Anal. and Bioanal. Chem. 2003. V. 375, №1-3. Pp. 465–468.

## СОДЕРЖАНИЕ АНТИОКСИДАНТОВ КАК КРИТЕРИЙ КАЧЕСТВА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

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 производители совершенствуют технологии получения масел с целью повышения их пищевой ценности. Сейчас на рынке продаются масла, полученные холодным или горячим прессованием, экстракцией, разной степени очистки. Дорогостоящие масла рекомендуют употреблять как БАД с целью пополнения организма витаминами и жирными кислотами. Витамин Е – токоферол (ТФ) – является одним из наиболее значимых липидных витаминов, его называют витамином молодости и продолжения рода. Участие витамина Е в обмене веществ многогранно: это и влияние на репродуктивную функцию организма, и укрепление клеточных мембран, и предохранение организма от перекисидации. Все жирные масла содержат до 11 гомологов витамина Е в пределах от 3–7 мг% (оливковое, кокосовое масла) до 100–170 мг% (хлопковое, соевое), и максимальное количество установлено в масле зародышей пшеницы (300 мг%) [1].

В настоящей работе мы измерили содержание антиоксиданта-токоферола в маслах одного вида от различных производителей, полученных разными технологиями.

*Метод микрокалориметрии* относится к кинетическим методам и основан на регистрации теплоты модельной реакции инициированного окисления кумола в присутствии добавок натуральных масел. Токоферолы являются активными антиоксидантами и демонстрируют период индукции реакции окисления кумола, по которому можно оценить их концентрацию [2,3]. Метод позволяет также обнаружить наличие экзогенных антиоксидантов.

**Объекты исследования.** В работе использовали масла, приобретенные в магазинах, аптечных сетях, или любезно предоставленные производителями. Несколько образцов масел произведены холодным прессованием Томским предприятием ООО «Лаборатория Рузаева», и являются образцами сыродавленных масел, не содержащих синтетических примесей и не подвергавшихся рафинации и дезодорации.

Масло рыжиковое (*Camelina sativa*) предоставлено ООО ПКП «Провансаль», Томск, масло отличается большим количеством полиненасыщенных жирных кислот и после дезодорации требует дополнительной защиты от окисления, что достигается добавкой комплексного антиоксиданта. Поэтому в работе исследовались три образца масла – нерафинированное; рафинированное, дезодорированное; рафинированное, дезодорированное с добавкой антиоксиданта «Антрацин 33».

Масла зародышей пшеницы, полученные в разных технологических циклах, предоставлены ООО «Сиб-Тар» Новосибирск. Остальные образцы масел зародышей пшеницы куплены в аптечных и торговых сетях.

Образцы экстракционного и прессованного масла виноградных косточек (*Vitis vinifera* L.) предоставлены институтом винограда и вина «Магарач», Ялта.

Масло кокосовое двух производителей привезены из Таиланда, один образец куплен в аптечной сети, другой – в магазине «Nature Product».

**Результаты и обсуждение.** Содержание гомологов токоферолов в маслах и жирах служит одним из признаков качества масла, способа получения и очистки. Например, как видно из таблицы 1, подсолнечное и кедровое масла ООО «Лаборатория Рузаева», полученные способом холодного прессования, превышают на 10-20% по содержанию витамина Е масла крупнотоннажного промышленного производства, особенно если масло рафинировано. На образцах подсолнечного, рыжикового и рапсового масла показано, что в процессе рафинации и дезодорации масла теряется до 10% витамина Е.

Содержание токоферолов в масле зародышей пшеницы, по справочным данным должно составлять 280–300 мг% [1], из исследованных масел у трех образцов разных производителей содержание витамина Е соответствует справочным данным, а у одного (Москва) практически в 3 раза меньше. ООО «АСПЕРА» (Москва) позиционирует масло зародышей пшеницы как косметическое масло, с добавкой витамина С и антиоксиданта из экстракта розмарина, но общее содержание антиоксидантов меньше, чем в чистом масле зародышей пшеницы.

Масло виноградных косточек, полученное прессованием более богато токоферолами, чем экстракционное масло.

Как видно из таблицы, для всех образцов характерно высокое содержание токоферолов, которое для разных технологических циклов отличается примерно на 10–15%. Масла №3 и 6 имеют высокие кислотные числа, так как сделаны в 2011 г. из зерна урожая предыдущего 2010 г, сырье хранилось в летний период, и вероятно качество зерна заметно ухудшилось. Образец 1 был изготовлен более 2 лет назад из хорошего сырья, поэтому показатели качества масла высокие и, не смотря на истекший срок годности, кислотность масла в пределах нормы. Т.о., на содержание витамина Е качество сырья не влияет, а для показателей перекисного окисления масла критично хранение сырья в летний период.

Таблица 1. Содержание токоферолов в растительных маслах (мг%- мг в 100 г). Определение токоферола-антиоксиданта в маслах проведено на модельной реакции окисление кумола (кислород,  $t=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , скорость инициирования  $w_i=6,8\cdot 10^{-8}\text{ л/(моль с)}$ )

| Сорт масла, производитель                     | $[\text{AO}]\cdot 10^{-3}, \text{моль/кг}$ | Содержание токоферола, мг% |
|-----------------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------|
| 1                                             | 2                                          | 3                          |
| <b>Кедровое масло (<i>Pinus sibirica</i>)</b> |                                            |                            |
| ООО «Дары природы», Томск                     | 1,00                                       | 43                         |
| ООО «Сибэкопродукт», Томск                    | 1,26                                       | 54                         |
| ПКП «Лазурин», Новосибирск                    | 1,30                                       | 55                         |
| ООО «Лаборатория Рузаева», Томск              | 1,44                                       | 61                         |
| <b>Подсолнечное масло (<i>Helianthus</i>)</b> |                                            |                            |
| ОАО «Губинское масло»                         | 1,55                                       | 67                         |
| «Алтай», Барнаул                              | 1,64                                       | 71                         |
| «Полдень», ООО ПКП «Провансаль», Томск        | 2,00                                       | 86                         |
| ООО «Лаборатория Рузаева», Томск              | 2,18                                       | 90                         |

| 1                                                                             | 2         | 3                |
|-------------------------------------------------------------------------------|-----------|------------------|
| Масло зародышей пшеницы ( <i>Triticum</i> )                                   |           |                  |
| ООО «СибТар», Новосибирск                                                     | 8,21–9,84 | 350–420          |
| ООО «Биаск», Москва                                                           | 2,31      | 100–105          |
| ЗАО «РеалКапс», Московская область                                            | 8,7       | 370              |
| ЗАО «БиоКонтур», Владимирская область                                         | 8,6       | 360              |
| ООО «АСПЕРА», Москва, косметическое масло                                     | 2,7       | 116              |
| Масло рыжиковое ( <i>Camelina sativa</i> )                                    |           |                  |
| ООО ПКП «Провансаль», Томск                                                   |           |                  |
| Нерафинированное масло                                                        | 2,73      | 117              |
| Рафинированное, дезодорированное масло                                        | 2,39      | 102              |
| Рафинированное, дезодорированное масло с добавкой антиоксиданта «Антрацин 33» | 2,77      | Эквивалентно 119 |
| Рапсовое ( <i>Brassica napus oleifera</i> ) масло                             |           |                  |
| ООО ПКП «Провансаль», Томск                                                   |           |                  |
| Нерафинированное масло                                                        | 1,97      | 85               |
| Рафинированное масло                                                          | 1,77      | 77               |
| Масло виноградных косточек ( <i>Vitis vinifera</i> L.)                        |           |                  |
| (Институт винограда и вина «Магарач», Ялта)                                   |           |                  |
| Экстракционное                                                                | 2,01      | 88               |
| Прессованное                                                                  | 2,56      | 106              |
| Кокосовое масло ( <i>Coconut oil</i> )                                        |           |                  |
| «Nature Product», Таиланд                                                     | 0,65      | 25–28            |
| Кокосовое масло (аптечная сеть)                                               | 0,11      | 5–7              |

Таблица 2. Содержание токоферолов в масле зародышей пшеницы, полученных в разных технологических процессах. ООО «СибТар», Новосибирск

| № образца, дата выпуска | Примечание                                   | Кислотность<br>КОН/кг | АО, 10 <sup>-3</sup><br>моль/кг | ТФ, мг% |
|-------------------------|----------------------------------------------|-----------------------|---------------------------------|---------|
| №1 22.01.2009           | Новосибирское производство                   | 6,8                   | 9,8                             | 423     |
| №2 15.10.2011           | Масло «салатное» (подсолнечное 70%+ МЗП 30%) | 0,3                   | 2,7                             | 117     |
| №3 16.09.2011           | Новосибирское производство                   | 7,6                   | 9,4                             | 402     |
| №4 10.03.2008           | Новосибирское производство                   | 7,0                   | 8,66                            | 369     |
| №5 04.05.2011           | Рубцовское производство                      | 3,4                   | 8,23                            | 354     |
| №6 01.10.2011           | Новосибирское производство                   | 12,1                  | 8,8                             | 377     |
| №7 05.03.2011           | Новосибирское производство                   | 4,8                   | 8,67                            | 372     |
| №8 17.04.2011           | Новосибирское производство                   | -                     | 7,97                            | 347     |

Масла «салатное» (образец 2) содержит 70% подсолнечного масла, поэтому происходит пропорциональное уменьшение концентрации токоферолов до 117 мг%, что рационально с точки зрения ежедневного потребления 10 гр масла (столовая ложка) на порцию салата, это обеспечивает человека 8–10 мг витамина Е, которое и составляет в суточную потребность.

**Выводы.** В работе показано, что количество токоферолов является показателем качества масла, и зависит от способа получения, качества сырья и срока хранения масла. На примере масла зародышей пшеницы показано, что количество токоферолов изменяется на 10–15% в зависимости от технологии и сырья. Предлагаемая методика определения токоферолов может быть использована для оценки качества масла и присутствия синтетических антиоксидантов.

*Автор выражает благодарность Е.А. Интересовой за предоставление образцов масел зародышей пшеницы и обсуждение результатов работы.*

#### Список литературы

1. Калинин Ф.Л., Лобов В.П., Жидков В.А. Справочник по биохимии. Киев, 1971. 1013 с.
2. Патент №224205 (РФ) Способ количественного определения токоферолов в растительных маслах / А.А. Великов, Н.В. Сизова / 27.03.2005. БИ №9.
3. Сизова Н.В., Андреева Н.Ю. Определение витамина Е в растительных маслах методом микрокалориметрии // Химико-фармацевтический журнал. 2007. Т. 41, №6. С. 49–52.

## ВЕГЕТАТИВНЫЕ ЧАСТИ ДЯГИЛЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО КАК ИСТОЧНИК АНТИОКСИДАНТОВ

Е.Е. Назмутдинова<sup>1</sup>, О.С. Щипицына<sup>2</sup>, А.А. Ефремов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Красноярский государственный медицинский университет, ул. Партизана Железняка, 1, Красноярск (Россия)

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия), e-mail: Aefremov@sfu-kras.ru

Дягиль лекарственный (*Angelica archangelica* L.), признанный ценным лекарственным растением в Европе, Китае и Японии, широко распространен в Сибирском регионе. Он является одним из растений, которые успешно применяются последнее время во многих странах при лечении невралгии, артрита [1] и грибковых заболеваний. В народной медицине дягиль лекарственный (дудник) используется в виде настоя, отвара, настойки или порошка как мочегонное и потогонное, отхаркивающее при бронхитах и ларингитах, при эпилепсии, истерии, бессоннице, а также при лечении желудочно-кишечных заболеваний [2]. Имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о том, что сухой экстракт, полученный из корней дягиля лекарственного или аптечного, представляет практический интерес как средство, стимулирующее деятельность желудочных желез [3]. Популярны гастроэнтерологические препараты – «Гастритол», «Карвомин», «Ветримарин» [4] и другие.

В данной работе исследовано содержание экстрактивных веществ в различных вегетативных частях дягиля лекарственного сибирского региона и определено суммарное содержание антиоксидантов в полученных экстрактах.

**Методическая часть.** В работе использовались корни, соцветия и плоды дягиля лекарственного, заготовленного согласно имеющимся НТД в Кемеровской области в 2011 г. Экстрактивные вещества исчерпывающе извлекали этанолом в течение 6–10 ч и водой в течение 15–20 ч в аппарате Сокслета. Идентификацию отдельных компонентов проводили с использованием ВЭЖХ и электронной спектроскопии. ВЭЖХ осуществляли на хроматографе Agilent Technologies 1200 с диодно-матричным УФ-детектором аналогично [5], а электронную спектроскопию – на спектрофотометре Shimadzu UV-1700 в области 190–900 нм. Суммарное содержание антиоксидантов проводили на ВЭЖХ Цвет-Яуза-01 А с амперометрическим детектором (колонок Luna 5, 150×2 мм, подвижная фаза 20% ацетонитрила+вода+3 ммоль Н<sub>3</sub>РO<sub>4</sub>) аналогично [6–7].

**Результаты и их обсуждение.** В таблице 1 представлено содержание экстрактивных веществ в различных вегетативных частях дягиля лекарственного, извлекаемых этанолом и водой (средние значения из трех определений).

Как видно из полученных данных, наибольшее количество экстрактивных веществ извлекается водой из корней и соцветий дягиля. Вполне очевидно, что этанол извлекает только часть экстрактивных веществ, причем они, очевидно, иные, чем при водной экстракции. Так электронные спектры спиртовых экстрактов однозначно свидетельствуют о наличии в соцветиях и плодах дягиля хлорофилла, каротиноидов, антоцианов и эфирного масла, в то время как в водных экстрактах обнаруживаются дубильные вещества и, по всей вероятности, различные флавоноиды (рис. 1 и 2).

Хроматографическое исследование суммарного содержания антиоксидантов с использованием Цвет-Яуза-01 А показало, что природа антиоксидантов в различных вегетативных частях дягиля лекарственного различна, причем этанол извлекает лишь часть антиоксидантов. Водная экстракция является наиболее представительной по содержанию антиоксидантов. Так, например, в корнях дягиля преобладают антиоксиданты с временем удерживания 38,56 мин, в плодах – с временем удерживания 31,03 мин, в соцветиях – с временем удерживания 41,25 мин (рис. 3). Содержание антиоксидантов в водных и спиртовых экстрактах в различных вегетативных частях дягиля лекарственного представлено в таблице 2.

Таким образом, водные экстракты дягиля лекарственного, содержащие значительное количество экстрактивных веществ, содержат также значительное количество антиоксидантных веществ, причем их максимальное содержание наблюдается в соцветиях и плодах дягиля.

Таблица 1. Содержание экстрактивных веществ в дягиле лекарственном

| Сырье    | Экстрактивные вещества, % масс. |                   |
|----------|---------------------------------|-------------------|
|          | Извлекаемые этанолом            | Извлекаемые водой |
| Корни    | 16,3±0,5                        | 43,5±0,4          |
| Соцветия | 16,9±0,3                        | 43,5±0,4          |
| Плоды    | 16,7±0,4                        | 22,2±0,4          |



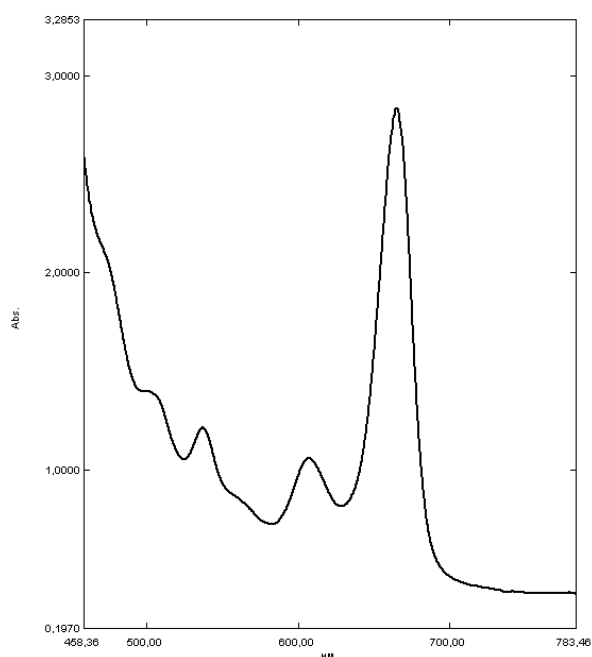


Рис. 1. Электронный спектр в видимой области спектра спиртового экстракта соцветий дягиля: полосы поглощения – 664, 607, 537 и 501 nm

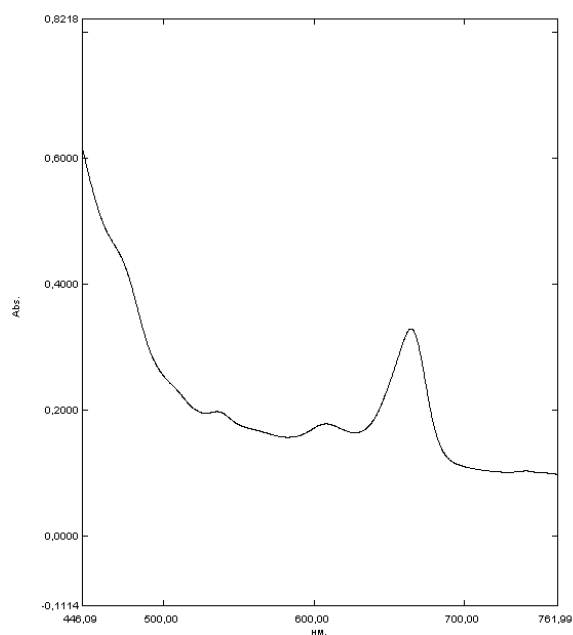


Рис. 2. Электронный спектр спиртового экстракта плодов дягиля лекарственного: полосы поглощения – 664, 608, 536 nm

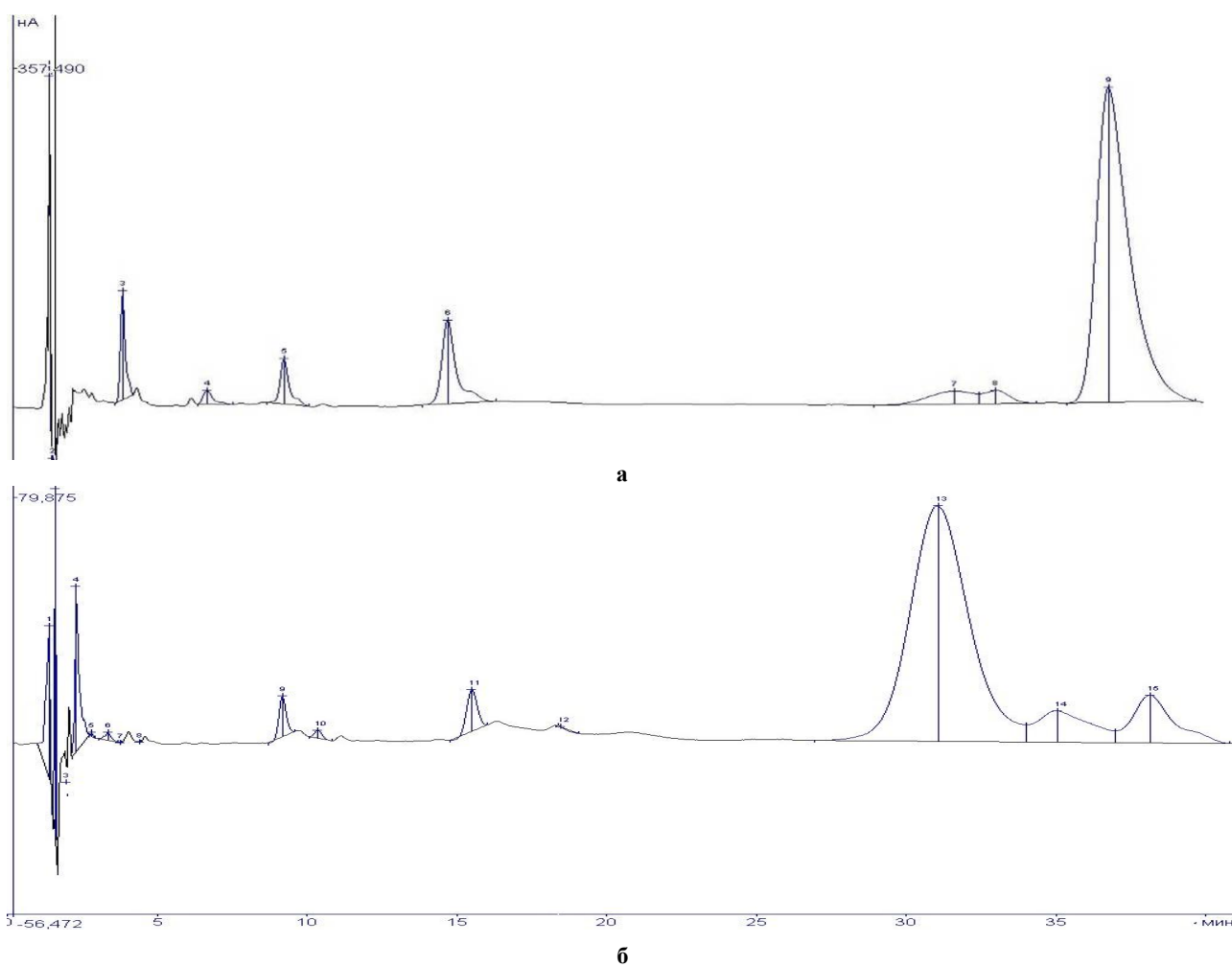


Рис. 3. Хроматографическое определение содержания антиоксидантов в водных экстрактах из корней (а) и плодов (б) дягиля лекарственного.

Таблица 2. Суммарное содержание антиоксидантов в дягили лекарственном

| Сырье    | Содержание, мг/кг сырья |                   |
|----------|-------------------------|-------------------|
|          | Извлекаемые этанолом    | Извлекаемые водой |
| Корни    | 156                     | 656               |
| Соцветия | 298                     | 1043              |
| Плоды    | 331                     | 1000              |

## Список литературы

1. Заявка 2337200 (Великобритания). Sung Smoking substances for use in therapy by inhalation, based on a mixture of a least five medical herbs, ginkgo leaves as base and starch syrup/glycerin binders / Bae Oh.; Оpubл. РЖ Химия. 2000.00.11. С. 190–223.
2. Обухов А.Н. Дикорастущие лекарственные растения. Краснодар, 1952. 347 с.
3. Зотиков Ю.М., Качанов А.Д. Действие экстракта из корня дягиля аптечного на секрецию и моторику желудка кроликов // Растительные ресурсы. 1975. Т. 1, вып. 1. С. 400–403.
4. Schönfelder P. Anhelicawurzel. DAB // Teedrogen und Phytopharmaka. 1997. S. 62–65.
5. Назмутдинова Е.Е., Краснов Е.А., Струкова Е.Г., Ефремов А.А., Белянин М.Л. Определение посторонних примесей в субстанции диборнола методом ВЭЖХ // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2010. №3. С. 260–267.
6. Яшин А.Я., Яшин Я.И. Новый прибор для определения антиоксидантной активности пищевых продуктов, биологически активных добавок, растительных лекарственных экстрактов и напитков // Приборы и автоматизация. 2004. №11. С. 45–48.
7. Яшин А.Я. Инжекционно-проточная система с амперометрическим детектором для селективного определения антиоксидантов в пищевых продуктах и напитках // Российский химический журнал. 2008. Т. LII, №2. С. 130–135.

**РОЗМАРИНОВАЯ КИСЛОТА И АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ  
PRUNELLA GRANDIFLORA L. И PRUNELLA VULGARIS L.**

Л.И. Алексеева<sup>1</sup>, Е.В. Болотник<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, ул. Коммунистическая, 28, 167610,  
Сыктывкар (Россия), e-mail: alexeeva@ib.komisc.ru

<sup>2</sup>Ботанический сад УрО РАН, ул. 8 Марта 202-а, 620144, Екатеринбург (Россия),  
e-mail: LizaVB@yandex.ru

Розмариновая кислота обладает высокой противовоспалительной [1], антимурагенной [2], противоопухолевой, антипролиферативной [3] и антициклооксигеназной [4], антиаллергенной [5], антидепрессантной [6], антивирусной [7] активностью, в том числе против вируса иммунодефицита человека [8]. Розмариновая кислота является одним из эффективных натуральных антиоксидантов [9] и может защищать от свободнорадикальных патологий, таких как атеросклероз, ишемическая болезнь сердца, онкологические заболевания, лучевая болезнь [10]. Розмариновая кислота обнаружена в некоторых видах семейства Lamiaceae, в том числе в растениях рода *Prunella vulgaris* L. (черноголовка обыкновенная) [11]. Растения *Prunella grandiflora* L. (черноголовка крупноцветковая) ранее не изучали. Учитывая разнообразное применение *Prunella vulgaris* L. в народной и традиционных медицинах, а также отсутствие сведений по химическому составу близкородственного вида *Prunella grandiflora* L., мы провели изучение антиоксидантной активности и накопления розмариновой кислоты в растениях рода *Prunella* L., произрастающих на территории Свердловской области.

Отбор проб растительного сырья проводили в природных популяциях *Prunella* L. Надземную часть растений высушивали при комнатной температуре и измельчали до размера частиц, проходящих сквозь сито с отверстиями диаметром 1 мм. Навески 0,1 г экстрагировали 10 мл 96% метанола в круглодонной колбе при нагревании с обратным холодильником на водяной бане 1 ч. После охлаждения экстракт фильтровали.

Определение розмариновой кислоты в экстрактах растений осуществляли методом обращенно-фазовой ВЭЖХ на оборудовании производства «Knauer»: насос Smartline 1000, детектор UV-VIS Smartline 2500,  $\lambda=290$  нм с использованием колонки Microsorb<sup>TM</sup>-100 A C18, 7 мкм (250 × 4 мм), элюента вода – ацетонитрил – фосфорная кислота (80 : 20 : 0,05, по объему) при скорости элюирования 0,7 мл/мин, сравнивая времена удерживания со стандартным образцом розмариновой кислоты. УФ-спектр розмариновой кислоты регистрировали на оборудовании «Smartline» во время ВЭЖХ.

Во всех образцах растений *P. grandiflora* L. и *P. vulgaris* L. показано наличие розмариновой кислоты, время удерживания которой в указанной системе растворителя составляет 24,5 мин. УФ-спектр соответствует спектру розмариновой кислоты. Содержание розмариновой кислоты в *P. grandiflora* L. (52,39–41,8 мг/г) выше, чем в

*P. Vulgaris* L. (17,9–31,2 мг/г). Содержание розмариновой кислоты в *P. vulgaris* L. приближается к содержанию розмариновой кислоты в ранее изученных образцах листьев *P. vulgaris* L. (21,7 мг/г) [11]. Розмариновая кислота является доминирующим компонентом среди фенолкарбоновых кислот *P. grandiflora* L. (70–89%) и *P. vulgaris* L. (82–87%).

Величину антиоксидантной активности определяли колориметрическим методом, используя 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразил (ДФПГ) (Sigma-Aldrich) [12]. Концентрация экстракта, при которой происходит 50% ингибирования (IC<sub>50</sub>, г/мл) рассчитывается по графику зависимости процента ингибирования от концентрации экстракта. Чем меньше значение, тем выше антиоксидантная активность.

Наибольшая антиоксидантная активность показана в образцах *P. grandiflora* L. (2,5–3,2 мг/мл). В образцах *P. vulgaris* L. антиоксидантная активность ниже (4,5–7,5 мг/мл). Антиоксидантная активность экстрактов изученных нами растений *P. vulgaris* L., выше, чем у растений *P. vulgaris* L., произрастающих в Испании [13]. Коэффициент детерминации между содержанием розмариновой кислоты и антиоксидантной активностью в растениях рода *Prunella* L. составил  $R^2=0,82$ . Это указывает на то, что 82% антиоксидантной активности приходится на вклад розмариновой кислоты. Антиоксидантная активность экстрактов растений может также приходиться на другие фенольные соединения и флавоноиды.

Таким образом, в изученных нами растениях рода *Prunella* L. наибольшее содержание розмариновой кислоты и наибольшая антиоксидантная активность обнаружены в *P. grandiflora* L.

### Список литературы

1. 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.
2. Santamaria L., Tateo F., Bianchi A., Bianchi L. *Rosmarinus officinalis* extract inhibits as antioxidant mutagenesis by 8-methoxypsoralen (8-MOP) and benzo[a]pyrene (BP) in *Salmonella typhimurium* // Med. Biol. Environ. 1987. N15. Pp. 97–101.
3. Makino T., Ono T., Muso E., Yoshida H., Honda G., Sasayama S. Inhibitory effects of rosmarinic acid on the proliferation of cultured murine mesangial cells // Nephrol Dial Transplant. 2000. N15. Pp. 1140–1145.
4. Patrick P., Kalidas S. Inhibitory effects of rosmarinic acid extracts on porcine pancreatic amylase in vitro // Asia Pacific J. Clin. Nutr. 2004. V. 13, N1. Pp. 101–106.
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. V. 6, N7. Pp. 1051–1056.
6. Takeda H., Tsuji M., Matsumiya T., Kubo M. Identification of rosmarinic acid as a novel antidepressive substance in the leaves of *Perilla frutescens* Britton var. *acuta* Kudo (*Perillae Herba*) // Jpn. J. Neuropsychopharmacol. 2002. N22. Pp. 15–22.
7. Dimitrova Z., Dimov B., Manolova N., Pancheva S., Ilieva D., Shishkov S. Antiherpes effect of *Melissa officinalis* L. extracts // Acta Microbiol Bulg. 1993. V. 29. Pp. 65–72.
8. Mazumder A., Neamati N., Sunder S., Schulz J., Pertz H., Eich E., Pommier V. Curcumin analogues with altered potencies against hiv-1 integrase as probes for biochemical mechanisms of drug action. // J. Med. Chem. 1997. V. 40. Pp. 3057–3063.
9. Malencic D.J., Gasic O., Popovic M., Boza P. Screening for antioxidant properties of *Salvia reflexa* Hornem // Phytother. Res. 2000. V. 14. Pp. 546–548.
10. Lu Y., Foo L.Y. Polyphenolics of *Salvia* — a review // Phytochemistry. 2002. V. 75. Pp. 197–202.
11. Wang H., Provan G.J., Helliwell K. Determination of rosmarinic acid and caffeic acid in aromatic herbs by HPLC // Food Chemistry. 2004. V. 87. Pp. 307–311.
12. Burits M., Bucar F. Antioxidant activity of *Nigella sativa* essential oil // Phytotherapy research. 2000. N14. Pp. 323–328.
13. López V., Akerreta S., Casanova E., García-Mina J.M., Cavero R.Y., Calvo M.I. In vitro antioxidant and anti-rhizopus activities of Lamiaceae herbal extracts // Plant Foods Hum Nutr. 2007. N62. Pp. 151–155.

### АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ АДАПТОГЕННОГО СРЕДСТВА И ЕГО КОМПОНЕНТОВ IN VITRO

**П.Б. Лубсандоржиева, М.В. Балдандоржиева**

*Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047  
(Россия), e-mail: bpunsic@mail.ru*

Процессы свободнорадикального окисления (СРО), лежащие в основе метаболизма всех клеток и определяющие адаптивную состоятельность организма к действию повреждающих факторов, являются не только необходимым звеном жизнедеятельности клетки, но и выступают как универсальное неспецифическое звено механизмов развития многих патологических состояний. Нарушение нормального течения окислительных процессов в результате несоответствия прооксидантных и антиоксидантных ресурсов клетки, приводит к формированию окислительного стресса. СРО играет существенную роль в развитии стрессорных повреждений органов и дезадаптации организма. В связи с этим, поиск новых эффективных адаптогенов с антиоксидантными свойствами для защиты организма от окислительного стресса в экстремальных условиях остается актуальной задачей фармации.

На основе рецептуры тибетской медицины разработано 15-компонентное средство (условное название Адаптофит), обладающее адаптогенной активностью. В состав Адаптофита входят: корневища и корни *Inula helenium* L., *Rhaponticum carthamoides* (Willd) DC., *Althaea officinalis* L., *Acorus calamus* L., *Zingiber officinale* Roscoe, соцветия *Calendula officinalis* L., плоды *Elettaria cardamomum* Maton., *Myristica fragrans* Houtt., *Punica granatum* L., *Piper longum* L., *Juniperus communis* L., кора *Cinnamomum cassia*, трава *Polygonum aviculare* L., листья черные *Bergenia crassifolia* (L.) Fritsch., хитозан.

Цель данной работы – определение антиоксидантной активности (АОА) Адаптофита и его 14 растительных компонентов *in vitro*.

Водные извлечения (отвары) готовили по ГФ XI изд., экстракт сухой из Адаптофита получен последовательной экстракцией 96 и 40% спиртом этиловым, затем водой дистиллированной (100 °C). Общая АОА отваров Адаптофита и его 14 растительных компонентов определена по методике с использованием суспензии желточных липопротеидов, взятой в качестве модельной системы окисления. Для отвара и экстракта сухого из Адаптофита определены железосвязывающая активность по фенантролиновому методу, антирадикальная активность по отношению к радикалу оксида азота ( $\text{NO}\cdot$ ) – по методу Govindarajan R. et al. Для обработки результатов использованы программы Advanced Grapher 2.2, Statistica 6.0.

Установлено, что наиболее эффективными антиоксидантами являются компоненты Адаптофита: *B. crassifolia*, *P. aviculare*, *C. cassia*, которые ингибируют образование МДА в наименьших концентрациях (менее 100 мкг/мл). Средние показатели АОА ( $\text{IC}_{50}$  от 100 до 500 мкг/мл) у водорастворимых веществ *P. granatum*, *M. fragrans*, *Rh. carthamoides*, *Z. officinale*, *C. officinalis*. Водные извлечения из *A. officinalis*, *P. longum*, *E. cardamomum*, *I. helenium*, *A. calamus* менее эффективны и проявляют АОА в высоких концентрациях. Отвар Адаптофита показал в данном опыте среднее значение АОА ( $\text{IC}_{50}$  – 312 мкг/мл). Корни *A. officinalis* 5-кратно экстрагировали водой при комнатной температуре, в водном извлечении осадил полисахариды. Водорастворимые вещества *A. officinalis* после удаления полисахаридов подавляли образование МДА в концентрации 144 мкг/мл, что в 23 раза эффективнее, чем в присутствии полисахаридов ( $\text{IC}_{50}$  отвара этого растения – 3410 мкг/мл).

Сырье *P. longum*, *E. cardamomum*, *J. communis* обработали гексаном для удаления липофильных веществ (эфирные масла, жирные кислоты), из высушенного шрота готовили отвары (1 : 10), и их АОА значительно повысилась: *E. cardamomum* – на 31%, *P. longum* – на 55%. Отвар плодов *J. communis* в концентрациях от 0,04 до 0,10 мг/мл показал прооксидантную активность, при 4,18 мг/мл подавлял образование МДА на 12%. После удаления липофильных веществ, отвар этого компонента Адаптофита проявлял среднюю АОА ( $\text{IC}_{50}$  – 265 мкг/мл), что свидетельствует о неактивности компонентов ЭМ *J. communis* в данном опыте.

В экстракте сухом Адаптофита отсутствуют летучие вещества, его  $\text{IC}_{50}$  незначительно (на 14%) отличается от таковой у отвара, содержащего эфирные масла. Антирадикальная активность по отношению к радикалу оксида азота более выражена у отвара ( $\text{IC}_{50}$  – 2825 мкг/мл), чем у экстракта сухого ( $\text{IC}_{50}$  – 5120 мкг/мл). По железохелатирующей активности более эффективен экстракт сухой ( $\text{IC}_{50}$  – 24 мкг/мл), чем отвар ( $\text{IC}_{50}$  – 128 мкг/мл). В данном случае полисахариды, содержащиеся в отваре совместно с летучими компонентами эфирного масла, могут абсорбировать одоранты, и можно предположить, что это явление препятствует проявлению железохелатирующей активности водорастворимых полисахаридов в условиях *in vitro*.

Таким образом, наиболее эффективными антиоксидантами являются компоненты Адаптофита: *B. crassifolia*, *P. aviculare*, *C. cassia*, которые ингибируют образование МДА в наименьших концентрациях, средние показатели АОА ( $\text{IC}_{50}$  от 100 до 500 мкг/мл) у водорастворимых веществ *P. granatum*, *M. fragrans*, *Rh. carthamoides*, *Z. officinale*, *C. officinalis*.

## ДИНАМИКА НАКОПЛЕНИЯ АНТИОКСИДАНТОВ В ЛИСТЬЯХ КРАПИВЫ КОЛЮЧЕЙ (*URTICA DIOICA* L.) И БАРБАРИСА (*BERBERIS* L.)

**Р.Л. Варданян, Л.Р. Варданян, Л.В. Атабекян**

Горисский государственный университет, ул. Авангарда 4, Горис, 3205 (Армения),  
e-mail: vrazmik@rambler.ru

Крапива колючая (*Urtica Dioica* L.) – многолетнее травянистое двудомное растение, высотой 70–150 см, произрастает повсеместно – вблизи жилья, вдоль дорог, на огородах, пастбищах, пустырях. Листья супротивные, сердцевидные, простые, пильчатые, черешковые. Все растение покрыто длинными жгучими волосками. Крапива полезна при кровотечениях, анемии, атеросклерозе, болезнях почек, мочевого пузыря, печени и желчного пузыря, при геморрое, туберкулезе, при нарушении обмена веществ. Крапива широко используется как ценный пищевой продукт. Листья крапивы содержат микроэлементы кальций, медь, магний, железо и др., ви-

тамины А, С, В, Е, К, флавоноиды, танины, дубильные соединения, фитонциды, гликозиды, органические кислоты и т.д. Этот богатейший набор биологически активных компонентов позволяет говорить о широком спектре лечебного и профилактического действия крапивы. Крапива может повышать иммунные силы организма, обеспечивать защиту организму человека от кислородной нехватки.

Барбарис обыкновенный (*Berberis vulgaris* L.) – колючий кустарник высотой до 3 м, с пальчатыми кожистыми листьями длиной до 4 см. Барбарис произрастает по лесным опушкам, склонам гор, оврагов и балок, на сухих каменистых и песчаных склонах. Плоды и листья барбариса используются при заболеваниях желчного пузыря и печени. Лечебное действие барбариса обусловлено наличием в нем алкалоида берберина, дубильных и смолистых веществ, аскорбиновой кислоты, филохинона, флавоноидов, каротиноидов и т.д. [1].

Известно, что химический состав растений зависит от вегетации растений, от условия произрастания (природно-климатические факторы, влажность окружающей среды, географическая долгота, химический состав почвы, экологические факторы и т.д.) [2–4]. В данной работе нами исследовалось антиоксидантное действие экстрактов листьев крапивы и барбариса в зависимости от их вегетации.

В качестве модельной реакции выбрано инициированное окисление кумола. Опыты по окислению проводили на манометрической установке с автоматическим урегулированием давления. Экстракты листьев крапивы и барбариса получили следующим образом: после сбора листьев, их высушили в сушильном шкафу при 40 °С, сухие листья измельчали в керамической ступке до порошкообразного состояния, на полученный порошок, при комнатной температуре, добавили дважды перегнанный бензол (на 1 мг порошка 20 мл), дали отстоять одни сутки, далее отфильтровали бумажным фильтром. Фильтрат испарили до постоянного веса при комнатной температуре. В итоге получился остаток темно-зеленого цвета, который и использовался как антиоксидант на примере окисления кумола. Сбор листьев крапивы осуществляли из пригорода г. Гориса из одного и того же куста, произрастающего на высоте 1450 м от уровня моря, а листья барбариса из лесной опушки, недалеко от села Галидзор Горисского района, на высоте 1000 м.

Как видно из рисунка 1, в присутствии экстрактов кинетические кривые поглощения кислорода проходят с отчетливо выраженными периодами индукции, что свидетельствует о наличии в экстрактах довольно активных антиоксидантов. Содержание антиоксидантов в исследованных экстрактах определяли из периодов индукции ( $\tau$ ) с использованием уравнения (1)

$$\tau = f \cdot \frac{[InH]}{V_i} \quad (1)$$

Из рисунка 1 следует, также, что после выхода из периодов индукции скорость окисления остается существенно заниженной по сравнению со скоростью окисления кумола при отсутствии экстрактов (см. тангенсы углов прямых 1, 2 и 3). На рисунке 2 приведены зависимости предельных скоростей поглощения кислорода при окислении кумола от количества (в мг.) добавок исследованных экстрактов.

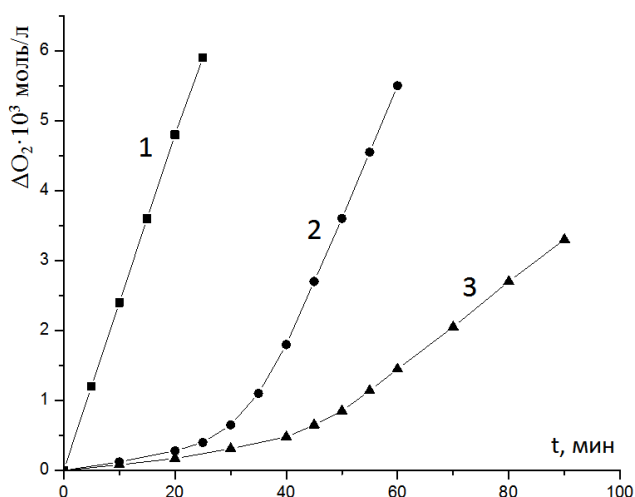


Рис. 1. Зависимость скорости окисления 2,87 моль/л кумола при отсутствии (1) и в присутствии 8,3 мг (2) и 4 мг (3) экстрактов листьев крапивы и барбариса.  $V_i=1,63 \cdot 10^{-7}$  моль/л·с;  $T=351$  К

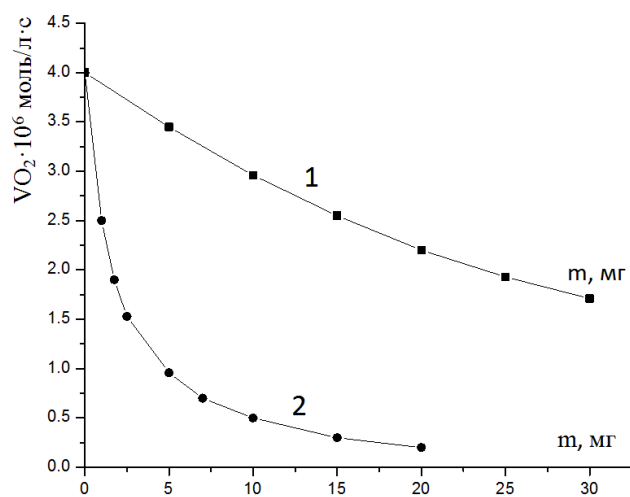


Рис. 2. Зависимость скоростей поглощения кислорода от количества экстрактов листьев крапивы (1) и барбариса (2), при окислении 2,87 моль/л кумола.  $V_i=1,63 \cdot 10^{-7}$  моль/л·с;  $T=351$  К

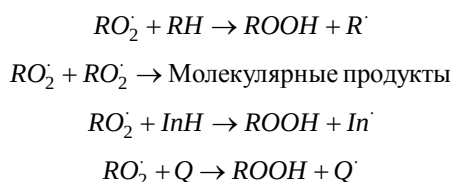
Для определения эффективных констант скорости ингибирования  $f k_{71}$  экспериментальные результаты спрямляли в координатах уравнения (2) [5].

$$\frac{V_0}{V} - \frac{V}{V_0} = f \cdot \frac{k_{71}[Q]}{\sqrt{k_6 V_i}}. \quad (2)$$

За время периода индукции активности антиоксидантов определяли спрямляя экспериментальные данные в координатах уравнения (3) [6].

$$\frac{\Delta O_2}{[RH]} = -\frac{k_2}{k_7} \ln(1 - t/\tau). \quad (3)$$

В уравнениях (1)–(3),  $f$  – число радикалов, обрывающихся на одной молекуле ингибитора,  $[InH]$  – концентрация антиоксидантов (моль/л·мг) в исследованных экстрактах,  $V_i$  – скорость инициирования,  $V_0$  – скорость поглощения кислорода кумолом в отсутствие экстракта,  $V$  – то же самое, после выхода из периода индукции,  $[Q]$  – концентрация антиоксиданта после выхода из периода индукции, (в наших расчетах предполагалось, что  $Q$  является продуктом окисления  $InH$  и, что  $[Q] = [InH]$ ),  $\Delta O_2$  – количество поглощенного кислорода за время  $t < \tau$ ,  $k_2$ ,  $k_6$ ,  $k_7$  и  $k_{71}$ , соответственно, константы скоростей реакций:



При расчетах  $k_7$  и  $k_{71}$  учитывали, что для кумола  $k_2$  и  $k_6$ , соответственно, равны [7]:  $4,67 \cdot 10^6 \exp(-9800/RT)$  и  $4,74 \cdot 10^5 \exp(-1800/RT)$ . Результаты экспериментальных данных приведены в таблице 1.

Таблица 1. Содержание антиоксидантов и их активности в экстрактах листьев крапивы колючей и барбариса обыкновенного.  $T=351K$

| Экстракт                          | Время сбора | $f \cdot [InH] \cdot 10^5$ ,<br>моль/л·мг | $k_7 \cdot 10^{-4}$ ,<br>л/моль·с | $k_{71} \cdot 10^{-2}$ ,<br>л/моль·с |
|-----------------------------------|-------------|-------------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| Листья крапивы<br>колючей         | 15.03.2011  | 3,54                                      | 2,50                              | 1,28                                 |
|                                   | 15.04.2011  | 3,58                                      | 2,50                              | 1,19                                 |
|                                   | 15.05.2011  | 3,65                                      | 2,35                              | 1,25                                 |
|                                   | 15.06.2011  | 3,75                                      | 2,62                              | 1,32                                 |
|                                   | 15.07.2011  | 2,95                                      | 2,45                              | 1,25                                 |
|                                   | 15.08.2011  | 2,50                                      | 2,55                              | 1,35                                 |
|                                   | 15.09.2011  | 1,90                                      | 2,58                              | 1,32                                 |
| Среднее                           |             |                                           | 2,50                              | 1,28                                 |
| Листья барбариса<br>обыкновенного | 25.03.2011  | 8,32                                      | 2,93                              | 8,26                                 |
|                                   | 25.04.2011  | 8,50                                      | 2,95                              | 8,31                                 |
|                                   | 25.05.2011  | 8,45                                      | 2,81                              | 8,25                                 |
|                                   | 25.06.2011  | 7,52                                      | 2,85                              | 8,40                                 |
|                                   | 25.07.2011  | 7,35                                      | 2,90                              | 8,18                                 |
|                                   | 25.08.2011  | 6,40                                      | 3,05                              | 8,35                                 |
|                                   | 25.09.2011  | 4,28                                      | 3,02                              | 8,07                                 |
| Среднее                           |             |                                           | 2,93                              | 8,26                                 |

Из таблицы следует, что содержание антиоксидантов в листьях крапивы колючей по мере ее вегетации в начале от  $3,54 \cdot 10^{-5}$  увеличивается до  $3,75 \cdot 10^{-5}$  моль/л·мг и далее до середины сентября уменьшается в два раза. То же самое обнаруживается на примере листьев барбариса. В обоих случаях максимальное содержание антиоксидантов обнаруживается в период цветения растений.

Значения  $k_7$  были определены в интервале температур 333–351 К. Результаты приведены в таблице 2. Из данных таблицы 2 следует, что параметры  $k_7$  в аррениусовых координатах описываются выражениями:

$$\begin{aligned} \text{для крапивы} & \quad - \quad k_7 = 6,64 \cdot 10^7 \exp(-5500 \pm 300/RT) \\ \text{для барбариса} & \quad - \quad k_7 = 5,06 \cdot 10^7 \exp(-5200 \pm 300/RT). \end{aligned}$$

Таблица 2. Значения  $k_7 \cdot 10^{-4}$  л/моль·с для экстрактов крапивы и барбариса

| Экстракт              | Температура, К |      |      |      |
|-----------------------|----------------|------|------|------|
|                       | 333            | 338  | 343  | 351  |
| Крапива колючая       | 1,63           | 1,85 | 2,08 | 2,50 |
| Барбарис обыкновенный | 1,95           | 2,20 | 2,46 | 2,93 |

### Список литературы

1. Дамиров И.А., Прилипко Л.И., Шукюров Д.З., Керимов Ю.Б. Лекарственные растения Азербайджана. Баку. 1982. 356 с.
2. Федурева П.В., Чупахина Г.Н., Скрыпник Л.Н. Динамика накопления катехинов щавелем курчавым-суперпродуктом фенольных соединений проантоцианидинового ряда // Химия растительного сырья. 2011. №4. С. 205–208.
3. Варданян Р. Л., Варданян Л. Р., Атабекян Л. В. Динамика накопления антиоксидантных веществ в листьях смородины черной // Сб. Трудов Международной научной конференции Горисского государственного университета. Горис. 2010. С. 60–68.
4. Ефремов А.А., Шаталина Н.В., Стрижева Е.Н. Первышина Г.Г. Влияние экологических факторов на химический состав некоторых дикорастущих растений Красноярского края // Химия растительного сырья. 2002. №3. С. 53–57.
5. Денисов Е.Т., Азатян В.В. Ингибирование цепных реакций. Черноголовка. 268 с.
6. Денисов Е.Т. Итоги науки и техники. Сер. Кинетика и катализ. М., 1981. Т. 9. С. 12.
7. Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М., 1971. С. 51.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЕСТЕСТВЕННЫХ АНТИОКСИДАНТОВ В ПЛОДАХ НОВЫХ СОРТОВ ГРАНАТА

**М.А. Маггеррамов<sup>1</sup>, М.С. Асланова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Бакинский государственный колледж пищевой промышленности, ул. Р. Теймурова, 73, Баку, AZ1002 (Азербайджан) e-mail: mikailbyst@mail.ru*

<sup>2</sup>*Азербайджанский государственный аграрный университет (Азербайджан)*

Нарушение в организме человека обмена веществ и энергии, накопление активных повреждающих агентов, так называемых свободных радикалов, инициирующих развитие заболеваний и психоэмоционального дискомфорта, получило название «оксидативного стресса». Хронический стресс приводит к угнетению иммунитета, дискоординации в работе органов и систем, а следовательно, к дисгармонии в организме [1]. Для смягчения и блокирования оксидативного стресса в организме человека ученые предлагают соблюдать диеты, подвергаться как можно меньшему воздействию факторов, вызывающих появление реактивных форм кислорода (РФК), чтобы свести показатели состояния здоровья человека к минимально поврежденному уровню. Этого можно добиться в первую очередь через правильное питание. Ученые исследуют состав и антиоксидантные свойства различного сырья, идущего для его приготовления. И самое доступное и наиболее дешевое сырье – плоды и овощи, которые служат неотъемлемой частью питания человека.

Во многих странах проводились исследования на различных плодах и овощах, например на моркови, томатах, брокколи, различных видах капусты, перца, шпината и других продуктах их переработки [2]. В Азербайджане же подобные исследования ранее не проводились.

В наших исследованиях были использованы традиционные, характерные для нашей страны плоды граната. В качестве объектов исследования нами выбраны плоды новых сортов граната – Гашанг, Араш, Ени Гюлейша, Гара Роза, выращенные в 2008–2010 гг. в Геогчайском опорном пункте Азербайджанского научно-исследовательского института садоводства и субтропических культур. Для сопоставления результатов проведенных анализов использовали традиционные сорта Гюлейша Азербайджанская, Назик кабух, Бала Мюрсаль, Казаке улучшенная, выращенные в традиционных районах гранатоводства (Геогчайский, Агдашский, Уджарский, Кюрдамирский и т.д.) Азербайджана. Одновременно использовали данные ранее проводимых исследований [6].

По данным отечественных и зарубежных авторов, семена плодов содержат от 15,0 до 22,0% жира [3–6]. А.С. Карашарлы провела исследования свойств жира семян и установила групповой состав липидов, состав жирных кислот, а также определила на спектрофотометре общее количество токоферолов [5].

Известно, что токоферолы способные воздействовать на усвоение витамина А, выполняют в живых тканях роль биологических антиоксидантов, поддерживают функциональную активность клеток. Однако биологическая активность отдельных токоферолов неодинакова – активность  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -токоферолов находится в отношениях 10 : 4 : 1 [6].

Антиокислительная способность токоферолов не совпадает с биологической активностью. По мнению тех же авторов,  $\alpha$ -токоферолы уступают по антиокислительному действию  $\beta$  и  $\gamma$ -токоферолам. Семена гранатов в качестве отходов производства приобретают все большее значение для народного хозяйства. Поэтому при исследовании жиров семян гранатов немалый интерес представляет изучение качественного состава токоферолов и их соотношения. Изучение этих соединений затрудняется из-за отсутствия доступных методов анализа. Колориметрия и газовая хроматография не позволяют надежно разделить отдельные токоферолы. Состав токоферолов в растительных маслах изучили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [7]. Нами модифицирована указанная методика применительно к исследуемому объекту.

Навеску выделенного из семян гранатов жира (1–5 г) омыляли спиртовым раствором щелочи в присутствии пирогаллола (в качестве антиокислителя) и после экстракции Н-гексаном разделяли на хроматографе «Спектроном» с колонкой и подвижной фазой гексан – изопропанол (95 : 5). Детектирование токоферолов проводили при длине волны 296 нм с термостатированием колонки при 30 °С. Идентификацию токоферолов проводили в сравнении с хроматограммой смеси стандартных токоферолов.

Массовая доля общего количества витамина *E* и отдельных гомологов токоферолов в масле семян плодов граната сортов Бала Мюрсаль, Казаке улучшенная, Гашанг, Ени Гюлейша, Гара Роза представлены в таблице.

Результаты анализов показали, что на общее содержание токоферолов влияют сортовые отличия. Например, в масле семян сорта Гара Роза на 22,7% витамина *E* содержится больше, чем в масле плодов сорта Гашанг.

Основным гомологом является  $\beta$ -токоферол (59,8–64,3% от общего количества), который отличается средней антиокислительной активностью, но высокой устойчивостью при хранении. Содержание  $\alpha$ -токоферолов в масле гранатов низкое (28,43–33,4%). Качественный состав токоферолов в изученных сортах гранатов не имеет существенных различий. Достаточно высокое общее содержание токоферолов в масле семян позволяет рассматривать отходы при производстве гранатового сока как один из источников получения витамина *E*. В связи с чем рекомендуется использовать данные продукты в качестве добавок антиоксидантного действия при приготовлении изделий с профилактическим и оздоравливающим действием, а так как плоды и овощи являются натуральным источником антиоксидантов, они могут применяться в пищевой промышленности для «торможения» процессов окисления как в организме человека, так и в продуктах питания, изготовленных на жировой основе.

Массовая доля токоферолов в масле семян граната (мг на 100 г масла)

| Сорт граната       | Содержание масла в семенах плодов, % | Общее количество витамина <i>E</i> , $\cdot 10^{-3}$ , % | $\alpha$ -токоферолы, $\cdot 10^{-3}$ , % | $\beta$ -токоферолы, $\cdot 10^{-3}$ , % | $\gamma$ -токоферолы, $\cdot 10^{-3}$ , % | Источник |
|--------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------|----------|
| Традиционные сорта |                                      |                                                          |                                           |                                          |                                           |          |
| Бала Мюрсаль       | 16,9                                 | 259,0                                                    | 74,7                                      | 166,9                                    | 17,4                                      | [6]      |
| Казаке улучшенная  | 15,1                                 | 294,0                                                    | 103,3                                     | 180,0                                    | 12,7                                      | [6]      |
| Новые сорта        |                                      |                                                          |                                           |                                          |                                           |          |
| Гашанг             | 16,4                                 | 242,0                                                    | 68,8                                      | 155,6                                    | 17,6                                      |          |
| Ени Гюлейша        | 18,9                                 | 288,0                                                    | 92,4                                      | 176,3                                    | 19,3                                      |          |
| Гара Роза          | 20,3                                 | 314,0                                                    | 104,9                                     | 187,9                                    | 21,2                                      |          |

### Список литературы

1. Roginsky V., Lissi E.A. Review of methods to determine chainbreaking antioxidant activity in food // Food Chem. 2005. V. 92. Pp. 235–254.
2. Макарова Н.В., Бординова В.П. Оценка антиоксидантной активности различных овощей в модельных системах с линолевой кислотой // Хранение и переработка сельхозсырья. 2012. №1. С. 24–26.
3. Жуковский П.М. Культурные растения и их сородичи. М., 1950. 595 с.
4. Карашарлы А.С. Гранат и его использование. Баку, 1981. 45 с.
5. Herrogots M. Atmosphere controlee et pouritures de la Jonathan // Fruit Belge. 1976. V. 48. 349 p.
6. Магеррамов М.А. Свойства плодов граната и их хранение в модифицированной атмосфере. Баку, 2002. 185 с.
7. Speak A. et al. Vitamin E. // Journal of Food Science. 1985. V. 50. Pp. 121–123.



# ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ЭКСТРАКТОВ УКРОПА ОГОРОДНОГО ANETHUM GRAVEOLENS

**О.О. Маланина, С.Н. Петрова**

Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Ф.Энгельса, 7, Иваново, 153000 (Россия), e-mail: helgamalanina@gmail.com

Окислительная порча липидов является одним из основных процессов, ограничивающих сроки хранения многих пищевых продуктов. В последнее время наблюдается значительный интерес к исследованию природных антиоксидантов из растительного сырья. Они являются наиболее безопасными для здоровья по сравнению с их синтетическими аналогами. Известно, что антиоксидантным действием растительное сырье обладает благодаря содержащимся в нем следующим группам веществ: витамины, каротиноиды и биофлавоноиды.

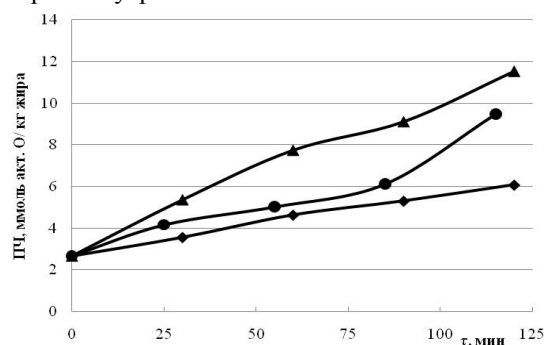
Целью настоящей работы было исследование экстрактов укропа огородного *Anethum Graveolens*, полученных с использованием экстрагентов: этиловый спирт 70%, ацетон х.ч., диэтиловый эфир х.ч. (ДЭ) и гексан х.ч. В качестве объекта исследования взято сухое сырье – измельченные ( $d=1$  мм) листья и стебли укропа. Приготовлено 4 экстракта с соотношением сырье : экстрагент равным 1 : 10. Этанольный и ацетоновый экстракты, экстракт с ДЭ готовили методом мацерации от 3 до 7 сут. ( $T = 25 \pm 2$  °C). Гексановый экстракт готовили методом исчерпывающей экстракции в аппарате Сокслета (27 циклов,  $T = 70 \pm 2$  °C). Жидкие экстракты сгущали методом отгона растворителя на роторном испарителе Heidolph VV 2000 (Германия).

Качественный анализ густых экстрактов укропа проводили спектрофотометрическим методом. Электронные спектры регистрировали на спектрофотометре Varian Cary-50 (США) при комнатной температуре в диапазоне длин волн 220–520 нм. Характеристики электронных спектров представлены в таблице. Спектрофотометрический анализ густых экстрактов укропа показал различный качественный состав полученных экстрактов укропа. Согласно литературным данным, в этанольном экстракте можно идентифицировать наличие веществ флавоноидной природы. В гексановом экстракте и экстракте с ДЭ преобладают каротиноиды. В ацетоновом экстракте содержатся и флавоноиды, и каротиноиды.

Антиоксидантные свойства экстрактов исследовали методом ускоренного окисления масла при  $T = 90 \pm 5$  °C. В качестве модельной системы использовали подсолнечное рафинированное дезодорированное масло I сорта, в которое вводили добавки экстрактов в количестве 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4, 0,5 и 1% от массы навески. Через равные промежутки времени отбирали пробы масла без добавки и с добавками экстрактов, определяли показатели перекисных чисел по ГОСТ Р 51487-99. Наилучший результат показали добавки ацетонового экстракта укропа в количестве 0,2% и добавка 1% гексанового экстракта. На рисунке представлены кинетические кривые окисления масла без добавки и с добавками густых экстрактов укропа.

Спектрофотометрические характеристики экстрактов укропа

| Экстракт            | Наличие пика: $\lambda$ , нм; A                                            | Наличие плеча: $\lambda$ , нм; A                         |
|---------------------|----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Этанольный          | $\lambda=327$ , A=0,75<br>$\lambda=264$ , A=0,45                           | –                                                        |
| С диэтиловым эфиром | $\lambda=331$ , A=0,38<br>$\lambda=414$ , A=0,59<br>$\lambda=473$ , A=0,25 | $\lambda=380-384$ , A=0,45<br>$\lambda=434-442$ , A=0,37 |
| Ацетоновый          | $\lambda=261$ , A=0,86<br>$\lambda=329$ , A=0,72                           | $\lambda=365-390$ , A=0,54                               |
| Гексановый          | $\lambda=411$ , A=1,13<br>$\lambda=471$ , A=0,70                           | $\lambda=439-443$ , A=0,85                               |



Кинетические кривые окисления масла: —▲— масло без добавок; —●— масло с добавкой 1% гексанового экстракта; —◆— масло с добавкой 0,2% ацетонового экстракта

Таким образом, используя различные растворители, из растительного сырья можно извлекать разнообразные биологически активные вещества, тем самым, менять свойства получаемых экстрактов.

## **ВЛИЯНИЕ АМИНОГРУПП ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИМЕРА НА АНТИОКСИДАНТНУЮ АКТИВНОСТЬ МЕЛАНИНА ЧАГИ**

**Д.Ю. Докторова, Г.А. Иванова, М.А. Сысоева**

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. Карла Маркса, 68, Казань, 420015 (Россия), e-mail: doktorisha@mail.ru, guziva@rambler.ru*

Одним из важных биологических свойств водных извлечений и меланинов чаги является высокая антиоксидантная активность (АОА). АОА водных извлечений чаги составляет 2,5–7 Кл/мл, а меланина – 32–37 кКл/100 г меланина. В настоящее время активно разрабатываются препараты на их основе широкого спектра действия [1]. Повышение АОА водных извлечений и меланинов чаги актуально и перспективно. Ранее было показано эффективное использование гиперразветвленных полимеров (ГРП) серии Boltorn с целью увеличения АОА [2]. Эти полимеры обладают разветвленной структурой с гидроксильными группами на периферии [3]. В данной работе использован модифицированный ГРП, содержащий на периферии аминогруппы [4]. Исследования проведены по аналогии с ранними работами. Обработка водного извлечения чаги раствором азотсодержащего ГРП способствует увеличению АОА меланина в 1,5 раза (55 кКл/100 г меланина).

Поскольку рН среды влияет на формы и размеры ассоциатов ГРП [2], а, следовательно, и реакционную способность, изучено также влияние азотсодержащего ГРП на АОА меланинов чаги при рН от 3 до 8,5. Определено, что при обработке водного извлечения чаги раствором азотсодержащего ГРП в условиях кислой среды (рН=3) АОА меланина возрастает в 2,4 раза (87 кКл/100 г). Водное извлечение из чаги является коллоидной системой, в различных условиях дисперсная фаза (меланин) способна к агрегации и дезагрегации. Методом фотонно-корреляционной спектроскопии (ФКС) определены размеры частиц меланина чаги и ГРП в условиях опыта. Снижение рН водного извлечения до 3 приводит к уменьшению размеров агрегатов самого полимера в 9,6 раз, а частиц меланина почти в 2 раза, что приводит к увеличению его АОА.

### **Список литературы**

1. Шашкина М.Я., Шашкин А.В., Сергеев П.Н. Чага, чаговит, чаголюкс как средство профилактики и лечения больных. М., 2008. 80 с.
2. Иванова Г.А. Влияние гиперразветвленных полимеров на антиоксидантную активность водных извлечений и меланинов чаги: дисс. ... канд. хим. наук. Казань, 2011. 135 с.
3. Королев Г.В., Бубнова М.Л. Гиперразветвленные полимеры – новый мощный стимул дальнейшего развития области трехмерной полимеризации и революция в полимерном материаловедении. Черноголовка, 2006. 386 с.
4. Кутырев Г.А. и др. Аmino- и карбоксильные производные гиперразветвленных полиэфи́ров как наноплатформы для полиядерных комплексов металлов // Вестник Казанского технологического университета. 2010. №12. С. 428–435.

## **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ НА ВЫХОД ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА ВЫТЯЖЕК ИЗ НЕТРАДИЦИОННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ**

**В.Д. Иванова, Н.С. Каряка**

*Национальный университет пищевых технологий, Киев (Украина), e-mail: victdzani@ukr.net*

В последнее время происходит бурное развитие индустрии здорового питания, увеличивается выпуск продуктов лечебно-профилактического профиля. В связи с этим ведется активный поиск сырьевых источников биологически активных веществ (БАВ), обладающих антиоксидантной активностью. Перспективным для использования в пищевых технологиях является растительное сырье, из которого можно получить различные виды функциональных добавок и ингредиентов пищевых продуктов. Соединения-антиоксиданты, содержащиеся в лекарственном растительном сырье, способны не только противостоять действию свободных радикалов, но и восстанавливать нарушенные функции организма, предотвращая развитие заболеваний, замедляя процессы старения [1].

Экстракты являются вытяжками из сырья и содержат широкий спектр БАВ (гликозиды, дубильные вещества, флавоноиды, сахараиды, терпены) с различной физиологической активностью. При их получении основной задачей является максимальное извлечение соединений и сохранение их биологической активности. Известно, что эффективность извлечения зависит от многих факторов, главными из которых являются природа экстрагента, температура и продолжительность проведения процесса. Для интенсификации процесса разработаны раз-

личные способы (перемешивания, вибрации, пульсации и т.п.), в основу которых положен принцип поддержания максимально возможной разности концентраций БАВ в сырье и в экстрагенте.

Целью исследования явилось определение оптимальных условий извлечения соединений, обладающих антиоксидантной активностью, из выбранных видов растительного сырья. При выборе сырья учитывали данные литературы относительно физиологического действия его БАВ на организм человека, ареал распространения растений на территории страны, легкость при заготовливании и переработке.

В экспериментах использовали листья черной смородины (*Ribes nigrum*), земляники лесной (*Fragaria vesca*), малины обыкновенной (*Rubus idaeus*), собранные в течение июня-июля в Киевской области. Все отобранные для исследования растения используют как в традиционной, так и в народной медицине при лечении многих заболеваний, сопровождающихся снижением общей реактивности организма. Они в значительных количествах содержат комплекс фенольных соединений, обладают схожей фармакологической активностью. Сырье высушивали при температуре 40 °С, измельчали до размера частиц 2–3 мм, перемешивали, составляя композиции.

В качестве основных параметров, влияющих на экстрагирование БАВ, изучены тип растворителя, соотношение сырье : экстрагент, продолжительность и температура (°С) процесса. Критерием оценивания было общее содержание экстрактивных веществ (ЭР, суммы БАВ) и суммы фенольных соединений в экстрактах.

Экстракцию проводили на водяной бане при периодическом перемешивании. Содержание ЭВ измеряли каждые 10 мин после начала извлечения. Экстрагирование считали завершенным, когда содержание сухих веществ не изменялось в течение следующих 10 мин. После фильтрования определяли количество экстрактивных веществ – по общепринятой методике [2], содержание фенольных соединений – спектрофотометрически с использованием реактива Фолина-Дениса [3]. Для исследования антиоксидантных свойств экстрактов применяли метод, основанный на взаимодействии 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом (ДФПГ) (Sigma-Aldrich, США) [4]. Все эксперименты проводили в трехкратной повторности, результаты представляли как среднее.

В качестве экстрагентов апробированы вода и водно-спиртовые растворы концентрацией 30, 40 и 50%. Экстракцию проводили при соотношении сырье : экстрагент 1 : 5, 1 : 10, 1 : 20, 1 : 30 при 50 °С. Установлено, что оптимальным соотношением сырье : экстрагент в случае использования всех растворителей является 1 : 10. При меньшем гидромодуле (1 : 5) наблюдается уменьшение количества экстракта из-за значительных его потерь с сырьем. К тому же такой экстракт содержал большое количество взвешенных частиц, что затрудняло процедуру его очистки. При гидромодуле 1 : 30 содержание сухих веществ и суммы фенольных соединений было меньшим.

Для установления оптимальных режимов экстрагирования изменяли температуру и продолжительность процесса. Экстрагировали водно-спиртовыми растворами при комнатной температуре (23 °С) и 50 °С, водой – при комнатной температуре (23 °С), 50, 70 и 90 °С. Как при экстрагировании водой, так и растворами спирта, при температурах 23 и 50 °С, наблюдается одинаковый выход экстрактивных веществ (2,5 и 4,0% соответственно), однако при увеличении температуры до 50 °С ускоряется достижение максимальной концентрации БАВ и фенольных соединений в вытяжках. При увеличении температуры до 70 °С наблюдается возрастание количества суммы БАВ в водном экстракте до 3,0%. Наибольшим был выход ЭВ и фенольных соединений в водный экстракт при температуре 90 °С (3,8% и 257±1,25 мг/100 мл).

Для установления оптимальной длительности процесса определяли содержание суммы БАВ в экстрактах, полученных 10-, 20-, 30-, 40-, 50- и 60-минутной экспозицией. Установлено, что максимальное содержание экстрактивных веществ в водном экстракте достигается за 20 мин. В течение всего этого времени содержание фенольных соединений практически не меняется, оставаясь на уровне 257±1,25 мг / 100 мл экстракта.

Показано, что содержание суммы БАВ в водно-спиртовых экстрактах достигает своего максимального значения (4,0%) тем быстрее, чем больше содержание этанола в экстрагенте: через 10 мин – при использовании 50%-го раствора, через 20 мин – 40%-го и через 50 мин – 30%-го раствора. При этом с увеличением концентрации спирта увеличивается выход в экстракт фенольных веществ.

Поскольку антиоксиданты фенольного типа являются акцепторами радикалов, активность экстрактов исследовали в реакции взаимодействия со стабильным хромоген-радикалом дифенилпикрилгидразилом (ДФПГ). Показано, что все образцы проявляют высокую антирадикальную способность, при этом активность экстрактов из листьев растений (85%) относительно радикала ДФПГ выше, чем контрольного раствора галовой кислоты (71%). Достоверной разницы между значениями антирадикальной активности экстрактов, полученных при различных условиях экстрагирования, не обнаружено.

В результате проведенных исследований установлено, что оптимальными параметрами извлечения суммы фенольных соединений из композиции листьев черной смородины, земляники лесной и малины обыкновенной является соотношение сырье : экстрагент 1 : 10, температура и продолжительность – в зависимости от типа экстрагента: 20 мин при 90 °С, если экстрагент – вода; 10 мин при температуре 50 °С, если экстрагент – 50%-й водно-спиртовой раствор. При этих условиях антиоксидантная активность экстрактов остается высокой.

## Список литературы

1. Squier T.C. // Exp Gerontol. 2001. V. 36, N9. Pp. 1539–1550.
2. Государственная фармакопея СССР, XI издание. М., 1987. вып. 1. 334 с.
3. Романова С. В., Ковальов С. В // Вісник фармації. 2009. №2. С. 24–26.
4. Brand-Williams W., Cuvelier M.E., Berset C. Use of free radical method to evaluate antioxidant activity // Lebensm. Wiss. Technol. 1995. V. 28. Pp. 25–30.

## ВЫДЕЛЕНИЕ АЛЬФА-ТОКОФЕРОЛА ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА

**С.Ю. Васильева, Д.Л. Котова, А.В. Зенищева, Т.А. Крысанова**

*Воронежский государственный университет, Университетская площадь, 1, Воронеж, 394012  
(Россия), e-mail: sv\_vasileva@mail.ru*

В настоящее время особое внимание уделяется поиску новых перспективных сорбентов для выделения биологически активных веществ из продуктов растительного происхождения. Одним из препаратов, представляющих интерес, благодаря его действию на организм, является витамин Е ( $\alpha$ -токоферол) [1].

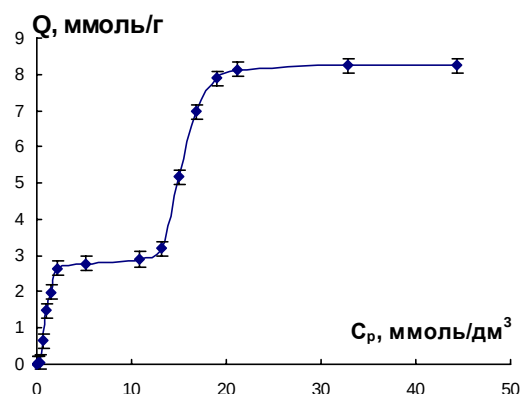
На сегодняшний день из более чем 30, имеющихся в природе цеолитов, разрешенным к применению в пищевой и медицинской практике является только клиноптилолит. В качестве сорбента использовали цеолитовый туф Люльинского месторождения (клиноптилолит 68%), рекомендованный к применению в качестве энтеро-сорбента «Климонт». В данной работе представлены результаты по выделению и очистке витамина Е с использованием клиноптилолитового туфа.

Установлено, что на нативном клиноптилолитовом туфе витамин Е не сорбируется. Исследовали закономерность адсорбции  $\alpha$ -токоферола из этанольного раствора на кислотноактивированном клиноптилолитовом туфе (рис.).

Линейная зависимость величины адсорбции и образование плато на изотерме в области малых концентраций раствора отвечают образованию монослоя  $\alpha$ -токоферола. В результате мономолекулярного закрепления витамина Е в матрице сорбента появляются дополнительные энергетически неэквивалентные адсорбционные центры. В этом случае наблюдается возрастание величины адсорбции, обусловленное образованием полимолекулярных слоев  $\alpha$ -токоферола.

Следующий этап работы – это выделение витамина Е из растительных масел. Согласно полученным данным, содержание  $\alpha$ -токоферола в неомыляемой части подсолнечного масла «Слобода», «Золотое семечко» и оливкового масла virgin extra «Премия» составляет 96,0 мг/л, 80,1 мг/л и 50,8 мг/л, соответственно. Для  $\alpha$ -токоферола характерен интенсивный максимум поглощения при  $\lambda=291$  нм [1,4]. Для фракции витамина Е, полученной после выделения из растительного масла, наблюдается сдвиг максимума в коротковолновую область спектра ( $\lambda=286$  нм), что согласуется с литературными данными [1]. Известно [1,4], что в этанольном растворе неомыляемой части масла, кроме витамина Е, присутствуют фитостеролы, витамины А, Д<sub>2</sub>, сквален и другие биологически активные вещества, которые не мешают определению альфа-токоферола, так как они имеют максимумы поглощения при длинах волн, отличных от аналитической длины волны, характерной для альфа-токоферола ( $\lambda=250$ –300 нм).

После процесса твердофазной экстракции (сорбции  $\alpha$ -токоферола), из этилового раствора неомыляемой части подсолнечного масла «Слобода», «Золотое семечко» и оливкового масла virgin extra «Премия» количество закрепленного препарата на клиноптилолитовом туфе составляет 14,4, 14,1 и 13,9 мг/г, соответственно. Извлечение  $\alpha$ -токоферола с сорбента проводили при температуре 295 К 96% этиловым спиртом. Концентрация альфа – токоферола в элюате составила соответственно 60,4, 45,3 и 34,1 мг/л. При десорбции альфа-токоферола этанольным раствором при 323 К отмечается увеличение количество извлекаемого с сорбента витамина Е до 71,2, 56,8 и 40 мг/л соответственно.



Изотерма адсорбции  $\alpha$ -токоферола на клиноптилолитовом туфе

Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования исследуемого клиноптилолитового туфа в качестве матрицы для закрепления витамина Е, а также для его извлечения и концентрирования из продуктов растительного происхождения.

### Список литературы

1. Надиров Н.К. Токоферолы и их использование в медицине и сельском хозяйстве. М., 1991. 336 с.
2. Shu Shu Sonication-Assisted // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. Pp. 767–772.
3. Полянский Н.Г., Горбунов В.Г., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М., 1976. 208 с.
4. Бородина Е.В, Китаева Т.А. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75, №3. С. 16–17.

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ПРОТИВОГРИБКОВАЯ АКТИВНОСТЬ МАСЛА ИЗ СЕМЯН *SOPHORA JAPONICA L.* АСТРАХАНСКОГО РЕГИОНА

А.Г. Тырков<sup>1</sup>, О.В. Дегтярев<sup>2</sup>, Э.Р. Акмаев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Астраханский государственный университет, Астрахань, пл. Шаумяна, 1 (Россия)

<sup>2</sup>Астраханская государственная медицинская академия, ул. Бакинская, 121, Астрахань, 414000 (Россия), e-mail: tyrkov@rambler.ru

В последние годы большое внимание уделяется изучению природы биологической активности отдельных компонентов растительного сырья и механизма их воздействия на живой организм. Конечная цель таких исследований заключается в создании препаратов с заранее заданными свойствами, обеспечивающими укрепление здоровья человека. Известно, что большое число растений Астраханского региона относятся к эфиромасличным растениям, в которых содержание масла может достигать 2–10%. К числу таких растений относится софора японская (*Sophora japonica L.*), активно культивируемая в Астраханской области. Наиболее ценными биологически активными веществами наземных частей софоры японской являются флавоноиды, в частности, рутин (до 30%), представляющий собой глюкораминогликозид кверцетина, аскорбиновая кислота, ряд алкалоидов  $\alpha$ -спартеин, софокарпин, матрин. Кроме того, в семенах софоры обнаружено до 10% жирных масел, однако его химический состав изучен крайне недостаточно и нуждается в дополнительном исследовании.

Объектами исследования являлись семена софоры японской, собранные в сентябре месяце 2011 г. в Кировском районе Астрахани. Масло получали методом экстракции, в качестве растворителя использовали петролейный эфир (марка х.ч.). Химический состав масла изучали методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Agilent с библиотекой 40 тыс. химических соединений, а также методом газожидкостной хроматографии на хроматографе Shimadzu QP 2010 с масс-селективным детектором. Количественное содержание компонентов масла вычислялось по площадям газохроматографических пиков без использования корректирующих коэффициентов. Качественный анализ проводили путем сравнения линейных индексов удерживания и полных масс-спектров компонентов с соответствующими данными чистых соединений.

Противогрибковую активность изучали в Астраханской государственной медицинской академии на кафедре дерматовенерологии в условиях *in vitro* в соответствии со стандартом М 27 методом серийных разведений NCCLS в жидкой среде Сабуро. В качестве тест-культур использовали микроорганизмы *Candida albicans* 1029/13, *Microsporum canis* 1173 и *Trichophyton rubrum* 1220. Степень чувствительности исследуемых микроорганизмов к соединениям определяли визуально по зоне отсутствия роста вокруг носителя исследуемого препарата (фунгистатическое действие) или по подавлению роста микроорганизмов на 50% (фунгицидное действие). Препаратом сравнения во всех случаях служил флуконазол.

Выявление зависимости выхода масла от сроков вегетации софоры японской показало, что наибольший выход масла наблюдается из семян, собранных в октябре месяце. Установлено, что в состав масла семян софоры японской входит 18 компонентов (табл. 1). Указанные компоненты идентифицированы нами и определена концентрация каждого. Как следует из данных таблицы 1, основными компонентами масла являются жирные кислоты *n*-докозановая кислота (21,32%), *n*-эйкозановая кислота (19,25%) и 3-(4-метоксифенил)-2-пропеновая кислота (11,45%) их содержание превышает 10% от цельного масла. 12 компонентов присутствуют в концентрациях более 1% и 2 компонента в концентрации менее 1%. В малом количестве в масле обнаружены эфирные компоненты – линанилизовалериат и гераниол менее 0,2%.

Результаты исследования противогрибковой активности масла приведены в таблице 2. Из приведенных данных следует, что масло софоры японской проявляет противогрибковую активность к ряду как грамотрицательных, так и грамположительных микроорганизмов.

Таким образом, проведенные исследования позволили выявить качественный и количественный химический состав масла из семян *Sophora japonica* L. Софора японская может служить сырьем для получения масла, основными компонентами которого являются жирные кислоты *n*-докозановая кислота (21,32%), *n*-эйкозановая кислота (19,25%) и 3-(4-метоксифенил)-2-пропеновая кислота (11,45%). Исследование противогрибковой активности показало, что масло софоры японской проявляет противогрибковую активность в отношении *Candida albicans* 1029/13, *Microsporum canis* 1173 и *Trichophyton rubrum* 1220.

Таблица 1. Количественный состав компонентов масла из семян *Sophora japonica* L.

| Наименование компонента                                  | Индекс удерживания RI | Содержание, в % от цельного масла |
|----------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| Гераниол                                                 | 1255                  | 0,11                              |
| Линалилизвалериат                                        | 1461                  | 0,15                              |
| <i>n</i> -додекановая кислота                            | 1600                  | 3,46                              |
| 3-(4-Метоксифенил)-2-пропеновая кислота                  | 1790                  | 11,45                             |
| <i>n</i> -тетрадекановая кислота                         | 1800                  | 2,01                              |
| <i>n</i> -Гексадекановая кислота                         | 1923                  | 4,15                              |
| Ди- <i>n</i> -бутилфталат                                | 1962                  | 0,23                              |
| <i>цис, цис</i> -Октадекадиен-9,12-овая кислота          | 2097                  | 5,54                              |
| <i>цис, цис, цис</i> -Октадекатриен-9,12,15-овая кислота | 2098                  | 8,26                              |
| <i>n</i> -генэйкозановая кислота                         | 2100                  | 1,13                              |
| <i>n</i> -октадекановая кислота                          | 2121                  | 5,76                              |
| <i>n</i> -эйкозановая кислота                            | 2324                  | 19,25                             |
| <i>n</i> -пентакозановая кислота                         | 2500                  | 1,72                              |
| <i>n</i> -докозановая кислота                            | 2524                  | 21,32                             |
| <i>n</i> -тетракозановая кислота                         | 2740                  | 6,27                              |
| <i>n</i> -гексакозановая кислота                         | 2918                  | 4,21                              |
| <i>n</i> -церотиновая кислота                            | 2943                  | 0,66                              |
| <i>n</i> -октакозановая кислота                          | 3112                  | 4,32                              |

Таблица 2. Фунгистатическая и фунгицидная активность масла из семян *Sophora japonica* L.

| Исследуемый образец   | Концентрация микроорганизмов, мкг/мл |                                   |                                     |
|-----------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
|                       | <i>Candida albicans</i> um.1029/13   | <i>Microsporum canis</i> um. 1173 | <i>Trichophyton rubrum</i> um. 1220 |
| Масло софоры японской | $\frac{80^{**}}{160^{**}}$           | $\frac{80}{160}$                  | $\frac{80}{160}$                    |
| Флуконазол            | $\frac{20^{**}}{40^{**}}$            | $\frac{20}{40}$                   | $\frac{20}{40}$                     |

\* в числителе – фунгистатическое действие, в знаменателе – фунгицидное действие; \*\* различия между повторами достоверны при  $p=0,95$ .

## КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА ВАСИЛЬКА ШЕРОХОВАТОГО

**Е.А. Краснов<sup>1</sup>, А.А. Ефремов<sup>2</sup>, Т.В. Кадырова<sup>1</sup>, И.П. Каминский<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Томский государственный медицинский университет, Московский тракт, 2, Томск (Россия),  
e-mail: krasnov.37@mail.ru

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия),  
e-mail: Aefremov@sfu-kras.ru

Василек шероховатый (*Centaurea scabiosa* L.), принадлежащий к семейству Asteraceae, относится к подроду *Lopholoma*, содержащему свыше 80 видов, распространенных в Европе, значительной части Азии и в Северной Африке. Из них на территории бывшего СССР встречаются 16 видов.

Растение находит широкое применение в народной медицине как вяжущее, мочегонное и противовоспалительное средство, а также при малярии, аллергиях, головной боли, радикулитах [1].

Исследованиями, проведенными в Сибирском медицинском университете, установлена противоописторхозная, гепатопротективная и антиоксидантная активность экстрактов *C. scabiosa* [2].

Из надземной части *C. scabiosa* выделено 3 сесквитерпеновых лактона гваянового типа, идентифицированные как гроссгемин, цинаропикрин и репин [3–5]. Из растения изолирован и идентифицирован ряд флавоноидов: апигенин, гиспидулин, лютеолин, хризозеиол, а также методом БХ идентифицированы изокверцитрин, рутин, байкалеин и фенолокислоты (кофейная, феруловая, *n*-кумаровая, галловая, салициловая) [6, 7]. Также установлено содержание в надземной части растения дубильных веществ, полиненасыщенных соединений, аскорбиновой кислоты и каротиноидов [8].

Что касается эфирного масла видов рода *Centaurea*, то в литературе имеются лишь некоторые данные по содержанию отдельных компонентов. Так в [9] указано, что эфирное масло *Centaurea pannonica* содержит не менее 45 компонентов, среди которых доминирующими являются 9-октадекановая кислота (34,0%), кариофилленоксид (8,0%) и спатуленол (6,0%). При изучении летучих компонентов пяти видов рода *Centaurea*, произрастающих в Турции, (*C. aphrodisea* Boiss., *C. polyclada* DC., *C. athoa* DC., *C. hyalolepis* Boiss. и *C. iberica* Trev.ex Sprengel), выявлено 109 соединений, составляющих 87,0–93,4% эфирного масла. Преобладающими компонентами эфирных масел явились следующие: в *C. aphrodisea* – спатуленол и гексагидрофарнезилацетон (8,1 и 7,8% соотв.); в *C. athoa* – карио-филленоксид и гептакозан (17,1 и 8,1%); в *C. iberica* – гексадекановая кислота и цикло-сативен (27,9 и 13,0%); в *C. hyalolepis* – гексадекановая кислота и фитол (8,2 и 5,6%); в *C. polyclada* – гексадекановая кислота и гексагидрофарнезилацетон (8,1 и 7,8% соотв.) [10].

В данной работе методом хромато-масс-спектрометрии исследован компонентный состав эфирного масла василька шероховатого, надземная часть которого была собрана в фазе массового цветения в 2010 г. в пос. Заварзино Томской обл.

**Методическая часть.** Эфирное масло получали методом исчерпывающей гидропародистилляции из предварительно высушенного сырья (надземная часть василька) в течение 12–14 ч (загрузка сырья 1,5 кг). Ввиду малого количества выделившегося масла его экстрагировали из водной фазы насадки Клевенджера гексаном и исследовали с использованием хромато-масс-спектрометра Agilent Technologies 7890 А (США) с квадрупольным масс-спектрометром Agilent Technologies 5975 С аналогично [11]. Идентификацию компонентов проводили по полным масс-спектрам на основании сравнения их с данными библиотеки (Wiley 275) и линейным индексам удерживания [12, 13], как в [11, 14].

**Результаты и их обсуждение.** В полученном масле установлено наличие 72 компонентов, из которых 29 являются доминирующими (содержание каждого составляло свыше 1,0% от цельного масла), состав которых приведен в таблице.

Обращает на себя внимание общность ряда доминирующих компонентов в составе эфирного масла различных видов *Centaurea*, произрастающих в разных географических зонах. Так, в *C. scabiosa*, собранной в Западной Сибири, и в ряде видов *Centaurea* флоры Греции и Турции [9, 10] содержатся спатуленол и гексагидрофарнезилацетон, причем в доминирующих количествах. Кроме того, некоторые другие компоненты эфирных масел также являются общими, как кариофиллен и его производные (9-эпи, 8-он, оксид, 3-ацетокси), хотя отличаются минорным содержанием.

Состав доминирующих компонентов эфирного масла василька шероховатого

| № п/п | Время удерживания, мин | Линейный индекс удерживания | Компонент                         | Содержание, % от цельного масла |
|-------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| 1     | 20.34                  | 1210                        | Вербенон                          | 1,06                            |
| 2     | 32.17                  | 1385                        | β-(Е)-дамасценон                  | 1,56                            |
| 3     | 32.39                  | 1388                        | Изолонгифолен                     | 1,41                            |
| 4     | 33.03                  | 1391                        | n-октилбутаноат                   | 4,05                            |
| 5     | <b>33.92</b>           | <b>1422</b>                 | <b>Кариофиллен</b>                | <b>1,40</b>                     |
| 6     | 39.15                  | 1492                        | Пентадек-1-ен                     | 2,71                            |
| 7     | 39.76                  | 1509                        | δ-аморфен                         | 1,33                            |
| 8     | 40.48                  | 1527                        | δ-кадинен                         | 2,17                            |
| 9     | 41.91                  | 1552                        | Кариофиллен-8-он                  | 1,17                            |
| 10    | <b>43.66</b>           | <b>1580</b>                 | <b>Спатуленол</b>                 | <b>6,92</b>                     |
| 11    | 44.32                  | 1598                        | Сальвиал-4(14)-ен-1-он            | 2,14                            |
| 12    | 44.54                  | 1603                        | Изоамилнеролат                    | 2,81                            |
| 13    | 45.27                  | 1610                        | Элеменол                          | 1,56                            |
| 14    | 45.63                  | 1618                        | 1,10-ди-эпи-кубенол               | 1,75                            |
| 15    | 45.76                  | 1620                        | Z-8-гидрокси-линалоол             | 1,07                            |
| 16    | 47.59                  | 1651                        | β-Эвдесмол                        | 1,34                            |
| 17    | 49.06                  | 1668                        | 14-гидрокси-9-эпи-(Е)-кариофиллен | 1,16                            |
| 18    | 49.86                  | 1684                        | (Е)-азарон                        | 2,30                            |
| 19    | 51.65                  | 1730                        | Хамазулен                         | 3,24                            |
| 20    | 53.48                  | 1758                        | В-бизаболеналь                    | 1,12                            |
| 21    | <b>58.37</b>           | <b>1846</b>                 | <b>Гексагидрофарнезилацетон</b>   | <b>3,92</b>                     |
| 22    | 63.76                  | 1962                        | Ди-n-бутилфталат                  | 1,51                            |
| 23    | 65.51                  | 1969                        | Пальмитиновая кислота             | 8,21                            |
| 24    | 65.82                  | 1997                        | Гераниллиналоат                   | 3,08                            |
| 25    | 65.95                  | 2000                        | n-эйкозан                         | 1,96                            |
| 26    | 71.01                  | 2113                        | Фитол                             | 1,87                            |
| 27    | 72.70                  | 2136                        | Линолевая кислота                 | 3,56                            |
| 28    | 72.94                  | 2141                        | Олеиновая кислота                 | 1,63                            |
| 29    | 78.95                  | 2300                        | n-трикозан                        | 1,70                            |

## Список литературы

1. Беляев Н.В. Современная энциклопедия траволечения. М., 1991. 350 с.
2. Каминский И. П., Краснов Е. А., Кадырова Т. В. и др. Противоопиосторхозные свойства экстрактов из *Centaurea scabiosa* // Растительные ресурсы. 2010. Т. 46, вып. 1. С. 106–110.
3. Krasnov E.A., Raldugin V.A., Kadyrova T.V., Kaminskii I.P. Isolation of grosheimin from the Siberian population of *Centaurea scabiosa* // Chemistry of Natural Compounds. 2006. V. 42, N4. Pp. 495–496.
4. Каминский И.П., Кадырова Т.В., Краснов Е.А., Ивасенко С.А., Адекенов С.М. Сесквитерпеновые лактоны василька шероховатого (*Centaurea scabiosa* L.) // Химия, технология и медицинские аспекты природных соединений: матер. II межд. науч. конф. Алматы, 2007. С. 194.
5. Krasnov E. A., Kaminskii I. P., Shults E. E., Kadyrova T. V. Isolation of repin from the aerial part of *Centaurea scabiosa* // Chemistry of Natural Compounds. 2011. V. 47, N2. Pp. 311–312.
6. Ларькина М.С., Кадырова Т.В., Ермилова Е.В. Изучение динамики накопления фенолкарбоновых кислот в надземной части василька шероховатого // Химия растительного сырья. 2008. №3. С. 71–74.
7. Ларькина М.С., Кадырова Т.В., Ермилова Е.В., Краснов Е.А. Количественное определение флавоноидов в надземной части василька шероховатого // Химико-фармацевтический журнал. 2009. №4. С. 14–17.
8. Andersen A., Lam J., Wrang P. Polyunsaturated compounds of *Centaurea scabiosa* // Phytochemistry. 1977. V. 16. Pp. 1829–1831.
9. Baykan E.S., Demirci B., Demir S., Karaalp C., Baser K.H.C. Composition of the essential oils of *Centaurea aphrodisiaca*, *C. polyclada*, *C. athoa*, *C. hyalolepis* and *C. iberica* // 59<sup>th</sup> Internat. Congress of the GA. Antalya, Turkey, 2011. P. 1302.
10. Miloevic T., Argyropoulou C., Mihailovic V. et al. Essential oil of *Centaurea pannonica* (Heufel) Simonkai and antioxidant activity of the methanol extract // 7<sup>th</sup> Tannin Confer. and 58<sup>th</sup> Internat. Congress of the GA. Berlin, Germany, 2010. P. 1249.
11. Ефремов Е.А., Зыкова И.Д., Ефремов А.А. Компонентный состав эфирного масла соцветий, семян и листьев *Syringa vulgaris* (Oleaceae) в окрестностях г. Красноярск // Растительные ресурсы. 2011. Т. 47, вып. 4. С. 119–124.
12. Mc Lafferty F., Stauffer D.B. Eight peak index of mass spectra. London, 1983.
13. Mc Lafferty F., Stauffer D.B. The Wiley. NBS registry of mass spectral data. London, 1989.
14. Ткачев В.А. Исследование летучих веществ растений. Новосибирск, 2008.

## ДИНАМИКА ВЫДЕЛЕНИЯ, КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ, АНТИОКСИДАНТНАЯ И БАКТЕРИЦИДНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ДИКОРАСТУЩИХ РАСТЕНИЙ СИБИРИ

А.А. Ефремов

Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия),  
e-mail: AEfremov@sfu-kras.ru

При получении эфирных масел научный и практический интерес представляют следующие вопросы:

- количество эфирного масла, получаемое тем или иным способом;
- компонентный состав масел;
- физико-химические, антиоксидантные, бактерицидные и другие свойства масел, обеспечивающие наиболее квалифицированное и эффективное их использование в практическом плане.

Выход масла и его физико-химические характеристики будут определяться, очевидно: видом растительного сырья (зверобой, тысячелистник, ромашка); природно-климатическими условиями его произрастания; исследуемой частью самого растения (листья, корень, соцветия, семена); продолжительностью самого процесса; навеской исследуемого сырья, которая сказывается в первую очередь на количественный выход масла (вернее ошибку определения выхода масла).

Наши исследования показывают, что процесс выделения эфирного масла из исходного растительного сырья (свежего или высушенного) может протекать в условиях гидропародистилляции 10 ч и более [1–10]. Так выделение эфирного масла из древесной зелени пихты сибирской заканчивается через 16–18 ч, из сосны сибирской – через 20–24 ч, из плодов борщевика рассеченного – через 52–53 ч. В таблице 1 приведены основные характеристики процесса гидропародистилляции различного растительного сырья [3].

Очевидно, что по мере выделения компонентов масла может изменяться как компонентный состав, так и основные физико-химические характеристики самого масла, причем первые фракции обогащены легколетучими компонентами, последние фракции – труднолетучими компонентами [7–10].

Таким образом, для получения воспроизводимых результатов по содержанию масла в исходном сырье и его компонентному составу необходимо проводить исчерпывающую гидропародистилляцию и контролировать процесс полного выделения всех летучих компонентов.



Оптимальные параметры процесса исчерпывающей гидропародистилляции некоторых видов недревесного растительного сырья Сибирского региона

| № п/п | Исходное сырье                | Время процесса, ч | Выход эфирного масла, % от а.с.н. |
|-------|-------------------------------|-------------------|-----------------------------------|
| 1     | Тысячелистник обыкновенный    | 10                | 0,56                              |
| 2     | Мята канадская                | 8                 | 1,82                              |
| 3     | Мелисса лекарственная         | 8                 | 0,64                              |
| 4     | Корень аира болотного         | 12                | 3,44                              |
| 5     | Березовые почки               | 28                | 4,62                              |
| 6     | Лабазник вязолистный          | 12                | 0,32                              |
| 7     | Ромашка аптечная              | 14                | 0,22                              |
| 8     | Полынь серая                  | 20                | 0,64                              |
| 9     | Полынь Сиверса                | 22                | 0,56                              |
| 10    | Полынь холодная               | 10                | 1,11                              |
| 11    | Донник лекарственный          | 10                | 0,14                              |
| 12    | Тимьян ползучий               | 12                | 0,45                              |
| 13    | Тимьян енисейский             | 12                | 1,26                              |
| 14    | Можжевельник сибирский        | 18                | 2,11                              |
| 15    | Душица обыкновенная           | 18                | 1,12                              |
| 16    | Дягиль лекарственный (семена) | 12                | 1,99                              |
| 17    | Укроп огородный               | 8                 | 2,51                              |

Эфирные масла относятся к биологически активным веществам и обладают рядом свойств, среди которых можно отметить антиоксидантную активность (АОА) и бактерицидную активность (БА), что важно для создания комфортной среды обитания человека. В литературе уже имеются экспериментальные данные по АОА ряда эфирных масел, среди которых отсутствуют масла дикорастущих сибирских растений. Среди имеющегося многообразия экспериментальных методов определения АОА эфирных масел наиболее приемлемым, на наш взгляд, является метод измерения АОА по замедлению скорости самоокисления *транс*-гексеналя-2 как в [11–13]. Наши исследования показали, что все эфирные масла дикорастущих растений Сибири обладают АОА, а относительная активность масел может быть расположена в ряд:

эфирное масло тимьяна енисейского > эфирное масло мяты канадской > эфирное масло мелиссы лекарственной > эфирное масло дягиля обыкновенного > эфирное масло сосны сибирской > эфирное масло укропа пахучего > эфирное масло можжевельника сибирского > эфирное масло пихты сибирской

Однако исследование процесса самоокисления *транс*-гексеналя-2 методом хромато-масс-спектрометрии показало, что, наряду с процессом его окисления до кислоты, протекает процесс его восстановления до спирта. Это было зафиксировано в случае с эфирным маслом тимьяна енисейского, мяты канадской и дягиля лекарственного.

Кроме АОА эфирные масла сибирских растений обладают и бактерицидной активностью [14–16], что используется в борьбе с различными микробными сообществами окружающей среды, причем различные фракции одного и того же эфирного масла могут обладать заметно различающейся бактерицидной активностью. Так, в случае эфирного масла пихты сибирской было обнаружено, что БА последней фракции масла по отношению к *S. Aureus*, обогащенной сесквитерпеноидами, практически десятикратно превосходит БА первой фракции и в пять раз превосходит БА цельного масла [17].

Таким образом, эфирные масла дикорастущих растений Сибири являются интересным и важным объектом исследования, и могут быть использованы для создания комфортной среды обитания человека в замкнутых помещениях.

### Список литературы

1. Ефремов Е.А., Ефремов А.А. // Химия растительного сырья. 2010. №2. С. 135–138.
2. Ефремов Е.А., Ефремов А.А. // Химия растительного сырья. 2010. №3. С. 121–124.
3. Ярош В.В., Ефремов Е.А., Ефремов А.А. // Химическая наука и образование Красноярск: матер. V регион. научно-практич. конф. Красноярск, 2011. С. 102–105.
4. Чекушкина Н.В., Невзорова Т.В., Ефремов А.А. // Химия растительного сырья. 2008. №2. С. 87–90.
5. Ефремов А.А., Струкова Е.Г., Нарчуганов А.Н. // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2009. №4. С. 335–350.
6. Нарчуганов А.Н., Ефремов А.А., Оффан К.Б. // Химия растительного сырья. 2010. №1. С. 105–108.
7. Алякин А.А., Ефремов А.А., Качин С.В., Струкова Е.Г. // Химия растительного сырья. 2009. №4. С. 51–56.
8. Ефремов А.А., Зыкова И.Д., Дрожжина М.В. // Растительные ресурсы. 2011. Вып. 1. С. 118–123.
9. Алякин А.А., Ефремов А.А., Ангаскиева А.С., Гребенникова В.В. // Химия растительного сырья. 2011. №3. С. 123–127.
10. Алякин А.А., Ефремов А.А., Качин С.В., Данилова О.О. // Химия растительного сырья. 2010. №1. С. 99–104.
11. Мишарина Т.А., Самусенко А.Л. // Прикладная биохимия и микробиология. 2008. №3. С. 353–358.
12. Мишарина Т.А., Полшков А.Н. // Прикладная биохимия и микробиология. 2005. Т. 41. №6. С. 693–702.

13. Мишарина Т.А., Теренина М.Б., Крикунова Н.И. // Прикладная биохимия и микробиология. 2008. Т. 44. №4. С. 82–486.
14. Струкова Е.Г., Ефремов А.А., Гонтова А.А., Соколова Л.С. // Химия растительного сырья. 2009. №4. С. 57–62.
15. Терещенко Е.Г., Ефремов А.А., Качин С.В. // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: матер. IV всерос. конф. Барнаул. 2009. Кн. 2. С. 143–145.
16. Терещенко Е.Г., Ефремов А.А., Качин С.В. // Химическая наука и образование Красноярья: матер. III регион. научно-практич. конф. Красноярск, 2009. С. 74–77.
17. Ефремов Е.А., Ефремов А.А. // Химическая наука и образование Красноярья: матер. V регион. научно-практич. конф. Красноярск, 2011. С. 54–58.

## АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ НЕКОТОРЫХ ДИКОРАСТУЩИХ РАСТЕНИЙ СИБИРИ

**Е.А. Ефремов, С.А. Полина, Е.Г. Струкова, А.А. Ефремов**

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

*e-mail: AEfremov@sfu-kras.ru*

Многочисленные исследования, выполненные в разных странах в последние десятилетия, однозначно подтверждают, что одной из основных причин патологических изменений в человеческом организме, приводящих к преждевременному старению и развитию многих болезней (более 100), в том числе, самых опасных социально значимых, таких как сердечно-сосудистые, онкологические и диабет, является избыточное накопление в биологических жидкостях кислородных свободных радикалов и активных форм кислорода (супероксида-аниона, пероксида водорода, гидроксильного радикала, пергидроксильного радикала и др.).

Стойкое увеличение содержания в клетках свободных радикалов создает условия для так называемого окислительного (оксидантного) стресса, при котором свободные радикалы окисляют стенки сосудов, молекул белков, ДНК, липидов. Эти радикалы особенно активно взаимодействуют с мембранными липидами, содержащими ненасыщенные связи, и изменяют свойства клеточных мембран. Самые активные свободные радикалы разрывают связи в молекуле ДНК, повреждают генетический аппарат клеток, регулирующий их рост, что приводит к онкологическим заболеваниям. Липопротеиды низкой плотности после окисления могут откладываться на стенках сосудов, что приводит к атеросклерозу и сердечно-сосудистым заболеваниям.

Окислительный стресс играет также ключевую роль в патогенезе старения. Один из самых известных биохимиков мира Брюс Эймс считает, что старение связано в первую очередь с окислительной деструкцией митохондрий, вследствие чего снижается их способность вырабатывать аденозинтрифосфат (АТФ). Для замедления процесса старения им предложено потребление комбинации ацетил-Е-карнитина (вещества, стимулирующего выработку АТФ) и липоевой кислоты – природного антиоксиданта.

От избытка свободных радикалов здоровый организм защищает естественная антиоксидантная система, которая способна полностью нейтрализовать вредное воздействие радикальных форм кислорода. Нормальное существование живых организмов в атмосфере с высоким содержанием кислорода при ультрафиолетовом облучении солнечными лучами, в присутствии естественного радиационного фона возможно только при наличии природной антиоксидантной системы, защищающей от окислительного повреждения. Эти системы в живых организмах сформировались в результате длительной эволюции. Антиоксидантная система человека включает ферментные и неферментные вещества.

К природным антиоксидантам, выделяемым из возобновляемого растительного сырья, относятся эфирные масла, флавоноиды, дубильные вещества, антоцианы, некоторые группы витаминов [1]. Наши исследования показали, что наиболее простым и достаточно воспроизводимым методом определения АОА эфирных масел является метод количественной оценки АОА по ингибированию скорости автоокисления низших альдегидов, как предложено в [2–5]. Действительно, в этом случае эфирные масла образуют гомогенную смесь с альдегидом в растворе гексана, требуется весьма малое количество антиоксиданта, фиксация изменения концентрации альдегида с использованием газовой хроматографии достаточно проста и надежна.

В данной работе нами исследована АОА ряда эфирных масел дикорастущих растений Сибири, а именно: пихты сибирской, сосны сибирской, можжевельника сибирского, дягиля лекарственного, тимьяна енисейского, мяты канадской, Melissa лекарственной и укропа пахучего. Все эфирные масла получали методом исчерпывающей гидропародистилляции, компонентный состав исследован методом хромато-масс-спектрометрии и приведен в [6–11]. Для оценки АОА использовали *транс*-гексеналь-2 (90 мкл в 30 мл гексана). Раствор разделяли по 1 мл и в каждый добавляли 5, 25 или 50 мкл эфирного масла (3–5 параллелей). Количество альдегида определяли хромато-масс-спектрометрически как при анализе эфирных масел. Степень окисления *транс*-гексеналь-2 в % определяли по отношению к его содержанию в исходном образце.

Обнаружено, что все эфирные масла обладают АОА, причем она разная для различных масел и максимальный эффект может проявляться при различных концентрациях эфирного масла (рис. 1–3).

По величине АОА все изученные масла можно расположить в ряд:

эфирное масло тимьяна енисейского > эфирное масло мяты канадской > эфирное масло мелиссы лекарственной > эфирное масло дягиля лекарственного > эфирное масло сосны сибирской > эфирное масла укропа пахучего > эфирное масло можжевельника сибирского > эфирное масло пихты сибирской

При определении АОА эфирного масла тимьяна енисейского, мяты канадской и дягиля лекарственного методом ХМС обнаружили появление в продуктах реакции спирта 3-гексен-ола, причем с увеличением времени контакта эфирного масла и *транс*-гексеналь-2, его концентрация возрастает. По нашим оценкам содержание спирта может достигать 7–9%. Следовательно, *транс*-гексеналь-2 может не только окисляться кислородом воздуха, но и восстанавливаться до соответствующего спирта.

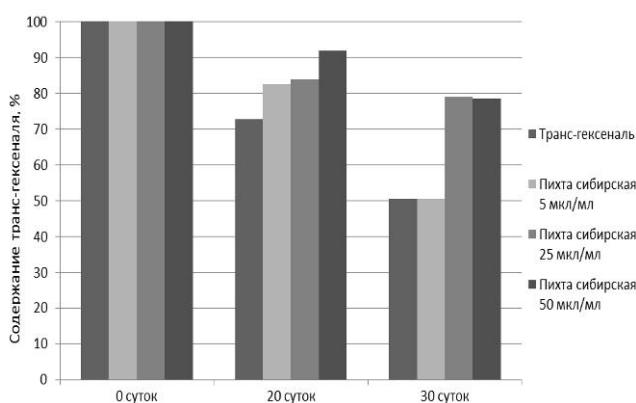


Рис. 1. АОА эфирного масла пихты сибирской, оцененная по ингибированию скорости автоокисления *транс*-гексеналь-2 в течение 30 суток

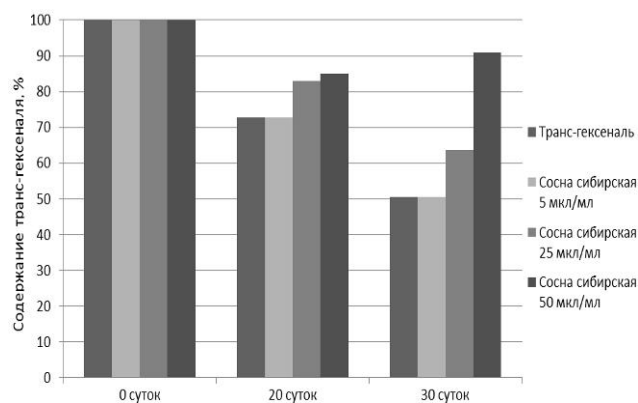


Рис. 2. АОА эфирного масла сосны сибирской, оцененная по ингибированию скорости автоокисления *транс*-гексеналь-2 в течение 30 суток

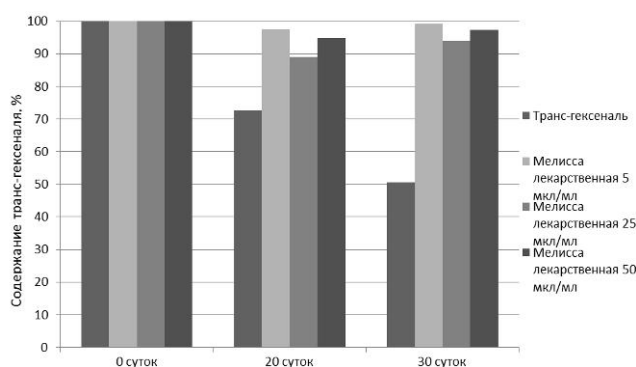


Рис. 3. АОА эфирного масла мелиссы лекарственной, оцененная по ингибированию скорости автоокисления *транс*-гексеналь-2 в течение 30 суток

### Список литературы

1. Яшин Я.И., Рыжнев В.Ю., А.Я.Яшин, Черноусова Н.И. Природные антиоксиданты. Содержание в пищевых продуктах и их влияние на здоровье и старение человека. М., 2009. 193 с.
2. Мишарина Т.А., Самусенко А.Л. // Прикладная биохимия и микробиология. 2008. №3. С. 353–358.
3. Мишарина Т.А., Полшков А.Н. // Прикладная биохимия и микробиология. 2005. №6. С. 693–702.
4. Мишарина Т.А., Теренина М.Б., Крикунова Н.И. // Прикладная биохимия и микробиология. 2008. Т. 44. №4. С. 482–486.
5. Мишарина Т.А., Теренина М.Б., Крикунова Н.И., Медведева И.Б. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2009. №7. С. 32–40.
6. Ефремов Е.А., Ефремов А.А. // Химия растительного сырья. 2010. №2. С. 135–138.
7. Алякин А.А., Ефремов А.А., Качин С.В., Струкова Е.Г. // Химия растительного сырья. 2009. №4. С. 51–56.
8. Ефремов А.А., Струкова Е.Г., Нарчуганов А.Н. // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2009. №4. С. 335–350.
9. Данилова О.О., Ефремов А.А. // Экология Южной Сибири и сопредельных территорий. 2008. Вып. 12. Т. 1. С. 10.
10. Нарчуганов А.Н., Ефремов А.А., Оффан К.Б. // Химия растительного сырья. 2010. №1. С. 105–108.
11. Щипицына О.С., Ефремов А.А. // Химия растительного сырья. 2010. №4. С. 115–119.

## АНТИОКСИДАНТНАЯ СПОСОБНОСТЬ ГЕКСАНОВОГО ЭКСТРАКТА ЛИСТЬЕВ ШИПОВНИКА

**А.В. Ивкова, С.Н. Петрова**

*Ивановский государственный химико-технологический университет, ул. Ф. Энгельса, 7, Иваново, 153000 (Россия), e-mail: nastyaiivkova@yandex.ru*

В последнее время серьезное внимание уделяется так называемому оксидантному стрессу – окислительному повреждению биологических молекул, которое генерируется в основном свободными радикалами. Для торможения окислительных процессов возможно использование различного растительного сырья, содержащего природные антиоксиданты. В связи с этим поиск оптимальных натуральных добавок является весьма актуальным.

В настоящей работе получен гексановый экстракт листьев шиповника и изучены его антиокислительные свойства. Для приготовления экстракта использовали сушеные листья шиповника. Экстракцию проводили в аппарате Сокслета при соотношении сырье : экстрагент 1 : 10. Для оценки антиоксидантной эффективности экстрактов листьев шиповника определяли их способность замедлять процесс образования первичных продуктов окисления в рафинированном подсолнечном масле. Экстракт вносили в количестве 0,1; 0,5 и 1%. Контрольным образцом служила проба масла без добавки. Эффективность действия добавки оценивали по кинетике изменения перекисного числа. По экспериментальным данным рассчитаны скорости накопления пероксидных соединений в масле. Расчетные показатели представлены в таблице.

Добавка густого экстракта в количестве 0,1% от массы масла практически не оказывает замедляющего действия на окислительный процесс. Введение 0,5 и 1% добавки густого экстракта позволило понизить скорость в 2,9 и 5,8 раз соответственно.

Скорости накопления пероксидов в подсолнечном масле

| τ, мин | Скорость накопления пероксидов $V \cdot 10^4$ , ммоль $\frac{1}{2} O_2$ / (кг · с) |                                 |      |       |
|--------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|------|-------|
|        | Без добавки                                                                        | С добавкой густого экстракта, % |      |       |
|        |                                                                                    | 0,1                             | 0,5  | 1     |
| 5      | 3,65                                                                               | 3,36                            | 1,25 | 0,626 |
| 38     | 5,37                                                                               | 5,08                            | 1,88 | 1,07  |
| 84     | 9,18                                                                               | 9,02                            | 3,30 | 2,24  |
| 107    | 12                                                                                 | 15                              | 4,36 | 3,25  |
| 145    | 18,8                                                                               | 19,4                            | 6,96 | 6,03  |

## ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА ЗОПНИКА КЛУБНЕНОСНОГО СИБИРИ

**С.А. Полина, А.А. Ефремов**

*Сибирский федеральный университет, пр.Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)  
e-mail: AEfremov@sfu-kras.ru*

Следует отметить, что несмотря на то, что на траву зопника клубненосного (*Phlomis tuberosa* L.) отсутствует фармакопейная статья, изучению этого растения посвящается ряд работ [1]. Показано, что в траве зопника клубненосного накапливаются различные биологически активные вещества: тритерпеновые соединения, флавоноиды, фенолокислоты, иридоиды, полисахариды, дубильные вещества, свободные органические кислоты, комплекс аминокислот, макро- и микроэлементы [2–9]. Методом ВЭЖХ установлено содержание 16 сахаров, 5 из которых идентифицировали: арабинозу, глюкозу, ксилозу, лактозу, мальтозу [8–9]. Установлено родство химического состава и фармакологической активности травы, что позволяет рекомендовать зопник клубненосный как в качестве самостоятельного лекарственного сырья, так и дополнительного сырьевого источника зопника колючего для приготовления сбора М.Н. Здренко. Обоснована целесообразность и перспективы применения травы зопника клубненосного в медицинской практике в качестве сырья для получения лекарственных препаратов, обладающих желчегонным действием [1]. Кроме того, растение обладает вяжущим, желчегонным, противохолерическим, противосудорожным, кровоостанавливающим, противовоспалительным и ранозаживляющим действием. Водные извлечения данного вида обладают антимикробной активностью [10]. Настой травы применяют при поносах, воспалении легких, туберкулезе легких, бронхите, желтухе, лихорадке, геморрое и женских болезнях. В Средней Азии маленьким детям настой травы дают пить при судорогах. Порошком клубней присыпают гнойные раны. Измельченные корни и листья прикладывают к ранам для ускорения их заживления [11].

Анализ имеющихся литературных данных показывает, что компонентный состав эфирного масла зопника клубненосного является неизученным. В силу этого представляет интерес сравнить компонентный состав эфирного масла зопника клубненосного, произрастающего на территории Красноярского края и Иркутской области, учитывая различия в природно-климатических особенностях данных территорий.

Исследуемое в данной работе сырье зопника клубненосного собранно на территории Емельяновского района Красноярского края и Братского района Иркутской области в период массового цветения. Сырье сушили до воздушного сухого состояния, упаковывали и хранили в соответствии с требованиями нормативной документации [12, 13].

Для получения эфирного масла на сетку металлического перегонного куба, на дне которого помещалась вода, загружалась навеска (от 1,5 до 2,0 кг). Эфирное масло отгонялось в условиях исчерпывающей гидропародистилляции, количественно собиралось в насадке Клевенджера. Состав эфирного масла определяли на хроматографе Agilent Technologies 7890 GC System с квадрупольным масс-спектрометром 5975 С в качестве детектора аналогично [14].

В процессе экспериментов установлено, что эфирное масло зопника клубненосного количественно отгоняется в течение не менее 15 ч. Эфирное масло представляет собой вязкую жидкость сине-зеленого цвета. Методом хромато-масс-спектрометрии было установлено, что в эфирном масле из надземной части зопника клубненосного Иркутской области содержится не менее 86 индивидуальных компонентов из них 83 идентифицированы в работе, а в случае Красноярского края – не менее 98 компонентов, среди которых идентифицировано 95.

Как и следовало ожидать, основные компоненты эфирного масла и в том, и в другом случае одинаковы. Однако в том и другом масле имеются в небольших количествах компоненты, характерные только для одного из масел. Так, например, в эфирном масле зопника клубненосного Красноярского края присутствуют компоненты, которых нет в составе эфирного масла Иркутской области: бензиловый спирт (0,19% от цельного масла), хотриенол (0,14%), сафраналь (0,32%), хавикол (0,50%), гераниаль (0,13%), октилгексаноат (1,27%) и некоторые другие. Основными компонентами в обоих случаях являются вещества, представленные на рис. 1 и 2, содержания которых заметно отличаются.

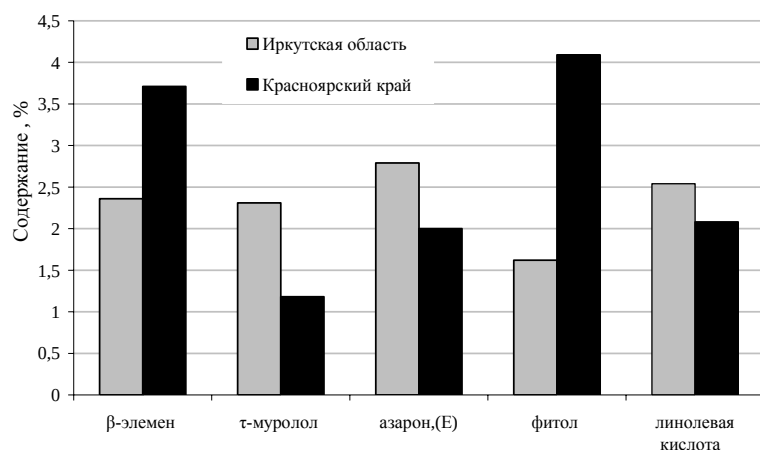


Рис. 1. Содержание основных компонентов в эфирном масле зопника клубненосного

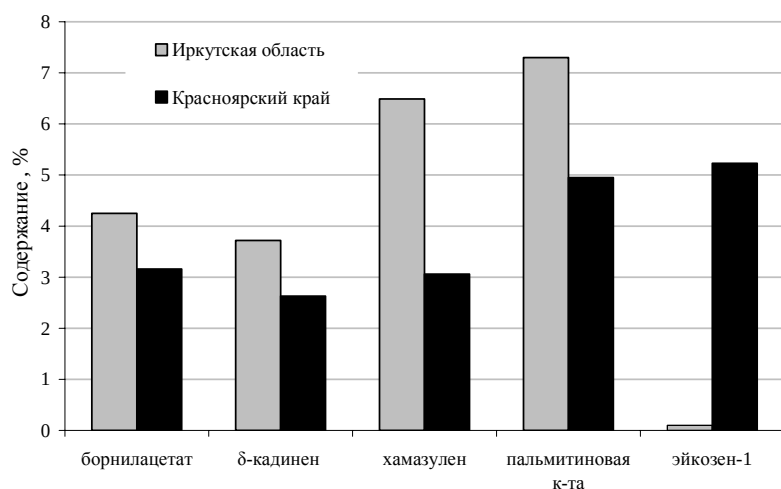


Рис. 2. Содержание основных компонентов в эфирном масле зопника клубненосного

## Список литературы

1. Круглая А.А. Фармакогностическое изучение зопника колючего и зопника клубненосного, произрастающих на Северном Кавказе: автореф. ... канд. фарм. наук. Пятигорск, 2008.
2. Першукова А. М., Сафронова Г.П. Зопник клубненосный и его биологическая активность // Итоги биологических исследований. Челябинск, 2000. №2. 8 с.
3. Круглая А.А. Макро- и микроэлементный состав травы зопника колючего и зопника клубненосного, произрастающих на Северном Кавказе // Вестник Воронежского университета. Серия: химия, биология, фармация. 2006. №2. С. 294–296.
4. Круглая А.А. Накопление фенольных соединений в зопнике клубненосном, произрастающем на Северном Кавказе // Разработка, исследование и маркетинг новой фармацевтической продукции: сб. науч. тр. Пятигорск, 2006. Вып. 61. С. 30–31.
5. Kooiman P. The occurrence of iridoid glycosides in the Labiatae // Acta Bot. Nederl. 1972. V. 21, N4. Pp. 417–427.
6. Круглая А.А. Содержание иридоидов в зопнике клубненосном, произрастающем на Северном Кавказе // Актуальные проблемы фармации: сб. статей межрегион. науч. конф. Владикавказ, 2007. С. 32.
7. Saxena B., Opendar Koul. Essential oils and insect control // Cultivation & utilization of aromatic plants. 1982. Pp. 766–776.
8. Круглая А.А. Полисахаридный состав растений рода зопник // Фармация. 2007. №6. С. 10–11.
9. Круглая А.А. Изучение полисахаридных фракций зопника клубненосного и бархатцев мелкоцветных // Человек и лекарство: тез. докл. 13 Рос. нац. конгр. М., 2006. С. 28.
10. Водолазова С.В., Мяделец М.А., Карпова М.Р., Саранчина Ю.В. Виды растений применявшихся при вирусных болезнях человека и животных: закономерности распределения в филогенетической классификационной системе // Сибирский медицинский журнал. 2011. Т. 26, №2-2. С. 54–58.
11. Махлаюк В.П. лекарственные растения в народной медицине. М., 1992. 478 с.
12. ГОСТ 17768-90 Международный стандарт. Средства лекарственные. Упаковка, маркировка, транспортирование и хранение.
13. ГОСТ 30145-94 Масла эфирные и продукты эфирномасличного производства, правила приемки, отбор проб и методы органолептических испытаний.
14. Щипицына О.С., Ефремов А.А. Компонентный состав эфирного масла различных вегетативных частей дудника лекарственного Сибирского региона // Химия растительного сырья. 2010. №4. С. 115–119.

## КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА ПЛОДОВ БОРЩЕВИКА РАССЕЧЕННОГО КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ

**А.М. Шущеначева, К.Б. Оффан, О.С. Пиляева, А.А. Ефремов**

*Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия),  
e-mail: AEfremov@sfu-kras.ru*

Борщевик рассеченный относится к семейству зонтичные (*Apiaceae*). За мощный облик борщевик прозван ботаниками травой Геракла (*Heracleum*) [1]. Имеются данные о том, что в плодах борщевика рассеченного содержатся различные биологически активные вещества: 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  $\alpha$ -пинен,  $\beta$ -пинен [2–5]. Он содержит около 10% сахаров, до 16% белков, глутамин, галатон, арабан. Содержатся также альдегиды, кислоты, эфиры [2]. Согласно [4] в эфирном масле плодов содержится  $\alpha$ -пинен,  $\beta$ -пинен, октанол, октилацетат, октилбутират, октаналь, гексилбутират; кумарины: умбеллиферон, сфондин, ксантотоксин, изопимпинеллин, бергаптен, ангелицин, изобергаптен, пимпинеллин, императорин, остол, скополетин, биакангелицин, гераклесол, мармезин, феллоптерин.

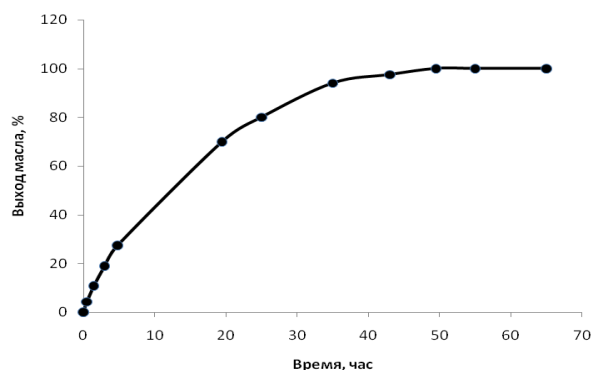
В тибетской медицине отвар плодов борщевика рассеченного используют при фурункулезе. Эфирное масло проявляет антибактериальную активность; октилацетат испытан в клинике с положительным результатом как трихомонадное средство [4].

Несмотря на наличие работ, посвященных изучению компонентного состава эфирного масла плодов борщевика рассеченного, работы, посвященные изучению состава эфирного масла плодов борщевика рассеченного, произрастающего в Красноярском крае отсутствуют. В связи с этим представляет особый интерес изучить данное масло, а также его фракционный состав.

Исходное сырье – плоды борщевика рассеченного – заготавливали в июле – августе 2011 г. в Курагинском районе Красноярского края. Сырье досушили до воздушно сухого состояния, упаковывали, транспортировали и хранили согласно [6, 7]. Эфирное масло получали методом исчерпывающей гидропародистилляции с использованием металлического перегонного куба с насадкой Клевенджера. Навеска исходного сырья составляла 1,0–1,5 кг. Состав эфирного масла определяли на хроматографе Agilent Technologies 7890 GC System с квадрупольным масс-спектрометром 5975 С в качестве детектора аналогично [8].

В процессе экспериментов установлено, что эфирное масло плодов борщевика рассеченного количественно отгоняется в течение 52–53 ч. Эфирное масло представляет собой жидкость синего цвета с характерным резким запахом. Методом хромато-масс-спектрометрии установлено, что в эфирном масле плодов борщевика рассеченного Красноярского края содержится более 47 компонентов, из них идентифицировано 44. Из них в первой фракции эфирного масла обнаружено 29 компонентов, во второй фракции – 31 компонент, в 3 фракции – 34 компонента, в 4 фракции – 31 компонент и в 5 фракции 34 компонента. Состав всех пяти фракций различен.

Данные по динамике выделения эфирного масла из плодов борщевика рассеченного Красноярского края приведены на рисунке. В таблице предоставлены данные по изменению показателя преломления отдельных фракций масла, полученных в разное время. Видно, что с увеличением времени выделения эфирного масла показатель преломления изменяется, причем во всех, за исключением второй фракции, наблюдается заметное увеличение показателя преломления. Это свидетельствует о том, что по мере выделения эфирного масла изменяется его компонентный состав.



Динамика выделения эфирного масла из плодов борщевика рассеченного Красноярского края

Данные по динамике выделения эфирного масла из семян борщевика рассеченного Красноярского края

| № фракции | Время отгонки, мин | Выход масла, % | Показатель преломления, $n_{d20}$ |
|-----------|--------------------|----------------|-----------------------------------|
| 1         | 290                | 27,39          | 1,4246                            |
| 2         | 880                | 42,62 (70,01)  | 1,4244                            |
| 3         | 330                | 9,13 (79,14)   | 1,4269                            |
| 4         | 1080               | 16,90 (96,04)  | 1,4280                            |
| 5         | 600                | 3,96 (100)     | 1,4317                            |
| ИТОГО:    | 3180 (53ч)         | 100            | 1,4254*                           |

\* плотность полученного масла составила 0,8696 г/см<sup>3</sup>, выход – 2,43% от а.с.н.

В эфирном масле плодов борщевика рассеченного содержится три вещества с концентрацией более 5%, пять веществ с концентрацией от 1 до 5% и 36 веществ с концентрацией от 0,1 до 1%. В основном состав представлен различными эфирами, спиртами и альдегидами, содержание сесквитерпеновых и терпеновых углеводородов невелико (менее 3%). Основными компонентами эфирного масла являются винилциклогексан (4,52%), октилацетат (58,5%), 2-метилоктиловый эфир пропановой кислоты (10,81%) и бета-аланин (9,47%). Также в эфирном масле содержится хамазулен (0,34%), о чем, однако, отсутствуют данные в литературе.

Первые фракции эфирного масла содержат легколетучие компоненты, и по мере увеличения времени отгонки содержание труднолетучих компонентов возрастает. Так, например, в первой фракции бета-аланин не был обнаружен, во 2-й фракции он содержится в количестве 4,80%, а в пятой фракции уже 19,61%. Таким образом, очевидно, что состав эфирного масла плодов борщевика рассеченного изменяется с течением времени и объективно охарактеризован может быть только после полного выделения всего масла.

Методом хромато-масс-спектрометрии идентифицировано 44 основных компонента эфирного масла плодов борщевика рассеченного и определено количественное содержание каждого компонента. Исследованы различия в компонентном составе фракций эфирного масла плодов борщевика рассеченного. Среди основных компонентов отмечено высокое содержание винилциклогексана, октилацетата, 2-метилоктилового эфира пропановой кислоты и бета-аланина.

### Список литературы

1. Мусихин П.В., Сигаев А.И. Исследование физических свойств и химического состава борщевика сосновского и получение из него волокнистого полуфабриката // Современные наукоемкие технологии. 2006. №3. С. 65–67.
2. Орлин Н.А. Об извлечении кумаринов из борщевика // Успехи современного естествознания. 2010. №3. С. 13–14.
3. Ткаченко К.Г. Эфирные масла и систематика рода *Heracleum* L. // Turczaninowia. 2010. №13(4). С. 74–87.
4. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование; семейства Rutaceae – Eleaeagnaceae: отв. ред. П.Д. Соколов. Л., 1988. 357 с.
5. Papageorgiou V.P. Composition of the essential oil from *Heracleum dissectum* // Journal of Natural Products. 1985. V. 48, N5. Pp. 851–853.

6. ГОСТ 17768-90 Международный стандарт. Средства лекарственные. Упаковка, маркировка, транспортирование и хранение.
7. ГОСТ 30145-94 Масла эфирные и продукты эфирномасличного производства, правила приемки, отбор проб и методы органолептических испытаний.
8. Щипицына О.С., Ефремов А.А. Компонентный состав эфирного масла различных вегетативных частей дудника лекарственного сибирского региона // Химия растительного сырья. 2010. №4. С. 115–119.

## КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ ВОЛОДУШКИ ЗОЛОТИСТОЙ СИБИРСКОГО РЕГИОНА

**И.Д. Зыкова, А.А. Ефремов**

*Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия),  
e-mail: izykova@sfu-kras.ru*

Володушка золотистая – *Bupleurum aureum* (L.) – многолетнее травянистое растение с горизонтальным корневищем, несущим в верхней части много почек. Стебли володушки золотистой ветвистые, достигают 1,5 м длины. Нижние листья продолговато-яйцевидные, с черешком. Стеблевые листья сидячие, яйцевидные, с сердцевидным основанием, стеблеобъемлющие или пронзенные. Зонтики крупные, окружены общей оберткой из 3–5 крупных яйцевидных листочков желтого цвета. Растет володушка золотистая на опушках, лесных лугах, по оврагам в негустых хвойных, березовых или осиновых лесах и по берегам рек. Встречается на Урале, в Западной и Восточной Сибири, заходит в Челябинскую, Куйбышевскую области и Казахстан [1, 2].

Сибирские ученые, изучавшие химический состав и лечебные свойства видов володушки, обнаружили в них сапонины, эфирные масла, алкалоиды, дубильные вещества, спирт рибит, витамин С, каротин [3]. Кроме того, у володушек найдены флавонолы (кверцетин, изорамнетин, рутин, изокверцитрин и нарциссин). В официальной, а ранее в народной медицине, виды володушки известны как хорошие желчегонные средства при болезнях печени и желчного пузыря.

Авторы посвятили данную работу изучению компонентного состава эфирного масла володушки золотистой, произрастающей в окрестностях Красноярска, с использованием хромато-масс-спектрометрического метода, учитывая отсутствие подобных данных в доступной научной литературе.

Исследуемый материал – надземную часть володушки золотистой – собирали в различных местах произрастания растения в окрестностях г. Красноярска в фазе цветения растения в июле – августе 2011 г. Сырье сушили воздушно-теневым способом.

Эфирное масло получали методом гидропародистилляции из воздушно сухого сырья в течение не менее 9 ч до прекращения выделения эфирного масла. Масло сушили безводным сульфатом натрия, отделяли от осушителя декантацией. Продолжительность процесса гидропародистилляции установлена экспериментально на основании изучения динамики изменения выхода эфирного масла во времени.

Основные физико-химические характеристики – плотность и показатель преломления определяли с использованием высокоточных приборов Mettler Toledo DE 40 Density Meter и Mettler Toledo RE 40D Refractometer с четырьмя значащими цифрами после запятой при 20 °С.

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на хроматографе Agilent Technologies 7890 А с квадрупольным масс-спектрометром MSD 5975 С в качестве детектора с использованием 30 метровой кварцевой колонки НР-5 (сополимер 5%-дифенил – 95%-диметилсилоксан) с внутренним диаметром 0,25 мм.

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) [4] и атласа масс-спектров и линейных индексов удерживания [5]. При полном совпадении масс-спектров и линейных индексов удерживания идентификация считалась окончательной.

Эфирное масло из надземной части володушки золотистой, произрастающей в окрестностях Красноярска, представляет собой жидкость бирюзового цвета легче воды. Определены основные физико-химические характеристики масла: показатель преломления – 1,4812, плотность – 0,8416 г/см<sup>3</sup>.

Хромато-масс-спектрометрический анализ позволил установить наличие в эфирном масле володушки золотистой более 40 компонентов. Содержание представленных в таблице компонентов превышает 0,2% и составляет 99,9% от цельного масла. Все они являются известными соединениями и легко идентифицируются по масс-спектрам и линейным индексам удерживания.



Содержание основных компонентов эфирного масла надземной части володушки золотистой

| №      | Время удерживания | Линейные индексы удерживания | Компонент                                        | Содержание, в % от цельного эфирного масла |
|--------|-------------------|------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 1      | 6,65              | 900                          | <i>n</i> -нонан                                  | 1,8                                        |
| 2      | 7,68              | 932                          | $\alpha$ -пинен                                  | 2,6                                        |
| 3      | 8,15              | 945                          | $\alpha$ -фенхен                                 | 0,2                                        |
| 4      | 9,11              | 975                          | $\beta$ -пинен                                   | 10,4                                       |
| 5      | 9,58              | 991                          | $\beta$ -мирцен                                  | 1,4                                        |
| 6      | 10,73             | 1022                         | <i>мета</i> -цимол                               | 0,7                                        |
| 7      | 10,89             | 1028                         | лимонен                                          | 5,4                                        |
| 8      | 11,08             | 1033                         | бензиловый спирт                                 | 0,6                                        |
| 9      | 11,58             | 1048                         | <i>транс</i> - $\beta$ -оцимен                   | 0,2                                        |
| 10     | 11,95             | 1058                         | $\gamma$ -терпинен                               | 0,7                                        |
| 11     | 13,45             | 1100                         | <i>n</i> -ундекан                                | 2,2                                        |
| 12     | 16,69             | 1196                         | дигидрокарвеол                                   | 0,2                                        |
| 13     | 20,01             | 1287                         | борнилацетат                                     | 2,2                                        |
| 14     | 20,28             | 1288                         | дигидроэдулан                                    | 0,2                                        |
| 15     | 20,46             | 1300                         | <i>n</i> -тридекан                               | 2,3                                        |
| 16     | 23,02             | 1328                         | $\alpha$ -копаен                                 | 0,8                                        |
| 17     | 24,54             | 1422                         | кариофиллен                                      | 24,3                                       |
| 18     | 24,73             | 1423                         | $\beta$ -иланген                                 | 0,4                                        |
| 19     | 24,81             | 1427                         | гимачала-2,4-диен                                | 0,2                                        |
| 20     | 25,40             | 1432                         | селин-4(15),5- диен                              | 0,4                                        |
| 21     | 25,53             | 1456                         | гумулен                                          | 3,5                                        |
| 22     | 25,6              | 1458                         | (Е)- $\beta$ -фарнезен                           | 2,5                                        |
| 23     | 25,81             | 1465                         | <i>цис</i> -муурола-4(14),5-диен                 | 0,5                                        |
| 24     | 26,14             | 1484                         | гермакрен Д                                      | 0,2                                        |
| 25     | 26,41             | 1494                         | бициклосесквифелландрен                          | 7,4                                        |
| 26     | 26,78             | 1496                         | (Z,E)- $\alpha$ -фарнезен                        | 4,6                                        |
| 27     | 26,94             | 1500                         | <i>n</i> -пентадекан                             | 6,6                                        |
| 28     | 27,19             | 1510                         | (E,E)- $\alpha$ -фарнезен                        | 3,0                                        |
| 29     | 27,39             | 1517                         | $\gamma$ -кадинен                                | 0,9                                        |
| 30     | 27,67             | 1527                         | $\delta$ -кадинен                                | 2,8                                        |
| 31     | 27,93             | 1536                         | <i>транс</i> -кадина-1,4-диен                    | 0,4                                        |
| 32     | 28,09             | 1541                         | $\alpha$ -кадинен                                | 0,4                                        |
| 33     | 28,26             | 1546                         | $\alpha$ -калакорен                              | 0,3                                        |
| 34     | 28,55             | 1554                         | (4S)-дигидрокариофиллен-5-он                     | 0,5                                        |
| 35     | 28,81             | 1565                         | (Е)-неролидол                                    | 0,3                                        |
| 36     | 29,38             | 1587                         | 6(5 $\rightarrow$ 4)абео-кариофилл-8(13)-ен-5-ол | 1,3                                        |
| 37     | 29,76             | 1598                         | салвиол-4(14)-ен-1-он                            | 0,2                                        |
| 38     | 30,2              | 1613                         | тетрадеканаль                                    | 0,3                                        |
| 39     | 30,52             | 1625                         | (Z)-азарон                                       | 1,7                                        |
| 40     | 31,09             | 1643                         | $\tau$ -кадинол                                  | 0,5                                        |
| 41     | 31,47             | 1658                         | $\alpha$ -кадинол                                | 0,5                                        |
| 42     | 32,19             | 1684                         | (Е)-азарон                                       | 3,6                                        |
| 43     | 32,32             | 1686                         | $\alpha$ -бизаболол                              | 0,5                                        |
| 44     | 32,62             | 1700                         | <i>n</i> -гептадекан                             | 0,2                                        |
| ИТОГО: |                   |                              |                                                  | 99,9                                       |

Таким образом, хромато-масс-спектрометрическим анализом установлен качественный и количественный составы эфирного масла, полученного из надземной части володушки золотистой, произрастающей в окрестностях Красноярска. Среди основных компонентов отмечено высокое содержание кариофиллена (24,3%),  $\beta$ -пинена (10,4%) и бициклосесквифелландрена (7,4%).

### Список литературы

1. Атлас ареалов и ресурсов лекарственных растений СССР / ВНИИ лекарств. растений и др. М., 1983. 339 с.
2. Махов А.А. Зеленая аптека. Красноярск, 1993. 528 с.
3. Израильсон В.Ф. К интродукции представителей *Bupleurum aureum (L.)* // Перспективные полезные растения природной флоры Сибири. Новосибирск, 1973. С. 92–100.
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.

## КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА *SOLIDAGO DAHURICA* (ASTCRACEAE)

**И.Д. Зыкова, А.А. Ефремов**

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

e-mail: izekova@sfu-kras.ru

Золотарники — корневищные многолетники, которые образуют мощные кусты или заросли высотой 2–2,5 м. Многочисленные, густо облиственные по всей высоте стебли деревенеют в нижней своей части. Все золотарники — растения осенних сроков цветения. Их мелкие желтые корзинки собраны в сложное соцветие — широкую метелку пирамидальной формы. Большая часть видов золотарника встречается в Северной Америке.

На территории Красноярского края широко распространены: золотарник обыкновенный, или золотая розга (*Solidago virgaurea*), золотарник канадский (*Solidago canadensis*) и золотарник даурский (*Solidago dahurica*), но чаще всего встречаются переходные формы между золотарником обыкновенным и золотарником даурским, более близкие к последнему [1, 2]. В траве золотарника обыкновенного найдены алкалоиды, сапонины, дубильные вещества, органические кислоты, смолы, аскорбиновая кислота, красящие вещества, флавоноиды — рутин, изокверцитрин, кемпферол и кверцитрин, а также сесквитерпеновые лактоны, эфирное масло, обладающее антимикробными свойствами [1, 3]. Растение является лекарственным и широко используется в народной медицине [4].

Целью данной работы было определение компонентного состава эфирного масла золотарника даурского, произрастающего в окрестностях г. Красноярск, с использованием хромато-масс-спектрометрического метода.

Исследуемый материал — надземную часть золотарника даурского — собирали в местах естественного произрастания в окрестностях Красноярск в августе месяце 2011 г. Сырье сушили воздушно-тенивым способом.

Эфирное масло получали методом гидропародистилляции из воздушно сухого сырья в течение не менее 10 ч до прекращения выделения эфирного масла. Выход масла составил  $0,6 \pm 0,2\%$  в пересчете на массу воздушно сухого сырья.

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на хроматографе Agilent Technologies 7890 А. Основные физико-химические характеристики — плотность и показатель преломления определяли с использованием высокоточных приборов Mettler Toledo DE 40 Density Meter и Mettler Toledo RE 40D Refractometer.

Эфирное масло из надземной части золотарника даурского представляет собой жидкость темно-синего цвета со специфическим запахом. Плотность масла —  $0,8669 \text{ г/см}^3$ , показатель преломления — 1,4943.

Согласно данным хромато-масс-спектрометрического анализа в эфирном масле золотарника даурского, произрастающего в окрестностях Красноярск, содержится более 60 индивидуальных компонентов, из них в количествах, превышающих 0,2% и составляющих 98,6% от цельного масла — 57 компонентов (табл.).

Содержание основных компонентов эфирного масла надземной части золотарника даурского

| №  | Линейные индексы удерживания | Компонент             | Содержание, в % от цельного эфирного масла |
|----|------------------------------|-----------------------|--------------------------------------------|
| 1  | 2                            | 3                     | 4                                          |
| 1  | 932                          | $\alpha$ -пинен       | 8,4                                        |
| 2  | 945                          | $\alpha$ -фенхен      | 0,5                                        |
| 3  | 947                          | камфен                | 0,8                                        |
| 4  | 973                          | сабинен               | 2,5                                        |
| 5  | 975                          | $\beta$ -пинен        | 1,7                                        |
| 6  | 991                          | $\beta$ -мирцен       | 5,2                                        |
| 7  | 1004                         | $\alpha$ -фелландрен  | 2,4                                        |
| 8  | 1024                         | <i>n</i> -цимол       | 4,0                                        |
| 9  | 1028                         | лимонен               | 6,0                                        |
| 10 | 1038                         | $\beta$ -оцимен       | 0,3                                        |
| 11 | 1058                         | $\gamma$ -терпинен    | 0,3                                        |
| 12 | 1088                         | терпинолен            | 1,5                                        |
| 13 | 1100                         | линалоол              | 1,8                                        |
| 14 | 1105                         | хотриенол             | 0,5                                        |
| 15 | 1126                         | $\alpha$ -камфоленаль | 0,3                                        |
| 16 | 1177                         | терпинен-4-ол         | 1,2                                        |
| 17 | 1191                         | $\alpha$ -терпиненол  | 1,1                                        |
| 18 | 1197                         | миртенол              | 0,5                                        |
| 19 | 1245                         | карвон                | 1,6                                        |
| 20 | 1287                         | борнилацетат          | 5,0                                        |
| 21 | 1302                         | карвакрол             | 2,2                                        |
| 22 | 1328                         | $\alpha$ -копаен      | 1,2                                        |
| 23 | 1338                         | $\beta$ -элемен       | 1,7                                        |

| 1  | 2    | 3                                 | 4   |
|----|------|-----------------------------------|-----|
| 24 | 1351 | $\alpha$ -кубебен                 | 1,7 |
| 25 | 1372 | $\alpha$ -иланген                 | 0,3 |
| 26 | 1387 | $\beta$ -бурбунен                 | 0,6 |
| 27 | 1392 | $\beta$ -кубебен                  | 1,0 |
| 28 | 1416 | <i>цис</i> - $\alpha$ -бергамотин | 1,0 |
| 29 | 1422 | кариофиллен                       | 0,6 |
| 30 | 1456 | гумулен                           | 0,8 |
| 31 | 1482 | $\alpha$ -аморфен                 | 1,4 |
| 32 | 1484 | гермакрен Д                       | 4,1 |
| 33 | 1500 | <i>эпи</i> -зонарен               | 0,6 |
| 34 | 1502 | $\alpha$ -мууролен                | 1,6 |
| 35 | 1520 | 7-эпи- $\alpha$ -селинен          | 0,7 |
| 36 | 1517 | $\gamma$ -кадинен                 | 1,4 |
| 37 | 1527 | $\delta$ -кадинен                 | 4,7 |
| 38 | 1534 | (Е)- $\gamma$ -бизаболен          | 1,3 |
| 39 | 1536 | <i>транс</i> -кадина-1,4-диен     | 0,5 |
| 40 | 1541 | $\alpha$ -кадинен                 | 2,1 |
| 41 | 1546 | $\alpha$ -калакорен               | 0,6 |
| 42 | 1559 | гермакрен В                       | 0,8 |
| 43 | 1565 | (Е)-неролидол                     | 2,0 |
| 44 | 1580 | спатуленол                        | 2,0 |
| 45 | 1591 | дигидро-кариофиллен эпексид       | 1,8 |
| 46 | 1604 | $\beta$ -элеменон                 | 3,0 |
| 47 | 1644 | $\tau$ -мууролол                  | 1,5 |
| 48 | 1686 | $\alpha$ -эпи-бизаболол           | 3,2 |
| 49 | 1700 | <i>n</i> -гептан                  | 1,4 |
| 50 | 1712 | пентадеканаль                     | 1,2 |
| 51 | 1730 | хамазулен                         | 2,2 |
| 52 | 1739 | минтсульфид                       | 0,8 |
| 53 | 1817 | гексадеканаль                     | 1,5 |
| 54 | 1846 | гексагидрофарнезилацетон          | 0,5 |
| 55 | 1869 | диизобутил-фталат                 | 0,3 |
| 56 | 1965 | дибутилфталат                     | 0,2 |
| 57 | 2113 | фитол                             | 1,5 |

Таким образом, установлен количественный и качественный составы эфирного масла золотарника даурского, произрастающего в окрестностях Красноярска.

#### Список литературы

1. Махов А.А. Зеленая аптека. Красноярск, 1993. 528 с.
2. Флора Сибири. Т. 3 / Сост. Малышев Л.И., Тимохина С.А., Бубнова С.В. и др. Новосибирск. 1990. 280 с.
3. Калинкина Г.И., Зарубина Л.А. Антимикробные свойства эфирного масла золотарника обыкновенного // Третья Украинская конф по мед. ботанике: Тез. докл. Киев, 1992. Ч. 1. С. 66.
4. Журба О.В., Дмитриев М.Я. Лекарственные, ядовитые и вредные растения. М., 2005. 512 с.
5. Ткачев А.В. Исследование летучих веществ растений. Новосибирск, 2008. 969 с.

#### К ИЗУЧЕНИЮ СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА *CHELIDONIUM MAJUS* (PAPAVERACEAE)

**И.Д. Зыкова, А.А. Ефремов**

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

*e-mail: izeykova@sfu-kras.ru*

Чистотел большой – *Chelidonium majus* (L.) – принадлежит к семейству маковых (Papaveraceae). Дикорастущий чистотел довольно широко распространен почти по всей Европейской части России, на Украине, в Сибири, на Кавказе, в горах Юго-Восточного Казахстана, в Средней Азии (Тянь-Шань) и на Дальнем Востоке. В Красноярском крае растение распространено в южной лесостепной и лесной зонах, северная граница – до 62 параллели. Растет на сорных местах, по обочинам дорог, на каменных осыпях по долине реки Енисей [1].

Чистотел входит в число традиционных лекарственных растений [1,2]. В медицинских целях применяются настои, отвары, порошки. Однако ограниченность их применения вызвана присутствием в чистотеле ядовитых веществ, которые экстрагируются вместе с другими при получении отваров, настоек, мазей.

В наземной части чистотела большого содержатся алкалоиды, эфирное масло, витамины, органические кислоты, флавоноиды, сапонины, каротиноиды [3]. Все эти компоненты привлекают внимание исследователей благодаря высокой биологической активности, опубликовано множество работ по поиску природных источников этих соединений, но работ по изучению состава эфирного масла наземной части чистотела нами в научной литературе не обнаружено. Поэтому целью данной работы стало определение компонентного состава эфирного масла чистотела большого, произрастающего в окрестностях Красноярска, с использованием хромато-масс-спектрометрического метода.

Сбор исследуемого материала – наземную часть чистотела – осуществляли в естественных популяциях окрестностей Красноярска в фазе цветения растения в июле 2011 г. Сырье во избежание разрушения биологически активных веществ и удаления излишней влаги сушили сразу после сбора воздушно-теньевым способом.

Эфирное масло получали методом гидропародистилляции из воздушно сухого сырья в течение не более трех часов до прекращения выделения эфирного масла. Продолжительность процесса гидропародистилляции установлена экспериментально на основании изучения динамики изменения выхода эфирного масла во времени. Ввиду малого количества эфирного масла его экстрагировали гексаном из насадки Клевенджера.

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на хроматографе Agilent Technologies 7890 А. 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) [4] и атласа масс-спектров и линейных индексов удерживания [5]. При полном совпадении масс-спектров и линейных индексов удерживания идентификация считалась окончательной.

Эфирное масло из наземной части чистотела большого, представляет собой жидкость темно-синего цвета со специфическим запахом. Ввиду малого количественного выхода масла не представилось возможным определить его физико-химические показатели (показатель преломления, плотность).

Согласно данным хромато-масс-спектрометрического анализа в эфирном масле чистотела большого, произрастающего в окрестностях г. Красноярска, содержится более 60 индивидуальных компонентов, из которых 43 компонента являются известными, легко идентифицируются и составляют 89,7% от цельного масла (см. табл.). Количественное содержание других компонентов не превышает 0,1%.

Содержание основных компонентов эфирного масла наземной части чистотела большого

| №  | Линейные индексы удерживания | Компонент                     | Содержание, в % от цельного эфирного масла |
|----|------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------|
| 1  | 2                            | 3                             | 4                                          |
| 1  | 1166                         | борнеол                       | 0,8                                        |
| 2  | 1191                         | $\alpha$ -терпинеол           | 0,7                                        |
| 3  | 1287                         | борнилацетат                  | 7,0                                        |
| 4  | 1373                         | додекан-6-он                  | 0,2                                        |
| 5  | 1385                         | геранилацетат                 | 0,6                                        |
| 6  | 1392                         | $\beta$ -кубебен              | 0,6                                        |
| 7  | 1400                         | <i>n</i> -тетрадекан          | 0,9                                        |
| 8  | 1409                         | додеканаль                    | 0,5                                        |
| 9  | 1422                         | кариофиллен                   | 5,2                                        |
| 10 | 1432                         | $\beta$ -копаен               | 0,3                                        |
| 11 | 1440                         | аромадендрен                  | 0,7                                        |
| 12 | 1441                         | $\alpha$ -гвайен              | 0,3                                        |
| 13 | 1456                         | гумулен                       | 3,0                                        |
| 14 | 1458                         | (Е)- $\beta$ -фарнезен        | 0,4                                        |
| 15 | 1473                         | $\gamma$ -гурьонен            | 0,5                                        |
| 16 | 1482                         | $\alpha$ -аморфен             | 2,0                                        |
| 17 | 1484                         | гермакрен Д                   | 4,1                                        |
| 18 | 1485                         | Аг-циркумен                   | 0,9                                        |
| 19 | 1488                         | $\beta$ -(Е)-ионон            | 0,5                                        |
| 20 | 1490                         | бицикло-[4,4,0]-децен-1       | 0,3                                        |
| 21 | 1496                         | $\beta$ -гвайен               | 3,0                                        |
| 22 | 1502                         | $\alpha$ -мууролен            | 3,5                                        |
| 23 | 1527                         | $\delta$ -кадинен             | 0,8                                        |
| 24 | 1534                         | (Е)- $\gamma$ -бизаболен      | 1,9                                        |
| 25 | 1536                         | <i>транс</i> -кадина-1,4-диен | 2,9                                        |

Окончание таблицы

| 1  | 2    | 3                        | 4    |
|----|------|--------------------------|------|
| 26 | 1540 | нерилбутаноат            | 6,5  |
| 27 | 1541 | $\alpha$ -кадинен        | 2,5  |
| 28 | 1546 | $\alpha$ -калакорен      | 0,6  |
| 29 | 1565 | (E)-неролидол            | 2,5  |
| 30 | 1580 | спатуленол               | 3,4  |
| 31 | 1606 | ледол                    | 0,4  |
| 32 | 1625 | (Z)-азарон               | 4,0  |
| 33 | 1686 | $\alpha$ -эпи-бизаболол  | 6,2  |
| 34 | 1700 | n-гептан                 | 0,6  |
| 35 | 1712 | пентадеканаль            | 2,0  |
| 36 | 1730 | хамазулен                | 12,0 |
| 37 | 1739 | минтсульфид              | 0,5  |
| 38 | 1817 | гексадеканаль            | 0,9  |
| 39 | 1846 | гексагидрофарнезилацетон | 0,6  |
| 40 | 1869 | ди-изобутил-фталат       | 1,3  |
| 41 | 1965 | ди-бутил-фталат          | 0,9  |
| 42 | 2100 | генийкозан               | 0,3  |
| 43 | 2113 | фитол                    | 2,9  |

Таким образом, установлен качественный и количественный составы эфирного масла, полученного из надземной части чистотела большого, произрастающего в окрестностях Красноярска. Доминирующими компонентами исследованного масла являются, борнилацетат (7%), (Z)-азарон (4%),  $\alpha$ -эпи-бизаболол (6,2%) и кариофиллен (5,2%). Наиболее ценную составную часть эфирного масла представляет хамазулен, содержание которого составляет 12%, что позволяет предположить наличие противовоспалительных и болеутоляющих свойств извлекаемого из чистотела эфирного масла.

#### Список литературы

1. Махов А.А. Зеленая аптека. Красноярск, 1993. 528 с.
2. Журба О.В., Дмитриев М.Я. Лекарственные, ядовитые и вредные растения. М., 2005. 512 с.
3. Ерофеева Л.Н., Бубенчикова В.Н., Баркалая Е.В. Биологически активные вещества чистотела большого и их фармакологические свойства // Фармация. 1997. Т. 46. №6. С. 39–41.
4. McLafferty F.W. The Wiley. NBS Registry of Mass Spectral Data; Wiley. London: Interscience, 1989. 563 p.
5. Ткачев А.В. Исследование летучих веществ растений. Новосибирск, 2008. 969 с.

### СОСТАВ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ИЗ ОТДЕЛЬНЫХ ЧАСТЕЙ КРОНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ (*LARIX SIBIRICA* LDB.)

**А.В. Трошина, В.И. Рошин**

*Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет, Институтский пер., 5,  
Санкт-Петербург, 194021 (Россия), e-mail: aleksandra\_troshina@mail.ru*

**Введение.** Лиственница сибирская (*Larix sibirica* Ldb.) относится к основным лесообразующим породам Сибири и является самой распространенной древесной породой лесосырьевой базы РФ. На ее долю приходится более 50% площади хвойных лесов [1].

В настоящее время в промышленности активно используется только стволовая часть лиственницы, составляющая около 60% от всей биомассы дерева. Отходы лесозаготовки древесины лиственницы не используются. В частности, это связано с недостаточной изученностью химического состава экстрактивных веществ как хвои, так и других частей кроны дерева. Возможно, что более глубокие знания экстрактивных веществ отдельных частей кроны лиственницы дадут импульс для практического использования и этой части биомассы дерева, увеличат степень использования древесного сырья в лесном комплексе РФ.

Цель настоящего исследования – определение состава основных структурных компонентов разных частей кроны дерева: хвои, коры и одревесневшей части побегов, содержания экстрактивных веществ, извлекаемых различными органическими растворителями и водой, определение количественных и качественных характеристик эфирных масел.

**Экспериментальная часть.** Древесная зелень лиственницы сибирской была собрана 28 июля 2011 года с одного дерева, произрастающего в Томской области, в Турунтаевском лесничестве. Возраст – 72 года.

Принадлежность к ботаническому виду дерева – *Larix sibirica* Ldb. подтверждена кафедрой ботаники и дендрологии СПбГЛТУ имени С.М. Кирова.

Критерием отбора образцов древесной зелени являлся поперечный диаметр веток – не более 7 мм. Но фактически, основную часть составляли охвоенные побеги с диаметром от 5 до 3 мм и меньше, которые и являются кондиционной древесной зеленью для химической переработки.

Отобранные образцы древесной зелени были разделены на хвою, кору и древесную часть. Соотношение этих частей древесной зелени – 4 : 2 : 1, соответственно. Перед проведением анализов все сырье измельчали в мельнице МР-1 до размеров частиц от 1 до 2 мм.

Экстрактивные вещества, извлекаемые органическими растворителями (петролейным и диэтиловым эфиром, этилацетатом и изопропиловым спиртом), определяли по стандартной методике экстрагирования в аппарате Сокслета, с последующей отгонкой растворителя на ротонном испарителе и высушиванием полученных веществ до постоянного веса. Экстрагирование горячей водой проводили настаиванием при модуле сырье : вода – 1 : 50 согласно стандартной методике определения водорастворимых веществ. Массовую долю целлюлозы определяли азотно-спиртовым методом (Кюршнера), а определение лигнина проводили с 72%-ной серной кислотой в модификации Комарова [2].

Содержание арабиногалактана определяли по известной методике – обработкой водного экстракта спиртом [3].

Массовые доли экстрактивных веществ, целлюлозы, лигнина и арабиногалактана рассчитаны с учетом влажности исследуемых образцов – к абсолютно сухому сырью.

В основе определения хлорофилла и каротиноидов лежит одна из стандартных методик, дополненная некоторыми изменениями, позволяющими повысить точность результата и скорость проведения анализа. Метод заключается в обработке исследуемых образцов древесной зелени – хвои, коры и древесной части ацетоном и тщательным перетиранием с измельченным стеклом. Содержание хлорофилла в ацетоновом экстракте определяли методом УФ-спектроскопии. Определение каротиноидов проводили путем хроматографирования сконцентрированного ацетонового экстракта на тонкослойной пластинке на силикагеле, с последующим вымыванием каротиноидов фиксированным количеством гексана с качественного участка хроматограммы и последующим выявлением каротиноидов при помощи УФ-спектроскопии [4].

Кроме этого, проведено определение состава основных компонентов веществ летучих с водяным паром, в хвое, коре и одревесневшей части побегов. Анализ проводили методом гидроdistилляции. Полученные масла анализировали с использованием метода хромато-масс-спектрометрии. Идентификацию соединений проводили путем сравнения полученных масс-спектров и спектров индивидуальных веществ, содержание компонентов определяли методом внутренней нормализации, приведенное в таблице 2 относительное время удерживания компонентов определено по отношению к метиловому эфиру тимола, присутствующего в эфирных маслах из разных частей кроны.

**Обсуждение результатов.** Исходная древесная зелень, разделенная на составные части (кора, древесина и хвоя), имеет следующую химическую характеристику состава структурных компонентов и экстрактивных веществ (табл. 1).

Из результатов исследования следует, что отдельные части кроны значительно различаются по составу структурных компонентов и содержанию экстрактивных веществ. Содержание целлюлозы и арабиногалактана наибольшее в древесной части; кора ветвей превосходит хвою и древесную часть по содержанию лигнина и экстрактивных веществ растворимых в этилацетате, петролейном и диэтиловом эфире; экстрактивные вещества, извлекаемые горячей водой и изопропиловым спиртом преобладают в хвое. Кора ветвей наиболее богата эфирными маслами, отгоняемыми с паром. Состав соединений с вероятностью идентификации выше 95% при сравнении масс-спектров соединений эфирных масел и масс-спектров известных соединений из трех банков данных приведены в таблице 2.

Таблица 1. Химический состав отдельных частей древесной зелени, % от массы сухого сырья

| Составные части          | Хвоя    | Кора  | Древесная часть |
|--------------------------|---------|-------|-----------------|
| Вещества экстрагируемые: |         |       |                 |
| петролейным эфиром       | 2,5     | 10,6  | 3,9             |
| диэтиловым эфиром        | 7,2     | 12,3  | 5,7             |
| этилацетатом             | 12,6    | 15,0  | 8,0             |
| изопропиловым спиртом    | 32,8    | 19,8  | 11,9            |
| горячей водой            | 35,2    | 10,3  | 11,2            |
| летучие с паром          | 0,52    | 1,96  | 0,38            |
| Целлюлоза                | 13,2    | 27,5  | 43,4            |
| Лигнин                   | 32,0    | 38,1  | 24,0            |
| Хлорофилл, мг/кг         | 3 302,0 | 292,4 | 148,1           |
| Каротиноиды, мг/кг       | 189,1   | следы | следы           |
| Арабиногалактан          | 3,3     | 4,9   | 6,5             |

Таблица 2. Состав эфирных масел из отдельных частей кроны лиственницы сибирской, % от массы эфирных масел

| Название компонента                 | Хвоя                            |                    | Кора                            |                    | Древесная часть                 |                    |
|-------------------------------------|---------------------------------|--------------------|---------------------------------|--------------------|---------------------------------|--------------------|
|                                     | Относительное время удерживания | Содержание, мас. % | Относительное время удерживания | Содержание, мас. % | Относительное время удерживания | Содержание, мас. % |
| Монотерпены                         |                                 |                    |                                 |                    |                                 |                    |
| $\alpha$ -гуйен                     | 0,479                           | 0,597              | 0,479                           | 0,600              | 0,478                           | 0,227              |
| $\alpha$ -пинен                     | 0,495                           | 5,641              | 0,495                           | 9,937              | 0,495                           | 8,314              |
| $\alpha$ -фенхен                    | 0,512                           | следы              | 0,512                           | 0,144              | 0,512                           | 0,115              |
| Камфен                              | 0,515                           | 0,269              | 0,515                           | 0,553              | 0,514                           | 0,244              |
| Сабинен                             | –                               | –                  | 0,563                           | следы              | 0,563                           | 0,179              |
| $\beta$ -пинен                      | 0,567                           | 3,654              | 0,567                           | 12,284             | 0,568                           | 6,831              |
| $\beta$ -мирцен                     | 0,589                           | 1,403              | 0,589                           | 3,622              | 0,588                           | 1,577              |
| 3-карен                             | 0,634                           | 17,114             | 0,634                           | 33,346             | 0,634                           | 19,664             |
| $\alpha$ -терпинен                  | 0,639                           | 0,219              | 0,639                           | 1,073              | 0,638                           | 0,502              |
| <i>n</i> -цимол                     | 0,649                           | 0,851              | 0,649                           | 1,220              | 0,648                           | 0,949              |
| $\beta$ -фелландрен                 | 0,659                           | 3,117              | 0,659                           | 8,715              | 0,659                           | 4,058              |
| $\gamma$ -терпинен                  | 0,706                           | 0,514              | 0,706                           | 1,804              | 0,706                           | 1,169              |
| Терпинолен                          | 0,760                           | 2,461              | 0,760                           | 5,873              | 0,760                           | 2,996              |
| Кислородсодержащие монотерпеноиды   |                                 |                    |                                 |                    |                                 |                    |
| Линалоол                            | 0,774                           | 0,521              | –                               | –                  | –                               | –                  |
| Пинокарвеол                         | 0,843                           | 0,109              | 0,843                           | 0,633              | 0,843                           | 0,623              |
| Борнеол                             | 0,899                           | 0,110              | –                               | –                  | –                               | –                  |
| Терпинеол-4                         | 0,912                           | 1,629              | 0,912                           | 3,150              | 0,912                           | 2,397              |
| <i>n</i> -цимен-8-ол                | –                               | –                  | 0,918                           | 0,650              | 0,918                           | 0,638              |
| $\alpha$ -терпинеол                 | 0,933                           | 1,117              | 0,933                           | 0,963              | 0,933                           | 0,898              |
| Метилвый эфир тимола                | 1,000                           | 0,140              | 1,000                           | 0,469              | 1,000                           | 1,224              |
| Борнилацетат                        | 1,084                           | 0,586              | 1,084                           | 0,742              | 1,084                           | 0,931              |
| $\alpha$ -терпинеол-ацетат          | 1,183                           | 0,851              | 1,183                           | 1,553              | 1,183                           | 2,922              |
| Сесквитерпены                       |                                 |                    |                                 |                    |                                 |                    |
| $\alpha$ -лонгипинен                | 1,186                           | 0,130              | 1,186                           | 0,389              | 1,185                           | 0,523              |
| $\beta$ -бурбонен                   | 1,240                           | 0,560              | –                               | –                  | –                               | –                  |
| $\beta$ -элемен                     | 1,249                           | 0,664              | –                               | –                  | –                               | –                  |
| Лонгифонен                          | 1,272                           | 0,286              | 1,272                           | 0,914              | 1,272                           | 1,996              |
| Кариофиллен                         | 1,292                           | 2,442              | 1,291                           | 0,915              | 1,291                           | 1,710              |
| $\beta$ -кубебен                    | 1,306                           | 0,487              | –                               | –                  | –                               | –                  |
| Гумулен                             | 1,342                           | 1,501              | 1,341                           | 1,063              | 1,341                           | 1,993              |
| Гермакрен-D                         | 1,378                           | 18,611             | 1,378                           | 0,289              | 1,378                           | 0,579              |
| $\alpha$ -муrolен                   | 1,404                           | 1,444              | 1,404                           | 0,125              | 1,403                           | 0,094              |
| $\gamma$ -муrolен                   | 1,405                           | 0,705              | –                               | –                  | –                               | –                  |
| $\alpha$ -фарнезен                  | 1,417                           | 0,981              | –                               | –                  | –                               | –                  |
| $\delta$ -кадинен                   | 1,419                           | 0,269              | –                               | –                  | –                               | –                  |
| $\gamma$ -кадинен                   | 1,431                           | 1,268              | –                               | –                  | –                               | –                  |
| $\beta$ -кадинен                    | 1,436                           | 4,041              | 1,436                           | 0,361              | 1,436                           | 0,303              |
| $\alpha$ -кубенен                   | 1,454                           | 0,166              | –                               | –                  | –                               | –                  |
| $\alpha$ -бизаболен                 | 1,464                           | 1,132              | –                               | –                  | –                               | –                  |
| Кислородсодержащие сесквитерпеноиды |                                 |                    |                                 |                    |                                 |                    |
| Неролидол                           | 1,491                           | 0,239              | –                               | –                  | –                               | –                  |
| Кариофиллен оксид                   | 1,521                           | 0,600              | 1,521                           | 0,189              | 1,521                           | 1,057              |
| Лонгиборнеол                        | –                               | –                  | 1,541                           | 0,303              | 1,541                           | 1,423              |
| Кубенол                             | 1,566                           | 0,138              | –                               | –                  | –                               | –                  |
| $\delta$ -кадинол                   | 1,601                           | 0,645              | –                               | –                  | –                               | –                  |
| Дитерпены                           |                                 |                    |                                 |                    |                                 |                    |
| Цембрен                             | 1,948                           | 0,407              | 1,948                           | 0,430              | 1,947                           | 1,119              |
| Кислородсодержащие дитерпеноиды     |                                 |                    |                                 |                    |                                 |                    |
| Изоцембrol                          | 2,082                           | 0,100              | 2,082                           | 0,374              | 2,082                           | 2,705              |
| Эпиманоол                           | 2,089                           | 1,064              | 2,088                           | 0,813              | 2,088                           | 0,412              |
| Фитол                               | 2,141                           | 1,958              | –                               | –                  | –                               | –                  |

Анализ полученных данных показывает, что основу эфирного масла хвои составляют сесквитерпеноиды – около 60%, а коры и древесной части – монотерпеноиды. Состав эфирного масла хвои представлен, как минимум, 97 соединениями, коры – 69, древесной части – 94.

Состав эфирных масел сложен и имеет различия в разных частях кроны. В таблице 2 представлены идентифицированные соединения, вероятность наличия которых высока. Остальные соединения не нашли подтверждения по масс-спектрам, поэтому более глубокое исследование, надеемся, позволит ликвидировать этот пробел.

## Список литературы

1. Пентегова В.А., Дубовенко Ж.В., Ралдугин В.О. и др. Терпеноиды хвойных растений. Новосибирск, 1987. 96 с.
2. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. С. 75–164
3. Антоновский С.Д., Кулакова В.Н., Чочиева А.Ф. Получение и переработка водорастворимых гемицеллюлоз древесины лиственницы // Химия древесины. 1971. №8. С. 25.
4. Сапожников Д.М. Пигменты пластид зеленых растений и методика их исследования. М., 1964. 325 с.

## КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА *ARTEMISIA PORRECTA* KRASCH. EX POLJAKOV

**Г.А. Атажанова<sup>1</sup>, Д.Т. Садырбеков<sup>1</sup>, О.Г. Рязанцев<sup>1</sup>, Б.Н. Кенесов<sup>2</sup>, С.М. Адекенов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», Караганда, 100009  
(Республика Казахстан), e-mail: phyto\_pio@mail.ru

<sup>2</sup>Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Алматы, 050012 (Республика Казахстан),  
e-mail: bkenesov@mail.ru

Род полынь (*Artemisia* L.) широко распространен во всех географических и экологических зонах и включает более чем 500 видов. В пределах СНГ наиболее распространены европейские, кавказские и центральноазиатские виды полыни. Из 82 видов полыни, произрастающих на территории Республики Казахстан, имеются ценные эфиромасличные. Это в основном, подроды *Artemisia* Less – 17 видов, *Dracunculus* (Bess.) – 9 и наиболее распространенный и разнообразный по химическому строению – *Seriphidium* (Bess.) Roux – 28 [1, 2].

Полынь, как доказано многими исследователями, богата эфирными маслами, которые могут быть применены в народной и официальной медицине в качестве антибактериальных, противовоспалительных, противоязвенных, противовирусных, спазмолитических и других средств [3–5]. В продолжение исследования по поиску потенциальных источников эфирных масел нами изучен компонентный состав вида: *Artemisia porrecta* Krasch. ex Poljakov (полынь длинная).

Для получения эфирного масла использовано измельченное до частиц размером 3–5 мм воздушно-сухое сырье *Artemisia porrecta*, собранное в ущелье Домбра-Сырнай, поймы р. Икансу, в окрестностях Каратау Южно-Казахстанской области в мае 2011 г. Эфирное масло получали путем гидродистилляции на аппарате Клевенджера в течение 3 часов. Эфирное масло представляло собой желтую жидкость, выход 0,2%.

Компонентный состав эфирного масла анализировали методом хромато-масс-спектрологии на приборе Hewlett-Packard с квадрупольным детектором. Использовалась колонка Innopax (polyethylene glycol 20 M) FSC(60 м #0.25мм) с газом-носителем гелием. Скорость подачи 1 мл/мин. Газохроматографическую колонку выдерживали при температуре 60 °С в течение 10 мин; с программированием температуры до 220 °С со скоростью изменения температуры 4 °С/мин, и затем выдерживали в изотермическом режиме в течение 10 мин. Скорость потока отрегулирована до 50 мл/мин. Температура инжектора и детектора 250 °С. Условия записи масс-спектров – ЭУ, 70 eV, диапазон масс –  $m/z$  35–425. Процентное содержание компонентов вычисляли автоматически исходя из площадей пиков общей хроматограммы ионов. Компоненты идентифицировали по масс-спектрам и временам удерживания, используя библиотеку Wiley GC/MS.

В составе эфирного масла *Artemisia porrecta* обнаружено 102 компонента, из которых основными являются (в %): камфора (57,9), 1,8-цинеол (14,8), борнеол (3,5), терпинеол-4 (1,3), камфен (1,1).

Таким образом, впервые охарактеризован компонентный состав вида *Artemisia porrecta*, произрастающего на территории Казахстана.

## Список литературы

1. Поляков П. П. Род *Artemisia* L. // Флора СССР. 1961. Т. 26. С. 425–631.
2. Демидовская Л. Ф., Егеубаева Р. А., Аверина В. Ю. Полыни Казахстана как сырье для получения эфирных масел // Труды Института ботаники АН Каз. ССР. Алма-Ата. 1976. Вып. 35. С. 61–73.
3. Горяев М. И., Базалицкая В.Ф., Поляков П. П. Химический состав полыней. Алма-Ата. 1962.
4. Ханина М.А. Полыни Сибири и Дальнего Востока (Фармакогностическое исследование и перспективы использования в медицине): автореф. дисс. ... докт. фарм. наук. Пермь, 1999.
5. Березовская Т.П., Амельченко В.П., Красноборов И.М., Серых Е.А. Полыни Сибири (систематика, экология, химия, хемосистематика, перспективы использования). Наука, 1991. С. 77–122.



# ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЭФИРНЫХ МАСЕЛ *ORIGANUM VULGARE* L. С РАЗЛИЧНОЙ ОКРАСКОЙ ЦВЕТКОВ

**М.А. Мяделец<sup>1</sup>, О.Ю. Васильева<sup>1</sup>, Д.В. Домрачев<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Центральный сибирский ботанический сад СО РАН, ул. Золотодолинская, 101, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: MarinaMyadelets@yandex.ru

<sup>2</sup>Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр. акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия)

*Origanum vulgare* L. является одним из наиболее распространенных в научной и народной медицине лекарственных растений. Одной из важных характеристик *O. vulgare* является эфирное масло, содержание и компонентный состав которого определялись многими авторами. Количество накапливаемого эфирного масла зависело от климатической зоны и условий произрастания [1]. Стандартизация сырья душицы обыкновенной проводится в соответствии с ГФ XI по содержанию эфирного масла (для цельного сырья не менее 0,10%, для измельченного сырья – не менее 0,08%). В составе масла было идентифицировано более 50 компонентов, основными считаются тимол и карвакрол [2, 3]. Основными компонентами (содержание в масле более 2%) сибирских представителей *O. vulgare* являются сабинен (5,3–14,4%),  $\beta$ -мирцен (2,0–5,0), 1,8-цинеол (2,0–6,4), *цис*- $\beta$ -оцимен (8,4–14,2), *транс*- $\beta$ -оцимен (11,0–20,1),  $\gamma$ -терпинен (1,0–2,7), кариофиллен (8,9–13,8), гермакрен D (7,1–14,9), бициклогермакрен (1,4–4,4), *E,E*- $\alpha$ -фарнезен (2,3–4,1%) [3, 4]. По содержанию в составе эфирного масла фенольных соединений *O. vulgare* образует 4 хемотипа. В первом отмечается высокое содержание тимола, во втором – высокое содержание карвакрола, третий имеет умеренное содержание тимола, для четвертого было характерно низкое содержание фенолов, до полного отсутствия, и высокое содержание углеводов. Общее содержание фенолов в эфирном масле, выраженное по тимолу, может составлять 75,9% [5].

Для *O. vulgare* характерны цветки с лилово-розовыми венчиками, реже с белыми [6]. Случаи изменения окраски венчика на белую в литературе не описаны. Однако причиной таких изменений может быть воздействие каких-либо факторов среды. Одним из таких факторов может послужить электромагнитное излучение. Хотя механизмы воздействия электромагнитного излучения на биологические системы не изучены и носят только предположительный характер [7], в литературе встречаются указания на то, что среди растений, произрастающих под ЛЭП, нередки тераты [8]. Также в процессе экспедиционных работ по поиску декоративно ценных видов и форм в различных районах Западной Сибири ранее нами были найдены под линии электропередач (ЛЭП) 0,4 кВ белоцветковые формы *Erythronium sibiricum* (Fischer et Meyer) Krylov (окр. пос. Каз Кемеровской области) и *Pulmonaria mollis* Wulfen ex Hornem. (окр. с. Заварино).

Исследованные образцы сырья (надземная часть) *O. vulgare* были собраны в пойме р. Зырянка в Новосибирской области на границе смешанного березово-осинового леса и окультуренных территорий. Популяция находилась в радиусе 1 м от опоры ЛЭП 0,22 кВ. В эксперименте были задействованы молодые (g1) и средневозрастные (g2) генеративные растения с фиолетовыми и белыми цветками. Эфирное масло получали из свежесобранного и измельченного сырья методом гидродистилляции [9]. Время перегонки составляло 3–4 ч. Выход эфирного масла определяли в процентах от массы свежесобранного сырья. Полученные образцы эфирного масла исследовали методом хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе Hewlett-Packard 5890/II с квадрупольным масс-спектрометром (HP MSD 5971) в качестве детектора. Содержание компонентов вычислялось по площадям газо-хроматографических пиков без использования корректирующих коэффициентов. Качественный анализ основан на сравнении времен удерживания и полных масс спектров с атласом спектров [10].

Надземные органы *O. vulgare* с фиолетовыми цветками содержали 0,27% эфирного масла, с белыми – 0,08%. В составе масла *O. vulgare* с фиолетовыми цветками обнаружено 143 компонента, идентифицировано – 67. Основными компонентами (содержание свыше 2%) являются соединения сесквитерпенового ряда – оксид кариофиллена (17,9 %), гумулен-6,7-эпоксид (2,7), циклические монотерпеноиды – сабинен (9,4), 1,8-цинеол (5,5), терпинен-4-ол (3,3 %).

В составе масла *O. vulgare* с белыми цветками обнаружено 28 компонентов, идентифицировано – 20. Основные компоненты – оксид кариофиллена (36,5%), изокариофиллена эпоксид В (2,2), кариолан-1,9- $\beta$ -диол (4,1), гумулен-6,7-эпоксид (3,9), *n*-гексакозан (3,9), терпинен-4-ол (3,8), гуминовый спирт (2,6),  $\beta$ -бизаболен (2,2%). Среди компонентов масла практически отсутствуют соединения монотерпенового ряда, что может быть обусловлено рядом причин: малым количеством масла для анализа, высокой способностью к окислению и летучестью данной группы веществ.

В исследованных образцах не обнаружены такие главные компоненты эфирного масла *O. vulgare*, как фенолы тимол и карвакрол, известные по литературным данным. Следовательно, по составу изученные образцы

эфирных масел относятся к хемотипу, не содержащему фенольных соединений. Отсутствие различий компонентного состава эфирного масла *O. vulgare*, полученного из свежесобранного и воздушно сухого сырья [4], позволило сравнить исследуемые образцы с образцами, полученными из сырья других регионов Сибири. Сравнение показывает сходство между изученными образцами и образцами дикорастущих представителей, собранных на территории Западной Сибири (Алтайский край, Новосибирская область), где основные компоненты – сабинен (12,1–17,7 %),  $\beta$ -мирцен (3,3–4,5), 1,8-цинеол (4,6–6,4), *цис*- $\beta$ -оцимен (9,8–11,6), *транс*- $\beta$ -оцимен (15,5–17,8), кариофиллен (9,1–10,6), гермакрен D (7,1–8,9), (E,E)- $\alpha$ -фарнезен (2,9–4,0%) [4]. Также в исследуемых образцах были идентифицированы компоненты (камфен, розфуран, фелландрал,  $\beta$ -лонгипенен, элемол и др.), не указанные для ранее изученных образцов других сибирских регионов [1, 3, 4]. Анализируя имеющиеся данные о составе масел сибирских образцов *O. vulgare* и собственные результаты исследования следует отметить, что общими компонентами являются  $\alpha$ -терпинеол (0,1–4,7%),  $\beta$ -бурбонен (0,2–0,8), кариофиллен (8,9–13,8) или его оксид (0,6–36,5), Т-кадинол и Т-муrolол (0,2–1,2%)

В отличие от растений с фиолетовыми цветками, в образце масла белой формы обнаружено в пять раз меньше компонентов. При сравнении общих для них компонентов, видно, что их процентное содержание в эфирном масле белой формы зачастую в два раза выше. Напротив, сопоставление абсолютных количеств компонентов (ppm) указывает, что все компоненты (за исключением  $\beta$ -бизаболена и гумулен-2,3;6,7-диэпоксида (2S\*, 3S\*, 6R\*, 7R\*, 9E)) в большем количестве содержатся в масле образца с фиолетовыми цветками. В составе эфирного масла изученных образцов *O. vulgare* преобладают сесквитерпены. Сопоставляя процентное содержание доминирующих компонентов *O. vulgare* с фиолетовыми и белыми цветками, следует отметить, что оксида кариофиллена в масле белой формы содержится в 2 раза больше. Так как кариофиллен в образцах не обнаружен, можно предположить, что оксид кариофиллена является нативным компонентом.

Таким образом, принципиальных различий в компонентном составе эфирных масел исследованных нами образцов *O. vulgare* с фиолетовыми и белыми цветками не выявлено. Разница основных компонентов изученных образцов эфирных масел заключается в их количественных соотношениях.

#### Список литературы

1. Мирович В.М., Коненкина Т.А., Федосеева Г.М., Головных Н.Н. Исследование качественного состава эфирного масла душицы обыкновенной, произрастающей в Восточной Сибири // Химия растительного сырья. 2008. № 2. С. 61–64.
2. Растительные ресурсы СССР: цветковые растения, их химический состав; использование. Семейства *Hippuridaceae* – *Lobeliaceae*. СПб., 1991. С. 59–61.
3. Алякин А.А., Ефремов А.А., Качин С.В., Данилова О.О. Фракционный состав эфирного масла душицы обыкновенной Красноярского края // Химия растительного сырья. 2010. №1. С. 99–104.
4. Казаринова Н.В., Ткаченко К.Г., Музыченко Л.М., Сафонова Н.Г., Ткачев А.В., Королюк Е.А. Компонентный состав и антибиотическая активность эфирного масла *Origanum vulgare* L., произрастающей в некоторых регионах Западной Сибири // Растительные ресурсы. 2002. Т. 38, вып. 2. С. 99–103.
5. Werker E., Putievky E., Ravid U. The essential oils and glandular hairs in different chemotypes of *Origanum vulgare* L. // Ann. Bot. 1985. V. 55, N6. Pp. 793–801.
6. Флора Сибири. Т. 11 / Под ред. Малышева Л.И. Новосибирск, 1997. 188 с.
7. Фролов Ю.П., Серых М.М., Инюшкин А.Н. и др. Управление биологическими системами. Организменный уровень. Самара, 2001. 318 с.
8. Пленник Р.Я. Стратегии биоморфологической микроэволюции полиморфного вида *Medicago falcata* L. в Сибири. Новосибирск, 2002. 94 с.
9. Государственная Фармакопея СССР. 11-е изд.-е. М., 1990. Вып. 2. 400 с.
10. Ткачев А.В. Исследование летучих веществ растений. Новосибирск, 2008. 969 с.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ «ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ – БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЭФИРНОГО МАСЛА» С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИОТЕСТ-СИСТЕМ *IN VITRO*

**Н.А. Поляков<sup>1</sup>, В.А. Дубинская<sup>1</sup>, А.А. Ефремов<sup>2</sup>, Е.А. Ефремов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Всероссийский научно-исследовательский институт лекарственных и ароматических растений, Красина, 2, Москва, 123056 (Россия), e-mail: polakov@yandex.ru*

<sup>2</sup> *Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)*

Эфирные масла – смесь душистых летучих веществ, образующихся в растениях и обладающих широчайшим спектром биологической активности (противомикробным, противовоспалительным, отхаркивающим и мочегонным свойством, а также спазмолитической активностью и седативным действием).

Разработанные в ВИЛАР специфические ферментные тест-системы *in vitro* позволяют более широко изучать биологические действия эфирных масел, а также позволяют проводить направленный поиск искомой фармакологической активности (противомикробной, противовирусной, антиоксидантной, противовоспалительной и др.) эфирных масел. Высокая чувствительность, экономичность и специфичность способа сочетается с быстротой анализа, возможностью одновременного тестирования относительно большого количества образцов.

Цель работы состояла в определении компонентного состава, биологической активности эфирного масла и полученных фракций пихты (*Abies Sibirica*) и сосны сибирской (*Pinus Sibirica*).

**Материалы и методы.** В качестве материалов исследования использовали эфирное масло из растительного сырья пихты и сосны сибирской, собранных в Красноярском крае. Для определения химического состава образцов эфирного масла применяли хроматомасс-спектрометрию на газовом хроматографе (Hewlett-Packard 5890/11). Фармакологическую активность исследуемых эфирных масел определяли с помощью молекулярных тест-систем *in vitro*, в которых в качестве тест-объектов использовали ферменты системы антиоксидантной защиты: глутатионредуктазу [ГР] и каталазу [КАТ], а также ацетилхолинэстеразу [АХЭ]. Ферменты антиоксидантной защиты ГР и КАТ играют ключевую роль в обеспечении регуляции свободно радикального окисления клетки и могут служить мишенью для лекарственных средств [1]. АХЭ – фермент, катализирующий реакцию гидролиза природного нейромедиатора ЦНС ацетилхолина. Блокирование АХЭ в организме человека приводит к накоплению ацетилхолина в органах и тканях, усиливая его действие как возбуждающего медиатора в нервно-мышечном соединении (возбуждение нервных клеток, сокращение мышц).

В работе использовали лиофилизированные препараты ферментов – ГР, КАТ, АХЭ.

Каталитическую активность каталазы определяли по скорости разложения субстрата – перекиси водорода ( $H_2O_2$ ) ферментом КАТ в реакционной смеси, в состав которой входил фосфатный буфер (рН 7,8),  $H_2O_2$  в концентрации – 0,03 %, концентрация фермента составляла 0,2 мкг/мл, эфирное масло добавляли в концентрации – 10 мкг/мл.

Продолжительность реакции разложения субстрата ( $H_2O_2$ ) ферментом 5–10 мин. Реакцию останавливали добавлением в реакционную смесь аммония молибденовокислого ( $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ).

Оставшуюся перекись водорода измеряли в виде комплекса с  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  на спектрофотометре Shimadzu MPS-2000 при  $\lambda=410$  нм.

Скорость глутатионредуктазной реакции (ГР) определяли по методу [2] в кварцевых кюветах при спектрофотометрической регистрации убыли НАДФН при  $\lambda=340$  нм. Инкубационная среда состояла из буфера 0,05М трис-(оксиметил)-аминометан – HCl, содержащего 0,25 мМ ЭДТА-Na, рН –7,4 и 0,033 М глутатиона окисленного (Г-SS-Г). Эфирное масло вносили в концентрации – 10 мкг/мл. Реакцию запускали добавлением 2мМ НАДФН. Продолжительность записи реакции – 1–1,5 мин.

Скорость ацетилхолинэстеразной реакции определяли по модифицированному методу с использованием реактива Элмана [2] с автоматической регистрацией образующегося в результате реакции соединения 5-тио-2-нитробензойной кислоты при  $\lambda=412$  нм. Эфирное масло анализировали в концентрации – 10 мкг/мл.

Фракции эфирного масла получали в течение всего процесса отгонки, образцы выделившего масла были отобраны через каждые 40 мин.

**Результаты и обсуждение.** При определении химических соединений установлены существенные различия в качественном и количественном соотношении составов эфирных масел, полученных из сырья хвойных деревьев пихты и сосны сибирской (табл. 1).

Результаты определения биологической активности исследованных образцов эфирных масел с использованием биотест-систем *in vitro* приводятся в таблице 2.

Таблица 1. Основные компоненты эфирного масла пихты и сосны сибирской

| Пихта сибирская ( <i>Abies Sibirica</i> ) |                 | Сосна сибирская ( <i>Pinus Sibirica</i> ) |                 |
|-------------------------------------------|-----------------|-------------------------------------------|-----------------|
| Компонент                                 | Концентрация, % | Компонент                                 | Концентрация, % |
| Борнилацетат                              | 34,21±1,10      | $\alpha$ -пинен                           | 26,84±0,85      |
| камфен                                    | 17,47±0,51      | $\delta$ -кадинен                         | 14,23±0,48      |
| $\alpha$ -терпинен                        | 6,72±0,22       | лимонен                                   | 11,41±0,42      |
| $\alpha$ -пинен                           | 5,99±0,17       | $\gamma$ -кадинен                         | 5,32±0,21       |

Таблица 2. Влияние исследованных образцов эфирного масла на скорость глутатионредуктазной, каталазной и ацетилхолинэстеразной реакции

| Наименование и разведение вещества                                 | Скорость ферментативных реакций, % |       |       |
|--------------------------------------------------------------------|------------------------------------|-------|-------|
|                                                                    | ГР                                 | КАТ   | АХЭ   |
| Контроль (скорость реакции фермента без добавления эфирного масла) | 100,0                              | 100,0 | 100,0 |
| Эфирное масло пихты сибирской                                      | 873,9                              | 231,6 | 26,89 |
| Эфирное масло сосны сибирской                                      | 359,9                              | 292,2 | 16,9  |

Данные таблицы 2 показывают высокую чувствительность ферментов к исследуемым эфирным маслам, так при добавлении пихтового и соснового эфирного масла значительно увеличивается скорость реакции фермента КАТ, в 2,5 и 3 раза, соответственно, в сравнение с контролем. Образцы эфирных масел, еще в большой степени активируют другой фермент антиоксидантной защиты – ГР, эфирное масло пихты увеличивает скорость реакции ГР более, чем в 8 раз относительно контроля. Как было установлено, активация КАТ и ГР анализируемым веществом коррелирует с наличием в нем антиоксидантных свойств, таким образом эфирное масло пихты и сосны сибирской обладают ярко выраженными антиоксидантными свойствами [3]. Полученные данные показали, что исследуемые эфирные масла значительно замедляют скорость реакции АХЭ и ингибируют этот фермент практически на 80% (табл. 2), то есть эфирное масло пихты и сосны сибирской может оказывать стимулирующие действие на нервную деятельность человека, в том числе на такие аспекты деятельности нервной системы как концентрация внимания, восстановление после стресса, болезней, снятие напряжения. Проявление активности анализируемыми веществами в виде активации КАТ и ГР в сочетании с ингибированием АХЭ позволяет делать вывод о наличии ноотропных свойств в исследуемых эфирных маслах.

С целью выявления зависимости в эфирном масле между наличием биологических свойств и содержанием основных компонентов определяли биологическую активность и химический состав полученных фракций эфирного масла пихты сибирской (табл. 3).

Таблица 3. Компонентный состав и биологическая активность отдельных фракций эфирного масла пихты сибирской

| Компонент                                                          | Фракция 1 | Фракция 2 | Фракция 3 | Фракция 4 | Фракция 5 | Цельное масло |
|--------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------------|
| Борнилацетат                                                       | 50,09     | 55,00     | 53,86     | 44,16     | 25,62     | 34,21         |
| Камфен                                                             | 18,26     | 18,18     | 17,19     | 13,06     | 5,37      | 17,47         |
| Альфа-терпинен                                                     | 6,62      | 6,45      | 7,19      | 7,79      | 6,34      | 6,72          |
| Лимонен                                                            | 7,05      | 5,74      | 5,87      | 7,49      | 0,31      | 5,45          |
| Альфа-пинен                                                        | 5,29      | 5,71      | 6,57      | 6,49      | 2,50      | 5,99          |
| Скорость ферментативных реакций, %                                 |           |           |           |           |           |               |
| Скорость реакции КАТ                                               | 165,70    | 167,81    | 164,82    | 113,54    | 111,41    | 231,61        |
| Скорость реакции ГР                                                | 908,02    | 864,43    | 310,23    | 306,12    | 191,44    | 873,92        |
| Скорость реакции АХЭ                                               | –         | 13,90     | 12,85     | 68,82     | 53,71     | 26,891        |
| Контроль (скорость реакции фермента без добавления эфирного масла) | 100,00    | 100,00    | 100,00    | 100,00    | 100,00    | 100,00        |

Результаты определения компонентного состава эфирного масла, показывают, что в основное время отгонки эфирного масла концентрация получаемых основных компонентов: борнилацетата и камфена в 2 и 4 раза соответственно, выше, чем в последних выделенных фракциях (табл. 3). Биологическая активность эфирного масла пихты сибирской в процессе получения фракций также постепенно уменьшается, что выражается в снижении способности масла увеличивать (КАТ, ГР) или уменьшать (АХЭ) скорость ферментативных реакций, так показатели скорости ферментативных реакций к завершению выделения эфирного масла приближаются к значению контроля (100,00%) (табл.3). Таким образом, как видно из таблицы 3, снижение биологической активности эфирного масла пихты сибирской в процессе его выделения, связано с уменьшением содержания в полученных фракциях основных компонентов масла, главным образом борнилацетата и камфена.

### Выводы

1. Показана возможность применения тест-систем *in vitro* для анализа биологической активности эфирных масел, определения различий биологической активности в полученных фракциях эфирного масла и исследования зависимости «химический состав – биологическая активность эфирного масла».

2. Установлено, что эфирное масла пихты и сосны сибирской обладает антиоксидантными и ноотропными свойствами.

3. Снижение биологической активности фракций эфирного масла пихты сибирской, отобранных в процессе выделения масла, возможно связано с уменьшением содержания в полученных фракциях основных компонентов пихтового эфирного масла (борнилацетата и камфена).

### Список литературы

1. 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.
2. Beutler E. Red cell metabolism, Churchill. Livingson, N-Y. 1986. С. 60–69.
3. Патент №2181892 (РФ) Способ выявления веществ, обладающих антиоксидантными свойствами *in vitro* / Дубинская В.А., Быков В.А., Минеева М.Ф. / 2001. Chem. Abstr., 2003, №137. 379959.

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭФИРНОГО МАСЛА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ЛИСТЬЕВ ШАЛФЕЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО РАЗЛИЧНОГО СРОКА ХРАНЕНИЯ

Д.В. Курилов<sup>1</sup>, Т.А. Щеглова<sup>2</sup>, А.В. Стреляева<sup>2</sup>, Е.Д. Стрельцова<sup>1</sup>, Н.Д. Зубарева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский просп. 47, Москва, 119991 (Россия), e-mail: kur-dv@mail.ru

<sup>2</sup>Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, ул. Трубецкая, 8, Москва, 119992 (Россия), e-mail: docstrelaeva@mail.ru

*Salvia officinalis* L. (Шалфей лекарственный, сем. *Lamiaceae*, яснотковые) – важный представитель рода *Salvia* – многолетнее полукустарниковое растение. Сырье – листья шалфея (*Folia Salviae*) входит в Государственную фармакопею (ГФ, XI-е издание). Настой листьев шалфея лекарственного применяют в стоматологии и отоларингологии как эффективное фитотерапевтическое противовоспалительное и антисептическое средство. Шалфей лекарственный принадлежит к числу широко используемых эфиро-масличных растений. Эфирное масло этого вида растения находит применение в парфюмерии, а также в медицинской практике, благодаря его ценным терапевтическим свойствам. ГФ регламентирует показатели подлинности и доброкачественности сырья и конкретно определяет сроки его годности. Для листьев шалфея предельный срок годности – 1 год 6 месяцев (ГФ, XI-е издание).

Целью данного исследования является сравнительное изучение компонентного состава эфирного масла, полученного из листьев (высушенных) шалфея лекарственного, хранящегося 1 год при оптимальных условиях хранения и подвергнутого хранению в течение 5-и лет.

**Материалы и методы.** Исходное воздушно-сухое сырье – листья шалфея – в количестве 400–800 г помещали в перегонную колбу, и методом перегонки с водяным паром выделяющееся эфирное масло собирали в приемнике Гинзбурга в течение 8 ч. Компонентный состав полученных образцов эфирного масла (ПРОБА 1 и ПРОБА 2) изучали методом газовой хромато-масс-спектрометрии. Исследование проводили на приборе фирмы Agilent Technologies, состоящем из: 1) газового хроматографа 7890 (колонка HP-5, 50 м × 320 мкм × 1,05 мкм) и 2) масс-селективного детектора 5975 С с квадрупольным масс-анализатором. Температурная программа хроматографирования: при 40 °С – изотерма 2 мин; далее программируемый нагрев до 250 °С со скоростью 5 °С/мин; при 250 °С – изотерма 15 мин; далее программируемый нагрев до 320 °С со скоростью 25 °С/мин; при 320 °С – изотерма 5 мин. Инжектор с делением потока 1 : 50. Температура инжектора 250 °С. Температура интерфейса 280 °С. Газ-носитель – гелий; скорость потока 1 мл/мин. Хроматограмма образцов – по полному ионному току. Условия масс-спектрометрического анализа: энергия ионизирующих электронов 70 эВ; регистрация масс-спектров в положительных ионах в диапазоне (*m/z*) от 20 до 450 со скоростью 2,5 скан/сек. Программное обеспечение – ChemStation E 02.00. Идентификацию компонентного состава (качественный анализ) проводили по библиотеке полных масс-спектров NIST-05 и соответствующим значениям хроматографических линейных индексов удерживания. Относительное содержание компонентов смеси (количественный анализ) вычисляли из соотношения площадей хроматографических пиков (методом простой нормировки). Спектрофотометрические измерения выполняли на однолучевом спектрофотометре Hitachi U 1900 при комнатной температуре и атмосферном давлении. Диапазон измерений ( $\lambda$ , нм) – от 1100 до 200.

**Результаты и их обсуждение.** В ходе изучения состава образцов эфирного масла, полученного как из свежесушенного растительного материала (ПРОБА 1), так и высушенного сырья, подвергнутого хранению в течение 5-и лет (ПРОБА 2), идентифицировали и проводили сравнение по более чем 95-и компонентам смеси. Данные представлены в виде: **компонент** (хроматографический линейный индекс удерживания; относительное содержание (%)) в образцах ПРОБА 1/ПРОБА 2 соответственно). Совокупность идентифицированных компонентов эфирного масла условно разбита на две группы: группа **I** – соединения, относящиеся к определенному биосинтетическому типу терпеноидов; группа **II** – соединения, которые не относятся к классу терпеноидов (неизопrenoидные компоненты). Группу **III** составили неидентифицированные компоненты.

Класс терпеноидов (группа **I**) в составе идентифицированных компонентов эфирного масла шалфея лекарственного представлен **монотерпенами и монотерпеноидами**, относящимися к биосинтетическим типам:

**туйана** – стереоизомерные  $\alpha$ - и  $\beta$ -туйоны (1133, 1144; 23,32/27,12); стереоизомерные туйолы (1154, 1170, 1180; 1,43/0,98); сабинол (1165; 0,14/0,06);  $\alpha$ -туйен (937; 0,03/0,02); сабинен (987; 0,03/0,02); 1-изопропил-4-метиленибицикло[3.1.0]гекс-2-ен (957; следы/следы);

**ментана** – 1,8-цинеол (1054; 9,32/8,75); лимонен (1045; 1,12/1,33); *n*-цимол (1039; 0,90/1,39);  $\alpha$ -терпинен (1031; 0,21/0,10);  $\alpha$ -фелландрен (1019; 0,06/0,04);  $\tau$ -терпинен (1072; 0,31/0,09); терпинолен (1104; 0,17/0,05); де-гидро-*n*-цимол (1105; 0,13/0,12); *цис*- $\beta$ -терпинеол (1121; 0,02/0,01); 4-терпинеол (1203; 0,95/0,67);  $\alpha$ -терпинеол

(1214; 0,52/0,32);  $\alpha$ -терпинилацетат (1369; 0,01/0,01); ментол (1195; 0,04/0,04); тимол (1301; 0,03/0,09); карвакрол (1292; 0,10/0,12); *цис*- и *транс*-карвеолы (1240 и 1252; 0,12/0,11); карвилацетат (1348; 0,06/0,05); карвон (1271; 0,19/0,06); *n*-мент-6-ен-2-он (1276; 0,13/0,11); фелландраль (1285; 0,19/0,14);

**пинана** –  $\alpha$ -пинен (950; 2,42/2,42);  $\beta$ -пинен (997; 1,00/0,53); *транс*-пинокарвеол (1174; 0,04/0,04); *транс*-пинокарвилацетат (1306; 0,35/0,40); 3-пинанон (1208; 0,06/0,04); 3,6,6-триметил-2-норпинанон (1192; 0,50/0,31); миртенол (1224; 0,22/0,21); миртенилацетат (1348; 0,11/0,13); 2,6,6-триметилбицикло-[3.1.1]гепт-2-ен-4-илацетат (1280; 0,01/0,01);

**камфана и изокамфана** – камфора (1183; 11,28/13,18); борнеол и изоборнеол (1200; 5,35/4,07); борнил-ацетат (сумма стереоизомеров, 1313, 1317; 3,90/2,75); 5-кетоборнилацетат (1490; 0,47/0,27);  $\alpha$ -кам-фоленаль (1149; 0,03/0,11); 1,7,7-триметилтрицикло[2.2.1.0,2,6]гептан (трициклен) – (939; 0,09/0,09); камфен (969; 2,36/2,41); 2-метил-5-(2-метил-3-метиленбицикло[2.2.1]гепт-2-ил)-2-пентен-1-ол (санталол) – (1842; 0,08/0,08);

**изоборнилана и фенхана** –  $\alpha$ -фенхен (965; 0,03/0,03); фенхон (1113; 0,01/0,01);

**метилированного циклогексана** –  $\beta$ -циклоцитраль (1250; 0,01/0,01);

**ациклических монотерпеноидов** –  $\beta$ -мирцен (993; 0,57/0,52); линалоол (1108; 1,06/0,68); линалоол эпоксид (1086; 0,14/0,15); линалилацетат (1258; 0,03/следы); 5-метил-2-(1-метилэтилиден)-4-гексеналь (1222; 0,28/0,43); 2-изопропилиден-3-метилгекса-3,5-диеналь (1229; 0,11/0,09); 2,6-диметил-3,7-октадиен-2,6-диол (1236; 0,10/0,08); *цис*-гераниол (нерол) – (1260; 0,04/0,06);

**Сесквитерпены и сесквитерпеноиды** представлены компонентами, входящими в **биогенетическое древо гермакрана** и относящимися к биосинтетическим типам:

**кадинана** –  $\alpha$ -копаен (1415; 0,14/0,07); 1-изопропил-7-метил-4-метилен-1,2,3,4,4а,5,6,8а-октагидронафталин (1517; 0,20/0,15); 1-изопропил-4,7-диметил-1,2,4а,5,6,8а-гексагидронафталин (1539; 0,02/0,02);  $\delta$ -ка-динен (1561; 0,10/0,04); кадина-1,3,5-триен (1570; 0,01/следы);  $\alpha$ -калакорен (1592; 0,02/0,03);

**эудесмана** –  $\alpha$ -селинен (1549; 0,02/0,01) и сесквитерпеновый лактон – эудесма-5,11(13)-диен-8,12-олид – (1922; отсутствует/0,06);

**аромадендрана** – 1,1,4,7-тетраметилдекагидро-1*H*-циклопропа[е]азулен-4-ол (стереоизомерные ледол и глобулол, 1662, 1669; 8,82/10,2); 1,1,4,7-тетраметил-1а,2,3,5,6,7,7а,7b-октагидро-1*H*-циклопропа[е]азулен (леден) – (1544; 0,12/0,11); леден оксид (и его стереоизомер, 1565, 1575; 0,04/0,14); аромадендрен (1454; 0,06/0,03); аромадендрен оксид (1597; 0,13/0,07); 1,1,4,7-тетраметилдекагидро-4а*H*-циклопропа[е]азулен-4а-ол (палюстрол) – (1637; 0,08/0,10); спатуленол (1638; 0,10/0,12);

**бурбонана** –  $\alpha$ -бурбонен (1431; 0,02/0,01);

**биогенетическое древо гумулана** представляют следующие идентифицированные компоненты –  $\alpha$ -кариофиллен (1508; 2,71/1,59);  $\beta$ -кариофиллен (1473; 3,24/1,54);  $\beta$ -кариофиллен оксид (1649; 1,62/0,82); 10,10-диметил-2,6-диметиленбицикло[7.2.0]ундекан (1478; 0,03/0,02); гумулен (1497; 0,02/0,03); 1,5,5,8-тетраметил-12-оксабицикло[9.1.0]додека-3,7-диен (1676; 2,00/1,50); 2,5,9-триметилциклоундека-4,8-ди-енон (1611; 0,04/0,03);

**ациклических сесквитерпеноидов** – неролидол (1578; 0,01/0,01);

В ряду **дитерпенов и дитерпеноидов** идентифицированы компоненты, относящиеся к биосинтетическому типу **лабдана**, – лабда-8(20),12,14-триен (биформен) – (1925; 0,07/0,08); лабда-8(20),14-диен-13-ол (1981; 4,53/5,18); лабд-14-ен-8,13-диол (склареол) – (1994; 0,31/0,29);

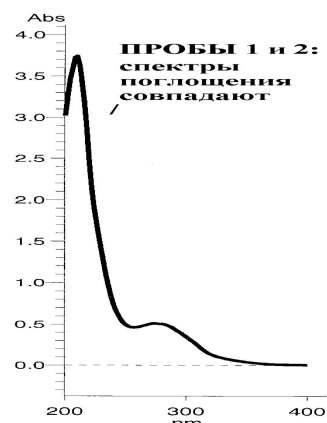
**Неизопреноидные компоненты (группа II)** – 1,1-диметил-2-(2-метил-2-пропенил)циклопропан (853; 0,08/0,10); 2-гексеналь (855; 0,03/0,03); 2,4-диметил-2,4-гептадиен (864; 0,02/0,02); 5-метил-1,3,6-гепта-триен (934; 0,01/0,01); 1-октен-3-ол (980; 0,13/0,13); 4-метилбицикло[2.2.2]октан-1-ол (1074; 0,01/0,02); 1,2,2,3-тетраметил-3-циклопентен-1-ол (1068; 0,01/0,01); 6-метил-5-(1-метилэтилиден)-6,8-нонадиен-2-он (1441; 0,05/0,02); геранилацетон (1463; 0,10/0,08); гексагидрофарнезилацетон (1836; 0,06/0,08); 2,2,6-триметил-6-(4-метил-3-циклогексен-1-ил)тетрагидро-2*H*-пиран-3-ол (1801; 0,03/0,05); *n*-винилгваякол (1338; 0,05/0,02); *n*-эвгенол (1381; 0,10/0,05); 6-аллил-4-метокси-1,3-бензодиоксол (миристицин) – (1553; следы/0,03); жасмон (1428; следы/следы); 2,5,8-триметил-1,2-дигидронафталин (1435; 0,01/следы);

**Неидентифицированные компоненты (группа III)** – (% 4,67/6,19).

Таким образом, качественный состав образцов эфирного масла, полученного из свежесушенного сырья (ПРОБА 1) и хранившегося в течение 5-и лет (ПРОБА 2), в целом идентичен. Однако в ПРОБЕ 2 в значительном числе случаев наблюдали увеличение относительного содержания некоторых компонентов, с карбонильной функцией или ароматическим ядром, например, таких, как стереоизомерные туйоны, камфора,  $\alpha$ -камфоленаль, 5-метил-2-(1-метилэтилиден)-4-гексеналь, а также *n*-цимол, тимол, карвакрол и 6-аллил-4-метокси-1,3-бензодиоксол (миристицин).

При этом в ПРОБЕ 2 довольно часто наблюдали снижение относительного содержания компонентов, содержащих гидроксильную, эпоксидную функции или *O*-ацетильную группу, а также – некоторых компонентов, относящихся к моно-, би- и трициклическим терпенам, претерпевающих окисление двойных связей, например, таких, как линалоол, линалилацетат, борнеол и стереоизомерные борнилацетаты, 5-кетоборнилацетат, стереоизомерные туйолы, *цис*-сабинол, 4-терпинеол,  $\alpha$ -терпинеол, аромандрен оксид,  $\beta$ -кариофиллен оксид, 1,5,5,8-тетраметил-12-оксабицикло[9.1.0]додека-3,7-диен, а также  $\beta$ -пинен,  $\alpha$ -терпинен,  $\tau$ -терпинен, аромандрен,  $\alpha$ -копаен,  $\delta$ -кадинен, 1-изопропил-7-метил-4-метил-1,2,3,4,4а,5,6,8а-октагидро-нафталин,  $\alpha$ - и  $\beta$ -кариофиллены. Примечательно, что в ПРОБЕ 2 наблюдали появление сесквитерпенового лактона эудесманового типа – эудесма-5,11(13)-диен-8,12-олида, – образование которого можно объяснить процессами окислительной циклизации.

В ходе спектрофотометрического исследования образцов эфирного масла (спиртовой раствор, эфирное масло – EtOH = 1 : 1000) шалфея лекарственного (ПРОБА 1 и ПРОБА 2) регистрировали сигналы только в УФ-области – два максимума поглощения при  $\lambda = 273$  и 235 нм. Различий в спектрах поглощения ПРОБ 1 и 2 не обнаружено (рис.).



Спектры поглощения растворов эфирного масла шалфея лекарственного: ПРОБЫ 1 и 2 (эфирное масло – EtOH = 1 : 1000)

## ИСТОРИЯ И СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ РАСТЕНИЙ ФЛОРЫ КАЗАХСТАНА

Г.А. Атажанова

АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», Караганда, 100009  
(Республика Казахстан), e-mail: arglabin@phyto.kz

Исследования по химии эфирных масел растений, а именно их компонентного состава, выполненные во второй половине XIX и в первой половине XX в., способствовали развитию методов выделения и идентификации моно- и сесквитерпеноидов, изучению тонкого строения их молекул, а также органической химии в целом. Особые заслуги в изучении эфирных масел принадлежат Е.Е. Вагнеру, Б.Н. Рутовскому, Г.П. Пигулевскому, Е.В. Вульффу, В.И. Нилову, М.И. Горяеву, А.Д. Дембицкому. Использование доступных в 50–60-х годах методов газовой и газожидкостной хроматографии крайне ограничивало изучение компонентного состава эфирных масел. В этом плане, дикорастущая флора Средней Азии и Казахстана обладает неисчерпаемыми потенциальными возможностями в силу ее недостаточной изученности. В течение ряда лет (1948–1986 г.) сотрудниками лаборатории химии растений Института химических наук АН КазССР исследованы химические составы дикорастущих полыней, мят, можжевельников, ферул, зизифор, тысячелистников, пижм, перовских, произрастающих в Казахстане и Средней Азии.

Под руководством М.И. Горяева были изучены эфирные масла 120 видов растений флоры Казахстана, из них исследован состав эфирных масел 66 видов полыни [1–3]. Многие полыни оказались камфороносными, 20 видов полыней – сантониносными. Среди эфирных масел в 25 видах полыни (*A. austriaca*, *A. glabella*, *A. pontica* и т.д.) отмечено присутствие азуленообразующих сесквитерпенов. Фундаментальное исследование эфирных масел растений природной флоры, осуществленное академиком АН КазССР М.И. Горяевым, начатое в трудные послевоенные годы и длившееся почти полвека, позволило использовать состав терпенов для идентификации видов и форм, выявления перспективных внутривидовых хемоформ растений, имеющих практическое значение. На основании изучения генезиса терпеноидов в онтогенезе отдельных таксонов определены некоторые закономерности биогенеза терпеноидов в растениях. Результаты о свойствах, составе эфирного масла представлены в монографиях и в более чем 200 научных статьях.

Работы М.И. Горяева в области химии природных соединений получили признание и за рубежом. Его тесное сотрудничество с чехословацкими учеными завершилось опубликованием совместной монографии «Методы исследования эфирных масел», в которой большое внимание уделено применению газохроматографического и спектрального методов исследований [4].

К настоящему времени из 1025 видов эфиромасличных растений Казахстана, компонентный состав эфирных масел методом хромато-масс-спектрометрии определен только у 10% из них. Имеющаяся сырьевая база по доступным моно- и сесквитерпеноидам эфирных масел растений Казахстана практически не используется как возобновляемый химический материал для синтеза новых биологически активных соединений.

Флора Казахстана представлена более чем 6000 видами высших растений, среди которых 667 относятся к эндемичным, т.е. произрастающих исключительно в данном регионе, и большинство из них практически не изучено на содержание биологически активных веществ. Нами методом хромато-масс-спектрометрии изучен компонентный состав эфирных масел из 126 видов растений флоры Казахстана. При этом химический состав эфирных масел 78 видов растений изучен впервые, среди них 23 эндемичных. Основными компонентами определены 1,8-цинеол, камфора, линалоол, тимол,  $\alpha$ -пинен [5].

Как показывают данные ГЖХ-МС практически в каждом из представленных образцов эфирных масел содержатся неидентифицированные компоненты, содержание которых варьирует в пределах 0,01–29,96%. Из 29 видов растений рода *Artemisia* 6 являются перспективными – *Artemisia glabella* Kar. et Kir., *Artemisia lessingiana* Bess., *Artemisia nitrosa* Web. ex Stechm., *Artemisia scoparia* Waldst. et Kit., *Artemisia sericea* Web. ex Stechm., *Artemisia tournefortiana* Reichenb. Для рода *Thymus*, из девяти видов интересным объектом исследования является *Thymus roseus* Schipcz., а среди 7-и видов растений рода *Juniperus* – 2 вида – *Juniperus chinensis* L., *Juniperus sibirica* Burgsd. В эфирном масле *Pulicaria prostrata* (Gilib.) Aschers. обнаружен неидентифицированный компонент в количестве 9,9%, а в эфирном масле *Doronicum altaicum* Pall. – с содержанием 17,9%. Самым перспективным из исследованных образцов оказалось эфирное масло *Bupleurum multinerve* DC. – в нем найдено неидентифицированное соединение в количестве 29,9%. В остальных образцах присутствуют неохарактеризованные соединения, но в малых количествах [6–7].

В результате проведенных исследований в изученных образцах обнаружены неизвестные соединения, однако их выделение сдерживает низкий выход эфирных масел и минорное содержание в них индивидуальных соединений.

В плане создания новых фармакологических препаратов изученные на компонентный состав эфирные масла, природные моно- и сесквитерпеноиды (компоненты эфирных масел), их производные испытаны на биологическую активность.

По результатам испытаний выделенных из эфирных масел монотерпеноидов и полученных на их основе производных на антимикробную активность установлено, что все представленные образцы обладают ингибирующим действием в отношении тех или иных микроорганизмов. Наибольший интерес для дальнейшего изучения и выделения индивидуальных компонентов представляют эфирные масла *Hyssopus cuspidatus*, *Thymus vulgaris*, *Thymus dmitrievae*, *Thymus sibiricus*, *Juniperus virginiana*, *Juniperus sargentii*, *Juniperus conferta*, *Tanacetum ulutavicum*, *Thymus crebrifolius*, *Thymus roseus*, обладающие выраженным антибактериальным действием по отношению к грамположительным штаммам (*St. aureus*, *Bac. subtilis*). Также образцы эфирных масел, *Thymus dmitrievae*, *Thymus vulgaris*, *Thymus sibiricus*, *Seseli* проявившие в отношении к грамотрицательной бактерии (*E. coli*) выраженную антибактериальную активность.

В результате исследования анальгетической активности образцов эфирных масел, терпеноидов и их производных, проведенных на модели «уксусных корчей», установлено, что эфирное масло котовника украинского обладает анальгетической активностью, ингибируя «уксусные корчи» на 85%, превосходя препарат сравнения анальгин (ингибирование составило 65%).

Скрининг на противотуберкулезную активность показал выраженное действие эфирного масла *Artemisia filatovae* A.N. Kuprijanov по отношению к разным видам микобактерий туберкулеза (микобактерии человеческого вида (H37RV и мультирезистентной к лекарственным средствам культуры, птичий и бычий штаммы).

Сравнительно высокой цитотоксической активностью в ряду исследованных эфирных масел, терпеноидов и их производных обладают эфирные масла *Artemisia glabella*, *Thymus crebrifolius* и индивидуальные компоненты эфирных масел – сабинол и сабинилацетат.

По результатам доклинических и клинических испытаний лекарственная форма «Эферол» на основе эфирного масла *Artemisia glabella* Kar. et Kir. рекомендована как противовоспалительное, антибактериальное средство для применения в пульмонологии и фтизиатрии и «Дарменин» на основе эфирного масла *Artemisia cina* Berg как противогрибковое средство в дерматологии. При включении ингаляций препаратом «Эферол» в комплексное лечение 94 больных с легочным туберкулезом выявлены: уменьшение бактериовыделения, одышки, кашля и положительная динамика рассасывания инфильтрации.

Нами разработан технологический регламент производства субстанции нового оригинального фитопрепарата «Аяфрол» ранозаживляющего и противовоспалительного действия с учетом требований GMP на основе эфирного масла *Ajania fruticulosa* (Ledeb.) Poljak, согласно которому будет организовано производство опытных партий субстанций и лекформы препарата для фармакологических исследований и стандартизации.

Таким образом, результаты многоаспектного исследования эфиромасличных растений флоры Казахстана свидетельствуют об их перспективности в качестве источников новых биологически активных соединений, в особенности терпеноидного класса. Полученные данные о химическом составе эфирных масел, строении молекул и фармакологических свойствах выделенных терпеноидов позволяют создать достаточную базу для дальнейшего расширения и углубления исследований в области биоорганической химии, фармакологии и технологии лекарств.



## Список литературы

1. Горяев М.И. Эфирные масла полыней // Изв. АН КазССР, сер.хим. 1949. Вып. 3. С. 102–103.
2. Горяев М.И. Эфирные масла флоры СССР. Алма-Ата, 1951. 501 с.
3. Горяев М.И. Характеристика химических соединений, входящих в состав эфирных масел. Алма-Ата, 1953. 542 с.
4. Горяев М.И., Плива И. Методы исследования эфирных масел. Алма-Ата, 1962. 751 с.
5. Атажанова Г.А. Компонентный состав и биологическая активность эфирных масел эндемичных растений Казахстана // Химия природных соединений. 2008. №2. С. 209–211.
6. Атажанова Г.А., Садырбеков Д.Т. Компонентный состав эфирных масел растений. Поиск новых соединений, выделение и установление строения // Терпеноиды: достижения и перспективы применения в области химии, технологии производства и медицины. Караганда, 2008. С. 105–118.
7. Атажанова Г.А. Биологически активные терпеноиды эфирных масел и практические аспекты их применения // Терпеноиды: достижения и перспективы применения в области химии, технологии производства и медицины. Караганда, 2008. С. 118–138.

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ ЭВКАЛИПТА ПРУТОВИДНОГО (*EUCALYPTI VIMINALIS*) И ПРЕПАРАТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

**Д.В. Павлова, И.А. Платонов, Ю.Б. Мышенцева, Н.В. Никитченко**

*Самарский государственный аэрокосмический университет, Московское шоссе, 34, Самара, 443086 (Россия), e-mail: pia@ssau.ru*

В связи с широким распространением в последнее время препаратов растительного происхождения, встает вопрос безопасности применения данных препаратов в связи с частой фальсификацией продукции, особенно известных производителей. Поэтому необходимо совершенствовать методы оценки происхождения растительных препаратов.

В данной работе проводились исследования компонентного состава эвкалипта прутовидного и препаратов, сделанных на его основе. Исследование проводилось посредством анализа газовой фазы препарата хромато-масс-спектрометрическим методом. Работу проводили на газовом хроматографе Focus GC, совмещенным с масс-селективным детектором с ионизацией электронным ударом DSQII производства Thermo Electron Corporation. Колонка Тг-5ms длиной 30 м×0,25мм. Условия хроматографирования: термостат колонок 40 °С (5 мин) – 5 °С/мин – 80 °С (15 мин) – 7 °С/мин – 150 °С (5 мин), испаритель – 200 °С, переходная камера 240 °С, ионный источник – 240 °С. Скорость газа-носителя гелия – 1мл/мин. Деление потока 1 : 40. Объем вводимой пробы – 1 мл. Идентификация соединений проводилась по библиотеке спектров NIST.

Образцы для исследования получены с кафедры фармакогнозии СамГМУ.

Образец травы массой 3 г помещали в стеклянный пенициллиновый флакон, герметично закрывали резиновой пробкой с фторопластовой прокладкой, выдерживали при температуре 25 °С в течение 5 ч, затем нагревали при 100 °С в течение 20 мин, отбирали пробу объемом 1 мл нагретым медицинским шприцем и вводили в испаритель хроматографа. Анализ препаратов на основе эвкалипта проводили методом отбора газовой фазы над образцом без предварительного нагрева с последующим хромато-масс-спектрометрическим анализом.

Хромато-масс-спектрометрический анализ показал, что газовая фаза образца эвкалипта прутовидного содержит более 50 компонентов, среди которых углеводороды, спирты, альдегиды, однако основными веществами, входящими в его состав являются терпеновые и сесквитерпеновые углеводороды. Терпеновые соединения входят в состав эфирного масла растения и обуславливают его сильный аромат. Доминирующими соединениями являются 1R- $\alpha$ -пинен (39,52%), камфен (2,07%),  $\beta$ -пинен (11,31%),  $\alpha$ -филандрен (1,15%),  $m$ -цимен (4,89%), эвкалиптол (цинеол) (37,10%), они составляют 96,04% всех летучих компонентов газовой фазы исследуемого образца. Содержание других терпеновых углеводородов составляет 2,46%. Суммарное содержание альдегидов в пробе составляет 0,38%. В то же время эвкалипт обладает значительным количеством производных азулена. В паровой фазе образца их присутствует 0,49% от общего количества. Но температура кипения азулена и его производных выше 200 °С, поэтому небольшое содержание его в паро-воздушной пробе лишь констатирует факт его присутствия в растительном препарате и не говорит о его истинном содержании. Содержание остальных соединений составляет менее 1% от общего количества летучих компонентов.

При исследовании препаратов, в состав которых входит экстракт эвкалипта, обнаружено преобладание тех же веществ, что и в растительном сырье эвкалипта. Установлено, что в состав газовой фазы эфирного масла эвкалипта входят 1R- $\alpha$ -пинен, камфен,  $\beta$ -пинен,  $\beta$ -мирцен,  $\alpha$ -филандрен,  $\alpha$ -терпинен,  $m$ -цимен,  $m$ -мента-6,8-диен( R )-(+)-, эвкалиптол (цинеол),  $\gamma$ -терпепен,  $p$ -мент-1-ен-8-ол.

Настойка эвкалипта представлена тем же составом, за исключением  $\alpha$ -терпинена, р-мент-1-ен-8-ола. Что можно объяснить меньшей концентрации целевых компонентов в настойке, нежели в самом эфирном масле эвкалипта.

Препарат «Дентос» имеет в своем составе настойку эвкалипта как один из компонентов, поэтому количественное содержание 1R- $\alpha$ -пинена, камфена,  $\beta$ -пинена, *m*-цимена, эвкалиптола,  $\gamma$ -терпенена практически одинаковое.

Компоненты, входящие в состав препаратов с заявленным содержанием эфирного масла эвкалипта, свидетельствуют о действительном его присутствии.

Таким образом, сопоставление хроматографических спектров паровой фазы самого растения и препаратов его основе, позволяет провести идентификацию компонентного состава и определить присутствие экстракта заявленного растения в препарате, созданном с его применением.

#### Компонентный состав эвкалипта прутовидного и препаратов на его основе

| №   | Время удерживания | Название компонента                                                                     | Совпадение с библиотечкой, % | % $\Sigma$ Q                 |                         |                    |                   |
|-----|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------|--------------------|-------------------|
|     |                   |                                                                                         |                              | Растительное сырье эвкалипта | Эфирное масло эвкалипта | Настойка эвкалипта | Препарат «Дентос» |
| 1   | 2                 | 3                                                                                       | 4                            | 5                            | 6                       | 7                  | 8                 |
| 1.  | 0,83              | 3-циклопентен 1,2-диол, <i>цис</i>                                                      | 77                           | 0,01                         |                         |                    |                   |
| 2.  | 0,94              | Буганаль 3-метил                                                                        | 86                           | 0,15                         |                         |                    |                   |
| 3.  | 1,16              | Фуран 2-этил                                                                            | 87                           | 0,14                         |                         |                    |                   |
| 4.  | 1,30              | Метил циклогексан                                                                       | 78                           | 0,01                         |                         |                    |                   |
| 5.  | 1,43              | 1-пентанол                                                                              | 85                           | 0,04                         |                         |                    |                   |
| 6.  | 1,66              | 2-пентаналь                                                                             | 77                           | 0,06                         |                         |                    |                   |
| 7.  | 2,07              | гексаналь                                                                               | 85                           | 0,11                         |                         |                    |                   |
| 8.  | 2,72              | Фурфураль                                                                               | 86                           | 0,02                         |                         |                    |                   |
| 9.  | 3,07              | 2-гексаналь (E)                                                                         | 67                           | 0,03                         |                         |                    |                   |
| 10. | 3,61              | 3-метил-1-нонен-3-ен                                                                    | 80                           | 0,02                         |                         |                    |                   |
| 11. | 4,35              | 2-борнен                                                                                | 88                           | 0,04                         |                         |                    |                   |
| 12. | 4,82              | 2(10) Пинен (1S,5S)-(-)-                                                                | 85                           | 0,11                         |                         | 0,25               | 0,29              |
| 13. | 5,25              | 3-туйен                                                                                 | 90                           | 0,02                         |                         |                    | 1,81              |
| 14. | 5,53              | 1R- $\alpha$ -пинен                                                                     | 94                           | 39,52                        | 11,50                   | 74,09              | 60,78             |
| 15. | 6,01              | Камфен                                                                                  | 94                           | 2,07                         | 0,10                    | 1,78               | 1,67              |
| 16. | 6,34              | Бицикло[3,1,0]гекс-2-ен, 4-метилен-1                                                    | 84                           | 0,17                         |                         |                    |                   |
| 17. | 6,77              | Бензальдегид                                                                            | 74                           | 0,01                         |                         |                    |                   |
| 18. | 7,37              | $\beta$ -пинен                                                                          | 99                           | 11,31                        | 0,80                    | 8,03               | 11,54             |
| 19. | 8,31              | 2,3-дигидро-1,8-цинеол                                                                  | 79                           | 0,02                         |                         |                    |                   |
| 20. | 8,50              | $\beta$ -мирцен                                                                         | 79                           | 0,08                         | 0,41                    | 0,11               | 0,12              |
| 21. | 8,91              | $\alpha$ -филандрен                                                                     | 93                           | 1,15                         | 0,53                    | 0,18               | 0,16              |
| 22. | 9,62              | $\alpha$ -терпинен                                                                      | 88                           | 0,15                         | 0,12                    |                    |                   |
| 23. | 10,13             | <i>m</i> -цимен                                                                         | 94                           | 4,89                         | 3,42                    | 5,63               | 7,80              |
| 24. | 10,43             | D-лимонен                                                                               | 94                           | 0,01                         |                         | 1,56               | 2,34              |
| 25. | 10,53             | Эвкалиптол (цинеол)                                                                     | 93                           | 37,10                        | 81,19                   | 7,89               | 5,95              |
| 26. | 12,16             | $\gamma$ -терпенен                                                                      | 93                           | 0,43                         | 1,52                    | 0,47               | 0,88              |
| 27. | 13,13             | Линалоол оксид                                                                          | 74                           | 0,02                         |                         |                    |                   |
| 28. | 13,93             | p-мента-1,4(8)-диен                                                                     | 88                           | 0,04                         | 0,05                    |                    |                   |
| 29. | 14,24             | Камфенол-6                                                                              | 74                           | 0,02                         |                         |                    |                   |
| 30. | 15,09             | <i>цис</i> -гераниол                                                                    | 79                           | 0,01                         |                         |                    |                   |
| 31. | 15,43             | Фенкол экзо-                                                                            | 90                           | 0,19                         |                         |                    |                   |
| 32. | 16,35             | $\alpha$ -камфоленал                                                                    | 87                           | 0,02                         |                         |                    |                   |
| 33. | 16,88             | <i>транс</i> -пинокарвеол                                                               | 89                           | 0,17                         |                         |                    |                   |
| 34. | 18,12             | Борнил хлорид                                                                           | 87                           | 0,05                         |                         |                    |                   |
| 35. | 18,50             | 2(10)-пинен 3-он(n)-                                                                    | 87                           | 0,06                         |                         |                    |                   |
| 36. | 18,75             | Борнеол                                                                                 | 91                           | 0,11                         |                         |                    |                   |
| 37. | 19,56             | p-мент-1-ен-4-ол                                                                        | 85                           | 0,20                         |                         |                    |                   |
| 38. | 20,57             | p-мент-1-ен-8-ол                                                                        | 93                           | 0,18                         | 0,29                    |                    |                   |
| 39. | 20,94             | 2-пинен-10-ол                                                                           | 80                           | 0,02                         |                         |                    |                   |
| 40. | 21,25             | 4(10)Туйен-3-ол, стереоизомер                                                           | 79                           | 0,01                         |                         |                    |                   |
| 41. | 22,51             | Фенкил ацетат                                                                           | 77                           | 0,01                         |                         |                    |                   |
| 42. | 22,79             | Изоборнил формат                                                                        | 75                           | 0,01                         |                         |                    |                   |
| 43. | 24,23             | p-мент-6-ен-2-он (S)+(+) -                                                              | 81                           | 0,01                         |                         |                    |                   |
| 44. | 24,57             | p-мент-1-ен-3-он                                                                        |                              | 0,01                         |                         |                    |                   |
| 45. | 28,92             | p-мент-8-ин-1-ол ацетат                                                                 | 90                           | 0,07                         |                         |                    |                   |
| 46. | 29,47             | Копаен                                                                                  | 91                           | 0,05                         |                         |                    |                   |
| 47. | 30,01             | 1H-циклопроп(е)азулен дека- гидро-1,1,7-триметил-4- метил-, [1aR-(1aá,4aá,7á,7aá,7bá)]- | 79                           | 0,01                         |                         |                    |                   |

| 1   | 2     | 3                                                                                                    | 4  | 5    | 6 | 7 | 8 |
|-----|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|------|---|---|---|
| 48. | 30,36 | 1Н-циклопроп[е]азулен, 1а,2,3,4,4а,5,6,7b-октагидро-1,1,4,7-тетраметил-, [1aR-(1aà,4à,4aá,7bà)]-     | 92 | 0,07 |   |   |   |
| 49. | 30,57 | Кариофиллен                                                                                          | 92 | 0,04 |   |   |   |
| 50. | 30,86 | 1Н-циклопропа[а]нафталин, 1а,2,3,5,6,7,7а,7b октагидро-1,1,7,7а-тетраметил-, [1aR-(1aà,7à,7aá,7bà)]- | 91 | 0,02 |   |   |   |
| 51. | 31,05 | 1Н-циклопроп[е]азулен, декагидро-1,1,7-триметил-4-метилен-                                           | 93 | 0,34 |   |   |   |
| 52. | 31,55 | 1Н-циклопроп[е]азулен, декагидро-1,1,7-триметил-4-метилен-, [1aR-(1aà,4aá,7à,7aá,7bà)]-              | 90 | 0,04 |   |   |   |
| 53. | 32,13 | Эвдесмол 4(14),11-диен                                                                               | 85 | 0,01 |   |   |   |
| 54. | 32,35 | Нафталин, 1,2,3,5,6,7,8,8а-октагидро-1,8а-диметил-7-(1-метилэтинил)-, [1R-(1à,7á,8aà)]-              | 75 | 0,02 |   |   |   |
| 55. | 34,07 | 1Н-циклопроп[е]азулен, декагидро-1,1,7-триметил-4-метилен                                            |    | 0,03 |   |   |   |
| 56. | 34,94 | γ-эвдесмол                                                                                           | 86 | 0,02 |   |   |   |
| 57. | 35,26 | Эвдесм-4(14)-ен-11-ол                                                                                | 87 | 0,10 |   |   |   |

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДОКРИТИЧЕСКОГО CO<sub>2</sub>-ЭКСТРАКТА МЯТЫ ПЕРЕЧНОЙ (*MINTHA PIPERITA* L.)

**М.С. Бобылева<sup>1</sup>, Н.С. Куликов<sup>1</sup>, А.А. Вьюков<sup>2</sup>, А.Н. Трубников<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Ленинские горы, 1-3, Москва, 119991 (Россия), e-mail: kulikov@phys.chem.msu.ru

<sup>2</sup>ООО «Биоцевтика», ул. Набережная речного флота, 1, Дедовск, Московская обл., 143532 (Россия)

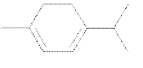
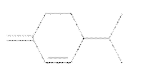
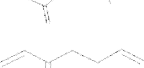
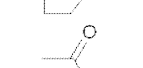
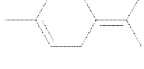
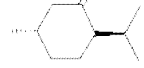
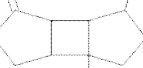
Мята перечная является важнейшей лекарственной и эфиромасличной культурой. Эфирное масло этого растения обладает антисептическим, болеутоляющим, спазмолитическим, седативным и антиоксидантным действием, что обуславливает его широкое применение в производстве лекарственных препаратов. Кроме того, эфирное масло мяты используют в парфюмерной и пищевой промышленности, в производстве ликероводочных и безалкогольных напитков, для ароматизации табака, а также в качестве сырья для выделения ментола. Для получения эфирного масла используют, как правило, метод гидродистилляции, основными компонентами, наряду с ментолом, являются ментон и изоментон.

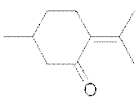
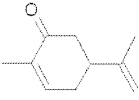
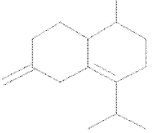
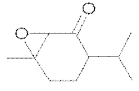
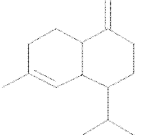
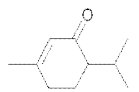
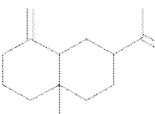
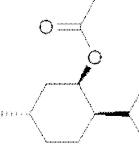
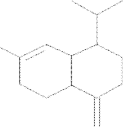
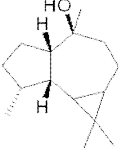
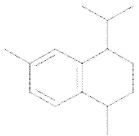
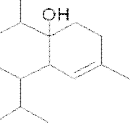
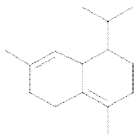
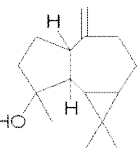
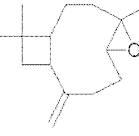
В настоящей работе исследован компонентный состав эфирного масла мяты перечной, полученный экстракцией сжиженным диоксидом углерода. Экстракт получали в режиме низкотемпературной докритической CO<sub>2</sub>-экстракции (6,5 МПа, 23–28 °С) из воздушно сухого сырья. Исследование компонентного состава проводили на хромато-масс-спектрометре Finnigan MAT 112S в режиме электронного удара (70 эВ), температура источника ионов – 180–220 °С, температура интерфейса – 250 °С, скорость сканирования – 1 сек/декаду. Для газохроматографического разделения использовали капиллярную колонку с привитой жидкой фазой DB-1 (60 м × 0,25 мм) в режиме программирования температуры от 40 °С (10 мин) до 280 °С со скоростью 3 °С/мин, газ-носитель – гелий. Содержание компонентов вычисляли по площадям хроматографических пиков без использования корректирующих коэффициентов. Для идентификации использовали электронные базы данных масс-спектров NIST 2005 и Wiley 7, а также индексы удерживания.

В полученном CO<sub>2</sub>-экстракте мяты перечной идентифицировано 46 компонентов, химическое строение и содержание которых приведены в таблице. Его основу составляют терпены (3,4%), терпеновые спирты и терпеноиды (84%), сесквитерпены и сесквитерпеноиды (6,2%). Как и для эфирного масла, полученного методом гидродистилляции, для исследованного образца характерно преобладание окисленных монотерпеновых соединений, среди которых ментон (22%), ментол (22%) и L-карвон (25%). Следует отметить также высокое содержа-

ние 1,8-цинеола (2%), изоментона (3%) и ментилацетата (3%). В ряду сесквитерпенов в исследованном образце доминируют  $\beta$ -кариофиллен - 3%, гермакрен D – 0,8%,  $\beta$ -бурбонен – 0,6%, виридифлорен – 0,2% и  $\beta$ -элемен – 0,2%. В исследованном масле мяты также обнаружены также дитерпеновые спирты – *цис*- и *транс*-фитолы, содержание которых в сумме составляет около 1%.

Химический состав докритического CO<sub>2</sub>-экстракта мяты перечной (*Mintha piperita* L.)

| №  | Наименование компонента | Время удерживания | Структурная формула                                                                 | % содержания в смеси | №  | Наименование компонента      | Время удерживания | Структурная формула                                                                   | % содержания в смеси |
|----|-------------------------|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|----|------------------------------|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| 1  | 2                       | 3                 | 4                                                                                   | 5                    | 6  | 7                            | 8                 | 9                                                                                     | 10                   |
| 1  | $\alpha$ -туйен         | 23:55             |    | 0,06                 | 7  | $\alpha$ -терпинен           | 29:40             |    | 0,1                  |
| 2  | $\alpha$ -пинен         | 24:20             |    | 0,2                  | 8  | $\beta$ -фелландрен          | 30:24             |    | 0,1                  |
| 3  | Сабинен                 | 26:50             |    | 0,2                  | 9  | 1,8-цинеол                   | 30:28             |    | 2                    |
| 4  | $\beta$ -пинен          | 27:03             |    | 0,3                  | 10 | Лимонен                      | 30:35             |    | 2                    |
| 5  | Мирцен                  | 28:07             |    | 0,1                  | 11 | $\gamma$ -терпинен           | 32:15             |    | 0,2                  |
| 6  | $\alpha$ -фелландрен    | 28:52             |    | 0,1                  | 12 | <i>транс</i> -сабиненгидрат  | 32:40             |    | 0,2                  |
| 13 | Терпинолен              | 34:05             |   | 0,04                 | 25 | Ментилацетат                 | 44:56             |   | 3                    |
| 14 | Ментон                  | 37:21             |  | 22                   | 26 | Изоментилацетат              | 45:38             |  | 0,1                  |
| 15 | Изоментон               | 37:53             |  | 3                    | 27 | $\beta$ -бурбонен            | 49:52             |  | 0,6                  |
| 16 | Ментонфуран             | 38:09             |  | 0,9                  | 28 | $\beta$ -элемен              | 50:03             |  | 0,2                  |
| 17 | Неоментол               | 38:27             |  | 1                    | 29 | $\beta$ -кариофиллен         | 51:31             |  | 3                    |
| 18 | Ментол                  | 39:02             |  | 22                   | 30 | $\beta$ -цедрен              | 51:50             |  | 0,1                  |
| 19 | $\alpha$ -терпинеол     | 39:55             |  | 0,1                  | 31 | <i>E</i> - $\beta$ -фарнезен | 52:38             |  | 0,4                  |

| 1  | 2                 | 3     | 4                                                                                   | 5    | 6  | 7                                                   | 8       | 9                                                                                     | 10   |
|----|-------------------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------|------|----|-----------------------------------------------------|---------|---------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 20 | Пулегон           | 41:53 |    | 4    | 32 | $\alpha$ -гумулен                                   | 52:56   |    | 0,07 |
| 21 | L-карвон          | 42:16 |    | 25   | 33 | 2-изопропил-5-метил-9-метиле-бицикло[4.4.0]дец-1-ен | 53:14   |    | 0,2  |
| 22 | Пиперитон эпоксид | 42:34 |    | 0,1  | 34 | Гермакрен D                                         | 54:04   |    | 0,8  |
| 23 | Пиперитон         | 42:40 |    | 0,4  | 35 | $\beta$ -селинен                                    | 54:31   |    | 0,04 |
| 24 | Неоментилацетат   | 44:03 |    | 0,2  | 36 | Виридифлорен                                        | 54:45   |    | 0,2  |
| 37 | $\gamma$ -кадинен | 55:21 |   | 0,07 | 42 | Виридифлорол                                        | 58:43   |   | 0,2  |
| 38 | Каламенен         | 55:33 |  | 0,1  | 43 | Кубенол                                             | 59:29   |  | 0,06 |
| 39 | $\delta$ -кадинен | 55:42 |  | 0,05 | 44 | E-фитол                                             | 1:07:45 | $C_{20}H_{40}O$                                                                       | 0,8  |
| 40 | Спатуленол        | 57:58 |  | 0,1  | 45 | Z-фитол                                             | 1:09:13 | $C_{20}H_{40}O$                                                                       | 0,2  |
| 41 | Кариофилленоксид  | 58:09 |  | 0,04 | 46 | Пальмитиновая кислота                               | 1:12:02 | $C_{16}H_{32}O_2$                                                                     | 0,3  |

# СОДЕРЖАНИЕ РУТИНА В ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЯХ БОТАНИЧЕСКОГО САДА БФУ им. И. КАНТА (КАЛИНИНГРАД)

П.В. Масленников

*Балтийский федеральный университет им. И. Канта, ул. Университетская, 2, Калининград,  
236040 (Россия), E-mail: pashamaslennikov@mail.ru*

Поиск и исследование перспективных природных источников веществ, обладающих антирадикальной (АРА) и антиоксидантной (АОА) активностью, является весьма актуальной задачей. Нарушение естественного баланса скорости свободнорадикального окисления и активности антиоксидантной защиты организма, возникающее под воздействием неблагоприятных факторов (загрязнение окружающей среды, хронический эмоциональный стресс, высокое содержание легкоусвояемых углеводов и жиров в рационе с одновременным снижением содержания биоантиокислителей), по данным исследований, играет важную роль в патогенезе многих заболеваний – сердечно-сосудистых, онкологических, нейродегенеративных, эндокринных [1].

Лекарственные растения составляют особую группу объектов исследования – благодаря высокой биологической активности, с одной стороны, и практической не изученности накопления в них антиоксидантов фенольного типа, с другой. Показательно, что в последние годы отношение клиницистов к лекарственным растениям кардинальным образом изменилось: подчеркивается важность последних в сохранении и поддержании здоровья населения. Показано, что лекарственные растения являются важным источником поступления биологически активных веществ (БАВ) для организмов высших трофических уровней, в том числе и человека [2]. Лечебное действие многих видов лекарственных растений связано с наличием в них фармакологически активных веществ, которые при поступлении в организм животных и человека проявляют физиологически активные свойства и оказывают целебное действие.

Значительное количество природных антиоксидантов фенольного класса, присутствующих в лекарственных травах, обуславливают их антиоксидантное, противовоспалительное, антимикробное, спазмолитическое и нейропротекторное действие [6, 7]. Самым важным свойством многих фенольных соединений является их участие в окислительно-восстановительных реакциях и в процессах нейтрализации АФК [3]. По механизму действия флавоноиды можно отнести к антиоксидантам, обрывающим цепи – веществам, молекулы которых более реакционно-способны, чем их радикалы. Они легко отдают свои электроны, превращая радикал, с которым они прореагировали, в молекулярный продукт, а сами при этом превращаются в слабый феноксил-радикал, не способный участвовать в продолжении цепной реакции [3].

Содержание флавоноидов в растительном сырье является важнейшим показателем его биологической ценности. Флавоноидсодержащие растения представляют собой единственный источник сырья для получения Р-витаминных препаратов, обладающих антиоксидантными свойствами. Так, например, в фармацевтической практике широко используются катехины из листьев чая, гесперидин – из отходов цитрусовых, рутины из гречихи [4]. Большое значение имеют флавоноиды в мясо-консервной промышленности. Установлено, что флавоноиды в комплексе с аскорбиновой кислотой ускоряют протеолиз мяса и мясных продуктов. Флавонолы, ди-гидрофлавонолы и катехины могут применяться для стабилизации пищевых жиров, благодаря своим антиоксидантным свойствам, и вполне могут использоваться в качестве заменителей синтетических консервантов [4]. Полифенольные вещества, в качестве пищевых добавок, могут улучшать вкусовые и потребительские качества различных продуктов питания [4].

Цель настоящей работы – исследовать содержание рутина в лекарственных растениях и выявить перспективные виды с максимальным содержанием фенольных веществ и антиоксидантной активностью.

Исследовалось содержание рутина в лекарственных растениях из коллекции Ботанического сада БФУ им. И. Канта (Калининград). Для исследования были собраны листья и стебли растений в период цветения в сроки наибольшего содержания действующих веществ, индивидуальные для каждого вида растений (июнь – август 2010 г.), в соответствии с методическими рекомендациями [5]. Количественное определение рутина проводилось титрационным методом, в качестве индикатора использовали индигокармин, который вступает в реакцию с перманганатом калия после того, как окислится весь рутин. Экспериментально установлено, что 1 мл 0,1 н. раствора перманганата калия окисляет 6,4 мкг рутина [6].

Во флоре Калининградской области насчитывается 708 видов растений, которые в той или иной степени обладают лекарственными свойствами. Из 708 видов около 300 являются широко распространенными. Сбор остальных лекарственных растений в природе, в том числе 42 видов охраняемых растений, может нанести значительный ущерб популяциям и привести к их исчезновению. Фармакологическая ценность лекарственных растений определяется количеством биологически активных веществ, их соотношением и доминированием в химическом составе растения тех или иных соединений. В данной работе исследовалось содержание рутина в

листьях 66 видов лекарственных растений, произрастающих в Ботаническом саду БФУ им. И. Канта. Из числа изученных видов лекарственных растений наиболее широко представлены семейства сложноцветные (11 видов), губоцветные (11 видов), лютиковые (6 видов), зонтичные (5 видов) и бурачниковые (3 вида). Семейства норичниковые, толстянковые, кутровые, синюховые в общем насчитывали 8 видов растений. Из 31 семейства изученных травянистых растений, 22 представлены одним видом растений.

В таблице представлены результаты количественного измерения содержания рутина в растительном лекарственном сырье.

#### Содержание рутина в лекарственных растениях

| Виды растений                         | Рутин, мг% | Виды растений                                   | Рутин, мг% |
|---------------------------------------|------------|-------------------------------------------------|------------|
| <i>Podophyllum emodii</i> Wall.       | 199,6±17,8 | <i>Achillea millefolium</i> L.                  | 40,7±4,1   |
| <i>Rhodiola rosea</i> L.              | 163,2±16,1 | <i>Echinops sphaerocephalus</i> L.              | 40,4±3,9   |
| <i>Rheum palmatum</i> L.              | 156,7±14,2 | <i>Polemonium coeruleum</i> L.                  | 38,8±3,7   |
| <i>Cynoglossum officinale</i> L.      | 146,9±13,5 | <i>Rhaponticum carthamoides</i> (Willd.) Iljin  | 38,1±3,7   |
| <i>Allium nutans</i> L.               | 103,2±9,7  | <i>Ruta graveolens</i> L.                       | 38,1±3,8   |
| <i>Sedum maximum</i> (L.) Hoffm.      | 102,0±9,8  | <i>Galega officinalis</i> L.                    | 37,7±3,7   |
| <i>Leonurus quinquelobatus</i> Gilib. | 90,1±8,9   | <i>Veronica longifolia</i> L.                   | 37,6±3,7   |
| <i>Aralia cordata</i> Thunb.          | 74,9±7,1   | <i>Archangelica officinalis</i> (Moench) Hoffm. | 37,2±3,6   |
| <i>Astrantia major</i> L.             | 69,3±7,0   | <i>Echinacea purpurea</i> (L.) Moench.          | 36,4±3,5   |
| <i>Melissa officinalis</i> L.         | 58,6±6,1   | <i>Scutellaria baicalensis</i> Georgi           | 35,8±3,4   |
| <i>Digitalis grandiflora</i> Mill.    | 58,1±5,9   | <i>Salvia glutinosa</i> L.                      | 35,6±3,4   |
| <i>Cichorium intybus</i> L.           | 57,8±5,7   | <i>Monarda didyma</i> L.                        | 34,9±3,4   |
| <i>Symphytum officinale</i> L.        | 57,1±5,3   | <i>Levisticum officinale</i> W.D.J. Koch        | 34,9±3,4   |
| <i>Artemisia scoparia</i> Waldst.     | 50,0±5,1   | <i>Hypericum perforatum</i> L.                  | 33,8±3,2   |
| <i>Gentiana lutea</i> L.              | 48,6±4,9   | <i>Thalictrum flavum</i> L.                     | 33,1±3,2   |
| <i>Origanum vulgare</i> L.            | 47,2±4,6   | <i>Saponaria officinalis</i> L.                 | 32,8±3,1   |
| <i>Lavandula angustifolia</i> Mill.   | 47,1±4,6   | <i>Genista tinctoria</i> L.                     | 31,4±3,1   |
| <i>Geranium sanguineum</i> L.         | 46,2±4,4   | <i>Myrrhis odorata</i> L.                       | 31,1±3,1   |
| <i>Silybum marianum</i> L.            | 44,5±4,3   | <i>Sambucus ebulus</i> L.                       | 29,9±3,0   |
| <i>Salvia officinalis</i> L.          | 44,4±4,3   | <i>Thalictrum minus</i> L.                      | 28,4±2,9   |
| <i>Phytolacca americana</i> L.        | 44,4±4,3   | <i>Convallaria majalis</i> L.                   | 25,1±2,6   |
| <i>Asclepias syriaca</i> L.           | 43,4±4,2   | <i>Bryonia dioica</i> Jacq.                     | 24,9±2,5   |
| <i>Anemone sylvestris</i> L.          | 43,1±4,3   | <i>Mentha piperita</i> L.                       | 24,1±2,5   |
| <i>Datura stramonium</i> L.           | 42,5±4,2   | <i>Sanguisorba officinalis</i> L.               | 23,7±2,4   |

Как показывает анализ полученных данных, максимальное содержание рутина было характерно для листьев растений подофилла Эмоди (*Podophyllum emodii*), родиолы розовой (*Rhodiola rosea*), ревня дланевидного (*Rheum palmatum*), чернокорня лекарственного (*Cynoglossum officinale*), лука поникающего (*Allium nutans*), очитка большого (*Sedum maximum*), пустырника пятилопастного (*Leonurus quinquelobatus*), аралии сердцевидной (*Aralia cordata*), астранции крупной (*Astrantia major*), Melissa лекарственной (*Melissa officinalis*), наперстянки крупноцветковой (*Digitalis grandiflora*), цикория обыкновенного (*Cichorium intybus*), окопника лекарственного (*Symphytum officinale*) и полыни метельчатой (*Artemisia scoparia*). Уровень рутина в этих растениях составил 50–200 мг%. Из 14 видов с максимальным содержанием рутина только три семейства представлены двумя видами: губоцветные (*Lamiaceae*), толстянковые (*Crassulaceae*) и бурачниковые (*Boraginaceae*). В листьях 43 видов лекарственных растений содержание рутина было в среднем 20–48 мг%. Для растений многоколосника фенхельного (*Agastache foeniculum*), спаржи лекарственной (*Asparagus officinalis*), полыни понтийской (*Artemisia pontica*), василистника водосборolistного (*Thalictrum aquilegifolium*), барвинка малого (*Vinca minor*), полыни горькой (*Artemisia absinthium*), меума атамантового (*Meum athamanticum*), алтея лекарственного (*Althaea officinalis*), маклейи сердцевидной (*Macleaya cordata*) уровень накопления рутина был минимальным.

#### Список литературы

1. Miliauskas G., Venskutonis P.R., Beek T.A. Screening of radical scavenging activity of some medicinal and aromatic plant extracts // Food Chem. 2004. V. 85, N2. Pp. 231–237.
2. Kemper K.J., Gardiner P., Woods Ch. Changes in use of herbs and dietary supplements (HDS) among clinicians enrolled in an online curriculum // BMC Complementary and Alternative Medicine. 2007. V. 7. Pp. 6882–6870.
3. Ключникова Н.Ф., Голубкина Н.А., Сенькевич О.А., Ключников П.Ф. Селен в лекарственных растениях Хабаровского края // Бюллетень Ботанического сада-института ДВО РАН. 2009. Вып. 4. С. 37–40.
4. Костюк В.А., Потапович А.И., Биорадикалы и биоантиоксиданты. Мн., 2004. 179 с.
5. Горячева Н.Г., Ревина А.А., Шаненко Е.Ф., Пичугина Т.В. Фенольные соединения и их использование в пищевой промышленности // Новые и нетрадиционные растения и перспективы их использования. VI Международный симпозиум: матер. конф. Т. 3. М., 2005. С. 206–225.
6. Краснов К.А., Березовская Т.П., Алексюк Н.В. Выделение и анализ природных биологически активных веществ. Томск, 1987. 184 с.
7. Чупахина Г.Н., Масленников П.В. Методы анализа витаминов: практикум. Калининград, 2004. 31 с.

# ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КАТЕХИНОВ НА СТАБИЛЬНОСТЬ И СВОЙСТВА АНТОЦИАНОВОГО КРАСИТЕЛЯ

**П.Н. Саввин, Е.В. Комарова, А.А. Подrezова**

*Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр. Революции, 19, Воронеж, 394036 (Россия), e-mail: pashkasavvin@yandex.ru*

Расширение ассортимента пищевых продуктов и современные технологии приводят к взаимодействию компонентов сырья, что приводит к ухудшению окраски готового изделия. Для ее восстановления применяют пищевые красители – синтетические и натуральные. Несмотря на то, что синтетические колоранты дешевле и стабильнее натуральных, интерес к последним устойчиво возрастает. Это связано, в первую очередь, с появлением в печати сведений о небезопасности искусственных колорантов.

Антоцианы – широко распространенные красные пигменты, придающие окраску многим плодам, ягодам, цветам. Существенные недостатки антоцианового красителя – изменение окраски в зависимости от кислотности среды и термолабильность [1].

Целью настоящего исследования – изучение влияния катехинов чая на окраску и антиоксидантную активность антоцианового красителя.

В качестве источника катехинов был использован зеленый чай торговой марки «Гринфилд». Сухой чайный лист добавляли в количестве до 20% к массе черной смородины. Экстрагирование пигментов проводили этиловым спиртом (96% об.) в течение 1,5 ч, гидромодуль 1 : 5, кратность экстрагирования 2, температура 55–60 °С согласно методике извлечения антоциановых пигментов из растительного сырья [2].

Спектры поглощения полученных экстрактов приведены на рисунке 1. Их анализ показал, что максимум, характеризующий красную окраску антоцианов, практически не смещается.

При этом с увеличением дозировки чая до 10% происходит значительное увеличение максимума светопоглощения в красной области, а также некоторый рост пиков в области 440 и 475 нм. Можно предположить, что при увеличении доли катехинов в исходной смеси изменяется состав экстрактов.

Анализ цвета водных растворов красителя в системе RGB [3] показал схожесть характера кривых, характеризующих долю красного цвета в исследуемом растворе.

Можно отметить, что дозировка чая до 5% не оказывает заметного влияния на цвет красителя, а дозировка 20% вызывает заметное даже визуально изменение окраски от красной к оранжевой. Что проявляется в уменьшении доли красного цвета.

Для определения антиоксидантной активности использовали прибор ЦветЯуза-01-АА [4]. Результаты исследования приведены на рисунке 2, в качестве стандарта использовали кверцетин. Показано, что зависимость показателя от дозировки чая носит практически линейный характер.

Высокие электрофильные свойства флавилиевого катиона, а также наличие в его структуре фенольных гидроксильных групп обуславливают реакцию гидратации с образованием карбинола, образование хиноидных форм и расщепление кислородсодержащего гетероцикла вплоть до образования халкона. Все эти превращения при определенной кислотности становятся обратимыми, и в растворе одновременно присутствует несколько форм антоцианов, находящихся в динамическом равновесии друг с другом. Распределение всех этих четырех форм для мальвидин-3-глюкозида в зависимости от кислотности раствора (рН) при достижении равновесия представлено на рисунке 3.

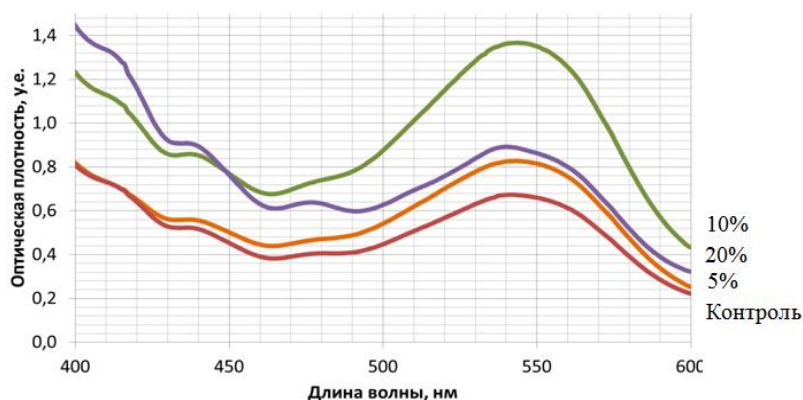


Рис. 1. Спектр поглощения экстрактов



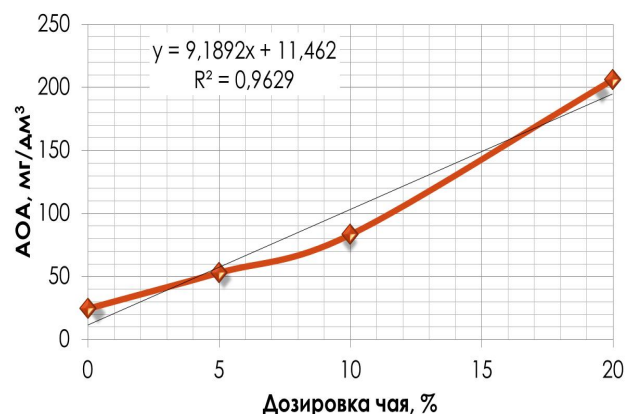
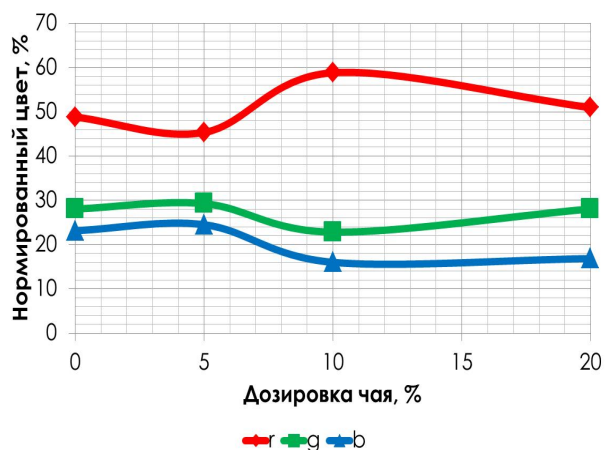


Рис. 2. Цветометрические характеристики и антиоксидантная активность экстрактов

Нами было выдвинуто предположение о возможности стабилизации окраски антоцианов катехинами за счет копигментации, что должно было проявиться в сдвиге равновесных кривых вдоль оси кислотности. Для исследования поведения красителя при различной pH среды использовали цитратно-фосфатные буферные растворы. Оценку окраски растворов проводили с помощью метода компьютерной цветометрии в системе RGB.

Зависимости компонентов цвета от pH имеют для исследуемых красителей схожий вид, аналогичный приведенному на рисунке 4.

Анализ доли красной компоненты исследуемых красителей показал, что для красителей с 10 и 20% чая доля красного цвета несколько выше, чем в контрольном образце. При этом при нейтральной реакции среды наблюдается некоторое усиление красной окраски.

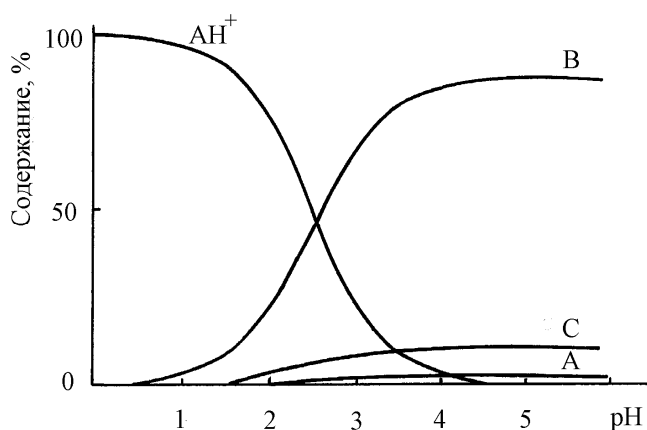


Рис. 3. Распределение структур антоциана в водном растворе при различной кислотности раствора для мальвидин-3-глюкозида при  $t = 25^\circ\text{C}$ : АН<sup>+</sup> – катион флавилия, В – карбинольное основание, С – халкон, А – хиноидная форма

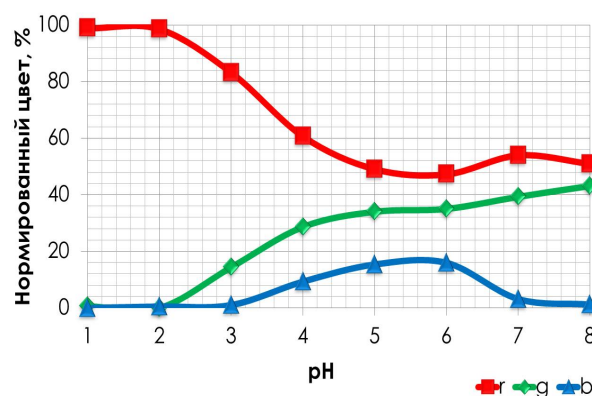


Рис. 4. Зависимость цветометрических характеристик экстрактов от кислотности среды

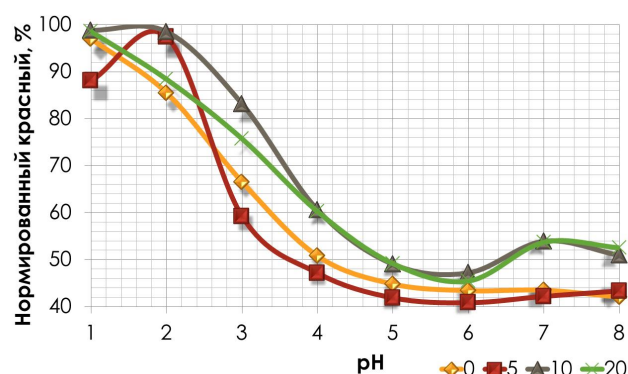


Рис. 5. Зависимость красной окраски от pH среды при различной добавке чая

На основании проведенных исследований можно рекомендовать использовать добавку зеленого чая в количестве 10% к массе антоциансодержащего сырья для улучшения цветовых характеристик и увеличения антиоксидантной активности красителя.

### Список литературы

1. Болотов В.М., Нечаев А.П., Сарафанова Л.А. Пищевые красители: классификация, свойства, анализ, применение. СПб., 2008. 240 с.
2. Патент №2228344 (РФ). Способ получения антоцианового красителя из растительного сырья / Один А.П., Хайрутдинова А.Д., Болотов В.М. / 10.05.2004, БИ №13.
3. Байдичева О.В., Хрипушин В.В., Рудакова Л.В., Рудаков О.Б. Цветометрия – новый метод контроля качества пищевой продукции // Пищевая промышленность. 2008. №5. С. 20–22.
4. Яшин А.Я., Черноусова Н.И. Определение содержания природных антиоксидантов в пищевых продуктах и БАДах // Пищевая промышленность. 2007. №5. С. 28–31.

## ПОИСК СЕСКВИТЕРПЕНОВЫХ ЛАКТОНОВ В РАСТИТЕЛЬНЫХ ИСТОЧНИКАХ. ВЫДЕЛЕНИЕ, ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ И ИХ СВОЙСТВА

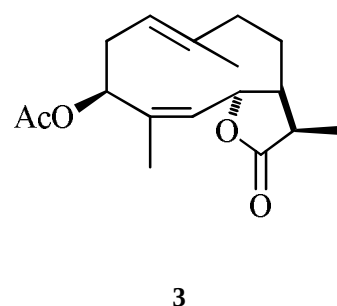
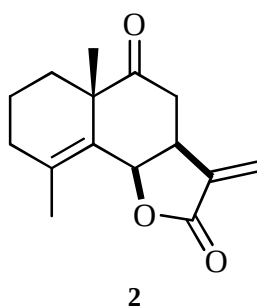
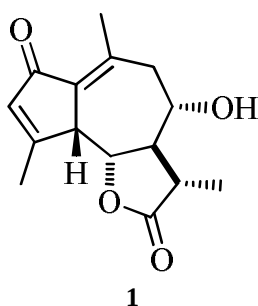
С.М. Адекенов

АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», Караганда, 100009  
(Республика Казахстан), e-mail: arglabin@phyto.kz

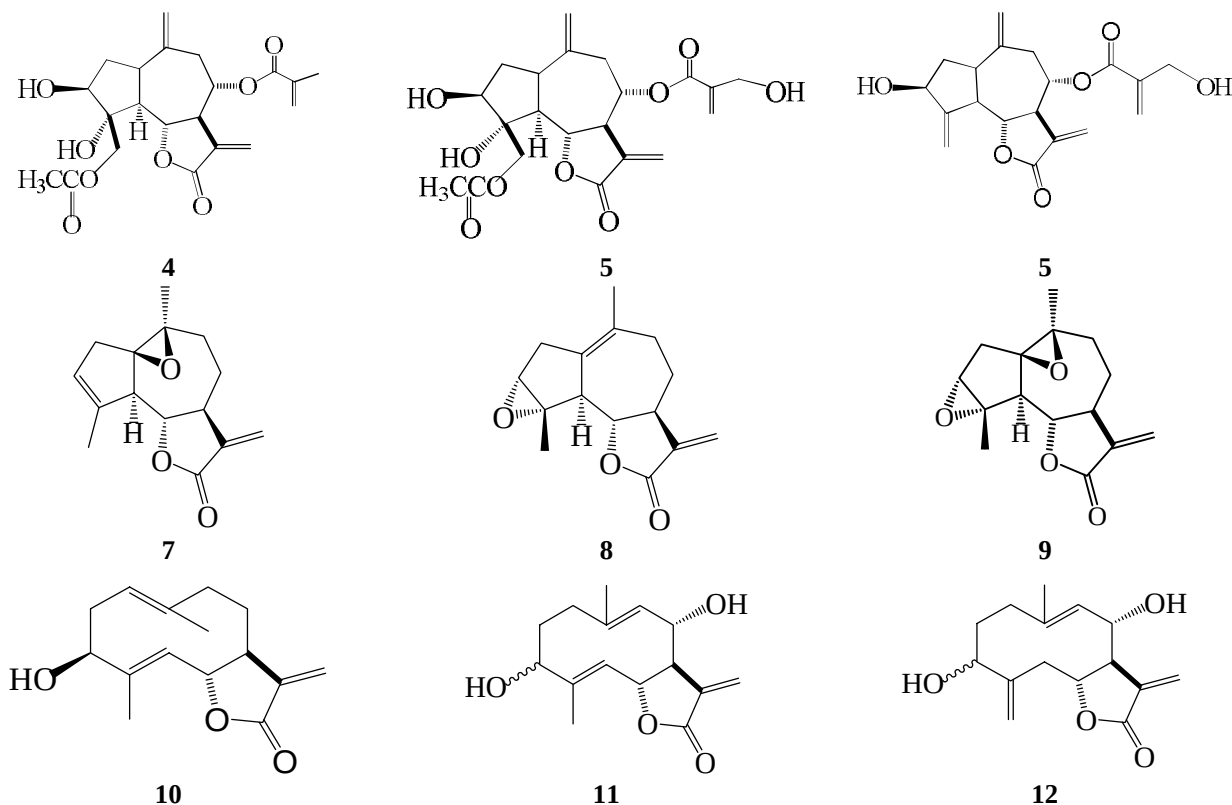
Сесквитерпеновые лактоны образуют структурно разнообразную и большую группу растительных метаболитов. В настоящее время известно более 4000 соединений данной группы терпеноидного класса, выделенных из различных природных источников. Свыше 90% из них содержатся в растениях семейства Сложноцветные (*Asteraceae*), но они также выделены из таксонов семейств *Acanthaceae*, *Anacardiaceae*, *Apiaceae*, *Euphorbiaceae*, *Lauraceae*, *Magnoliaceae*, *Menispermaceae*, *Rutaceae*, *Winteraceae* и *Hepatidae*. Биомедицинскими исследованиями установлено, что сесквитерпеновые лактоны находят практическое применение при лечении опухолевых заболеваний, язве желудка, головных болей (мигрени), в качестве кардиотонического средства и как ингибиторы экспрессии циклооксигеназы и транскрипции фактора NF-κB.

В АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия» на содержание сесквитерпеновых лактонов исследованы более 300 видов растений, в основном, семейства *Asteraceae* (*Compositae*). Из образцов этих растений путем экстракции их хлороформом, горячей водой и этанолом с последующей съемкой ИК-спектров полученных экстрактов определяли наличие в них сесквитерпеновых лактонов по присутствию полосы поглощения, характерной для карбонила γ-лактона в области 1740–1800 см<sup>-1</sup>. Кроме того, экстракты анализировали методом ВЭЖХ с использованием достоверных метчиков сесквитерпеновых лактонов.

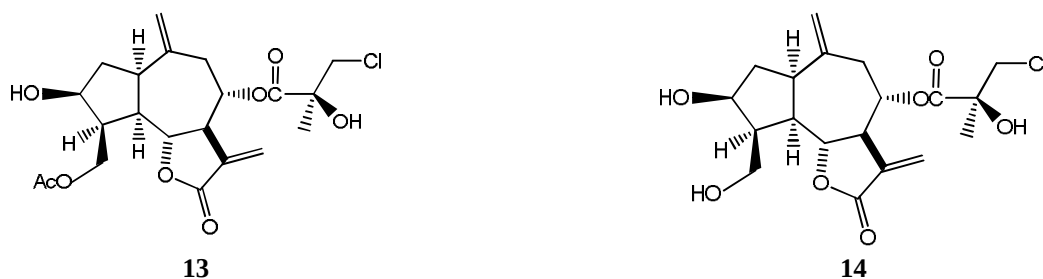
В результате химического изучения вышеуказанных видов растений выделены и идентифицированы 58 сесквитерпеновых лактонов – 30 гвайанового, 16 гермакранового, 8 эвдесманового и 3 псевдогвайанового типов, а также выделено 1 димерное соединение. Надо отметить, что из выделенных сесквитерпеновых лактонов основную часть составляют гвайанолиды. Из выделенных и идентифицированных сесквитерпеновых лактонов 12 являются новыми, не описанными ранее. Например, в эндемичном растении Средней Азии – полыни беловойтой (*Artemisia leucodes* Schrenk.) – обнаружен новый гвайанолид 5β(H)-аустрицин **1**, из полыни турнефоровской (*Artemisia Tournefortiana* Rchb.) выделено новое соединение **2**, для которого по спектральным (ИК-, ПМР, ЯМР <sup>13</sup>C) данным и результатам РСА предложено строение 9-оксо-6α,7α(H)-эвдесм-4(5),11(13)-диен-12,6-олида, из аянии кустарничковой (*Ajanía fruticulosa* (Ledeb.) Poljak.) выделен новый сесквитерпеновый лактон гермакранового ряда аянолид А **3**.



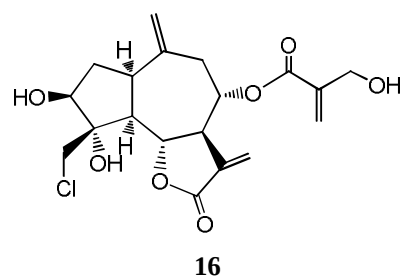
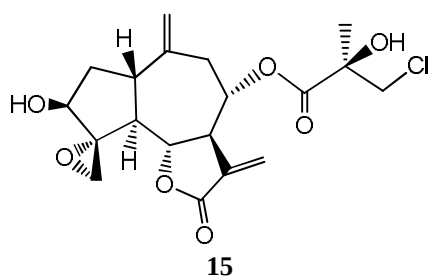
Впервые проведено химическое изучение 13 ранее неисследованных видов флоры Казахстана *Artemisia filatovae* A. Kuprijanov sp. nova, *Artemisia succulenta* Ldb, *Artemisia semiarida* (Krasch. et Lavr.) Filat., *Crepis altaica* (Babcock et Stebbins) Roldugin, *Cousinia mindschelkensis* B. Fedtsch, *Chondrilla juncea* L., *Cancrinia discoidea* (Ledeb.) Poljakov, *Galatella punctata* (Waldst. et Kit.) Nees, *Saussurea tourgaiensis* B. Fedtsch., *Jurinea suffruticosa* Regel, *Jurinea kapelkinii* O. Fedtsch., *Lepidolopha karatavica* Pavl, *Rhaponticum karatavicum* et Abol. ex Poljak. В результате выделено 30 индивидуальных соединений, из которых 24 по данным физико-химических констант и спектральных данных отнесены к группе сесквитерпеновых лактонов. Например, впервые выделены сесквитерпеновые лактоны расеролид **4**, 19-гидроксирасеролид **5** и цинаропикрин **6** из *Rhaponticum karatavicum* Regel et Schmalh, арглабин **7**, людартин **8**, изоэпоксиэстафиатин **9**, ханфиллин **10** из *Artemisia filatovae* A. Kuprijanov sp. nova, татридины А и В **11-12** из *Lepidolopha karatavica* Pavl.



В растительных источниках обнаружены 75 хлорсодержащих сесквитерпеновых лактонов, которые часто обладают выраженной биологической активностью. Одним из условий для цитотоксичности соединений данного ряда явилось наличие атомов хлора в структуре их молекул. По своему месторасположению атом хлора может находиться в виде хлоргидринной функции или в сложноэфирном заместителе. Нами при изучении состава терпеноидных компонентов растения *Rhaponticum serratuloides* (Georgi.) Bobr из полярных фракций очищенного этанольного экстракта надземной части растения выделены два новых сесквитерпеновых лактона – рапосерин **13** и 15-О-дезацетилрапосерин **14**.



Практически все хлорсодержащие сесквитерпеновые лактоны обладают выраженной противоопухолевой активностью, как акроптилин **15** и хлорянерин **16**, выделенные из полярных фракции этанольного экстракта *Saussurea amara* (L.) DC.



Нами впервые разработан новый эффективный, экономичный и экологически безопасный способ извлечения сесквитерпеновых лактонов из растительного сырья с использованием сжиженного диоксида углерода и подобраны оптимальные условия выделения арглабина, леукомизина и ахиллина из  $\text{CO}_2$ -экстрактов с применением центробежной распределительной хроматографии в комбинации с препаративной высокоэффективной жидкостной хроматографией. При этом преимуществами указанных методов в выделении и очистке индивидуальных компонентов являются высокая производительность, исключение токсичных растворителей, сравнительная автоматизация и значительное сокращение продолжительности процессов.

Выделенные сесквитерпеновые лактоны и их модифицированные производные, а также суммарные экстракты растений изучены на антимикробную, цитотоксическую, фагоцитарную, антибактериофаговую и мутагенную активности. Установлено, что исследованные соединения обладают определенной биологической активностью.

Сесквитерпеновые лактоны являются одним из перспективных групп растительных соединений в плане создания на их основе новых противоопухолевых препаратов, что связано, во-первых, с их структурными особенностями, а во-вторых, с относительной доступностью данных природных соединений. В результате проведенных исследований обнаружено, что эндемичное растение Центрального Казахстана полынь гладкая – *Artemisia glabella* Kar. et Kir. – является источником ранее неопisanного сесквитерпенового лактона арглабина. На основе химически модифицированного производного арглабина разработана лиофилизированная лекарственная форма для парентерального введения, обладающая высокой противоопухолевой, радиосенсибилизирующей и иммуномодулирующей активностью.

Препарат «Арглабин» зарегистрирован в Республике Казахстан в качестве противоопухолевого средства (регистрационное удостоверение РК-ЛС-5-№000725) и включен в Республиканский лекарственный формуляр. Препарат также зарегистрирован в Российской Федерации, в Республиках Кыргызстан, Грузия, Таджикистан, Узбекистан, проходит процедуру регистрации в Украине.

Организовано производство субстанции и лекарственной формы препарата «Арглабин» на Карагандинском фармацевтическом комплексе. За 2008–2011 гг. обеспечен выпуск более 450,0 тыс. ампул «Арглабин, лиофилизированный» для онкологических клиник Республики Казахстан, Российской Федерации, Грузии и Кыргызской Республики.

Другой инновационной разработкой Международного научно-производственного холдинга «Фитохимия» является оригинальный гиполипидемический препарат «Атеролид» на основе сесквитерпенового лактона гвайанового типа леукомизина, выделенного из полыни беловойтой *Artemisia leucodes* Schrenk.

Доклинические исследования определили перспективность создания на основе суммы сесквитерпеновых лактонов соссуреи солончаковой *Saussurea salsa* (Pall.) Spreng нового лекарственного средства «Саусалин» для лечения паразитозов гепатобиллиарной системы. Результаты клинических испытаний на 183 больных с верифицированным диагнозом показали, что препарат «Саусалин» не оказывает токсического влияния на организм человека и является безопасным для использования в клинике.

Таким образом, результаты работ по выделению и установлению строения сесквитерпеновых лактонов из растительного сырья позволяют рассматривать их как возобновляемый химический материал для направленного синтеза новых биологически активных соединений и в качестве потенциального источника оригинальных лекарственных препаратов.

## ИЗУЧЕНИЕ СЕСКВИТЕРПЕНОВЫХ ЛАКТОНОВ ПОЛЫНИ ЛЕРХА

**А.В. Великородов, М.В. Анциферова, Ю.А. Батчаева**

*Астраханский государственный университет, пл. Шаумяна, 1, Астрахань (Россия),*

*e-mail: avelikorodov@mail.ru*

Сесквитерпеновые лактоны широко распространены в живой природе. Они выделены из растений различных семейств, из грибов, мхов, отдельных представителей животного мира. Большинство соединений, выделенных из растений рода *Artemisia*, происходят из гермакранового предшественника. Кроме того, для растений этого рода наиболее характерны типы гвайана, эвдсмана, псевдогвайана [1].

Сантонин – первый описанный сесквитерпеновый лактон, который вошел в медицинскую практику в качестве антигельминтного средства. Для сантонина описаны также другие виды активности, в том числе противовоспалительная [2], антимикробная [3], противогрибковая [4], противоопухолевая [5].

Хорошо известен препарат «арглабин», полученный из полыни гладкой (*Artemisia glabella*), обладающий высокой противоопухолевой активностью [6].

Сесквитерпеновые лактоны полыни австрийской (*Artemisia austriaca*) обладают широким спектром биологической активности (антиоксидантной, противовоспалительной, гепатопротекторной, антипротозойной) [7–10].

В этой связи выделение и изучение сесквитерпеновых лактонов из других видов полыни, в частности из полыни Лерха (*Artemisia lerhiana*), и последующее изучение их биологической активности представляется важной и актуальной задачей.

Для выделения суммы сесквитерпеновых лактонов из *Artemisia lerhiana* измельченную воздушно-высушенную наземную часть растения подвергали обезжириванию стандартным методом – путем выдержки в течение 7 дней в гексане. Гексановый экстракт сливали, сырье высушивали на воздухе до полного удаления запаха растворителя, а затем смешивали с десятикратным количеством воды и выдерживали при 80 °С в течение 1 ч. Водный экстракт отделяли. Подобную операцию повторяли дважды с пятикратным количеством воды. Объединенные экстракты обрабатывали (5 × 100 мл) хлороформом. Органический растворитель отгоняли при пониженном давлении, полученный смолообразный продукт растворяли в этаноле и побочные вещества осаждали добавлением 5%-ного водного раствора ацетата свинца. Осадок отделяли фильтрованием, обрабатывали хлороформом (3 × 25 мл). После отгонки растворителя получали кристаллический продукт с выходом 2,12%, который представляет собой сумму сесквитерпеновых лактонов.

Для выделения индивидуальных сесквитерпеновых лактонов *Artemisia lerhiana* использовали метод жидкостной колоночной хроматографии (силикагель марки Silicagel 100/400 мкм, элюотропный ряд растворителей). Контроль собираемых фракций осуществляли методом тонкослойной хроматографии. Хроматографирование осуществляли на пластинках «Sorbfil» в системе растворителей хлороформ – этанол, 19 : 1, петролейный эфир – этилацетат, 2 : 3, ранее использованных авторами работы [10] для идентификации сесквитерпеновых лактонов *Artemisia austriaca*. Проявление хроматограмм осуществляли с помощью раствора 0,5 мл анисового альдегида и 0,5 мл серной кислоты в 9 мл 96% этанола и 0,1 мл ледяной уксусной кислоты. Хроматограммы после обработки проявителем нагревали при 100 °С в течение 5–7 мин.

Сравнением значений  $R_f$ , температурных пределов плавления, ИК-спектров индивидуальных фракций и литературных данных [10] были идентифицированы следующие сесквитерпеновые лактоны: аустрицин, гидроксиахиллин, арборесцин, артемин. Две фракции сесквитерпеновых лактонов *Artemisia lerhiana* идентифицировать не удалось ( $R_f$  0,56,  $R_f$  0,64 в системе растворителей хлороформ – этанол, 19 : 1).

В дальнейшем нами планируется изучение биологической активности выделенных сесквитерпеновых лактонов, а также исследование неидентифицированных соединений.

### Список литературы

1. Seaman F.C. // The Botanical. Rew. 1982. V. 48, N. 2. Pp. 121–595.
2. Al-Harbi M.M., Qureshi S., Ahmed M.M., Raza M., Miana G.A., Shah A.H. // Jpn. J. Pharmacol. 1994. V. 64. N3. Pp. 135–139.
3. Бурканова С.А., Адгина В.В., Изосимова С.Б. // Растительные ресурсы. 1977. Т. 13, вып.3. С. 428–435.
4. Singh B., Srivastava J. S., Khosa R. L., Singh U. P. // Folia Microbiol. 2001. V. 46, N2. Pp. 137–142.
5. Kim S.H., Chung S.Y., Kim T.S., Choi B.G. // Arch. Pharm. Res. 2006. V. 29, N1. Pp. 40–45.
6. Скрипачева Л. // Казахстан. Фармац. Вестн. 2002. Т. 14. №162. С. 9–11.
7. Сыров В.Н. // Хим.-фарм. журн. 1991. Т. 25, №2. С. 42–45.
8. Silvan A.M., Abad M.J., Bermejo P., Villat A. // Inflamm Res. 1996. V. 45, N6. Pp. 289–292.
9. Рубинчик М.А. // Растительные ресурсы. 1976. Т. 12, вып. 2. С. 170–171.
10. Коновалов Ю.Б. Автореф. дис. ... канд. фарм. наук. Пятигорск, 2007.

## ВЛИЯНИЕ ДИГИДРОТАУРИНА И АРТЕМИНА НА ОБЛУЧЕННЫЕ СЕМЕНА ЛУКА-БАТУНА

Н.Ч. Бахшыева<sup>1</sup>, Д.Н. Нагиева<sup>1</sup>, С.В. Серкерев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт генетических ресурсов национальной Академии наук Азербайджана, пр. Азадлыг, 155, Баку, AZ1106 (Азербайджан)

<sup>2</sup>Институт ботаники национальной Академии наук Азербайджана, Бадамдарское шоссе, 40, Баку, AZ1073 (Азербайджан), e-mail: seyran\_n9@rambler.ru

Современная экологическая ситуация складывается таким образом, что среда обитания живых существ все более насыщается факторами, не свойственными ей в норме. Обладая повышенной активностью, они несут с собой опасность текущих и отдаленных генетических последствий для всех форм органического мира [1]. Общеизвестно, что радиация обладает широким спектром действия на биологические системы и влиянием ионизирующих излучений, в зависимости от типа объекта и дозы облучения, может иметь действие от стимулирующего до летального. Защита живых организмов от поражающего действия ионизирующих излучений – одна из актуальных проблем в современной биологии. Поэтому среди различных аспектов решения проблемы защиты растений от лучевого поражения важное место занимает поиск радиопротекторов и оценка их влияния на процесс возникновения мутаций.

На сегодняшней день радиопротекторные свойства показаны для многих химических соединений разной природы.

Актуальным направлением современного ботанического ресурсосведения является поиск растений, содержащих биологически активные вещества.

Интерес к сесквитерпеновым лактонам со стороны химиков и фармакологов за последние годы значительно возрос. Это вызвано тем, что были обнаружены сесквитерпеновые лактоны обладающие широким спектром биологической активности. Известны их цитотоксические, антилейкемические, антибактериальные, противоопухолевые, кардиотонические, антипротозойные и другие действия. Они также обладают ростостимулирующей, фунгицидной, инсектицидной, репеллентной, активностью [3].

Целью нашей работы являлось изучение влияния сесквитерпеновых лактонов дигидротаурина и артемина, полученных из полыни укрополостной (*Artemisia anethifolia* Web.), на семена лука-батуна, облученные в дозе 10 грей для выявления их возможного антимуtagenного эффекта.

**Материал и методы.** Объектом исследования была надземная часть полыни укрополостной, собранной в период цветения в селении Верхний Тагирджал Гусарского района Азербайджанской Республики в сентябре 2009 г. Темно-зеленную сумму экстрактивных веществ, полученную трехкратной экстракцией ацетоном воздушно-сухой надземной части Артемисии анетцифолия, хроматографировали на колонке (h=75, d=2,5) заполненной нейтральной окисью алюминия (III–IV ст. акт. по Брокману). Элюировали гексаном, бензолом, хлороформом и смесями различных их соотношений [2]. Исследование антимуtagenных свойств дигидротаурина и артемина проводили на семенах лука-батуна (стандартном тест-объекте) урожая 2010 года. Изучали индуцированный гамма-облучением уровень структурных перестроек хромосом в апикальной меристеме корешков. Семена проращивали на дистиллированной воде (контроль) и растворах дигидротаурина и артемина, в термостате при температуре 25–26 °С. Корешки трехдневных проростков длиной 7–9 мм фиксировали в смеси этилового спирта с ледяной уксусной кислотой в соотношении (3 : 1). Учет перестроек хромосом проводили на временных давленных препаратах, окрашенных 4%-ным ацетокармином, по одной из стандартных методик, анафазно-телофазным методом.

**Результаты и их обсуждение.** В таблицах 1 и 2 представлены данные о влиянии дигидротаурина и артемина на частоту индуцированных гамма-облучением аберраций хромосом, на семенах лука-батуна.

Как видно из таблицы 1, вещество дигидротаурин во всех применяемых концентрациях достоверно снижает индуцированный гамма-облучением уровень аберраций хромосом.

Наиболее оптимальной является концентрация дигидротаурина 0,01 мг/л, которая снижает индуцированную мутабельность более чем в 3 раза до контрольного уровня.

В таблице 2 приведены результаты опыта артемином. Как видно из таблицы 2, все концентрации артемина, так же как и дигидротаурина, достоверно снижают индуцированный гамма-облучением уровень аберраций хромосом. Самой эффективной является концентрация артемина 0,01 мг/л. Эта концентрация снижает эффект облучения более чем в 3 раза. Таким образом, на примере с гамма-облучением на семенах лука-батуна показана антимуtagenная активность сесквитерпеновых лактонов: дигидротаурина и артемина, полученных из полыни укрополостной. Следует отметить, что оптимальной концентрацией, обладающей антимуtagenным свойством, для дигидротаурина и артемина является 0,01 мг/л.

Таблица 1. Влияние дигидротаурина на подвергнутые гамма-облучению семена лука-батун

| Варианты концентрации     | Всего просмотрен-<br>ных анафаз | Анафазы                  |              | td   | P     |
|---------------------------|---------------------------------|--------------------------|--------------|------|-------|
|                           |                                 | Частота изменения клеток |              |      |       |
|                           |                                 | п                        | М ± m        |      |       |
| Контроль H <sub>2</sub> O | 789                             | 36                       | 4,5 ± 0,73   | –    | –     |
| Контроль-облучение 10 гр. | 890                             | 115                      | 12,92 ± 1,12 | –    | –     |
| 10 мг/л                   | 905                             | 54                       | 5,96 ± 0,71  | 5,11 | 0,001 |
| 1 мг/л                    | 980                             | 44                       | 4,48 ± 0,66  | 6,49 | 0,001 |
| 0,1 мг/л                  | 1025                            | 45                       | 4,39 ± 0,63  | 6,56 | 0,001 |
| 0,01 мг/л                 | 1001                            | 40                       | 3,99 ± 0,61  | 7,03 | 0,001 |
| 0,001 мг/л                | 878                             | 39                       | 4,44 ± 0,69  | 6,47 | 0,001 |

Таблица 2. Влияние артемина на подвергнутые гамма-облучению семена лука-батун

| Варианты концентрации     | Всего просмотрен-<br>ных анафаз | Анафазы                  |            | td   | P     |
|---------------------------|---------------------------------|--------------------------|------------|------|-------|
|                           |                                 | Частота изменения клеток |            |      |       |
|                           |                                 | n                        | M ± m      |      |       |
| Контроль H <sub>2</sub> O | 789                             | 36                       | 4,5±0,73   | –    | –     |
| Контроль-облучение 10 гр. | 890                             | 115                      | 12,92±1,12 | –    | –     |
| 10 мг/л                   | 1224                            | 80                       | 6,53±0,71  | 4,84 | 0,001 |
| 1 мг/л                    | 1351                            | 72                       | 5,32±0,61  | 5,98 | 0,001 |
| 0,1 мг/л                  | 1279                            | 64                       | 5,00±0,60  | 6,23 | 0,001 |
| 0,01 мг/л                 | 1185                            | 53                       | 4,47±0,60  | 6,65 | 0,001 |
| 0,001 мг/л                | 1203                            | 80                       | 6,65±0,71  | 4,75 | 0,001 |

**Заключение**

1. Впервые обнаружены антимутагенные эффекты дигидротаурина и артемина, полученных из надземной части полыни укропистой *Artemisia anethifolia* (L.) Web.
2. Установлены концентрации этих веществ, работающих как антимутагены.
3. Установлены их концентрации, обладающие максимальным антимутагенным эффектом.

**Список литературы**

1. Алекперов У.К. Антимутагены и проблемы защиты генетического аппарата. Баку, 1979. 112 с.
2. Бахшыева Н.Ч., Алескерова А.Н., Серкерев С.В. Терпеноиды *Artemisia anethifolia* // Химия природных соединений. 2011. №4. С. 569.
3. Сафарова А.Г. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Баку, 2002. 28 с.

**ТЕРПЕНОИДНЫЙ СОСТАВ ДИКОРАСТУЩИХ ЯГОД БРУСНИКИ *VACCINIUM VITIS-IDAEA* L.,  
ПРОИЗРАСТАЮЩИХ В ХАНТЫ-МАНСИЙСКОМ АВТОНОМНОМ ОКРУГЕ – ЮГРА  
(СЕВЕР ТЮМЕНСКОЙ ОБЛАСТИ)**

**М.Н. Лютикова, Ю.П. Туров**

*Сургутский государственный университет, ул. Энергетиков, 14, Сургут, 628412 (Россия),  
e-mail: m.lyutikova@mail.ru*

Известно, что ягоды брусники достаточно богаты альдегидами и кетонами, эфирами, бензо- и фенокислотами, спиртами и кислотами жирного ряда, многие из которых относятся к биологически активным соединениям.

Многостороннее изучение дикорастущей брусники, произрастающей на территории Ханты-Мансийского автономного округа, показало наличие в них и вторичных метаболитов – соединений терпеноидного характера.

Обычно свободные терпены – достаточно летучие вещества с сильным и оригинальным запахом, что используется в производстве душистых веществ. В силу своей летучести, они постоянно испаряются растениями в процессе вегетации, а в лаборатории их выделяют из растительного сырья перегонкой с водяным паром. Терпены, содержащие спиртовые группы, могут находиться в растениях в связанной форме – в виде гликозидов, что способствует их удержанию и пролонгированному использованию [3].

В малых дозах терпеновые соединения входят в состав эфирных масел многих других растений-эфироносов. Таким растением является багульник, который практически повсеместно сопровождает места произрастания брусники. Следует отметить, что фаза цветения брусники и багульника совпадают (май-июль).

Исследование дикоросов проводилось на протяжении 2008–2011 гг. Сбор ягод производился с одних и тех же мест произрастания.

Подготовка растительных образцов к анализу заключалась в гомогенизации ягод, проведении кислотного и щелочного гидролиза, и трех кратном экстрагировании хлороформ. Хлороформенную фракцию исследовали методом хромато-масс-спектрометрии. Качественный анализ проводили путем сравнения экспериментальных масс-спектров компонентов со специализированной библиотекой NIST 98 и 2005.

Экспериментально установлено, что терпеновые соединения брусники представлены моно-, сескви-, ароматическими терпеноидами, производными фенилпропана, различными кислородсодержащими соединениями, представленными спиртами, альдегидами, кетонами, кислотами, сложными эфирами.

В ягодах брусники идентифицированы оцимен,  $\beta$ -мирцен, линалоол оксид и 8-гидроксиналоол, которые относятся к ациклическим монотерпенам.

Исследованные растительные образцы содержат также монотерпеновые терпены (лимонен,  $\beta$ -фелландрен,  $\alpha$ - и  $\gamma$ -терпинен, камфоген), а также терпены ментанового ряда ( $\alpha$ -терпинеол, 4-терпинеол, ментол). Среди других производных ментана встречаются его карбонильные производные – 1,8-цинеол, лимонен оксид, терпин, 2-гидрокси-6-метил-3(1-метилэтил)-2-циклогексен-1-он.

В брусничных растительных образцах обнаружены бициклические терпены и терпеноиды:  $\alpha$ -пинен,  $\beta$ -пинен, 3-карен, камфен, камфора, камфен-6-ол.

Сесквитерпены ягод брусники представлены следующими соединениями:  $\alpha$ -фарнезен, фарнезол, кариофиллен, гермакрен Д, копаен, изолонгифолен, лонгифолен, ледол,  $\alpha$ -бергамотол.

К тритерпенам относится широко распространенный сквален. Его производные в бруснике представлены провитаминами Д – ситостерол и кампестирол.

В количественном отношении лимонен и  $\alpha$ -терпинеол, а также его производные превалируют над следовым содержанием остальных терпеновых соединений.

Терпеновые соединения входят в состав эфирных масел и обуславливают специфический аромат растения. По литературным данным [3], синтез компонентов эфирного масла начинается на самых ранних этапах развития растения и достигает максимального количества в фазе начала цветения. В растениях эфирные масла накапливаются в специальныхместилищах различных органах – цветках, плодах, листьях, корнях. Могут находиться как на поверхности (экзогенныеместилища), так и внутри (эндогенные) тканей [4].

Все обнаруженные терпеновые соединения брусники связаны между собой цепочками биопревращений. Так, например оцимен – предшественник многих монотерпенов, в том числе лимонена. Из последнего образуется  $\alpha$ -терпинеол и 1,8-цинеол. Фенилаллильные и фенилпропенильные производные (например эвгенол) являются продуктами восстановления оксикоричных спиртов. Едулан, идентифицированный в бруснике, возможно образуется при попутном биосинтезе каротиноидов и формально представляет собой окисленные фрагменты этих соединений [1]. Моно, ди- и сесквитерпены лежат на биосинтетических путях к три- и тетратерпенам (стеролы – кампестирин и ситостерин). Следует отметить, что терпены и стеролы относятся к псевдолипидам [2].

Терпеноидные соединения в составе эфирных масел могут выполнять разнообразные функции: для самого растения защищать от излишнего испарения и солнечной радиации, в ценозе – аллелопатическую роль во взаимоотношениях растений, а также роль пищевых аттрактантов во взаимоотношениях с насекомыми [4].

Терпеновые вещества проявляют достаточно разнообразные биологические действия: так, 1,8-цинеол и ментол обладают антисептической активностью; всем хорошо известна камфора – кардиотоническое и аналептическое средство – усиливает сердечную деятельность, возбуждает центральную нервную систему, стимулирует дыхание и кровообращение; 3-карен обладает инсекцидной активностью; пинены и их производные склонны к проявлению феромонной активности. Спектр действия сесквитерпенов достаточно широк: они обладают бактерицидной, фунгицидной, антифидантной и аттрактантной активностью; проявляют свойства регуляторов роста растений. Следует отметить, что в сравнении с монотерпенами, сесквитерпены демонстрируют более существенную физиологическую и фармакологическую значимость [3].

### Список литературы

1. Бриттон Г. Биохимия природных пигментов. М., 1986. 422 с.
2. Гребинский С.О. Биохимия растений. Львов, 1967. 272 с.
3. Племенков В.В. Введение в химию природных соединений. Казань, 2001. 376 с.
4. Филиппова Г.Г. Основы биохимии растений. Мн., 2004. 136 с.



# ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ СОЕДИНЕНИЙ ТРИТЕРПЕНОВОГО РЯДА, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТЕНИЯ *CHAMAENERION ANGUSTIFOLIUM*

Т.П. Кукина, О.И. Синицина, Т.С. Фролова

Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 60090 (Россия),  
e-mail: frolova@bionet.nsc.ru

Одним из самых распространенных по всему миру растений является иван-чай узколистный (*Chamaenerion angustifolium*) семейства *Onagraceae*. С давних времен отвары и настои иван-чая используются в народной медицине как ранозаживляющие, противовоспалительные и успокаивающие средства. Сейчас спектр биологической активности его экстрактов существенно расширен. Так, обнаружены противосклеротические, антимикробные, фунгицидные, антидиабетические и противораковые свойства с помощью разнообразных микробиологических тестов [1–4].

Иван-чай узколистный является ценной сидеральной культурой. Неприхотливость к условиям произрастания, возможность быстрого размножения как вегетативным, так и генеративным путем, позволяет иван-чаю быстро захватывать вырубку и пожарища, восстанавливая растительный покров на поврежденных территориях. Так как антропогенная нагрузка на окружающую среду возрастает с каждым годом (прокладка магистралей, разработка полезных ископаемых, лесозаготовка), иван-чай находит все большее и большее применение.

В то же время в литературе имеется немало данных об использовании растений, выращенных на рекультивированных землях. Эти данные свидетельствуют, что предпочтительнее использовать липофильные компоненты БАВ, т. к. они менее загрязнены поллютантами. Про иван-чай известно, что он практически не накапливает радионуклидов и тяжелых металлов [5–7]. Так, коэффициент накопления радионуклидов иван-чаем, выращенным в зоне, подвергшейся воздействию Чернобыльской катастрофы, в 1,3 раза ниже, чем у энотеры, принадлежащей к тому же семейству, в 5,2 раза ниже, чем у донника белого, в 22 раза ниже, чем у чабреца [7]. Это делает сырье иван-чая еще более привлекательным в качестве источника БАВ.

Несмотря на все вышеперечисленные преимущества иван-чая узколистного как сырья для фармакологии, состав липофильных компонентов практически не изучен: обнаружены 3-гексен-1-ол, 3-туйен,  $\alpha$ -пинен, камфен, бензальдегид,  $\Delta^3$ -карен, 4-этил-1,2-диметилбензол, лимонен, бензоацетальдегид, фелландрен, линалоол, камфара, терпинеол, линалилпропиат, эвгенол,  $\beta$ -ситостерин, пальмитиновая, стеариновая, олеиновая, линолевая, линоленовая, урсоловая, олеаноловая, маслиновая и 2- $\alpha$ -гидроксиурсоловая (коросоловая) кислоты, однако количественные данные приведены без детализации [5, 6, 8]. Сведений о составе полярных водо- и спирторастворимых компонентов существенно больше: идентифицированы фенолокислоты (производные бензойной и коричной кислот), гликозидированные и свободные флавоноиды [9–10]. Также в литературе нет данных о проверке экстрактов иван-чая на генотоксичность, хотя его сырье используется в медицине. Поэтому целью нашей работы было изучение химического состава липофильной части иван-чая узколистного и проведение первичного скрининга генотоксических свойств некоторых соединений тритерпенового ряда.

Для определения химического состава сырья иван-чая узколистного заготавливалось в 2008–2010 гг. в середине и конце вегетации для определения динамики накопления экстрактивных веществ. В ходе исследования сырье фракционировали на листья, стебли, корневища и цветки для выявления наиболее перспективных по содержанию целевых соединений органов растения. В качестве экстрагента использовался метил-трет-бутиловый эфир, позволяющий практически полностью извлечь тритерпеновые компоненты. Далее экстракцией водно-спиртовым раствором щелочи были получены фракции свободных кислот, состав которых идентифицировался с помощью хромато-масс-спектрометрического анализа. Очистка целевых компонентов проводилась методом адсорбционной хроматографии.

Для первичного скрининга на генотоксичность были выбраны классические бактериальные тесты: SOS-хромотест и тест Эймса. Хотя в качестве тест-объектов используются прокариоты, результаты этих тестов в большинстве случаев распространяются и на эукариот. Разработка способов метаболической активации в этих тестах еще больше расширила спектр их возможностей. SOS-хромотест позволяет регистрировать активацию SOS-оперона, что говорит об ответе бактериальной клетки на повреждение молекулы ДНК и активации системы репарации, и измерять количество выживших клеток. После обработки этих двух параметров делается вывод о генотоксических свойствах исследуемого соединения. В тесте Эймса в качестве тест-объектов используются мутантные штаммы микроорганизмов, ауксотрофные по какой-либо аминокислоте (чаще всего это гистидин). Воздействие мутагена позволяет клеткам восстановить нормальный генотип и давать колонии на среде без добавления аминокислоты, которые и подсчитываются при исследовании мутагенных свойств. Оба теста выполнялись по стандартной методике, предложенной авторами [11, 12], для SOS-хромотеста использовались некоторые дополнения [13].

В ходе изучения экстрактивных веществ показано, что их содержание к концу вегетационного периода существенно увеличивается. В составе фракции липофильных соединений с помощью хромато-масс-спектрометрического анализа впервые обнаружены 22 алифатических и 6 тритерпеновых кислот: урсоловая, олеаноновая, ацетилурсоловая, ацетилолеаноновая, помоловая и бетулиновая. По содержанию тритерпеновых компонентов наиболее перспективными для наработки урсоловой и олеаноновой кислот являются листья, для помоловой – стебли, для бетулиновой – корни иван-чая узколистного.

Для первичного скрининга было выделено 3 тритерпеновых кислоты: помоловая и бетулиновая были извлечены из сырья иван-чая узколистного, бетулоновая кислота – получена синтезом из бетулина. Также были получены их метиловые эфиры посредством исчерпывающего метилирования диазометаном. Также для проверки адекватности выбранных методов выбрана олеаноновая кислота, для которой уже известно отсутствие генотоксических и цитотоксических свойств [14]. Таким образом, суммарно для проверки было отобрано 7 соединений. Чистота исследуемых компонентов составляла 90–92%.

Вначале генотоксичность определялась SOS-хромотестом. В качестве положительного контроля использовался классический мутаген и канцероген 4-нитрохинолин-1-оксид. Эксперимент проводился при разных концентрациях свободных и метилированных кислот в нескольких повторностях, была проведена статистическая обработка результатов с помощью t-критерия Стьюдента, достоверность всех полученных результатов выше 90%. Показано, что ни одно из протестированных соединений не обладает генотоксическими или цитотоксическими (в отношении *Escherichia coli*) свойствами. Проверка на мутегенез с помощью теста Эймса также дала отрицательный результат. Известно, что многие соединения могут проявлять мутагенные свойства только после метаболизирования, поэтому были поставлены эксперименты с метоболической активацией. В качестве положительного контроля использовался классический промутаген бенз(а)пирен. Оба теста не показали генотоксических свойств у изучаемых соединений тритерпенового ряда. Была осуществлена проверка защитных свойств в отношении 4-нитрохинолин-1-оксида. В SOS-хромотесте была зарегистрирована сильная активация систем репарации при совместном действии мутагена и тритерпенов. В тесте Эймса количество мутантных колоний существенно уменьшалось, что позволяет делать выводы о наличии антимутагенных свойств у исследованных соединений.

### Список литературы

1. Крылов Г.В., Козакова Н.Ф., Лагерь А.А. Растения здоровья. Новосибирск, 1989. С. 3.
2. Буданцев Л.А. Растительные ресурсы России: Дикорастущие цветковые растения, их компонентный состав и биологическая активность. М., 2009. Т. 2. С. 249.
3. Hiermann A., Bucar F. Studies of *Epilobium angustifolium* extracts on growth of accessory sexual organs in rats // J. Ethnopharmacol. 1997. V. 55. Pp. 179–183.
4. Juan H., Sametz W., Hiermann A. Anti-inflammatory effects of a substance extracted from *Epilobium angustifolium* // Agents and Actions. 1988. V. 23. Pp. 106–107.
5. Полежаева И.В., Полежаева Н.И., Меньяло Л.Н. Исследование минерального комплекса вегетативной части *Chamerion angustifolium* (L.) Holub // Химия растительного сырья. 2005. №4. С. 67–70.
6. Полежаева И.В., Полежаева Н.И., Левданский В.А. Сравнительное исследование химического состава кипрея узколистного *Chamerion angustifolium* (L.) Holub // Вестник КрасГУ, серия «Естественные науки». 2005. №2. С. 130–133.
7. Сапегин Л.М., Дайнеко Н.М., Тимофеев С.Ф. Радиоактивное загрязнение растений в Чечерском районе Гомельской области // Растительные ресурсы. 2008. №4. С. 85–91.
8. Glen A.T., Lawrie W., McLean J., El-Garby Younes M. Triterpenoid constituents of rose-bay willow-gerb // J. Chem. Soc. C. 1967. N6. Pp. 510–515.
9. Hiermann A., Radl B., Analysis of aromatic plant acids by capillary zone electrophoresis // J. Chromatog. A. 1998. V. 803. Pp. 311–314.
10. Slacanin I., Marston A., Hostettmann K., Delabays N., Darbellay C. Isolation and determination of flavonol glycosides from *Epilobium* species // J. Chromatogr. 1991. V. 557. Pp. 391–398.
11. Ames B. N., Mccann J., Yamasaki E. Methods for detecting carcinogens and mutagens with the *Salmonella*/mammalian-microsome mutagenicity test // Mutation Research. 1975. V. 31. Pp. 347–364.
12. Quillardet P., Hofnung M. The SOS-chromotest, a colorimetric bacterial assay for genotoxins: procedures // Mutation Research. 1985. V. 147. Pp. 65–78.
13. Mersch-Sundermann V., Kevekordes S., Mochayedi S.. Sources of variability of the *Escherichia coli* PQ37 genotoxicity assay (SOS-chromotest) // Mutation Research. 1991. V. 51. N60. Pp. 51–50.
14. Aparecida R.F., Andrade B.C. A, Silva F.M.C., Kato F.H., Cunha W.R., Tavares D.C. Antimutagenicity of ursolic acid and oleanolic acid against doxorubicin-induced clastogenesis in Balb/c mice // Life Sci. 2006. V. 79. N13. Pp. 1268–1273.

## ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ТРАВЫ *HYPERICUM PERFORATUM* L.

**В.А. Куркин, О.Е. Правдивцева**

Самарский государственный медицинский университет, ул. Чапаевская, 89, Самара, 443099  
(Россия), e-mail: Kurkinvladimir@yandex.ru

Лекарственные препараты на основе травы зверобоя продырявленного (*Hypericum perforatum* L., сем. Зверобойные – *Hypericaceae*) широко применяются в медицинской практике в качестве антимикробных, противовоспалительных и вяжущих средств. В то же время, за рубежом на основе зверобоя получают антидепрессантные средства, такие как «Деприм», «Негрустин» и «Гелариум Гиперикум», разрешенные к применению в РФ. При этом в Российской Федерации в настоящее время не производятся антидепрессантные препараты на основе лекарственного растительного сырья. Как известно, трава зверобоя содержит большой набор разнообразных биологически активных соединений (БАС). К ним относятся флавоноиды, антраценпроизводные, флороглюцины, дубильные вещества, эфирное масло и др. Однако химический состав травы зверобоя до сих пор является недостаточно изученным, нерешенным в полной мере также остается вопрос относительно стандартизации сырья и препаратов зверобоя. Ранее нами был разработан новый подход к стандартизации сырья и препаратов зверобоя, который заключается в сочетанном определении двух групп БАС – флавоноидов (в пересчете на рутин) и антраценпроизводных (в пересчете на гиперин).

Цель настоящей работы – исследование химического состава надземной части *Hypericum perforatum* L.

Сырьем для исследования являлись образцы надземной части зверобоя продырявленного (*Hypericum perforatum* L.), заготовленные в Самарской области в 2006 и 2008 гг. Выделение веществ из травы зверобоя продырявленного осуществляли экстракцией водным спиртом с последующей колоночной хроматографией.

Для исследования нами было получено с помощью 90% этилового спирта извлечение из травы зверобоя продырявленного. Полученное извлечение упаривали под вакуумом и наносили на силикагель L 40/100. Разделение веществ осуществляли методом колоночной хроматографии на силикагеле, где в качестве элюентов использовали хлороформ, спирто-хлороформные смеси в различных сочетаниях и спирт этиловый. Элюаты делили на фракции, примерно одинакового объема (по 200 мл), затем упаривали под вакуумом. Индивидуальные вещества получали методом рехроматографии на колонках, где в качестве сорбента использовали полиамид или сефадекс LH-20. Контроль за разделением веществ осуществлялся с помощью ТСХ на пластинках «Silufol UV 254», «Сорбфил-ПТСХ-П-А-УФ» и «Сорбфил-ПТСХ-АФ-А-УФ» в системах хлороформ – спирт (2 : 1); (9 : 1), а также в разработанной нами системе: хлороформ – этанол – вода (26 : 16 : 3). При этом были выделены 9 компонентов.

Выделенные вещества были исследованы с помощью УФ-спектроскопии (спектрофотометр «Specord 40»; Analytik Jena),  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, различных химических превращений, методом тонкослойной хроматографией (ТСХ). В результате проведенного исследования установлено химическое строение следующих компонентов: 3,8<sup>11</sup>-бисапигенин, кверцетин, 6,8<sup>11</sup>-дикверцетин, гиперозид, рутин (флавоноиды), хлорогеновая кислота (фенилпропаноид) и гиперфорин (флороглюцин),  $\beta$ -ситостерин и эргостерин (стерины).

**3,8<sup>11</sup>-бисапигенин.** Светло-желтое аморфное вещество состава  $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_{10}$  с т. пл. 233–235 °С,  $\text{M}^+$  302 (100%), УФ-спектр:  $\lambda_{\text{max}}$  270, 330 нм.  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр в дейтероацетоне ( $\delta$ , м.д.): 13,15 (с, 5-ОН), 12,99 (с, 5<sup>11</sup>-ОН), 7,71 (д, 9 Гц, 2Н, Н-2<sup>1,6</sup>), 7,51 (д, 9 Гц, 2Н, Н-2<sup>11,6</sup>), 6,90 (д, 9 Гц, 2Н, Н-3<sup>1,5</sup>), 7,79 (д, 9 Гц, 2Н, Н-3<sup>11,5</sup>), 6,61 (с, Н-3<sup>11</sup>), 6,60 (д, 2,5 Гц, Н-8), 6,35 (д, 2,5 Гц, Н-6), 6,34 (с, Н-6<sup>11</sup>).

**Кверцетин.** Желтое мелкокристаллическое вещество состава  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$ , т. пл. 312–314 °С,  $\text{M}^+$  302 (100%), УФ-спектр в этаноле:  $\lambda_{\text{max}}$  257, 268 нм, 372 нм.  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр в дейтероацетоне ( $\delta$ , м.д.): 12,20 (с, 5-ОН), 7,83 (д, 9 Гц, Н-2'), 7,70 (дд, 2 и 9 Гц, Н-6'), 6,99 (д, 9 Гц, Н-5'), 6,53 (д, 2,5 Гц, Н-8), 6,26 (д, 2,5 Гц, Н-6).

**6,8<sup>11</sup>-Дикверцетин.** Желтое аморфное вещество состава  $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_{14}$ , УФ-спектр в этаноле:  $\lambda_{\text{max}}$  257, 268 нм, 374 нм.  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр в дейтероацетоне ( $\delta$ , м.д.): 7,83 (д, 9 Гц, Н-2<sup>1</sup>), 7,70 (дд, 2 и 9 Гц, Н-6<sup>1</sup>), 7,53 (д, 9 Гц, Н-2<sup>11</sup>), 7,48 (дд, 2 и 9 Гц, Н-6<sup>11</sup>), 6,98 (д, 9 Гц, Н-5<sup>1</sup>), 6,89 (д, 9 Гц, Н-5<sup>11</sup>), 6,53 (уш. с, Н-8), 6,27 (уш. с, Н-6).

**Гиперозид.** Светло-желтое кристаллическое вещество состава  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$ , т. пл. 233–235 °С (водный ацетон); УФ-спектр в этаноле:  $\lambda_{\text{max}}$  258, 266 нм, 362 нм.  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр в смеси дейтероацетона и дейтероводы ( $\delta$ , м.д.): 12,30 (с, 5-ОН), 7,92 (д, 2,5 Гц, Н-2<sup>1</sup>), 7,55 (дд, 2,5 и 9 Гц, Н-6<sup>1</sup>), 6,88 (д, 9 Гц, Н-5<sup>1</sup>), 6,45 (д, 2,5 Гц, Н-8), 6,21 (д, 2,5 Гц, Н-6), 5,20 (д, 7,5 Гц, Н-1<sup>11</sup> галактозы), 3,5–4,0 (м, 6Н галактозы).

**Рутин.** Зеленовато-желтое кристаллическое вещество состава  $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{16}$ ; т. пл. 192–194 °С (водный спирт); УФ-спектр:  $\lambda_{\text{max}}$  258, 266 нм, 362 нм.  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр в смеси дейтероацетона и дейтероводы, 2:1 ( $\delta$ , м.д.): 7,74 (д, 9 Гц, Н-2<sup>1</sup>), 7,68 (дд, 2,5 и 9 Гц, Н-6<sup>1</sup>), 6,94 (д, 9 Гц, Н-5<sup>1</sup>), 6,50 (д, 2,5 Гц, Н-8), 6,27 (д, 2,5 Гц, Н-6), 5,13 (д, 7 Гц,

H-1<sup>11</sup> глюкозы), 4,55 (д, 2 Гц, H-1<sup>11</sup> рамнозы), 3,70-3,25 (м, 6Н глюкозы + 4Н рамнозы), 1,08 (д, 6 Гц, 3Н, CH<sub>3</sub> рамнозы).

**Хлорогеновая кислот.** Аморфное вещество белого цвета состава C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub>; т. пл. 203–205 °С (вода). УФ-спектр в спирте этиловом: 243, 300 пл, 330 нм. <sup>1</sup>H-ЯМР-спектр в DMSO-d<sub>6</sub> (100 МГц, м.д.): 7,45 (д, 16 Гц, H-7), 7,06 (д, 2 Гц, H-2<sup>1</sup>), 7,01 (дд, 2 и 8 Гц, H-6<sup>1</sup>), 6,80 (д, 8 Гц, H-5<sup>1</sup>), 6,18 (д, 16 Гц, H-8), 5,10 (дт, 5 и 9 Гц, H-5), 4,00 (кв, 3 Гц, H-3), 3,62 (дд, 3 и 9 Гц, H-4).

**Гиперфорин.** Светло-желтое сиропообразное вещество состава C<sub>35</sub>H<sub>54</sub>O<sub>4</sub>; УФ-спектр в этаноле: λ<sub>max</sub> 275 нм. <sup>1</sup>H-ЯМР-спектр в дейтерохлороформе (δ, м.д.): 4,8–5,3 (м, 4Н, H-15, H-22, H-27, H-32), 4,2–4,3 (м, 2Н, H-14), 3,20 (м, 1Н, H-11), 1,8–2,5 (м, 10Н, H-6, H-7, 2Н-19, 2Н-21, 2Н-26, 2Н-31), 1,5–1,8 (м, 28Н, CH<sub>3</sub>-17, 18, 24, 25, 29, 30, 34, 35), 1,20 (с, 6Н, CH<sub>3</sub>-12, CH<sub>3</sub>-13), 1,00 (с, 3Н, CH<sub>3</sub>-20)

**β-ситостерин:** Пластинчатые кристаллы белого цвета, C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>O; т. пл. 132–133 °С (метанол), <sup>1</sup>H-ЯМР-спектр (200 МГц, (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 5,32 (м, 1Н, H-6), 3,73 (м, 1Н, H-3), 0,8–2,2 (м, 47Н, в том числе 6 CH<sub>3</sub>). Масс-спектр (70 eV, 200 °С, m/z, %): 414 (M<sup>+</sup>, 32), 255 (32), 231 (19), 213 (27), 145 (34), 135 (37), 119 (60), 105 (43), 97 (58), 71 (63), 69 (65), 43 (50).

**Эргостерин:** Мелкокристаллическое вещество серого цвета состава C<sub>28</sub>H<sub>44</sub>O; т. пл. 163–165 °С, УФ-спектр (EtOH, λ<sub>max</sub>): 271 нм. <sup>1</sup>H-ЯМР-спектр (200 МГц, (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J/Гц): 5,35 (м, 2Н, H-6, H-7), 4,37 (д, 2Н, 7,7, H-22, H-23), (м, 1Н, H-3), 3,1-3,4 (м, 2Н, H-9, H-14), 0,65-2,4 (м, 47Н, в том числе 6 CH<sub>3</sub>). Масс-спектр (70 eV, 200 °С, m/z, %): 396 (M<sup>+</sup>, 100), 255 (7), 213 (13), 147 (28), 80 (34), 57 (52), 43 (68)

Установлено, что доминирующими флавоноидами травы зверобоя являются рутин, гиперозид и 3,8<sup>11</sup>-бисапигенин. Следует отметить, что гиперфорин, 3,8<sup>11</sup>-бисапигенин, β-ситостерин и эргостерин впервые выделены из травы зверобоя продырявленного, произрастающего в РФ. 6,8<sup>11</sup>-дикверцетин, выделенный нами в минорном количестве, является новым природным соединением и впервые описан для рода *Hypericum* L.

Результаты изучения компонентного состава травы зверобоя продырявленного в совокупности с данными фармакологических исследований экстракта и настойки зверобоя, а также индивидуальных веществ – гиперозида, рутина, 3,8<sup>11</sup>-бисапигенина, гиперфорина и гиперидина – позволили обосновать технологию получения импортозамещающих антидепрессантных препаратов, подходы к стандартизации сырья и препаратов данного растения.

*Работа выполнена при поддержке проекта 02.740.11.0650 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг.*

## ФЛАВОНОИД ИЗ *ARTEMISIA SEMIARIDA* (KRASCH. ET LAVR.) FILAT.

**Б.Б. Рахимова, Ю.В. Гатилов, Ж.Р. Смаилова, К.М. Турдыбеков, 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, семейство Asteraceae Dumort. (Сложноцветные) – эндемичный вид из рода *Artemisia* L. (полынь). Растет на сероземах, светлокаштановых засоленных почвах и солончаках, используется как осенне-зимний корм для верблюдов, коз и лошадей [1].

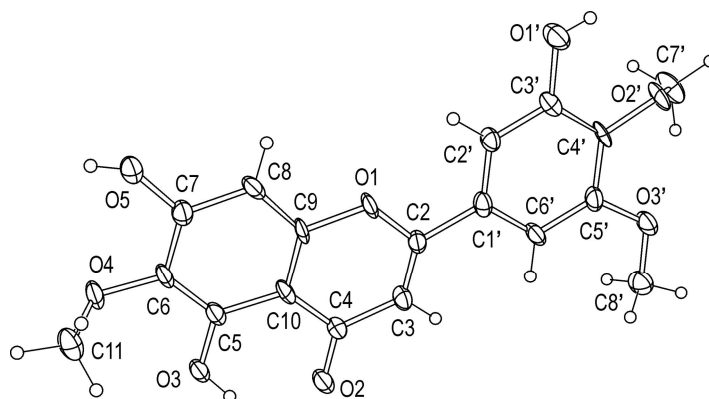
Для выделения флавоноидов методом хлороформной экстракции после удаления липофильной фракции получено 65 г суммы веществ из 1,6 кг высушенной надземной части *Artemisia semiarida*, собранной в фазу вегетации в мае 2009 г. в пустыне Бетпак-Дала, недалеко от поселка Шалгия Жанааркинского района Карагандинской области. Полученную сумму веществ делили на хроматографической колонке с силикагелем.

При элюировании хроматографической колонки системой петролейный эфир – этилацетат (63 : 37) выделено желтое кристаллическое вещество (1).

В ИК-спектре (KBr, ν, см<sup>-1</sup>) (1) присутствуют полосы поглощения, характерные для гидроксильной группы при 3419 см<sup>-1</sup>, связей C–H и C=C ароматического цикла при 3082, 1578, 1495, 838, 702, 687 см<sup>-1</sup>, кетонной группы C=O при 1661 см<sup>-1</sup>, двойной связи C=C при 1619 см<sup>-1</sup>, связи C–O при 1048 см<sup>-1</sup>, метоксигруппы OCH<sub>3</sub> при 2836 и 1373 см<sup>-1</sup>.

Установление строения молекулы (1) проведено методом рентгеноструктурного анализа (рис.).

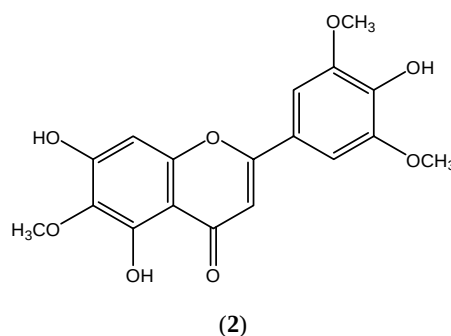
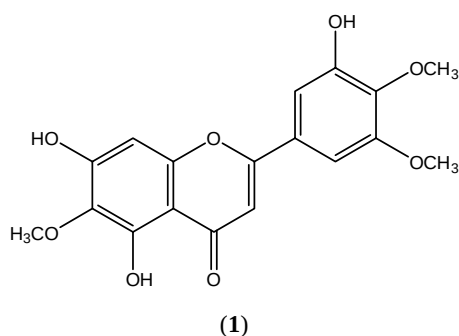
Вещество (1) представляет собой желтые кристаллы состава C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub> (M = 360.31), при 150 К моноклинные: a = 11,5124(18), b = 4,4854(9), c = 15,355(3) Å, β = 104,308(6)°, V = 768,3(2) Å<sup>3</sup>, пространственная группа P<sub>2</sub>, Z = 2, d<sub>выч</sub> = 1,557 г/см<sup>3</sup>, μ = 0,124 мм<sup>-1</sup>, 2323 независимых отражений, wR<sub>2</sub> = 0,1448, GOF = 1,041 (R<sub>1</sub> = 0,0456 для 1824 отражений с I > 2σ(I)).



Пространственное строение молекулы (1) по данным рентгеноструктурного анализа

Согласно полученным данным молекула соединения (1) имеет строение 5,7,3'-тригидрокси-6,4',5'-триметоксифлавона или 5,7-дигидрокси-2-(3-гидрокси-4,5-диметоксифенил)-6-метокси-хромен-4-она.

Молекула (1) практически плоская, угол между плоскостями хромена и фенила равен  $6.1^\circ$ . Ближайшим аналогом соединения (1) в Кембриджской базе структурных данных является этилацетатный сольват 5,7,4'-тригидрокси-6,3',5'-триметоксифлавона (2) [2]. Длины связей этих флавонов близки друг к другу. Отметим внутримолекулярную водородную связь O3-H...O2 (расстояние H...O 1.91(7) Å, угол O-H...O  $137(6)^\circ$ ). В кристалле молекулы (1) образуют плоские ленты вдоль направлений  $a+b$  и  $a-b$  с помощью H-связей O3-H...O6 (2.14 Å,  $152^\circ$ ). Между лентами также наблюдаются H-связи O5-H...O2 (1.91 Å,  $153^\circ$ ).



Таким образом, в результате химического изучения полыни полусухой выделен 5,7,3'-тригидрокси-6,4',5'-триметоксифлавоны (1), строение которого установлено на основании данных рентгеноструктурного анализа.

#### Список литературы

1. Флора Казахстана. Алма-Ата, 1966. Т. 9. С. 76–140.
2. Martinez-Vazquez M., Vazquez Garcia H.M., Toscano R.A., Perez G.E. // J. Nat. Prod. 1993. V. 56. P. 1410.

#### КОЛИЧЕСТВЕННОЕ СОДЕРЖАНИЕ РЕСВЕРАТРОЛА В ВИНОГРАДНОМ СЫРЬЕ

**Б.Б. Рахимова<sup>1</sup>, С.А. Ивасенко<sup>1</sup>, П.Ж. Жанымханова<sup>1</sup>, А.С. Адекенова<sup>1</sup>, А. Али<sup>1</sup>, М.Т. Велямов<sup>2</sup>,  
Г.Н. Дудикова<sup>2</sup>, С.М. Адекенов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», Караганда, 100009  
(Республика Казахстан), e-mail: phyto\_pio@mail.ru

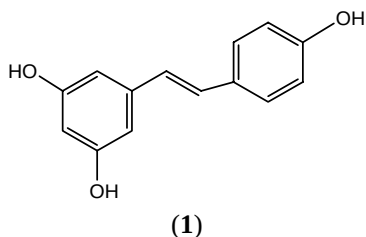
<sup>2</sup>ТОО «Казахский научно-исследовательский институт перерабатывающей и пищевой промышленности», пр. Гагарина, 238, Алматы, 050060 (Республика Казахстан),  
e-mail: kazniippp@mail.ru

Объектами исследования являлись образцы красных сортов винограда казахстанской селекции Саперави и Каберне Совиньон, представляющие собой высушенные отходы после выжима винограда (выжимки, косточки, веточки).

Саперави – грузинский сорт позднего срока созревания. В настоящее время районирован в Алматинской, Жамбылской и Южно-Казахстанской областях. Данный образец представлен из Енбекшиказахского района Алматинской области.

Каберне Совиньон – старинный французский сорт среднепозднего срока созревания. В настоящее время районирован в Алматинской и Жамбылской областях. Данный образец представлен из Чиликского района Алматинской области.

Целью исследования являлось определение качественного и количественного содержания ресвератрола в образцах, указанных в таблице.



Ресвератрол (**1**) — природное полифенольное соединение состава  $C_{14}H_{12}O_3$  с т.пл. 244–245 °С, которое содержится в более 70 различных видах растений, в настоящее время является объектом интенсивного исследования возможного влияния на процессы клеточного старения. В доклинических исследованиях определено, что применение ресвератрола позволяет увеличивать продолжительность жизни нескольких видов насекомых и животных.

Образцы виноградного сырья измельчались в порошок в фарфоровой ступке. Экстракцию растительного сырья (2 г) проводили трехкратно 80 и 96% этиловым спиртом при температуре кипения экстрагента в течение 30 мин. Фильтрацией экстракт отделяли от твердой фазы, фильтраты собирали и упаривали. Сухие остатки передавались на ВЭЖХ-анализ.

Качественный и количественный анализ полученных экстрактов на содержание ресвератрола проводили на приборе высокого давления Hewlett Packard Agilent 1100 Series в изократическом режиме. Условия хроматографирования: стационарная фаза – аналитическая колонка (4,6×150 мм), заполненная сорбентом Zorbax SB-C18 (5 мкм); подвижная фаза: метанол – 5% уксусная кислота (40 : 60) (0,5 мл/мин). УФ-детектирование при длине волны 307 нм.

Идентификация исследуемого компонента основана на сравнении времени удерживания со временем удерживания стандартного образца ресвератрола. Для подтверждения достоверности идентификации анализируемого вещества использован метод добавок метчика-свидетеля. Количественное содержание ресвератрола в исследуемых образцах определяли методом сравнения с внешним стандартом.

Данные по количественному содержанию ресвератрола в полученных экстрактах и виноградном сырье представлены в таблице.

Согласно полученным данным наибольшее количество ресвератрола содержится в экстрактах выжимок и веточек свежего винограда сорта Саперави – 0,02 и 0,04% соответственно. Что касается самого растительного сырья наибольшее содержание ресвератрола отмечено в выжимках свежего винограда сорта Саперави - 0,01%, наименьшее – в косточках обоих сортов, особенно в образцах с выбродившего виноматериала. Согласно полученным данным оптимальным экстрагентом для извлечения ресвератрола является 96% этиловый спирт.

При сравнении результатов исследования образцов выбродившего виноматериала обоих сортов наибольшее количество ресвератрола содержится в образцах виноградного сырья сорта Каберне Совиньон.

Количественное содержание ресвератрола в виноградном сырье

| Образец                                                                 | Экстрагент | Масса сухого экстракта, г | Количественное содержание ресвератрола в экстракте, % | Количественное содержание ресвератрола в сырье, % | Экстрагент | Масса сухого экстракта, г | Количественное содержание ресвератрола в экстракте, % | Количественное содержание ресвератрола в сырье, % |
|-------------------------------------------------------------------------|------------|---------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|------------|---------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Выжимки свежего винограда сорта Саперави                                | 96 этанол  | 0,99                      | <b>0,02</b>                                           | <b>0,01</b>                                       | 80 этанол  | 1,19                      | 0,001                                                 | 0,0006                                            |
| Косточки свежего винограда сорта Саперави                               | 96 этанол  | 0,43                      | 0,003                                                 | 0,0007                                            | 80 этанол  | 0,66                      | 0,0004                                                | 0,0001                                            |
| Гребни (веточки) свежего винограда сорта Саперави                       | 96 этанол  | 0,33                      | <b>0,04</b>                                           | 0,0066                                            | 80 этанол  | 0,48                      | 0,02                                                  | 0,0048                                            |
| Выжимки с выбродившего виноматериала (виноград сорта Саперави)          | 96 этанол  | 0,46                      | 0,01                                                  | 0,0023                                            | 80 этанол  | 0,49                      | 0,0006                                                | 0,0002                                            |
| Косточки с выбродившего виноматериала (виноград сорта Саперави)         | 96 этанол  | 0,23                      | 0,002                                                 | 0,0002                                            | 80 этанол  | 0,37                      | 0,0009                                                | 0,0002                                            |
| Выжимки с выбродившего виноматериала (виноград сорта Каберне Совиньон)  | 96 этанол  | 0,28                      | 0,01                                                  | 0,0014                                            | 80 этанол  | 0,43                      | 0,01                                                  | 0,0022                                            |
| Косточки с выбродившего виноматериала (виноград сорта Каберне Совиньон) | 96 этанол  | 0,24                      | 0,003                                                 | 0,0004                                            | 80 этанол  | 0,26                      | 0,001                                                 | 0,0001                                            |

# ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СОССЮРЕИ СПОРНОЙ

**Е.Ю. Авдеева, Е.А. Краснов, А.А. Семенов, С.Н. Соколова**

*Сибирский государственный медицинский университет, Московский тракт, 2, Томск, 634050  
(Россия), e-mail: elenaavdeev@yandex.ru*

В последние десятилетия возрос интерес к изучению химического состава и фармакологических свойств растений рода *Saussurea* [1], что свидетельствует о значительных потенциальных возможностях этих растений. В России произрастают около 115 видов рода *Соссюрея Saussurea* DC, из них на территории Сибири – около 50 видов [2]. Химический состав некоторых видов довольно хорошо изучен: в них обнаружены кумарины, дубильные вещества, флавоноиды (гиспидулин, пектолинарингенин, рутин, кверцетин) [3, 4], сесквитерпеновые лактоны (циннаропикрин, сазлин, агуерины А и В, стизолицин и др.) [5–7], тритерпены (сосюрол, ацетат сосюрола) [8].

Экстракты *соссюреи иволистой* обладают ярко выраженным противолямблиозным и гепатопротекторным действием [9, 10], благодаря входящим в ее состав фенольным соединениям, которые стимулируют образование и выделение желчи.

Для исследования нами была выбрана *соссюрея спорная (Saussurea controversa* DC, сем. Asteraceae), находящая разнообразное применение в народной медицине, сведения о химическом составе которой весьма ограничены. Ранее нами в водном экстракте растения обнаружены кумарины, флавонолы (кверцетин, кемпферол), флавонолгликозиды (в гидролизате кверцетин, кемпферол, мирицетин, D-глюкоза, D-галактоза), фенолокислоты, полисахариды, аминокислоты, конденсируемые дубильные вещества, выделена D-ксилоза [11].

С целью изучения флавоноидов и фенолокислот использовали надземную часть растения, собранную в фазе цветения в июле 2009 г. в с. Кочергат Иркутского района Иркутской обл. Высушенное воздушным способом сырье с содержанием влаги  $6,3 \pm 0,3\%$  измельчали до размера частиц 2–4 мм. Полученный водно-этанольный экстракт фракционировали методом последовательной жидкостной экстракции хлороформом, этилацетатом и бутанолом.

Этилацетатную фракцию разделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюирование осуществляли хлороформом, смесью хлороформа и этанола с постепенным увеличением градиента последнего и этанолом.

Из этилацетатной фракции были выделены и идентифицированы методом хроматографии со стандартными образцами флавонолы (кверцетин, кемпферол), эскулетин и кофейная кислота.

Выделение биологически активных веществ из бутанольной фракции осуществляли методом распределительной колоночной хроматографии на полиамиде, полученным переосаждением из ледяной уксусной кислоты. В качестве подвижной фазы использовали воду, вода-метанол в различных соотношениях и метанол.

В результате разделения бутанольной фракции получены три подфракции (SC-1, SC-2, SC-3). Из SC-1 выделен желтый мелкокристаллический порошок с 190–192 °C (из воды). При его кислотном гидролизе получен агликон, отождествленный с кверцетином, а в гидролизате идентифицированы D-глюкоза и L-рамноза. По физико-химическим свойствам гликозид был идентифицирован как рутин (кверцетин-3-O- $\beta$ -D-глюко-О- $\alpha$ -L-рамнозид). На основании результатов гидролиза SC-2 и электронных спектров с ионизирующими и комплексообразующими добавками установлено, что вещество является кверцетин-3,5-глюкоарабинозидом. Подфракция SC-3 содержит два вещества флавоноидной природы. Хроматографическими методами (БХ, ТСХ) с использованием стандартных образцов выявлено, что агликоном обоих флавоноидных гликозидов является мирицетин, а углеводными компонентами D-глюкоза и L-рамноза. Учитывая, что при облучении УФ - светом с  $\lambda_{\max}$  254 нм флавонолгликозиды проявляются в виде темных пятен, указанные углеводные компоненты, очевидно, присоединяются при C<sub>3</sub> мирицетина.

Содержание фенолокислот в пересчете на кофейную кислоту, определенное прямым спектрофотометрическим методом ( $\lambda_{\max}$  325 нм) составило  $0,057 \pm 0,001\%$ .

В нативном экстракте определяли содержание рутина, а в гидролизованном – содержание кверцетина по реакции с 5% раствором алюминия хлорида методом дифференциальной спектрофотометрии. Содержание рутина составило  $0,80 \pm 0,05\%$ , а общее количество флавоноидов в пересчете на кверцетин –  $1,34 \pm 0,08\%$ . Таким образом, кроме рутина растение содержит примерно 0,5% других производных кверцетина. Причем эти флавонолгликозиды являются довольно гидрофильными, так как экстрагируются преимущественно 40%-ным водным этанолом, в отличие от рутина, извлекающегося преимущественно 70%-ным водным этанолом.

Дальнейшее изучение фенольных соединений *соссюреи спорной* и их фармакологической активности представляет научно-практический интерес.

## Список литературы

1. Нурмухаметова К.А. Исследование некоторых видов соссуреи как противопаразитарного средства : автореф. дисс. ... канд. фарм. наук. Пермь, 2000. 23 с.
2. Флора Сибири т.13.: Asteraceae / Красноборов И.М., Ломоносова М.Н., Тупицына Н.Н. и др. Новосибирск, 1997. 472 с.
3. Басаргин Д.Д. Флавоноиды некоторых дальневосточных видов соссурей *Saussurea* DC.(Asteraceae) // Результаты и перспективы научных исследований в области создания лекарственных средств из растительного сырья: тез. докл. всесоюз. науч. конф. М., 1987. С. 32–33.
4. Шамьянов И.Д., Батиров Э.Х., Юлдашев М.П., Маллабаев А. Компоненты *Saussurea elegans* // Химия природных соединений. 1983. №6. С. 796–797.
5. Шамьянов И.Д., Басаргин Д.Д., Маликов В.М. Гваянолиды *Saussurea amurensis* // Химия природных соединений. 1988. № 1. С. 129–130.
6. Коновалова О.А., Рыбалко К.С., Пименов М.Г. О сесквитерпеновом лактоне из *Saussurea amara* // Химия природных соединений. 1979. №6. С. 865–866.
7. Boehmann F., Singh P., Jakupovic J., Huneck S. Further quainolides from *Saussurea species* // Planta medica. 1985. N1. Pp. 74–75.
8. Трощенко А.Т., Кобрин В.С. Исследование химического состава *Saussurea frolovii* Ldb. // Химия природных соединений. 1965. №4. С. 256–262.
9. Григорьева Т.П. О лечении лямблиоза у детей экстрактом голубушки // Сборник трудов, посв. XX-летию фармацевтического факультета. Томск, 1962. С. 172.
10. Лаптева С.Ф., Глазычева О.В. Разработка лекарственного средства противоямблиозного действия на основе экстракта соссуреи / Современные проблемы фундаментальной и клинической медицины: сбор. статей. мол. ученых и студентов. Томск, 1999. С. 48–49.
11. Авдеева Е.Ю., Краснов Е.А., Семенов А.А. Исследование химического состава соссуреи спорной // Вестник Пермской государственной фармацевтической академии. 2010. №7. С. 14–16.

## ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КУКУРУЗЫ СТОЛБИКОВ С РЫЛЬЦАМИ КАК ОСНОВА СОЗДАНИЯ ПРЕПАРАТА ГЕПАТОПРОТЕКТОРНОГО ДЕЙСТВИЯ

**Л.Г. Дворникова, В.Ф. Турецкова, Н.В. Николаева, О.Н. Мазко, А.Г. Золовкина, Н.Л. Волобой,**  
**И.В. Смирнов, Ю.Н. Щербаков**

*Алтайский государственный медицинский университет, пр. Ленина, 40, Барнаул, 656038 (Россия),  
e-mail: dlq@agmu.ru*

Болезни печени и желчевыводящей системы занимают значительное место в общей структуре заболеваемости населения. В России ими страдает примерно каждый двенадцатый житель. Важным компонентом комплексной терапии больных с заболеваниями гепатобилиарной системы являются гепатопротекторные препараты. В работах ряда авторов доказано, что желчегонная и антиоксидантная активность лежат в основе механизма действия растительных гепатопротекторов [1, 2]. Вышеперечисленные виды активности являются характерными, прежде всего, для растений с высоким содержанием таких групп фенольных соединений как флавоноиды и фенолокислоты [3, 4].

В указанном аспекте представляет интерес кукуруза обыкновенная (*Zea Mays* L.) – однолетнее травянистое растение, семейства злаковые, син.: мятликовые (*Grammineae*, sup.: *Poaceae*). Кукуруза выращивается во всем мире как кормовая и зерновая культура [5]. Официальным лекарственным сырьем кукурузы обыкновенной, зарегистрированным в государственном реестре лекарственных средств в качестве желчегонного препарата, являются столбики с рыльцами. Учитывая большую посевную площадь данного растения в крае (более 83 тыс. га), перспективной является заготовка столбиков с рыльцами в медицинских целях, в ходе комплексной переработки сырья. Следует отметить, что в предварительных исследованиях нами было установлено, что сырье, заготовленное в Алтайском крае, по качественному и количественному содержанию основных действующих веществ не уступает сырью, поставляемому из европейской части России [6].

По данным литературы, флавоноиды кукурузы столбиков с рыльцами в основном представлены 6-С-гликозилфлавоном, к которым, в частности, относится маизеин (маисин). Также во флавоноидной фракции присутствуют лютеолин, ориентин, витексин, изовитексин, гомоориентин и др. Из оксикоричных кислот в указанном виде сырья найдены хлорогеновая, кофейная и феруловая кислоты [4, 5]. Присутствие вышеуказанных групп фенольных соединений, в частности, флавоноидов лютеолина, апигенина и ориентина, а также кофейной, хлорогеновой кислот и эфира феруловой кислоты, было подтверждено нами ранее с помощью качественных реакций, спектрофотометрических и хроматографических методов [6].



В настоящее время на фармацевтическом рынке России имеется только один лекарственный препарат из указанного вида сырья – экстракт кукурузных рылец жидкий. Учитывая тот факт, что наиболее приемлемой формой галеновых препаратов являются сухие экстракты, нами были подобраны оптимальные условия экстрагирования флавоноидов и фенолокислот из кукурузы столбиков с рыльцами и разработана технологическая схема получения экстракта кукурузы столбиков с рыльцами сухого [7].

Целью настоящего исследования – изучение состава флавоноидов и фенолокислот экстракта кукурузы столбиков с рыльцами сухого и его гепатопротекторной активности.

Химический состав изучаемого вида экстракта анализировали при помощи наиболее специфичных методов (химические реакции, спектроскопия, ВЭЖХ), отобранных при анализе нативного сырья [6, 8]. В результате проведения качественных реакций на флавоноиды (цианидиновая проба) и простые фенольные соединения (реакция диазотирования) наблюдались положительные аналитические сигналы (малиновое и оранжево-коричневое окрашивания соответственно). В прямых спектрах спиртовых растворов экстракта кукурузы столбиков с рыльцами сухого, снятых на спектрофотометре Cary 50, были выявлены максимумы поглощения при длинах волн  $273 \pm 1$  нм и  $343 \pm 1$  нм, характерные для сырья. Методом ВЭЖХ (хроматограф «Миличром А-02», элюент А – 0,01% раствор трифторуксусной кислоты, элюент Б – 100% ацетонитрил, скорость – 100 мкл/мин, градиентный режим: изменение концентрации элюента Б от 5 до 55% при расходе элюента А – 3000 мкл) в экстракте кукурузы столбиков с рыльцами сухом выявлены 8 флавоноидных соединений и 3 фенолокислоты, среди которых в сравнении со спектроскопическими и хроматографическими характеристиками стандартных образцов идентифицированы кофейная кислота, производное феруловой кислоты, флавоноиды ориентин и лютеолин (пики со временами удерживания 10,93 мин; 11,90 мин; 13,62 мин и 21,69 мин соответственно).

Количественное содержание флавоноидов определяли методом дифференциальной спектрофотометрии, содержание фенолокислот – прямой спектрофотометрии по методу Фирорда, усовершенствованных нами для кукурузы столбиков с рыльцами [8, 9]. Исследования показали, что содержание флавоноидов в разных сериях экстракта варьировало от  $0,71 \pm 0,02\%$  до  $1,39 \pm 0,01\%$ , фенолокислот – от  $2,79 \pm 0,06\%$  до  $3,45 \pm 0,06\%$ .

После подтверждения достаточно высокого содержания флавоноидов и фенолокислот в экстракте кукурузы столбиков с рыльцами сухом, были изучены его гепатопротекторные свойства. Указанный вид активности исследовали на крысах на модели экспериментального острого гепатита, индуцированного путем внутрижелудочного введения подопытным животным масляного раствора тетрахлорметана. Исследуемый препарат (экстракт кукурузы столбиков с рыльцами сухой в дозировках 100 мг/кг и 200 мг/кг) и препарат сравнения (легалон, 200 мг/кг) вводили перорально в лечебном режиме, т.е. после формирования модельной патологии. По окончании эксперимента в крови крыс определяли показатели, характеризующих функцию печени – уровни глюкозы, общего билирубина, мочевины, триглицеридов, альбумина, общего холестерина, ферментов: аланинаминотрансферазы, аспартатаминотрансферазы, гамма-глутамилтрансферазы и щелочной фосфатазы [1].

В результате проведенных экспериментов выявлено, что введение экспериментальным животным экстракта кукурузы столбиков с рыльцами сухого в дозировке 100 мг/кг сопровождается снижением гиперферментемии и восстановлением липидного, углеводного обмена, синтеза мочевины. Применение изучаемого экстракта в дозировке 200 мг/кг значительно не влияет, а по некоторым показателям и ухудшает (в частности, активность гамма-глутамилтрансферазы) изучаемые показатели, что, предположительно, может быть связано с более высокой прооксидантной активностью.

Указанное предположение согласуется с данными М.А. Рыжиковой, которой в ходе изучения водного извлечения из кукурузы столбиков с рыльцами было установлено, что в зависимости от концентрации данный фитопрепарат проявляет как антиоксидантный, так и прооксидантный эффект [3].

Таким образом, в ходе проведенных исследований установлено, что экстракт кукурузы столбиков с рыльцами сухой имеет разнообразный состав и высокое содержание флавоноидов и фенолокислот, и может служить основой для разработки препарата гепатопротекторного действия.

### Список литературы

1. Венгеровский А.И., Батурина Н.О., Чучалин В.С., Саратиков А.С. Влияние гепатопротекторов, содержащих полифенолы, на течение экспериментального хронического гепатита // Химико-фармацевтический журнал. 1996. №2. С. 3–4.
2. Власова Т.В. Гепатозащитные и желчегонные свойства полифенольного комплекса маакии амурской : дис. ... канд. биол. наук. Томск, 1991. 135 с.
3. Рыжикова М.А. Сравнительная оценка влияния водных извлечений из лекарственного растительного сырья некоторых лекарственных растений на процессы свободнорадикального окисления : дис. ... канд. биол. наук. Волгоград, 1999. 183 с.
4. Никифорова Е.Б. Совершенствование технологии, стандартизации жидкого экстракта и получение водоэкстрагируемого фитокомплекса в условиях малоотходной переработки кукурузных рылец : автореф. дис. ... канд. фармац. наук. Пятигорск, 2007. 24 с.

5. Монографии ВОЗ о лекарственных растениях, широко используемых в Новых независимых государствах (ННГ). Франция: ВОЗ, 2010. 453 с.
6. Дворникова Л.Г., Жариков А.Ю. Сравнительный анализ состава фенольных соединений кукурузы обыкновенной столбиков с рыльцами, собранных в Алтайском крае, и сырья в заводской упаковке // Молодежь – Барнаулу: материалы XI научно-практ. конференции. Барнаул, 2010. С. 116–118.
7. Дворникова Л.Г., Турецкова В.Ф. Установление оптимальных параметров экстрагирования биологически активных веществ из кукурузы столбиков с рыльцами // Актуальные вопросы фармацевтической науки и образования: материалы межрег. научн. Конференции с международным участием, посвящ. 70-летию фарм.факультета Сиб-ГМУ. Томск, 2011. С. 49–53.
8. Дворникова Л.Г., Турецкова В.Ф. Исследования по изучению влияния концентрации спирта этилового на извлечение фенолоксилов из кукурузы столбиков с рыльцами // Разработка, исследования и маркетинг новой фармацевтической продукции: Сб. науч. трудов. Пятигорск, 2011. С. 64–66.
9. Босенко Л.Г., Дворникова Л.Г., Турецкова В.Ф. Совершенствование методики количественного определения флавоноидов методом спектрофотометрии в кукурузы столбиках с рыльцами // Актуальные проблемы фармакологии и фармазии: сб. науч. статей. Барнаул, 2010. С. 31–37.

## ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ПОЛИСАХАРИДЫ СОЦВЕТИЙ *TAGETES PATULA*

**Н.И. Кашенко, Л.М. Танхаева, Д.Н. Оленников**

*Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, 670047, Улан-Удэ (Россия), e-mail: oldaniil@rambler.ru*

*Tagetes patula* L. (Asteraceae) – широко распространенный декоративный растительный вид. Согласно данным литературы в соцветиях *T. patula* установлено присутствие флавонолов, флавонов, фенольных кислот, простых фенолов, жирных кислот и их метиловых и этиловых эфиров, тритерпенов, тиофенов, эфирного масла, каротиноидов, ксантофиллов. В результате фармакологических исследований установлено наличие антимикробной, противогрибковой, антигельминтной, анальгетической, гепатопротекторной и антиоксидантной активности для суммарных препаратов и индивидуальных соединений *T. patula*. Известно, что соцветие у *T. patula* сложное и представляет собой корзинки с цилиндрическим покрывалом, состоящим из ряда сросшихся листочков (цветоложе), внутри которого располагаются язычковые, трубчатые цветки и семянки. Информация о распределении фенольных соединений в соцветиях, а также данные о полисахаридах *T. patula* отсутствуют. В этой связи целью настоящей работы является исследование состава фенольных соединений и водорастворимых полисахаридов соцветий *T. patula*.

В качестве объекта исследования использовались соцветия *T. patula* (сорт Carmen), собранные в период массового цветения (опытная плантация ИОЭБ СО РАН, 15.08.2010). Для выделения доминирующих компонентов высушенное измельченное сырье (язычковые, трубчатые цветки, цветоложе, семена) экстрагировали при нагревании 96, 70 и 50% этанолом. Полученные извлечения объединяли, концентрировали до водного остатка, который подвергали жидкофазной экстракции рядом растворителей (гексан, CHCl<sub>3</sub>, EtAc, BuOH). Далее хлороформные и этилацетатные фракции разделяли с применением колоночной хроматографии на SiO<sub>2</sub>, полиамиде, Сефадексе LH-20, а также препаративной ВЭТСХ на SiO<sub>2</sub>.

В результате было выделено 11 соединений, в т.ч. 9 флавонолов (рис. 1) и 2 фенилпропаноида, идентифицированных по данным УФ, ИК, МС, ЯМР-спектроскопии, как кверцетин (1), изокверцитрин (2), кверцимеритрин (3), изорамнетин (4), изорамнетин-7-О-глюкозид (5), кверцетагетин (6), кверцетагетрин (7), патулетин (8), патулитрин (9), 3-О- (10) и 5-О-кофеилхиновая кислоты (11). Составы фенольных соединений для каждой из частей соцветия были различными; так из краевых цветков были выделены 6–9, 10; из трубчатых цветков – 6–9; из цветоложа – 1–7, 10, 11; из семян – 8, 9 и 10. Ранее соединения 1, 6–9 были обнаружены в *T. patula*; присутствие 2–5, 10 и 11 выявлено для данного растительного вида впервые.

Суммарное содержание флавоноидов в соцветиях *T. patula* по данным дифференциальной спектрофотометрии (λ 427 нм, РСО – патулитрин) составляет 6–12% м.в.с.с., причем накопление данных соединений характерно для краевых цветков (9–15%) (табл.).

Для анализа индивидуальных компонентов разработана методика количественного определения с применением микроколоночной ВЭЖХ {колонок ProntoSIL-120-5-C18 (2×75 мм, 5 мкм); элюенты А [(4,1 М LiClO<sub>4</sub> в 0,1 М HClO<sub>4</sub>) : H<sub>2</sub>O 5 : 95], В [MeCN]; градиентный режим 10–100% В (0–15 мин); Т 40 °С; ν 200 мкл/мин; детектор 360 нм}, позволяющая проводить определение четырех маркерных соединений – 6, 7, 8, 9 (рис. 2). Согласно данным ВЭЖХ патулетин (9) является доминирующим компонентом для всех частей соцветия кроме цветоложа, в котором преобладает кверцетагетин (7).

Хроматографическое разделение бутанольной фракции выявило наличие в *T. patula* антоцианов; доминирующим компонентом исследованного сорта является цианидин-3-*O*-галактозид. В качестве минорных соединений идентифицированы цианидин-3-*O*-глюкозид, петунидин-3-*O*-галактозид и -3-*O*-глюкозид. Исследование антоцианов *T. patula* проведено впервые. С применением двухволнового рН-дифференциального метода установлено, что присутствие данного класса соединений свойственно только краевым цветкам, содержащим до 0,32% антоцианов (табл.).

Химический анализ показал, что для соцветий *T. patula* характерно высокое содержание водорастворимых полисахаридов (ВРПС): 208,35, 112,28, 167,83 и 121,02 мг/г, соответственно для краевых, трубчатых цветков, цветоложа и семян. Для установления природы полимерных компонентов ВРПС выделяли из краевых цветков *T. patula* после удаления липидов и фенольных соединений в результате водной экстракции, осаждения этанолом, с последующими депротеинизацией по Севага, деминерализацией на катионите и диализом. В результате получена фракция ВРПС с выходом 8,71% м.в.с.с. После разделения на ДЭАЭ-целлюлозе и препаративной гель-проникающей хроматографии на Sephacryl 300-HR было выделено 3 полимера – TPWS-1, TPWS-2 и TPWS-3, охарактеризованных по данным метилирования-ГХ-МС, ИК, ЯМР-спектроскопии как арабиногалактан и два рамногалактуронана разной степени разветвленности, соответственно. Доминирующими в составе ВРПС являются уронид-содержащие компоненты.

Фармакологические исследования показали наличие у спиртовых извлечений соцветий *T. patula* высокой антиоксидантной активности, обусловленной присутствием флавоноидов, а у рамногалактуронанов – иммуностимулирующего и антиатерогенного действия.

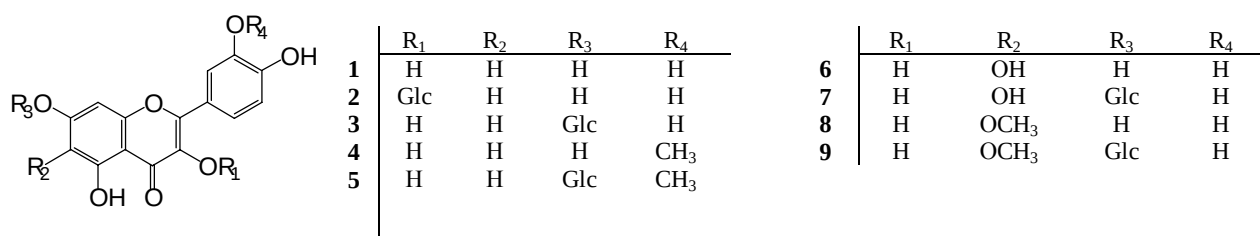
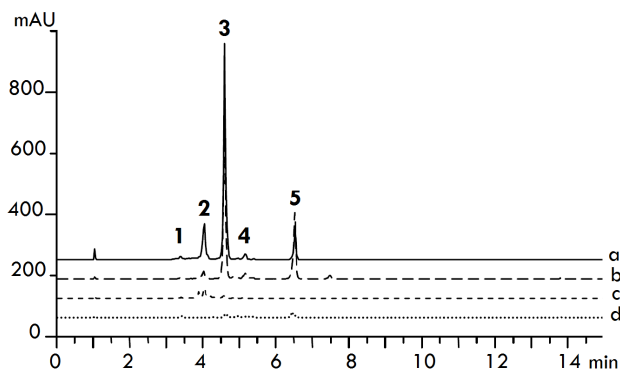


Рис. 1. Структурные формулы флавоноидов соцветий *T. patula*

Рис. 2. Хроматограммы (ВЭЖХ) спиртовых извлечений соцветий *T. patula* (а – краевые цветки, б – трубчатые цветки, с – цветоложе, d – семена).

Соединения: 1 – 3-*O*-кофеилхинная кислота, 2 – кверцетин, 3 – патулитрин, 4 – кверцетин, 5 – патулетин.



Состав фенольных соединений соцветий *T. patula*, мг/г

| Часть соцветия   | TFC <sup>a</sup>    | TAC <sup>b</sup>  | 6    | 7                | 8     | 9     |
|------------------|---------------------|-------------------|------|------------------|-------|-------|
| Краевые цветки   | 108,65 <sup>b</sup> | 3,17              | 2,43 | 14,35            | 29,47 | 60,67 |
| Трубчатые цветки | 61,11 <sup>b</sup>  | н,о, <sup>д</sup> | 1,87 | 1,72             | 12,02 | 26,64 |
| Цветоложе        | 54,24 <sup>г</sup>  | н,о,              | 0,58 | 3,14             | сл,   | 1,48  |
| Семена           | 21,72 <sup>г</sup>  | н,о,              | 0,87 | сл, <sup>е</sup> | 0,83  | 1,54  |
| Соцветия         | 90,66 <sup>b</sup>  | 1,86              | 1,82 | 11,45            | 10,38 | 53,72 |

<sup>a</sup> суммарное содержание флавоноидов; <sup>b</sup> суммарное содержание антоцианов в пересчете на цианидин-3-*O*-галактозид; <sup>b</sup> в пересчете на патулитрин; <sup>г</sup> в пересчете на изокверцитрин; <sup>д</sup> не обнаружено; <sup>е</sup> следы.

## ДИНАМИКА НАКОПЛЕНИЯ ФЛАВОНОЛОВ У РАСТЕНИЙ РОДА *SPIRAEA* L.

В.А. Костикова<sup>1</sup>, Г.И. Высочина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Амурский филиал ботанического сада – института, 2-й км Игнатьевского шоссе, Благовещенск, Амурская область, 675000 (Россия), e-mail: serebryakovava@mail.ru

<sup>2</sup>Центральный сибирский ботанический сад, ул. Золотодолинская, 101, Новосибирск, 630090 (Россия)

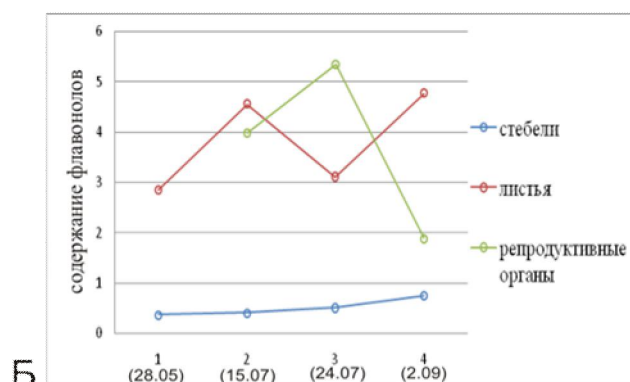
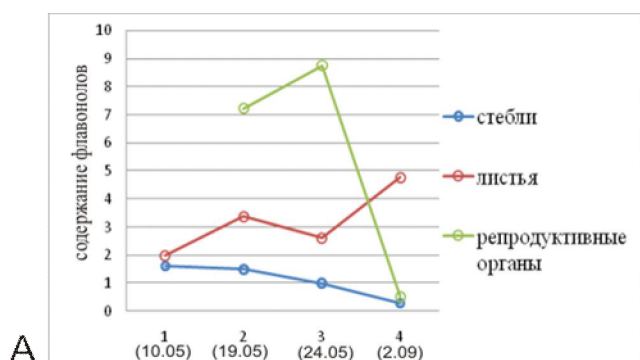
Особым вниманием исследователей пользуются растения, содержащие флавоноиды, вследствие их ценности для медицины как источников лекарственных препаратов широкого спектра действия. Это противовоспалительные, капилляроукрепляющие, желчегонные, противолучевые, противоопухолевые, антиоксидантные, иммуномодулирующие и иные лечебные средства [1–3]. Комплекс фенольных соединений, в том числе и флавоноидов, содержащийся в растениях рода *Spiraea* L., имеет значительный потенциал антиоксидантных и антимикробных свойств, однако изучен недостаточно. Представляет интерес исследование состава и содержания фенольных соединений видов этого рода в природе и культуре [4]. При изучении состава флавоноидов методом ВЭЖХ нами обнаружено, что у дальневосточных видов рода *Spiraea* они представлены, в основном, гликозидами флавонолов кверцетина и кемпферола [5]. Знание динамики накопления действующих веществ в процессе развития растений дает возможность установить оптимальные сроки сбора сырья с наибольшим выходом веществ и лучшим качеством.

Цель настоящей работы – исследование динамики накопления флавонолов в различных органах растений рода *Spiraea* в зависимости от фазы развития.

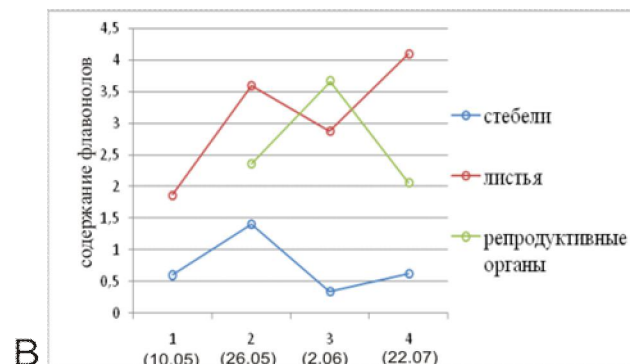
Содержание флавонолов в органах растений (стеблях, листьях, репродуктивных органах) изучали в течение вегетационного периода *S. media* Franz Schmidt (Амурская область, Благовещенский р-н, окр. п. Мухинка), *S. salicifolia* L. и *S. betulifolia* Pall. (интродуцированные растения АФ БСИ ДВО РАН), представителей трех секций – *Chamaedryon* Ser., *Spiraria* Ser. и *Calospira* C. Koch. соответственно.

Анализ содержания флавонолов проводили в водно-спиртовых экстрактах спектрофотометрическим методом при длине волны 410 нм [6].

При сравнении содержания флавонолов (в % от массы абсолютно сухого сырья) было установлено, что самое большое их количество – в бутонах и цветках (до 9%), в листовках содержится до 2%. В листьях флавонолов практически в 2 раза меньше, чем в цветках (до 5%). Меньше всего флавонолов накапливают стебли (до 1,6%) (рис.).



Динамика содержания суммы флавонолов (в % от массы абсолютно сухого сырья) в органах надземной части растений рода *Spiraea* в течение вегетационного периода 2010 г.: А. – *S. media*. Б. – *S. salicifolia*. В – *S. betulifolia*



Фазы развития: 1 – вегетация; 2 – бутонизация; 3 – массовое цветение; 4 – плодоношение. В скобках под цифрами указана дата сбора сырья.

Сезонную динамику содержания флавонолов в надземной части трех видов спирей в течение вегетационного периода 2010 г. изучали по фазам: вегетации, бутонизации, цветения и плодоношения. У растений изученных видов в листьях и репродуктивных органах накопление флавонолов происходит одинаково, а в стеблях по-разному (рис.). В листьях спирей самое высокое содержание флавонолов отмечено в фазу плодоношения (*S. media* и *S. salicifolia* – 4,77%, *S. betulifolia* – 4,10%), меньше всего – в период вегетации и массового цветения. Подобное распределение флавонолов в листьях растений в виде двухвершинной кривой уже было отмечено некоторыми исследователями [7, 8]. Распределение максимумов накопления флавонолов в разных фенофазах зависит от их активного участия в метаболических процессах, в том числе репродуктивных. Уменьшение количества флавонолов в листьях в период цветения связано, вероятно, со снижением скорости образования данных веществ или их активным участием в различных реакциях превращения и распада [9].

В репродуктивных органах накопление флавонолов происходит совершенно иначе. Максимум флавонолов приходится на фазу массового цветения (*S. media* – 8,75%, *S. salicifolia* – 5,35% и *S. betulifolia* – 3,67%). В фазе бутонизации их меньше (7,22, 3,99 и 2,36% соответственно), самое низкое содержание – в фазе плодоношения. У *S. betulifolia* в отличие от спирей средней и иволистной больше всего флавонолов накапливается не в соцветиях, а в листьях в фазе плодоношения,

Наибольшее накопление флавонолов в стеблях *S. media* происходит в фазу вегетации (1,61%), далее содержание их снижается, и самое низкое содержание наблюдается в фазе плодоношения (0,29%). В стеблях *S. salicifolia* совершенно иная картина: наименьшее содержание флавонолов – в фазе вегетации (0,37%), и далее количество их возрастает до 0,75% в фазе плодоношения. В стеблях *S. betulifolia* содержание флавонолов возрастает до 1,41% в фазе бутонизации, затем резко падает до 0,34% в фазе цветения и вновь повышается до 0,62% в фазе плодоношения.

Таким образом, проведенные нами исследования по количественному определению флавонолов у некоторых представителей рода спирей в зависимости от органа и фазы развития растений показали что, наибольшее количество флавонолов содержится в соцветиях, бутонах и в листьях в фазе бутонизации и плодоношения. Данные могут быть использованы при сборе сырья.

#### Список литературы

1. Hollman P.C.H., Feskens E.J.M., Katan M.B. The flavonoids in cardio-vascular disease and cancer prevention // Proceed. Soc. Exp. Biol. Med. 1999. V. 220, N4. Pp. 198–202.
2. Hernandez N.E., Tereschuk M.L., Abdala L.R. Antimicrobial activity of flavonoids in medicinal plants from Tafi del Valle (Tucuman, Argentina) // J. Ethnopharmacol. 2000. V. 73, N1-2. Pp. 317–322.
3. Zhu N., Sheng Sh., Li D., Lavoie E. J., Karwe M. V., Rosen R. T., Ho Ch. Antioxidative flavonoid glycosides from quinoa seeds (*Chenopodium quinoa* Willd) // Journ. Food Lipids. 2001. V. 8, N1. Pp. 37–44.
4. Карпова Е.А., Серебрякова В.А. (Костикова В.А.), Высочина Г.И. Фенольные соединения некоторых видов рода *Spiraea* L. // Вестник НГУ. Серия: биология, клиническая медицина. 2011. Т. 9, вып. 1. С. 51–57.
5. Серебрякова В.А. (Костикова В.А.), Высочина Г.И. Исследование состава и содержания биологически активных веществ у представителей рода *Spiraea* L. (*Rosaceae*) Дальнего Востока // Растительный мир Азиатской России, 2011. №2 (8). С. 120–124.
6. Беликов В.В. Шрайбер М.С. Методы анализа флавоноидных соединений // Фармация. 1970. №1. С. 66–72.
7. Храмова Е.П. Особенности накопления флавоноидов у *Pentaphylloides fruticosa* (L.) O. Schwarz при интродукции : дисс. ... канд. биол. наук. Новосибирск, 1997. 151 с.
8. Сиднева О.В. Хемотаксономическое исследование видов секции *Cenantrum* Koch рода *Astragalus* L. (*Fabaceae* Lindl.) Сибири : дисс. ... степ. канд. биол. наук. Новосибирск, 2006. 130 с.
9. Минаева В.Г. Флавоноиды в онтогенезе растений и их практическое использование. Новосибирск, 1978. 253 с.

#### ФЛАВОНОИДЫ *RUMEX TUBEROSUS* L., ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО В АЗЕРБАЙДЖАНЕ

И.С. Мовсумов, Дж.Ю. Юсифова, Э.А. Гараев

Азербайджанский медицинский университет, ул. А. Бакиханова, 23, Баку (Азербайджан),  
e-mail: eldargar@mail.ru

Некоторые виды щавеля богаты флавоноидами, антрахинонами, дубильными веществами, витаминами. Однако некоторые из них, в том числе щавель клубневидный, ни в химическом, ни в фармакологическом аспекте не были изучены.

С этой целью 1,5 кг воздушно-сухих надземных частей щавеля клубневидного экстрагировали при комнатной температуре этанолом 1 : 8 дважды. Через 48 ч применяли новую порцию этанола. Экстракты декантировали, объединили, упаривали при помощи водяного насоса до густого состояния, прибавили 250 мл воды, отгоняли до водного остатка. Водный раствор последовательно обрабатывали хлороформом, эфиром и этилацетатом. Из эфирного извлечения после упаривания и кристаллизации из ацетона, получили вещество I, из этилацетатного раствора получили вещество II, из маточного раствора – вещество III.

Вещество I, состав  $C_{15}H_{10}O_7$ , желтые игольчатые кристаллы, т. пл. 308–310 °С (ацетон), растворим в эфире, этаноле, ацетоне, пиридине, не растворим в гексане, воде. УФ-спектр (MeOH,  $\lambda_{max}$ , нм): 255, 374; +  $AlCl_3$ : 274, 451; +  $AlCl_3$  / HCl: 266, 302, 361, 427.  $R_f$  0,78 (здесь и далее растворитель: бутанол-1 – уксусная кислота – вода, 4 : 1 : 5). На основании вышеуказанных данных вещество I идентифицировали как кверцетин – 3,5,7,3',4'-пентаоксифлавонол.

Вещество II, состав  $C_{21}H_{20}O_{12}$ , светло-желтый порошок, т. пл. 234–236 °С (этанол).  $[\alpha]_D^{20}$  -42° (с 0,26; диметилформамид). УФ-спектр (MeOH,  $\lambda_{max}$ , нм): 257, 305, 360 нм; +  $AlCl_3$ : 275, 342, 433 нм; +  $AlCl_3$  (HCl): 270, 300, 468, 404 нм.

Вещество II в фильтрованном УФ-свете обнаруживается в виде темно-зеленых пятен, в то время как агликон – желтый.

Наличие трех полос поглощения в области 1100–1010  $cm^{-1}$  и полосы 890  $cm^{-1}$  в ИК-спектре свидетельствуют о том, что галактоза связана с кверцетином в положении  $C_3$  гликозидной связью и находится в пиранозной форме.  $R_f$  0,77. Исходя из вышеуказанных данных, вещество II идентифицировали как гиперозид – 5,7,3',4'-тетраокси-3-( $O$ - $\alpha$ -D-галактопиранозил)-флавонол.

Вещество III, состав  $C_{21}H_{20}O_{11} \times 2H_2O$  (водн. этанол), УФ-спектр (EtOH,  $\lambda_{max}$ , нм): 260, 360 нм, т. пл. 178–180 °С,  $[\alpha]_D^{20}$  -159° (0,60; этанол),  $R_f$  0,80. Таким образом, вещество III идентифицировали с кверцитрином – 5,7,3',4'-тетрагидрокси-3-( $O$ - $\alpha$ -L-рамнопиранозил)-флавонол. Следует отметить, что кверцитрин ранее был выделен из некоторых представителей *Rumex* L. и *Polygonum* L.

В корнях *R. tuberosus* L. флавоноиды не обнаружили.

## ВЫДЕЛЕНИЕ ФЛАВОНОИДОВ ИЗ НАЗЕМНОЙ ЧАСТИ СЕРПУХИ ВЕНЦЕНОСНОЙ *SERRATULA CORONATA* L.

А.В. Мягчилов<sup>1</sup>, Л.И. Соколова<sup>1</sup>, О.Э. Гончаренко<sup>1</sup>, П.Г. Горовой<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Дальневосточный федеральный университет, ул. Октябрьская, 27, Владивосток, 690950 (Россия)

<sup>2</sup>Тихоокеанский институт биоорганической химии ДВО РАН, пр. 100 лет Владивостоку, 159, Владивосток, 690022 (Россия), e-mail: DFD47@yandex.ru

Среди многообразия флоры Дальнего Востока России вызывают интерес растения, содержащие биологически активные соединения, имеющие большое значение в медицинской практике при создании новых лекарственных средств и являющиеся резервом для расширения лекарственной сырьевой базы региона.

Одним из малоизученных растений Сибири и Дальнего Востока является серпуха венценосная – *Serratula coronata* L. (Asteraceae). Известно, что это растение содержит ценные биологически активные соединения, среди которых особое место занимают экистероиды [1, 2]. Имеются сведения по содержанию в серпухе венценосной и флавоноидов [3]. Однако определения содержания флавоноидов в наземной части растения серпухи венценосной (листьях, соцветиях), произрастающей на территории Приморского края Дальнего Востока не проводилось.

Цель настоящей работы – подобрать оптимальные условия для выделения флавоноидов из наземной части растения (листьев, соцветий) серпухи венценосной и оценить их содержание в полученных экстрактах.

При выборе оптимальных условий для выделения флавоноидов из листьев и соцветий серпухи венценосной нами исследовано влияние различных технологических параметров на степень их извлечения: а) природы и концентрации экстрагента, б) соотношения сырья и экстрагента, в) времени и температурного режима экстракции.

Установлено, что максимальное извлечение целевых веществ из листьев серпухи венценосной достигается экстракцией сырья 50% этанолом при температуре 65 °С в течение 60 мин и соотношении сырье : экстрагент 1 : 30. Максимальное извлечение флавоноидов из соцветий серпухи венценосной достигается при экстракции 70% этанолом и температуре 65 °С в течение 120 мин, соотношение сырье : экстрагент 1 : 50.

Степень извлечения (экстракции) оценивали по количеству выделенных флавоноидов. Определение основано на способности флавоноидов образовывать окрашенный комплекс, со спиртовым раствором хлорида алюминия, для которого характерен bathochromic сдвиг длинноволновой полосы поглощения, основной максимум поглощения находится в области  $\lambda = 411$  нм. Максимум поглощения при  $\lambda = 405$  нм отмечен для комплекса рутина с алюминием, используемого нами в качестве стандартного образца. Использование в качестве раствора сравнения испытуемого экстракта без комплексообразователя позволяет исключить влияние окрашенных и других сопутствующих веществ.

Максимальное количество извлеченных флавоноидов из наземной части растения серпухи венценосной (листьев, соцветиев) составило  $0,58 \pm 0,01$  и  $3,14 \pm 0,01\%$  соответственно в пересчете на рутин.

#### Список литературы

1. Зарембо Е.В., Горовой П.Г., Соколова Л.И. Содержание 20-гидроксоэкдизона в видах рода *Rhaponticum* Ludw. и *Serratula* L. флоры Дальнего Востока России // Растительные ресурсы. 2001. №3. С. 59.
2. Филиппова В.Н., Володина С.О., Смоленская И.Н., Зориняц С.Э., Володин В.В. Экдистероиды в культурах клеток *Serratula coronata* и *Ajuga reptans* // Химия растительного сырья. 2002. №1. С. 57–62.
3. Ангаскиева А.С. Фармакогностическое исследование серпухи венценосной, культивируемой в Сибири : автореф. дис. ... канд. фарм. наук. Томск, 2006. 19 с.

#### ВЫДЕЛЕНИЕ ФЛАВОНОИДОВ ИЗ НАЗЕМНОЙ ЧАСТИ *BUPLEURUM SCORZONERIFOLIUM* WILLD. (ВОЛОДУШКИ КОЗЕЛЕЦЕЛИСТНОЙ)

А.В. Мельник<sup>1</sup>, Л.И. Соколова<sup>1</sup>, А.В. Мягчилов<sup>1</sup>, П.Г. Горовой<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Дальневосточный федеральный университет, ул. Октябрьская, 27, Владивосток, 690950  
(Россия), e-mail: lisokolova@bk.ru

<sup>2</sup>Тихоокеанский институт биорганической химии ДВО РАН, пр. 100 лет Владивостоку, 159,  
Владивосток, 690022 (Россия)

Одним из мало изученных представителей флоры Дальневосточного региона является володушка козелецелистная – *Bupleurum scorzonrifolium* Willd.

Химический состав этого растения практически не исследован, однако известно, что наземная часть растения содержит: кумарин, дубильные вещества, каротин, аскорбиновую кислоту, ситостерин и флавоноиды, которые и представляют наибольший интерес как биологически активные соединения.

Флавоноиды, в основном, содержатся в наземной части растений, но опубликованы данные о содержании соединений этого класса в корневой части. Однако содержание их незначительно [1]. Химический состав *Bupleurum scorzonrifolium* Willd., произрастающей на территории Приморского края не исследован.

Целью настоящей работы – подобрать оптимальные условия для выделения флавоноидов из наземной части растения володушки козелецелистной и оценить их содержание в полученных экстрактах.

Объектом исследования служили образцы наземной части *Bupleurum scorzonrifolium* Willd., собранной в августе 2011 г. в Хасанском районе Приморского края (окрестности села Чернятино).

Для разработки методики исследовано влияние различных технологических параметров на степень извлечения флавоноидов из володушки козелецелистной: природы и концентрации экстрагента; времени и кратности экстракции; температурного режима; массового соотношения сырья и экстрагента.

Установлено, что наиболее полное извлечение целевых веществ достигается экстракцией сырья 70%-ным этанолом при температуре 100 °С двукратно в течение 90 мин и соотношении сырье : экстрагент 1 : 10.

Степень извлечения (экстракции) оценивали по количеству выделенных флавоноидов. Определение основано на способности флавоноидов образовывать окрашенный комплекс, со спиртовым раствором хлорида алюминия, который вызывает bathochromic сдвиг длинноволновой полосы поглощения и при этом дает основной максимум поглощения при  $\lambda = 411$  нм. Аналогичный максимум поглощения при  $\lambda = 405$  нм отмечен для комплекса рутина, используемого нами в качестве стандартного образца. Использование в качестве раствора сравнения испытуемого экстракта без комплексообразователя позволяет исключить влияние окрашенных и других сопутствующих веществ [2].

Максимальное количество извлеченных флавоноидов из наземной части растения володушки козелецелистная *Bupleurum scorzonrifolium* Willd., собранной на территории Приморского края, составило  $2,22 \pm 0,10\%$  в пересчете на рутин.

## Список литературы

1. Хуснаризанова Р.Ф., Одинокое В.Н., Минаева В.Г. Флавоноиды в онтогенезе растений и их практическое использование. Новосибирск, 1978. 254 с.
2. Пакудина З.П., Садыков А.С. Распространение в растениях и физико-химические свойства флавонов, флавонолов и их гликозидов. Ташкент, 1970. 89 с.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ БИОФЛАВОНОИДОВ ЛАМИНАРИИ МЕТОДОМ УФ- И ВИДИМОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Л.В. Наймушина, В.И. Матвеева

*Красноярский государственный торгово-экономический институт, ул. Лиды Прушинской, 2,  
Красноярск, 660075, (Россия), e-mail: chem@kgtei.ru*

Несмотря на повышенный интерес ученых к наземным обитателям растительного мира, исследование пищевой и фармакологической ценности морской флоры остается сегодня актуальной задачей. Такие свойства как сбалансированное белково-углеводное соотношение, богатый витаминно-минеральный комплекс, наличие биологически активных соединений различного терапевтического действия, позволяют рекомендовать многие разновидности морских растений к их использованию в лечебно-профилактическом и диетическом питании.

Одним из интересных представителей водного мира растений является морская капуста – ламинария. Ламинария замечательна богатым набором микроэлементов: йод бор, железо, калий, кальций, кобальт, марганец, медь, мышьяк, фосфор, фтор и др.; витаминов А, В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub>, В<sub>12</sub>, С и D, в составе ламинарии много белков и солей альгиновой кислоты [1].

Однако в литературе отсутствуют данные о содержании в ламинарии витаминов Р-группы, которые в растительном сырье могут быть представлены обширным классом биофлавоноидов. Биофлавоноиды имеют общую дифенилпропановую структуру (рис. 1) и обладают капилляроукрепляющей способностью (так называемой Р-витаминной активностью). В медицине и фармакологии Р-витаминные препараты применяют при лечении и профилактике целого ряда заболеваний кровеносно-сосудистой системы. Одной из основных групп действующих биологически активных веществ являются флавоноиды, компонентный состав которых представлен производными флавона и флавонола.

Целью настоящего исследования явилось количественное определение суммы флавоноидов слоевища ламинарии спектрофотометрическим методом анализа. В задачи исследования входило: 1) получение экстрактов флавоноидов слоевища ламинарии; 2) исследование кинетики образования комплексного соединения фармакопейного раствора рутина в 95% этаноле с водным раствором хлорида алюминия; 3) спектрофотометрическое изучение поглощения анализируемых образцов в УФ- и видимой области электромагнитного спектра.

**Экспериментальная часть.** В качестве исходного сырья использовали аптечные препараты сухого измельченного порошка слоевища ламинарии с размером частиц не более 1 мм. Для экстрагирования флавоноидов использовали 70% водный раствор этанола при соотношении сырье : экстрагент = 1 : 50 в соответствии с методикой [2]. Для количественного определения суммы флавоноидов использовали реакцию комплексообразования с раствором хлорида алюминия. Содержание флавоноидов определяли в пересчете на рутин. Электронные спектры водно-спиртовых экстрактов ламинарии, а также этанольного раствора рутина фармакопейного и его комплекса с AlCl<sub>3</sub> регистрировали на спектрометре «Specord 40 М» в диапазоне 220–600 нм. Оптическую плотность образцов измеряли на спектрофотометре СФ-46 при длине волны 411 нм.

**Результаты и обсуждение.** Исследование кинетики процесса экстрагирования показало, что максимальный выход флавоноидов наблюдается после двукратной экстракции 70% этанолом порошка слоевища ламинарии в течение 1 ч при кипячении с обратным холодильником. Для определения содержания флавоноидов использовали методику, основанную на реакции комплексообразования флавоноидов с алюминия хлоридом (III) в слабокислой среде, с последующим определением оптической плотности окрашенного продукта (рис. 1) [2].

Для сравнения исследовали УФ-спектры спиртового раствора рутина фармакопейного РСО (витамин Р), максимум поглощения которого регистрируется при  $\lambda = 360$  нм (рис. 2, кривая 1). При взаимодействии рутина с AlCl<sub>3</sub> происходит образование окрашенного комплексного соединения (рис. 1), которое приводит к bathochromному сдвигу поглощения рутина в длинноволновую область. Максимум поглощения комплексного соединения обнаруживается в УФ-спектре при  $\lambda \sim 407\text{--}412$  нм (рис. 2, кривая 2).



Изучение электронных спектров поглощения экстрактов ламинарии показало, что на них присутствует широкая полоса поглощения в диапазоне ~ 350–380 нм (рис. 3, кривая 1). Из литературы известно, что в этом диапазоне помимо полифенолов поглощают катехины, углеводные компоненты, дубильные вещества и некоторые органические кислоты [3]. Образование комплексного соединения флавоноидов и хлорида алюминия (III) исключает вклад в значение оптической плотности других групп соединений, вследствие появления длинноволновой полосы поглощения флавоноидов, которая обнаруживается в УФ-спектре в виде максимума поглощения в области 407–412 нм (рис. 3, кривая 2).

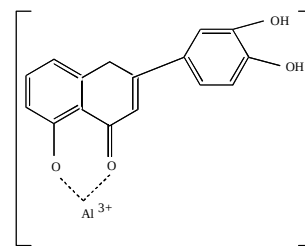


Рис. 1. Структура комплексного соединения рутина с  $\text{AlCl}_3$

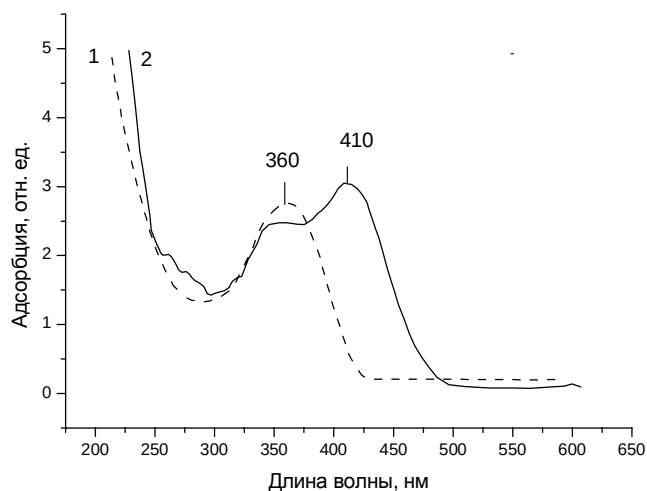


Рис. 2. Электронные спектры поглощения водно-спиртовых растворов: 1 – рутин фармакопейный PCO; 2 – комплекс рутина с  $\text{AlCl}_3$

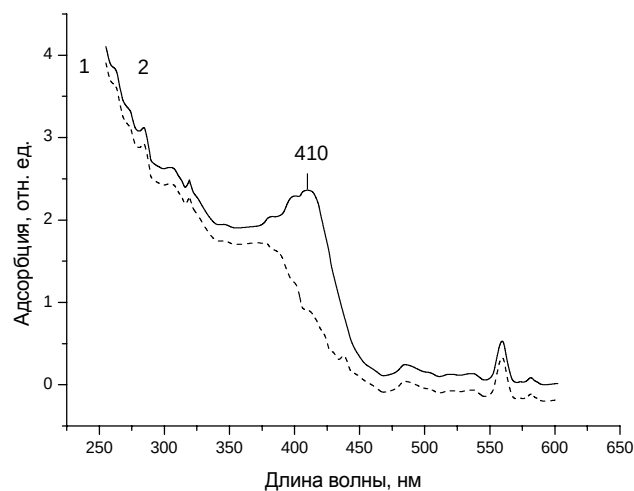


Рис. 3. Электронные спектры поглощения экстрактов слоевища ламинарии: 1 – экстрагент – 70% водный раствор этанола; 2 – экстрагент – 70% раствор этанола с добавлением 5% водного раствора  $\text{AlCl}_3$

Количественный анализ суммы флавоноидов проводили в пересчете на рутин, измеряя оптическую плотность на спектрофотометре СФ-46 стандартного спиртового раствора комплекса рутина с хлоридом алюминия и спиртового экстракта ламинарии с  $\text{AlCl}_3$  при  $\lambda = 411$  нм в кювете с толщиной слоя 10 мм. Содержание суммы флавоноидов (X) в пересчете на рутин и абсолютно сухое сырье (в %) определяли по формуле [2]:

$$X = \frac{D \cdot m_0 \cdot P \cdot 5000}{D_0 \cdot m \cdot (100 - W)},$$

где D – оптическая плотность испытуемого раствора;  $D_0$  – оптическая плотность раствора PCO рутина; m – навеска сырья, г;  $m_0$  – навеска PCO рутина, г; W – потеря в массе при высушивании сырья, %.

Установлено, что содержание флавоноидов в аптечном препарате сухого порошка слоевища ламинарии в пересчете на рутин составляет  $0,15 \pm 0,05\%$ .

Таким образом, проведенное спектрофотометрическое исследование сухого порошка слоевища ламинарии показало, что в исследуемом сырье присутствуют флавоноиды, обладающие Р-витаминной биологической активностью. Наличие в фармакологическом препарате различных классов БАВ и богатого витаминно-минерального комплекса обеспечивает широкий спектр фармакологического действия данного растения на организм, способствуя повышению его сопротивляемости, особенно на фоне воздействия неблагоприятных экологических факторов.

Работа выполнена при поддержке гранта ФГБОУ ВПО «КГТЭИ» ГВ-12-04.

### Список литературы

1. Ребане Л. Целебные свойства пищевых растений. Таллин, 1990. 45 с.
2. Ожигова М.Г., Богма М.В., Теслов Л.С. Количественное определение суммарного содержания флавоноидов в листьях *Urtica dioica* (Urticaceae) спектрофотометрическим методом // Растительные ресурсы. 2006. Т. 42, вып. 2. С. 126–130.
3. Феденко В.С. Взаимосвязь спектральных характеристик и содержания фенольных соединений в растительных экстрактах // Физиология и биохимия культурных растений. 2000. Т. 32. №3. С. 236–239.

# ФИТОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФЛАВОНОИДОВ РАСТЕНИЙ РОДА *SCUTELLARIA* L.

А. Каримов<sup>1</sup>, М.П. Юлдашев<sup>1</sup>, Г.У. Сиддиқов<sup>1</sup>, Э.Х. Ботиров<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова, АН РУз, ул. Мирзо Улугбека, 77, Ташкент, 700170 (Республика Узбекистан)

<sup>2</sup>Сургутский государственный университет, ул. Ленина, 1, Сургут, 628412 (Россия),  
e-mail: botirov-nepi@mail.ru

Шлемник (*Scutellaria* L.) – род растений семейства губоцветных, включает около 350 видов. Род широко распространен в умеренных, субтропических и тропических регионах, включая Европу, Северную Америку и Восточную Азию. На территории стран СНГ произрастают около 120 видов с подвидами, главным образом в горах Кавказа и Средней Азии [1–3]. Растения этого рода широко используются в народной медицине в течение тысяч лет. Современные фармакологические исследования подтвердили, что экстракты и индивидуальные соединения, выделенные из растений рода *Scutellaria* L., обладают противоопухолевым, гепатопротекторным, антиоксидантным, противовоспалительным, противосудорожным, антибактериальным и противовирусным действиями [4–9]. Из 40 изученных видов растений этого рода выделено около 300 соединений, относящихся к флавоноидам, фенолпропаноидным и иридоидным гликозидам, дитерпенам, тритерпеноидам, алкалоидам, фитостеринам, полисахаридам, фенолкарбоновым кислотам, лигнанам и другим классам природных веществ [3, 5, 6, 10–11].

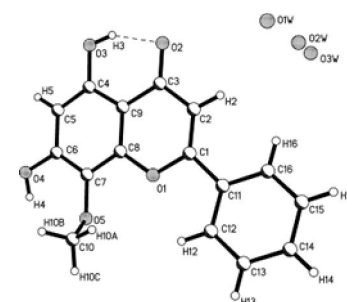
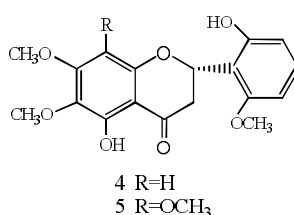
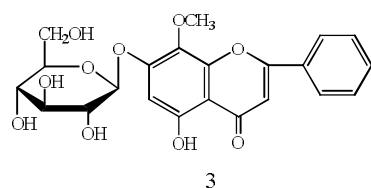
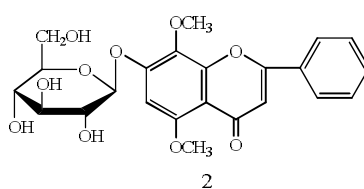
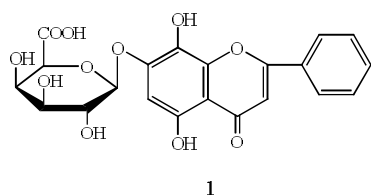
Основные флавоноиды растений рода *Scutellaria* L. – байкалин, байкалеин, вогонин – обладают противоопухолевым, анти-ВИЧ, антибактериальным, противовирусным, противовоспалительным и противосудорожным свойствами [4, 6–9]. В этой связи фитохимическое исследование данного рода с целью поиска новых эффективных биологически активных препаратов является актуальной задачей.

На территории Узбекистана произрастают 32 вида *Scutellaria* L., которые используются в народной медицине для лечения эпилепсии, аллергии, невроза, гипертонии и других заболеваний [6, 12]. Учитывая вышеизложенное, нами проведено исследование флавоноидов *S. haematochlora* Juz., и *S. ocellata* Juz., *S. immaculata* Nevski., *S. phyllostachya* Juz. и *S. nepetoides* M.Pop.

Из указанных растений выделено 30 индивидуальных флавоноидов; изучены их химические свойства и спектральные характеристики. Гликозиды флавоноидов – непетозид А (1), иммакулозид (2), вогонин-7-*O*-β-*D*-глюкопиранозид (3), а также (+)-5,2'-дигидрокси-6,6',7-триметоксифлаванон (4) и (+)-5,2'-дигидрокси-6,6',7,8-тетраметоксифлаванон (5) – оказались новыми природными соединениями, установлено их химическое строение. Обнаружены редко встречающиеся в природе правовращающие энантиомеры флаванонов.

На основании комплексного использования химических и спектральных методов идентифицировано 25 известных флавоноидов, в том числе 10 производных флавона, 12 гликозидов флавона, 2 флаванона и 1 флавонол [10, 13]. Проведен рентгеноструктурный анализ кристаллов вогонина моногидрата.

Результаты проведенных фармакологических исследований флавоноидов апигенина, цинарозида, вогонин-7-*O*-β-*D*-глюкопиранозид, непетозид А, (–)-5,2'-дигидрокси-6,7,8,6'-тетраметоксифлаванона и хризин-7-*O*-β-*D*-глюкуронида позволили выявить среди них вещества, обладающие выраженными противовоспалительными и гастропротекторными свойствами. Отобраны перспективные флавоноиды для проведения дальнейших углубленных фармакологических исследований.



Пространственное строение вогонина

## Список литературы

1. Юзепчук С. В. Шлемник – *Scutellaria* L. // Флора СССР. М.- Л., 1954. Т. 20.
2. Скутеллария. Семейство Губоцветные (Lamiaceae) [Электронный ресурс]. URL: [http://www.greeninfo.ru/indoor\\_plants/scutellaria.html](http://www.greeninfo.ru/indoor_plants/scutellaria.html)
3. Растительные ресурсы СССР. Цветковые растения, их химический состав, использование. Семейства *Hippuridaceae-Lobeliaceae*. СПб, 1991. Т. IV. С. 85–90.
4. Гольдберг Е.Д., Дыгай А.М., Литвиненко В.И., Попова Т.П., Суслов Н.И. Шлемник байкальский // Фитохимия и фармакологические свойства. Томск, 1994. 222 с.
5. Shang X., He X., He X., Li M., Zhang R., Fan P., Zhang Q., Jia Z. The genus *Scutellaria* an ethnopharmacological and phytochemical review // J. Ethnopharmacol. 2010. V. 128. Pp. 279–313.
6. Mamadalieva N. Z., Herrmann F., El-Readi M. Z., Tahrani A., Hamoud R., Egamberdieva D. R., Azimova S. S., Wink M. Flavonoids in *Scutellaria immaculata* and *S. ramosissima* (Lamiaceae) and their biological activity // J. Pharm. Pharmacol. 2011. V. 63, N10. Pp. 1346–1357.
7. Parajuli P., Joshee N., Rimando A., Mittal S., Yadav A. K. In vitro antitumor mechanisms of various *Scutellaria* extracts and constituent flavonoids // Planta Med. 2009. V. 75. Pp. 41–48.
8. Li-Weber M. New therapeutic aspects of flavones: the anticancer properties of *Scutellaria* and its main active constituents wogonin, baicalein and baicalin // Cancer Treat. Rev. 2009. V. 35. Pp. 57–68.
9. Gao, Z., Huang, K., Yang, X., Xu, H. Free radical scavenging and antioxidant activities of flavonoids extracted from the radix of *Scutellaria baicalensis* Georgi. // Biochim. Biophys. Acta. 1999. V. 1472, N3. Pp. 643–650.
10. Маликов В.М., Юлдашев М.П. Фенольные соединения растений рода *Scutellaria* L.: распространение, строение и свойства // Химия природных соединений. 2002. №4. С. 299–324; 2002. №5. С. 385–407.
11. Чемесова И.И. Флавоноиды видов рода *Scutellaria* L. // Растительные ресурсы. 1993. Т. 29, вып. 2. С. 89–96.
12. Флора Узбекистана, Ташкент, 1961. Т. 5. С. 270, 284.
13. Markham K.R. Techniques of flavonoid identification. London: Academic Press, 1982. 113 p.

## ГЛИКОЗИДЫ ФЛАВОНОИДОВ *EQUISETUM SYLVATICUM* L. ХАНТЫ-МАНСКИЙСКОГО АВТОНОМНОГО ОКРУГА

**В.М. Боначева, Э.Х. Ботиров**

*Сургутский государственный университет, ул. Ленина, 14, Сургут, ХМАО-Югра (Россия),  
e-mail: bwmbeml@mail.ru*

В настоящее время в медицинской практике все большее значение придается лекарственным средствам растительного происхождения. Внимание исследователей давно привлекает растительное сырье богатое биологически активными соединениями, в том числе флавоноидами. Многочисленные исследования показывают, что препараты, созданные на основе флавоноидов, являются высокоэффективными противоопухолевыми, противовоспалительными, антибактериальными средствами, обладают антиоксидантными свойствами, снижают риск заболеваний сердечно-сосудистой системы и, что ценно, имеют низкую токсичность [1, 2]. С этой точки зрения значительный интерес представляют растения семейства *Equisetaceae* (хвощевые), род *Equisetum* L., который по оценкам современных систематиков насчитывает до 35–38 видов травянистых растений. На территории Российской Федерации род *Equisetum* L. представлен 12–18 видами [3]. Большинство хвощей на протяжении длительного времени успешно используются коренными народами для лечения различных заболеваний.

Ранее проведенные исследования показали, что в надземной части всех хвощей присутствуют флавоноиды, фенолокислоты, аминокислоты, алифатические кислоты, сапонины, алкалоиды, витамины, полисахариды, соединения кремния.

*Equisetum sylvaticum* L. (хвощ лесной) – многолетнее травянистое растение высотой до 60 см. Имеет тонкое длинное корневище, ползучее, ветвистое. Спороносные побеги рыжеватые или красноватые, с гладкими ребрами. Растет во влажных затененных местах: тенистых сырых лесах, кустарниковых зарослях, в ольшанниках, вблизи водоемов, по берегам лесных рек. Избегает почв, богатых известью [3]. Хвощ лесной применяется в народной медицине как противовоспалительное, мочегонное и вяжущее средство. Значимость компонентов хвоща лесного подтверждена экспериментальным изучением. Хвощ лесной по распространенности, богатый сырьевым ресурсам, а также наличием в нем компонентов фенольной природы, является одним из наиболее перспективных для химико-фармакологического изучения. Этот факт говорит об актуальности исследований флавоноидов этих растений.

Растительный материал собирали в 2008 году на территории Сургутского района. Воздушно-сухую навеску измельченной надземной части (0,7 кг) пятикратно экстрагировали 85% этиловым спиртом при комнатной температуре. Полученный экстракт сгущали в вакууме и обрабатывали последовательно петролевым эфиром,

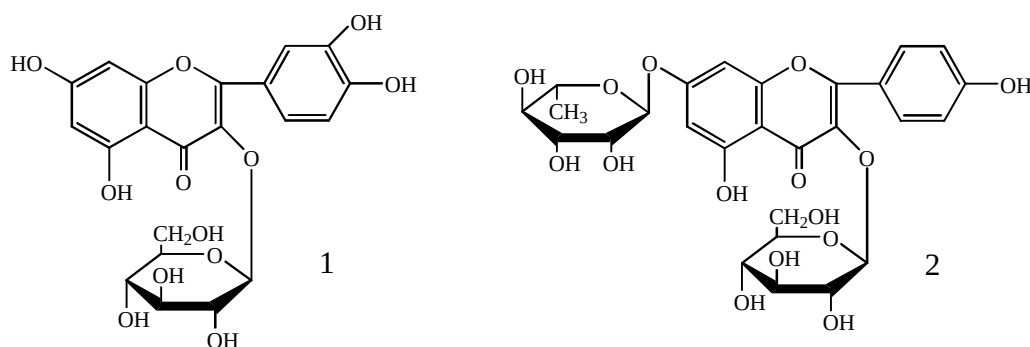
хлороформом, этилацетатом и н-бутанолом. Отдельные фракции хроматографировали на колонках с силикагелем в градиентной системе этилацетат-этанол.

Соединение I, желтые кристаллы с т. пл. 236–238 °С,  $M^+302$ , получено из этилацетатной фракции системой растворителей этилацетат – этанол (94 : 6). УФ-спектр ( $\lambda_{\max}^{\text{этанол}}$  264, 366 нм), характерен для 3-О-замещенных флавонолов. Использование диагностических реагентов показывает наличие свободных фенольных гидроксильных групп в положениях С-5, С-7, С-3', С-4'. При добавлении ацетата натрия наблюдается bathochromный сдвиг полосы II на 7 нм и полосы I на 5 нм, что свидетельствует о наличии 7-ОН и 4'-ОН групп. Добавление хлорида алюминия приводит к bathochromному сдвигу полосы I на 9 нм и полосы II на 42 нм, следовательно в кольце В имеется орто-диоксигруппа в положении 3' и 4' [4].

В ИК-спектре соединения I наблюдаются полосы колебаний гидроксильных групп, карбонила  $\gamma$ -пирона ( $1645\text{ см}^{-1}$ ), гликозидных С–О-связей ( $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ ) и др. Из данных спектра  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\delta$ , м.д.,  $\text{DMSO-d}_6$ ) 3,06–3,54 (протоны сахарной части), 5,44 (1H, д, 7,3 Гц, H-1''), 6,14 (1H, д, 1,8 Гц, H-6), 6,34 (1H, д, 1,8 Гц, H-8), 6,81 (1H, д, 9,0 Гц, H-5'), 7,56 (2H, дд, 2,1 и 6,4 Гц, H-2',6'), 12,6 (1H, уш.с, 5-ОН), следует, что вещество I представляет собой гликозид.

При кислотном гидролизе соединения I был получен агликон, идентифицированный как кверцетин, и D-глюкоза.

На основании изучения спектральных данных и результатов кислотного гидролиза, а также сравнением с подлинным образцом соединение I идентифицировали как кверцетин 3-О- $\beta$ -D-глюкопиранозид (изокверцетин) [5].



Вещество II было элюировано из колонки системой растворителей этилацетат – этанол (90 : 10),  $M^+268$ , t пл. 127–129 °С. Его УФ-спектр имеет максимумы поглощения при  $\lambda_{\max}^{\text{этанол}}$  272, 359 нм и характерен для 3-О-замещенных флавонолов [4]. Добавление ионизирующих и комплексообразующих добавок при снятии УФ-спектра приводит к следующим эффектам: с NaOH наблюдается bathochromный сдвиг полосы I на 40 нм с незначительным уменьшением интенсивности поглощения, с  $\text{AlCl}_3$  наблюдается раздвоение полосы I – 348, 400 нм, с  $\text{CH}_3\text{COONa}$  – bathochromный сдвиг не наблюдается, следовательно, ОН группа в положении 7-замещена [6]. Эти данные свидетельствуют о наличии гидроксильных групп в положениях С-5 и С-4'.

В ИК-спектре соединения II наблюдаются полосы колебаний гидроксильных групп, углерод-углеродных связей углеводной части ( $2852\text{--}2922\text{ см}^{-1}$ ), карбонила  $\gamma$ -пирона ( $1649\text{ см}^{-1}$ ), гликозидные С–О-связи  $1002\text{--}1058\text{ см}^{-1}$ , а также наблюдаются полосы колебаний ароматических ядер. Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{DMSO-d}_6$ ) вещества II содержит сигналы протонов 3,7-дизамещенного кемпферола при 12,50 (уш.с, 5-ОН), 8,00 (2H, д, 8,1 Гц, H-2', H-6'), 6,86 (2H, д, 7,6 Гц, H-3', H-5'), 6,76 (уш.с, H-8), 6,42 (1H, д, 1,7 Гц, H-6), 5,55 (уш.с, H-1'' аномер H-Rha), 5,34 (д, 7,3 Гц, H-1''' аномер H-Glc), 3,02–3,85 (м, протоны углевод. части), 1,10 м.д (д, 6 Гц,  $\text{CH}_3$ -7-рамнозы) [4].

При кислотном гидролизе гликозида II получили кемпферол с т. пл. 276–278 °С и моносахариды L-рамнозу и D-глюкозу (ТСХ).

### Список литературы

1. Middleton E., Kandaswami C., Theoharis C.T. The Effects of Plant Flavonoids on Mammalian Cells: Implications for Inflammation, Heart Disease, and Cancer // *Pharmacol. Rev.* 2000. V. 52. Pp. 673–751.
2. *Flavonoids in Health and Disease*, edited by Catherine A Rice-Evans and Lester Packer, New York, 2003. 458 p.
3. Соколов С.Я., Замотаев И.П. Справочник по лекарственным растениям. М., 1985. С. 463.
4. Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А., Музычкина Р.А., Толстиков Г.А. Природные флавоноиды. Новосибирск, 2007. С. 232.
5. Коломиец Н.Э. Фармакогностическое исследование рода *Equisetum* L., флоры Сибири как источника лекарственных средств: автореф. дисс. ... докт. фарм. наук. М., 2010. 42 с.
6. Yuldashev M.P., Muminova B.A., Drenin A.A., Botirov E.Kh. Flavonoids from the aerial Part of *Vicia subvillosa*. // *Chem. Nat. Comp.* 2007. V. 43. №1. Pp. 34–36.
7. Markham K.R. *Techniques of Flavonoid Identification*. London, 1982. 113 p.

## БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА С ИОНАМИ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Е.В. Столповская, Н.Н. Трофимова, В.А. Бабкин, Я.А. Костыро**

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 (Россия), e-mail: natrof@irioch.irk.ru

Ранее нами сообщалось о синтезе металлокомплексных соединений на основе флавоноида дигидрокверцетина с ионами цинка, меди (II) и кальция с целью получения новых соединений с усиленными антиоксидантными и противовирусными свойствами [1–4]. Известно, что хелатированные комплексы флавоноидов с металлами во многих случаях проявляют усиленные антиоксидантные свойства по сравнению с исходными флавоноидами. Так, при исследовании SRS активности в ксантиноксидаза/гипоксантин супероксидной системе  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ -хелатированные флавоноиды демонстрируют высокую антирадикальную активность. Комплексы металл-флавоноид также были более эффективны, нежели сами флавоноиды, при предотвращении кислородонасыщения раневых гепатоцитов, вызванного реактивными разновидностями кислорода [5].

Целью настоящей работы явилось дальнейшее изучение биологической активности металлокомплексных соединений на основе дигидрокверцетина для определения направленности фармакологического действия и выбора наиболее активных субстанций.

Было определено влияние комплексных соединений дигидрокверцетина на уровень перекисного окисления липидов (ПОЛ) в плазме крови человека *in vitro*. Состояние ПОЛ оценивалось по содержанию малонового диальдегида (МДА), диеновых (ДТ) и триеновых конъюгатов (ТК) [6]. Антиоксидантную активность определяли по уровню активности каталазы [7].

Для экспериментов готовились суспензии исследуемых веществ в диметилсульфоксиде в интервале концентраций от 0,0025 до 0,1% и были определены действующие концентрации вещества. Показано, что все комплексные соединения оказывают влияние систему антиоксидантной активности плазмы крови человека, достоверно снижая уровень ПОЛ.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о наличии антиоксидантных свойств у новых комплексных соединений дигидрокверцетина с цинком, медью (II) и кальцием, что позволяет прогнозировать разработку на их основе новых медицинских препаратов.

### Список литературы

1. Трофимова Н.Н., Остроухова Л.А., Бабкин В.А. Дигидрокверцетин в реакции комплексообразования с цинком (II) и изучения строения металлокомплексов // Химия и полная переработка биомассы леса: тез. докл. СПб., 2010. С. 102–103.
2. Трофимова Н.Н., Бабкин В.А., Остроухова Л.А. Направленный синтез комплексов дигидрокверцетина с двухвалентными металлами и их противовирусная активность // Фундаментальные науки – медицине: ежегодная научн. конф. Новосибирск, 2010. С. 20.
3. Трофимова Н.Н., Пономарева Д.С., Остроухова Л.А., Онучина Н.А., Бабкин В.А. Комплексы дигидрокверцетина с цинком и их антиоксидантная активность // Биоантиоксидант: VIII межд. конф. М., 2010. С. 468–469.
4. Трофимова Н.Н., Бабкин В.А., Вакульская Т.И., Чупарина Е.В. Исследование методов синтеза, строения и свойств комплексов флавоноидов с ионами металлов. Сообщение 1. Синтез и установление строения комплексов и солей дигидрокверцетина с цинком, медью (II) и кальцием в водных растворах // Химия растительного сырья. 2012. (В печати)
5. Malesev D., Kuntic V. Investigation of metal-flavonoid chelates and the determination of flavonoids via flavonoid complexing reactions (review) // J. Serb. Chem. Soc. 2007. V. 72, N10. Pp. 921–939.
6. Арутюнян А.В., Дубинина Е.Е., Зыбина Н.Н. Методы оценки свободнорадикального окисления и антиоксидантной системы организма (методические рекомендации). СПб., 2000. 104 с.
7. Корольок М.А., Иванова Л.И., Майорова И.Г., Токарева В.Е. Метод определения активности каталазы // Лабораторное дело. 1988. №1. С. 16–19.

### ФИТОЭКДИСТЕРОИДЫ *SILENE FRIVALDSZKYANA* HAMPE.

**О.В. Волкова<sup>1</sup>, Л.Н. Зибарева<sup>1</sup>, С.В. Морозов<sup>2</sup>, Е.И. Черняк<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Сибирский ботанический сад Национального исследовательского Томского государственного университета, пр. Ленина, 36, Томск, 634050 (Россия), e-mail: Zibareval@inbox.ru

<sup>2</sup>Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр. акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия)

Впервые *Silene frivaldszkyana* Hampe. рекомендован нами в качестве перспективного источника экдистероидов [1–3]. В процессе многолетнего изучения *Silene frivaldszkyana*, являющейся эндемиком Балканского полуост-

рова, было показано, что растения способны успешно адаптироваться в Сибирском ботаническом саду Томского государственного университета (СибБС ТГУ), где произрастают на протяжении 17 лет. Растения проходят полный цикл развития, получен ряд поколений, сохраняющих способность синтезировать фитоэкдистероиды.

Химический состав экдистероидов изучен в надземной части *Silene frivaldszkyana* Hampe [4]. Установлено, что этот вид синтезирует 20-гидроксиэкдизон, полиподин В, 2-дезоксид-20-гидроксиэкдизон, 2-дезоксид-экдизон, интегристерон А, 26-гидроксиполиподин В, 20,26-дигидроксиэкдизон, 26-гидроксиинтегристерон А. Последнее соединение является новым, структуры выделенных соединений установлены с помощью ЯМР-, масс-спектрометрии, ВЭЖХ. Информация о выделенных экдистероидах и источниках включена в международную базу данных [5]. Отличительной особенностью состава этого вида является синтез ряда 26-оксипроизводных экдистероидов [4].

Цель настоящего исследования – изучение состава экдистероидов корней *Silene frivaldszkyana*, интродуцированного в Сибирском ботаническом саду ТГУ.

Выделение экдистероидов проводили из подземной части растений, интродуцированных в СибБС ТГУ с 1994 г. Растительное сырье является вторым поколением от маточных растений, семена получены из ботанического сада Германии, Галле.

Корни *Silene frivaldszkyana* экстрагировали пятикратно 70% этиловым спиртом. Экстрагент отгоняли под вакуумом на ротационном испарителе при температуре 55 °С, концентрированный экстракт разбавляли водой 1 : 2, отфильтровывали. Фильтрат от липофильных веществ очищали *n*-гексаном. Сумму экдистероидов из очищенного фильтрата извлекали *n*-бутанолом. Бутанольную фракцию сконцентрировали до смолообразного состояния.

Полученную бутанольную смесь фракционировали системами растворителей хлороформ – спирт в соотношениях 7 : 1; 4 : 1; 2 : 1. Полученные фракции сконцентрировали на ротационном испарителе при температуре 55 °С, концентрированные фракции, обогащенные неполярными, средне полярными и полярными экдистероидами, подвергали многократному разделению на колонке с силикагелем марки КСК (Россия) с размером частиц 0,10–0,16 мм. В процессе хроматографирования в качестве элюентов использовали системы растворителей хлороформ – этанол: 1) 9 : 1; 2) 7 : 1; 3) 5 : 1; 4) 4 : 1; 5) 2 : 1; 6) 1 : 1. Контроль над разделением веществ осуществляли с помощью ТСХ на пластинках «Сорбфил». Идентификацию экдистероидов, выделенных из подземной части *Silene frivaldszkyana* проводили с помощью методов ВЭЖХ/УФ, ВЭЖХ/МС и ЯМР – спектроскопии.

ВЭЖХ/УФ анализ выполнен на жидкостном хроматографе Agilent 1100 с диодноматричным детектором. Хроматографическая колонка ZORBAX Eclipse XDB C8; 4,6×150 мм, размер зерна сорбента 5 мкм. Градиентное элюирование осуществляли системой растворителей метанол – 0,1% трифторуксусная кислота от 0 до 100% метанола; скорость элюирования 0,8 мл/мин. Аналитическая длина волны  $\lambda_{\max}$  = 254 нм для регистрации фитоэкдистероидов.

ВЭЖХ/МС анализ проводили на жидкостном хроматографе Agilent 1200 с диодноматричным детектором и гибридным квадруполь-время пролетный масс-спектрометром micrOTOF-Q (фирма Bruker). Колонка: Zorbax XDB-C8, 2,1×50 мм. Элюент: H<sub>2</sub>O – ACN (линейный градиент содержания ACN от 5 до 40% с 0-й 20-ой минуты. Скорость потока: 0,4 мл/мин. Рабочие параметры масс-детектирования: методы ионизации: химическая ионизация и электростатическое распыление при атмосферном давлении (APCI pos. и API-ES); сканирование положительных и отрицательных ионов в диапазоне *m/z* = 200–800; поток газа-осушителя (азот): 4 мл/мин, температура 240 °С, температура на распылителе – 390 °С. Спектры ЯМР зарегистрированы на приборах Bruker AV 300 и Bruker AV 400.

В бутанольной фракции корней *Silene frivaldszkyana* обнаружено 14 экдистероидов. К настоящему времени из бутанольной фракции корней *Silene frivaldszkyana*, интродуцированной в ботаническом саду Томского государственного университета, выделено и идентифицировано с помощью физико-химических методов (ВЭЖХ/УФ, ВЭЖХ/МС, ЯМР - спектрометрии) анализа 7 экдистероидов (рис. 1).

Данные соединения были выделены и из надземной части *Silene frivaldszkyana*. По данным ВЭЖХ анализа в бутанольной фракции надземной части обнаружено 10 экдистероидов. Таким образом, корни содержат больший набор фитоэкдистероидов, поэтому их изучение является наиболее перспективным.

Установлено, что данный вид растения синтезирует экдистероиды, структуры которых приведены на рисунке 2.

Таким образом, вид *Silene frivaldszkyana* – эндемик Балканского полуострова, успешно интродуцирован в Западной Сибири, получено несколько его поколений, проходящих полный цикл развития. Корни данного вида представляют интерес, поскольку содержание экдистероидов в них больше, чем в надземной части, а также в плане изучения биосинтеза экдистероидов в целом растении.

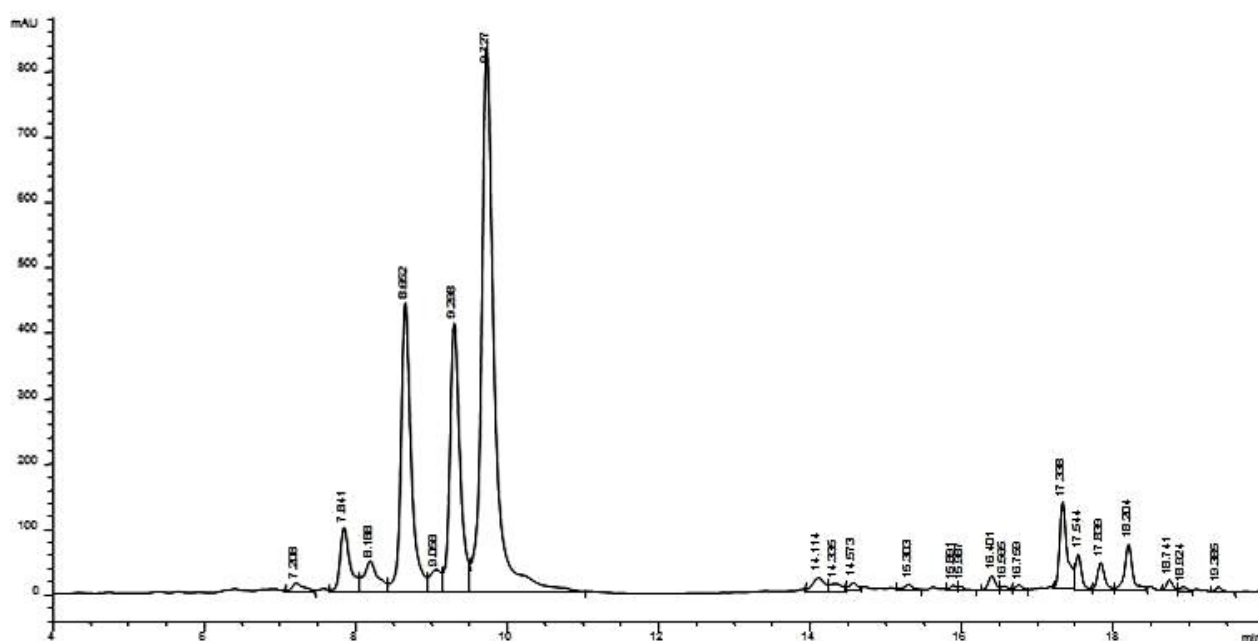


Рис. 1. ВЭЖХ бутанольной фракции корней *S. frivaldszkyana*

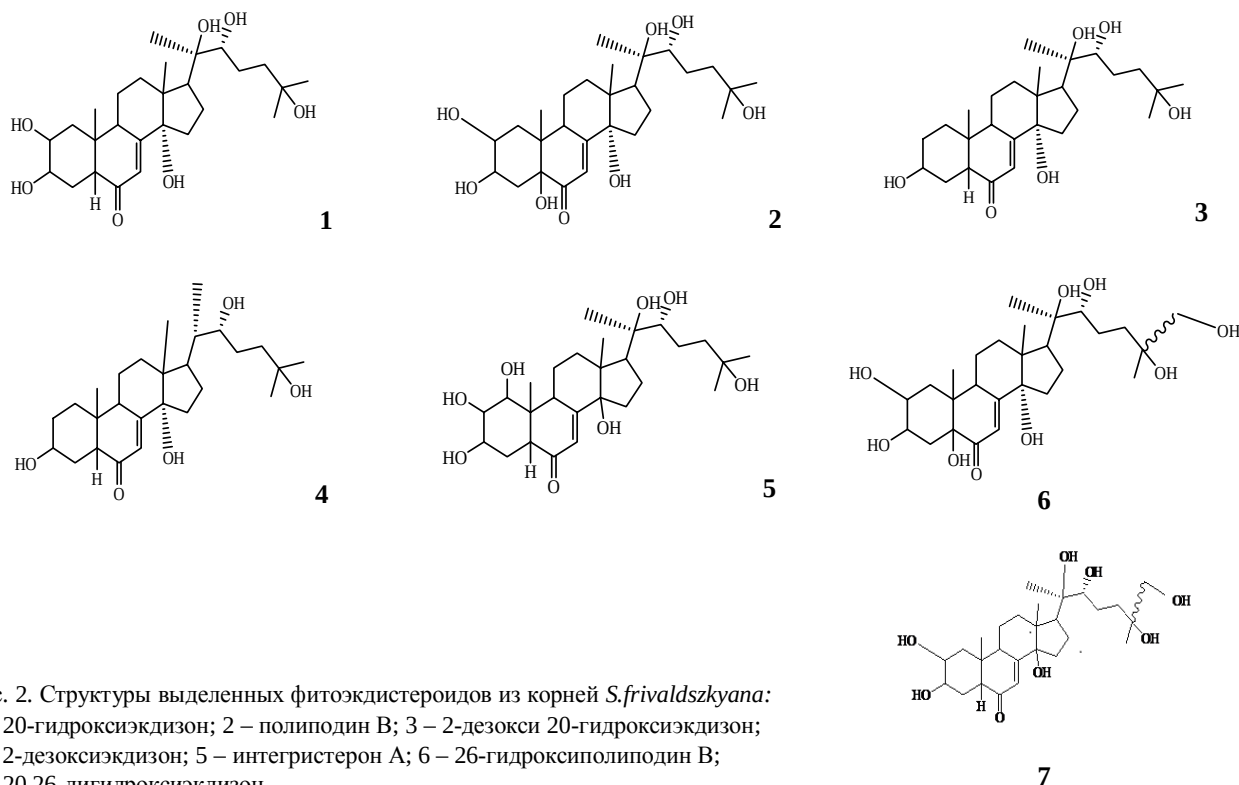


Рис. 2. Структуры выделенных фитоэктистероидов из корней *S. frivaldszkyana*:  
1 – 20-гидроксиэктизон; 2 – полиподин В; 3 – 2-дезоксид 20-гидроксиэктизон;  
4 – 2-дезоксидэктизон; 5 – интегристерон А; 6 – 26-гидроксиполиподин В;  
7 – 20,26-дигидроксиэктизон.

### Список литературы

1. Зибарева Л.Н., Еремина В.И., Иванова Н.А. Новые эктистероидоносные виды рода *Silene* L. и динамика содержания в них эктистерона // Растительные ресурсы. 1997. Т. 33, вып. 3. С. 73–76.
2. Иванова Н.А., Зибарева Л.Н. Интродукция перспективного источника эктистероидов *Silene frivaldszkyana* Hampe в Сибирском ботаническом саду // Ботанические сады: состояние и перспективы сохранения, изучения, использования биоразнообразия растительного мира: тез. докл. международной науч. конф. Минск, 2002. С. 106–107.
3. Zibareva L. Distribution and levels of phytoecdysteroids in plants of genus *Silene* during development // Archives of insect biochemistry and physiology. 2000. V. 43. Pp. 1–8.
4. Zibareva L., Yeriomina V. I., Munkhjargal N., Girault J.-P., Dinan L., Lafont R. The Phytoecdysteroid Profiles of 7 Species of *Silene* (Caryophyllaceae) // Archives of insect biochemistry and physiology. 2009. V. 72, N4. Pp. 234–248.
5. www.Ecdybase.org.

## ФИТОЭКДИСТЕРОИДЫ *SILENE COLPOPHYLLA* WRIGLEY.

А.А. Селиверстова, Л.Н. Зибарева, В.И. Еремина

Сибирский ботанический сад Национального исследовательского Томского государственного университета, пр. Ленина, 36, Томск, 634050 (Россия), e-mail: Zibareval@inbox.ru

Известно, что род *Silene* L. является перспективным источником экдистероидов [1]. Эта группа полиоксистероидов служит основой для препаратов, нормализующих уровень сахара, холестерина, иммуностимуляторов, регулирующих метаболизм и т.д. Определена их анаболическая, адаптогенная, радиопротекторная, гемореологическая активность [2]. Исследовано их гормональное и пестицидное действие [3]. Важным свойством является нетоксичность этих соединений и отсутствие гормональных эффектов. В связи с этим поиск и изучение растений, содержащих фитоэкдистероиды в достаточном количестве, представляют большой интерес.

Для получения продукции на основе биологически активных веществ важной задачей является изучение и формирование сырьевой базы, так как химический синтез подобных соединений зачастую представляет собой длительный и дорогостоящий процесс. В связи с этим весьма актуальными являются фитохимические исследования интродуцированных растений.

В данной работе проведено исследование нового источника фитоэкдистероидов – вида *Silene colpophylla* Wrigley (секция *Otites* Otth), успешно интродуцированного в Сибирском ботаническом саду Томского государственного университета (СибБС ТГУ). Семена растений получены из Парижского ботанического сада. В СибБС ТГУ растения проходят все стадии развития, вступая на втором году жизни в генеративную фазу. Получены полноценные семена и репродукции СибБС.

Последовательной экстракцией измельченной надземной части растений этиловым и бутиловым спиртом получена сумма экдистероидов, для очистки и разделения которой применяли метод КЖХ (силикагель КСК, 0,10–0,16 мм) с градиентной системой растворителей хлороформ – этанол.

Исследование индивидуальных экдистероидных соединений осуществляли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографе SHIMADZU LC – 20, хроматографической колонке PerfectSil Target ODS 3 5µm. Элюирование проводили системой растворителей изопропиловый спирт – вода 100 : 30%, скорость элюирования 0,7 мл/мин, температура 30 °С. Аналитическая длина волны 254 нм. Идентификацию проводили сравнением времен удерживания выделенных соединений и стандартных образцов экдистероидов.

В надземной части *S. colpophylla* обнаружено 8 экдистероидов (рис. 1) с максимумами поглощения в области 240–250 нм.

Проведена частичная идентификация 5 выделенных соединений. Установлено, что в надземной части *S. colpophylla* содержатся (рис. 2): 2-дезоксизекдизон (2dE), 2-дезоксизекдизон-20-гидроксиэксдизон (2d20E), 20-гидроксиэксдизон (20E), полиподин В (PolB), интегристерон А (IntA). Время удерживания стандартных образцов – 14,51, 8,37, 5,41, 5,29, 4,87 мин. соответственно.

Мажорными компонентами исследуемой экдистероидной суммы являются 20-гидроксиэксдизон и 2-дезоксизекдизон-20-гидроксиэксдизон.

Идентифицированные экдистероиды являются характерными для видов секции *Otites* Otth и рода *Silene* в целом [4].

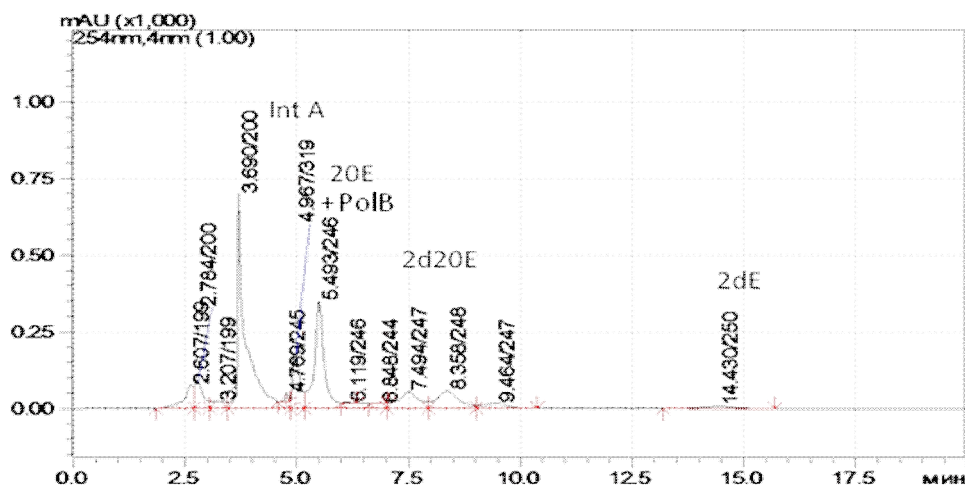
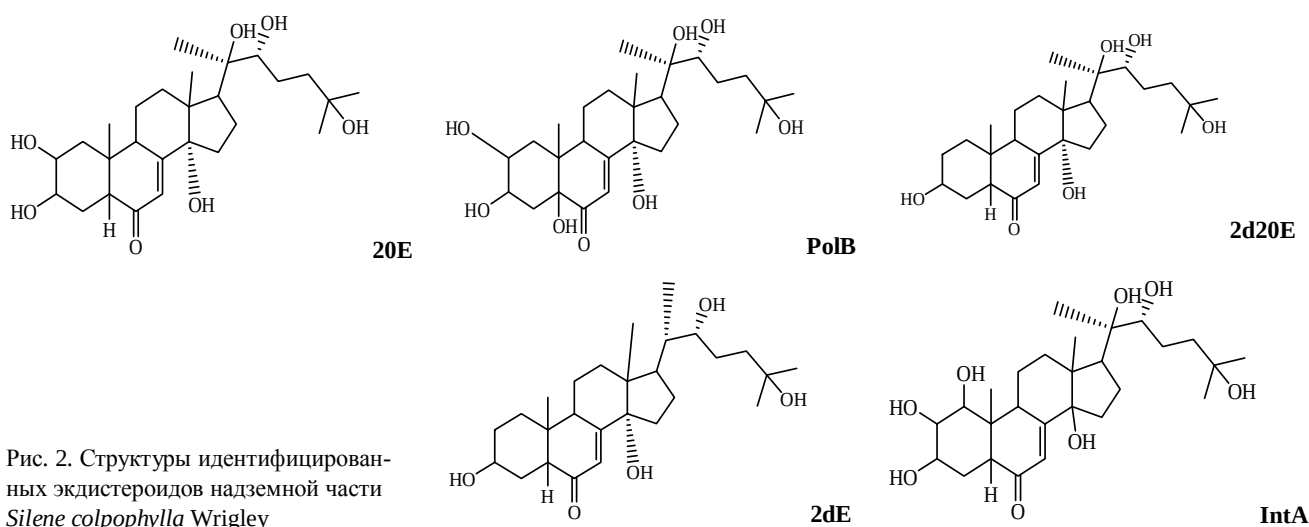


Рис. 1. ВЭЖХ бутанольного экстракта *Silene colpophylla* Wrigley





### Список литературы

1. Zibareva L., Volodin V., Saatov Z., Savchenko T., Whiting P., Lafont R., Dinan L. Distribution of phytoecdysteroids in the *Caryophyllaceae* // *Phytochemistry*. 2004. V. 64, N2. Pp. 499–517.
2. Плотников М.Б., Зибарева Л.Н., Васильев А.С., Алиев О.И., Маслов М.Ю., Дмитрук С.Е. Гемореологическая активность экидстерона и различных фракций экстракта из надземной части *Lychnis chalconica* L. *in vitro* // *Растительные ресурсы*. 2000. Т. 36, вып. 3. С. 91–94.
3. Щеникова А.В., Черменская Т.Д., Чакаева А.Ш // *Биотехнология*. 2011. №4. С. 57–54.
4. Zibareva L., Yeriomina V. I., Munkhjargal N., Girault J.-P., Dinan L., Lafont R. The Phytoecdysteroid Profiles of 7 Species of *Silene* (Caryophyllaceae) // *Archives of insect biochemistry and physiology*. 2009. V. 72. N4. Pp. 234–248.

## ИССЛЕДОВАНИЕ НАКОПЛЕНИЯ ХЛОРОФИЛЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ В ЭКСТРАКТАХ МЕЛИССЫ ЛЕКАРСТВЕННОЙ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЫ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

**Л.В. Наймушина, А.Ю. Карасева**

*Красноярский государственный торгово-экономический институт, ул. Лиды Прушинской, 2, Красноярск, 660075, (Россия), e-mail: chem@kgtei.ru*

Комплексы биологически активных веществ (БАВ) растительного происхождения широко используются при составлении косметических и фармацевтических композиций. Традиционно спиртово-водные и масляные извлечения, различающиеся составом ценных соединений, получают отдельно, используя разные по полярности экстрагенты. Например, применение технологии мацерации – масляной экстракции – позволяет извлекать растительными маслами жирорастворимые вещества. При этом гидрофильные компоненты остаются в исходном сырье и могут быть извлечены только в другой экстракт.

В последнее время в научной литературе появляются данные по одновременному извлечению комплексов липофильных и гидрофильных соединений из растительного сырья с использованием в качестве экстрагента двухфазной системы несмешивающихся растворителей [1–2]. Предположительно, что присутствие полярного растворителя в системе двухфазного экстрагента не только дает возможность экстрагирования полярных БАВ, но и повышает выход компонентов липофильной фракции вследствие увеличения скорости диффузии соединений при извлечении их из сырья.

Целью данной работы явилось изучение накопления хлорофилла и его производных, выделяемых из мелиссы лекарственной – *Melissa officinalis* – с использованием системы несмешивающихся растворителей.

**Экспериментальная часть.** Объектом исследования являлась сухая трава мелиссы лекарственной, т.к. согласно литературным данным, данное растительное сырье содержит как липофильные (производные хлорофилла, каротиноиды), так и гидрофильные (флавоноиды, дубильные вещества, углеводные комплексы) БАВ. Двухфазная система экстрагента выбрана следующего состава: рапсовое растительное масло – водный раствор этанола (60%) в соотношении 10 : 1; соотношение сырье : экстрагент = 1 : 100. Экстракцию сырья проводили при 80–85 °С на водяной бане. Отбор проб экстракта осуществляли через каждые 6 ч в течение трех дней. Для срав-

нения параллельно проводили однофазную масляную экстракцию сырья рапсовым маслом. Также проведена экстракция сырья этой же системой растворителей, но с добавлением поверхностно-активного вещества (ПАВ) – лецитина. Степень извлечения липофильных БАВ из сырья в экстрактах изучали, рассчитывая содержание хлорофилла и его производных при определении оптической плотности образцов при  $\lambda = 680$  нм. Оптическую плотность для количественных определений измеряли на спектрофотометре «СФ-46». Электронные спектры записывали на спектрометре «Specord 40M».

**Результаты и обсуждение.** Исследование закономерностей экстракции травы мелиссы однофазной и двухфазной системами растворителей методом УФ-и видимой спектроскопии показало, что уже после 6-часовой экстракции в спектрах исследуемых образцов обнаруживаются существенные различия по интенсивности поглощения (рис. 1, кривые 1, 2). В спектрах экстрактов можно выделить два основных максимума поглощения. Первый – при  $\lambda \sim 400\text{--}430$  нм – можно отнести к поглощению гидрофильного комплекса БАВ мелиссы, второй – при  $\lambda \sim 670\text{--}685$  нм – поглощение, характерное для хлорофилла и его производных.

Кроме того, экспериментальное исследование показало, что степень извлечения хлорофилла и его производных увеличивается почти в 3 раза, если к двухфазной системе экстрагентов добавить поверхностно активное вещество. Такое увеличение зарегистрировано при применении в качестве ПАВ лецитина, который является природным представителем фосфолипидов (рис. 2, 3). Электронные спектры поглощения демонстрируют, что использование природного эмульгатора в добавлении к двухфазной системе растворителей приводит к увеличению содержания как гидрофильной, так и липофильной фракций БАВ в составе экстрактов мелиссы.

Так как гидрофильная фракция в экстрактах представлена несколькими классами соединений, для количественного изучения накопления БАВ в зависимости от условий экстрагирования была выбрана липофильная фракция. Эта фракция представлена в сырье мелиссы лекарственной преимущественно хлорофиллом и его производными, дающими в видимой области четкий максимум поглощения при  $\lambda = 680\text{--}685$  нм.

Измерение оптической плотности экстрактов сырья при  $\lambda \sim 680$  нм на спектрофотометре СФ-46 позволило провести количественное определение содержания хлорофилла и его производных (ПХ) в зависимости от условий экстракции (рис. 3). Расчет содержания проводили по формуле:

$$X = \frac{D \cdot P \cdot 1000}{755},$$

где X – концентрация ПХ, мг %; D – оптическая плотность; P – кратность разведения экстракта хлороформом; 755 – удельный показатель поглощения хлорофилла при 680 нм; 1000 – пересчет концентрации в мг % [1].

Количественное определение содержания хлорофилла и его производных в экстрактах показало, что применение системы «полярный – неполярный растворитель» повышает выход липофильных компонентов в 1,5–2 раза (рис. 3, кривые 1–2), что объясняется уменьшением вязкости масла и увеличением скорости процессов массопереноса. Облегчение переноса липофильных БАВ из сухого сырья в масло обусловлено ослаблением связи молекул с материалом клеточных структур, благодаря контакту с полярной фазой [2].

Увеличение концентрации хлорофилла и его производных после применения в качестве ПАВ лецитина (рис. 3, кривая 3) объясняется тем, что гидрофобный эмульгатор 2 рода образует обратную эмульсию «вода в масле», что облегчает переход липофильных БАВ в масляную фазу [3].

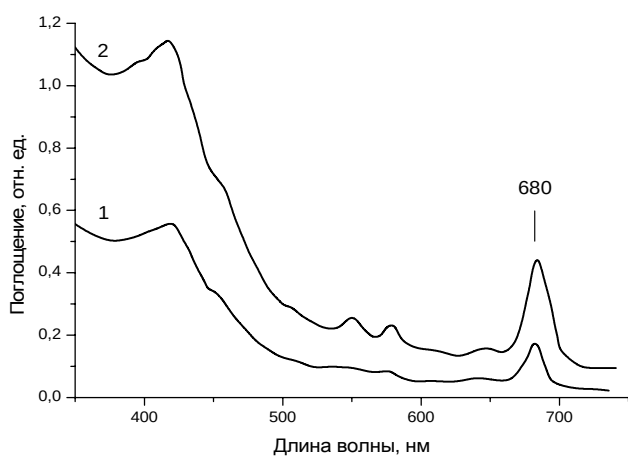


Рис. 1. Электронные спектры поглощения экстрактов мелиссы (6 ч): 1 – экстрагент: рапсовое масло; 2 – экстрагент: рапсовое масло - 60% раствор этанола

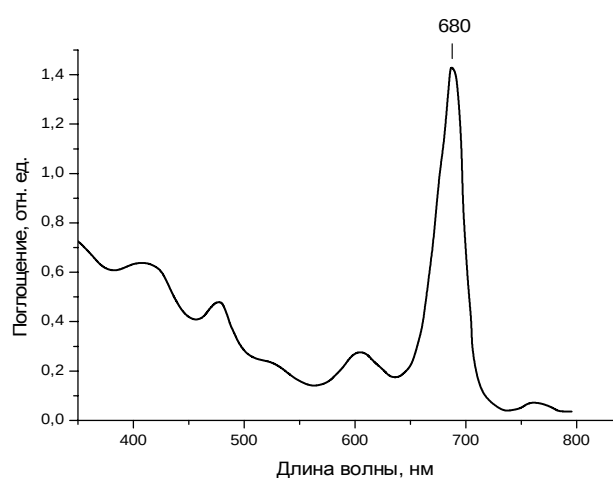


Рис. 2. Электронные спектры экстрактов мелиссы после применения двухфазной системы растворителей: рапсовое масло – 60% раствор этанола – и добавлении лецитина

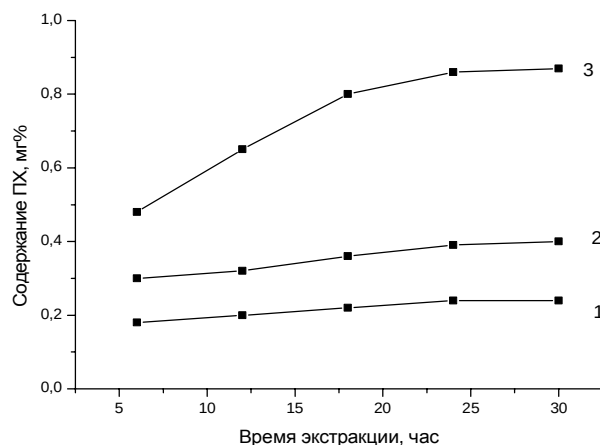


Рис. 3. Содержание хлорофилла и его производных (ПХ) в экстрактах Melissa: 1 – экстракция рапсовым маслом; 2 – экстракция в двухфазной системе: рапсовое масло – 60% раствор этанола; 3 – экстракция в двухфазной системе: рапсовое масло – 60% раствор этанола с добавлением лецитина

Таким образом, проведенное спектрофотометрическое исследование показало, что применение двухфазной системы растворителей и ПАВ 2 рода увеличивает в несколько раз содержание как гидрофильной, так и липофильной фракций БАВ в экстрактах Melissa лекарственной. Данный метод извлечения ценных компонентов с получением устойчивой эмульсии может быть применен для составления кремо- и мазеобразных лекарственных и косметических композиций, содержащих комплекс БАВ, наиболее близкий к природному.

*Работа выполнена при поддержке гранта ФГБОУ ВПО «КГТЭИ» ГВ-12-04.*

#### Список литературы

1. Хаззаа И.Х., Вайнштейн В.А., Чибиляев Т.Х. Экстрагирование липофильных БАВ из травы зверобоя водно-масляными эмульсиями // Химико-фармацевтический журнал. 2003. Т. 37, №7. С. 20–23.
2. Сорокин В.В., Вайнштейн В.А., Карнаухова И.Е., Чибиляев Т.Х. Изучение экстрагирующей способности одно- и двухфазных систем экстрагентов для извлечения флавоноидов из травы клевера лугового // Химико-фармацевтический журнал. 2008. Т. 42, №8. С. 23–25.
3. Белякова А.В., Вайнштейн В.А., Маркова К.В., Демченко Ю.Т., Чибиляев Т.Х. Применение синтетических эфиров высших жирных кислот для экстрагирования листьев крапивы // Химико-фармацевтический журнал. 2005. Т. 39, №11. С. 35–39.

#### КУМАРИНЫ ЛИСТЬЕВ ГРУЗИНСКИХ СОРТОВ ИНЖИРА

Р.Г. Мелкадзе

*Государственный университет им. Акакия Церетели, Кутаиси (Грузия) e-mail: revmelk@rambler.ru*

**Введение.** Среди биологически активных веществ природного происхождения, особое место занимают кумарины-производные лактона *цис-орто*-оксикоричной кислоты. По числу и характеру циклов, сконцентрированных с кумариновым ядром, природные кумарины делятся на кумарины (соединений, у которых кумариновое ядро не сконденсировано с ароматическим, гетероароматическим или насыщенным циклом) и фурукумарины (соединений, у которых кумариновое ядро сконденсировано с фурановым циклом) [1].

Изучением природных кумаринов занимаются исследователи многих стран мира [2–6].

В бывшем СССР первые систематические исследования кумаринов были начаты в 1946 г. в Ботаническом институте им. В.Л. Комарова РАН (Санкт-Петербург), затем развернулись в Государственном научном центре лекарственных средств Украины (Харьков), Всероссийском институте лекарственных растений (ВИЛР, Москва), институте химии НАН Узбекистана (Ташкент) и др.

Большое внимание, уделяемое в последние годы кумариновым веществам, объясняется широким спектром их биологического и фармакологического действия. Работами ряда исследователей [7–8] показано наличие у них ряд уникальных видов физиологического действия: спазмолитическое, положительное влияние на коронарные сосуды и сосуды внутренних органов, капилляроукрепляющее, желчегонное, умеренное диуретическое и противоязвенное действия, противолучевой эффект и др.

Особо следует выделить присущие фурукумаринам фотосенсибилизирующий эффект, впервые обнаруженный в 1938 г. [9]. Он заключается в свойстве сенсибилизировать кожу к действию света. Точный механизм фотосенсибилизирующего действия еще не установлен. Предполагают, что фурукумарины непосредственно включаются в биохимический механизм образования пигмента меланина.

Только производным оксикумарина присуще антикоагулянтное влияние, которое основано на разрушении биосинтеза протромбина, проконвертина и других факторов, определяющих свертывание крови.

Производным кумаринов характерна антиоксидантная активность, уровень которой зависит от числа и расположения гидроксильных групп в их молекуле [10].

Следует подчеркнуть, что кумарины являются одним из самых распространенных в растительном мире. По данным М.Г. Пименова [3], кумарины содержатся в 568 видах и 194 семействах из 1626 обследованных им видов низших и высших растений. Обильное содержание производных кумарина наблюдается в семействах *Apiaceae*, *Rutaceae*, *Fabaceae*, *Saxifragaceae*, *Poaceae*, *Solonaceae*, *Oleaceae*, *Brassicaceae*, *Fitosporaceae*, *Asteraceae*, *Polygonaceae*, *Rosaceae*, *Betulaceae*.

Несмотря на такое обширное распространение, для промышленного получения кумаринов применяют лишь единичные виды растений: псоралея костянковая (*Psoralea drupacea* Bunge), Амми зубная (*Ammi visnaga* L.), Вздутлоплодный сибирский (*Phlojodicarpus sibiricus*), Амми большая (*Ammi majus* L.), Пастернак посевной (*Pastinaca sativa* L.), Смоковица обыкновенная (инжир) (*Ficus carica* L.).

Из этих растений по доступности и дешевизне наиболее перспективным сырьевым источником является инжир из семейства тутовых – Могасеае, представляющий собой листопадный кустарник или небольшое дерево со светло-серой корой, высотой до 15 м, с разветвленной корневой системой. Листья – крупные, трехсемилопастные, с длинными черешками. Родиной инжира считается Средиземноморье, Средняя Азия, Иран, Закавказье.

На земном шаре известно свыше 600 сортов, различающихся между собой величиной, окраской, вкусом, сроками созревания плодов. Как отмечалось выше, листья инжира применяются для получения производных кумаринов – псоралена, бергаптена, умбеллиферона. На сырье, произрастающего в средней Азии в Институте химии растительных веществ НАН Узбекистана разработана методика определения суммы фурукумаринов и регламентированы их количественные содержания [11, 12], составляющие для псоралена не менее 0,7%, для псоралена не менее 0,42% [13].

Литературный поиск показал, что данные о составе производных кумаринов на лист инжира, произрастающего в Грузии, отсутствуют, хотя эта культура в данном регионе широко разведена, особенно в регионе субтропиков (Западная Грузия). Здесь выделяются некоторые местные сорта: тетри-легви (белый инжир), шави легви (черный инжир) – обильно урожайный сорт, глехури легви (крестьянский инжир) – имеющее массовое распространение, высокосахаристый калакури легви (городской инжир), мцване легви (зеленый инжир). [14]

Следует отметить, что общая площадь, занимаемая растением в Западной Грузии, составляет до 5 тыс. га или приблизительно 500 тыс. деревьев.

Целью данного исследования являлось изучение кумаринового состава листа инжира, культивируемого в Западной Грузии, и установление перспективности вовлечения данного вида сырья в товарный оборот.

**Методика.** Объектом исследования служило высушенное сырье листьев инжира, собранное в сентябре – октябре после снятия плодов.

Для установления подлинности сырья нами предложена качественная реакция на кумарины, которая проводится с водным извлечением из хлороформно-метанольного экстракта листьев и диазореактивом в щелочной среде. Для этого аналитическую пробу сырья измельчали до размеров частиц, проходящих сквозь сито с отверстиями диаметром 1 мм.

Около 3 г (точная навеска) измельченного сырья помещали в аппарате Сокслета и экстрагировали смесью растворителей спирт метиловый-хлороформ (15 : 85) при соотношении 1 : 10 в течение 2–3 ч (не менее 15 сливов). Последний слив растворителя был практически бесцветным.

Полученный экстракт упаривали до объема 80–90 мл, охлаждали до комнатной температуры, количественно переносили в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводили объем раствора до метки смесью растворителей спирт метиловый – хлороформ (15 : 85) и перемешивали.

20 мл полученного раствора помещали в делительную воронку вместимостью 100 мл, прибавляли 50 мл воды, прибавляли 2 г натрия хлорида, энергично встряхивали в течение 2 мин и давали отстояться до полного разделения фаз. Верхний, водный слой, переносили в мерную колбу вместимостью 100 мл, а нижний, хлороформно-метанольный слой использовали для количественного определения содержания кумаринов.

К 2 мл полученного водного раствора прибавляли 2 мл 0,1 М раствора натрия едкого, 2 мл диазореактива и перемешивали; через 5 мин развивалось красно-коричневое окрашивание (кумарины). Для приготовления диазореактива 0,45 г кислоты сульфаниловой помещали в мерную колбу вместимостью 50 мл, прибавляли 4,5 мл кислоты хлористоводородной, растворяли в 40 мл воды и доводили объем раствора водой до метки и перемешивали. Из полученного раствора 5 мл помещали в мерную колбу вместимостью 100 мл, прибавляли 2,5 мл раствора натрия нитрита при охлаждении на ледяной бане на 5 мин., прибавляли еще 10 мл раствора натрия нитрита и снова оставляли на ледяной бане на 5 мин, доводили объем раствора водой до метки и перемешивали. Раствор использовали свежеприготовленным, сохраняя на протяжении анализа на ледяной бане.

Из полученного выше водного раствора брали 50 мл, помещали в делительную воронку вместимостью 100 мл, прибавляли 50 мл этилацетата, энергично встряхивали в течение 2 мин и отстаивали до полного разде-

ления слоев. Затем нижний, водный слой отбрасывали, а верхний, этилацетатный слой фильтровали через бумажный фильтр «желтая лента», упаривали фильтрат на водяной бане при температуре 60–70 °С досуха, и сухой остаток растворяли в 0,5 мл этилацетата. Полученный раствор в количестве 20 мкл наносили на линию старта хроматографической пластинки «Силуфол» (Чехского производства) размером 5×15 см.

Пластинку сушили на воздухе в течение 5 мин, затем помещали в камеру со смесью растворителей хлороформ – диэтиловый эфир – метиловый спирт – вода (77 : 15 : 8 : 1,2) и хроматографировали восходящим методом. Когда фронт растворителей проходил 10 см от линии старта, пластинку вынимали из камеры, сушили в токе холодного воздуха в течение 5 мин и просматривали в УФ-свете при длине волны 366 нм.

Для приготовления хроматографической системы перемешивали смесь из 1,2 мл воды и 8 мл спирта метилового и прибавляли ее к смеси из 15 мл диэтилового эфира и 77 мл хлороформа. В качестве метчиков кумаринов использовали достоверные образцы, полученные в Государственном научном центре лекарственных средств Украины (Харьков).

Для количественного определения содержания кумаринов полученный выше после расслоения раствора нижний, хлороформно-метанольный слой обрабатывали 40 мл воды с добавлением 2 г натрия хлорида. После расслоения водную часть переносили в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводили объем раствора водой до метки и перемешивали. Полученный раствор фентрифугировали на центрифуге при 5000 об/мин в течение 5 мин, после чего фильтровали через бумажный фильтр «желтая лента». Далее измеряли оптическую плотность полученного раствора на спектрофотометре СФ-10 при длине волны 290 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм, используя в качестве раствора сравнения воду.

Содержание суммы кумаринов (X) в процентах, в пересчете на псорален и высушенное сырье, вычисляли по формуле:

$$x = \frac{D \cdot 100 \cdot 100 \cdot 100}{650 \cdot m \cdot 20 \cdot (100 - W)},$$

где  $D$  – оптическая плотность испытуемого раствора при 290 нм; 650 – удельный показатель поглощения псоралена при 290 нм;  $m$  – масса навески сырья, г;  $W$  – содержание влаги в сырье, %.

Методика количественного определения суммы кумаринов была отработана на пяти сериях сырья.

**Результаты и их обсуждение.** В результате проведенного исследования на полученных хроматограммах (рис. 1) были обнаружены четыре пятна с голубой флуоресценцией, из которых нами были идентифицированы пятно с величиной  $R_f$  около 0,47±0,05 (умбеллиферон) и пятно с величиной  $R_f$  около 0,70±0,05 (псорален). Содержание в листе инжира фурукумарина псоралена и 7-оксикумарина умбеллиферона также подтверждено спектральным анализом (рис. 2).

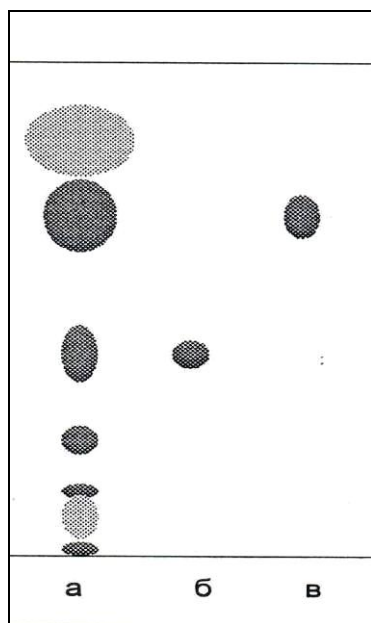


Рис. 1. Хроматограмма идентификации кумаринов в листе инжира: а – испытуемый раствор; б – раствор умбеллиферона; в – раствор псоралена

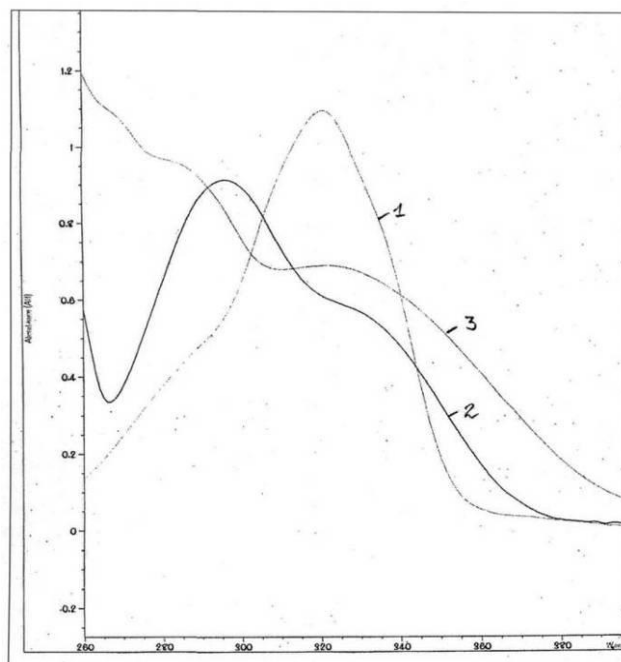


Рис. 2. УФ-спектры поглощения умбеллиферона (1), псоралена (2) и водного извлечения из хлороформно-метанольного экстракта листьев инжира (3) в воде

# Статистические характеристики количественного определения суммы кумаринов в листьях инжира

| № | Данные $X_i$ | F | $\bar{X}$ | Стандартное отклонение | p    | $t_{кр}$ Стьюдента | Доверительная погрешность | Относительная погрешность анализа, % |
|---|--------------|---|-----------|------------------------|------|--------------------|---------------------------|--------------------------------------|
| 1 | 0,090        | 0 | 0,0924    | 0,00288                | 0,95 | 2,78               | 0,003582                  | 3,876385                             |
| 2 | 0,094        | 1 |           |                        |      |                    |                           |                                      |
| 3 | 0,089        | 2 |           |                        |      |                    |                           |                                      |
| 4 | 0,096        | 3 |           |                        |      |                    |                           |                                      |
| 5 | 0,093        | 4 |           |                        |      |                    |                           |                                      |

Полученная величина содержания кумаринов в листе инжира, произрастающего в Западной Грузии, существенно низка по сравнению с листьями среднеазиатских видов, что, видимо, обусловлено почвенно-климатическими условиями влажных субтропиков.

Однако, принимая, что данный вид сырья является практически неиспользуемым, налаживание организации его заготовки и подключения в товарооборот является экономически выгодным, тем более, что имеются большие традиции широкого использования листа инжира как в народной медицине Кавказа, так и в рецептурах биологически активных пребиотиков [15–17].

По предварительным расчетам возможное количество заготовки листьев инжира из имеющихся в Западной Грузии площадей под инжирными растениями составляет до 1000 тонн воздушно сухого сырья, что обеспечивает получение приблизительно 100 кг суммарных препаратов производных кумарина.

## Список литературы

1. Перельсон М.Е., Шейнкер Ю.Н., Савина А.А. Спектры и строение кумаринов, хромонов и ксантонов. М., 1975. 232 с.
2. Кузнецова Г.А. Природные кумарины и фурукумарины. Л., 1967. 248 с.
3. Пименов М.Г. Перечень растений – источников кумариновых соединений. Л., 1971. 200 с.
4. Nielsen B.E. Coumarins of Umbelliferous plants // Dansk, Tidsskr. Farm. 1970. V. 44. Pp. 111.
5. Shahl A.S. Vischwapaul I. Thin-layer chromatographic-Spectrophotometric determination of methoxsalen (xanthotoxin) in ammi majum seed // Analyst. 1977. V. 102. Pp. 779–782.
6. Steidle W. Quantitative Bestimmung von Scillaglykosiden // Planta Med. 1961. №4. S. 435–441.
7. Кузин А.М. Молекулярные механизмы биологического действия радиации высоких энергий // XXIII Баховское чтение. М., 1968. С. 49–54.
8. Soine T.O. Naturally Occurring Coumarins and Related Physiological Activities // J. Pharm. Sci. 1964. V. 53. Pp. 231.
9. Kuske H. Experimentelle Untersuchungen zur Photosensibilisierung durch Purocumarine als Ursache verschiedener phyto-gener Dermatosen // Arch. Dermatol. Syphil. 1938. Bd. 178. S. 112–123.
10. Петрусович Ю.М. Антиокислительные свойства фенолов растительного и животного происхождения // Сб. Биоантиоксиданты. М., 1975. Т. 52. С. 247–252.
11. Успанов В.З., Абубакиров Н.К. Раздельное определение фурукумаринов *Ficus carica* L. // Химия природных соединений. 1965. №5. С. 295–297.
12. Эйджер Я.И., Генкина Г.Л., Шакиров Т.Т. Количественное определение фурукумаринов в листьях *Ficus carica* L. // Химия природных соединений. 1974. №2. С. 155–157.
13. Правила сбора и сушки лекарственных растений // Сб. инструкции. М., 1985. С. 115.
14. Гроссгейм А.А. Растительные богатства Кавказа. М., 1952. 632 с.
15. Патент №2018519 (РФ) // 1994. Б.И. №16.
16. Патент Р 2583 (Грузия) // 2001. Б.И. №15 (92).
17. Патент Р 2394 (Грузия) // 2000. Б.И. №23 (76).

## КУМАРИНЫ ЗРЕЛЫХ ПЛОДОВ *HERACLEUM TRANSCAUCASICUM* MANDEN. EX GROSSH. И ЦВЕТОЧНЫХ ЗОНТИКОВ *SESELI TRANSCAUCASICUM* (SCHISCHK.) M.PIMEN. ET SDOBN.

Ф.К. Курбанова, С.В. Серкерев

Институт ботаники НАН Азербайджана, Баку (Азербайджан), e-mail: s.serkerov@mail.ru

Среди биологически активных соединений растительного происхождения – терпеноидов (сесквитерпеноидов, дитерпеноидов, тритерпеноидов), алкалоидов, сердечных гликозидов, углеводов и др. – одно из ведущих мест в практическом отношении занимают вещества кумаринового ряда, исследование которых привлекает внимание химиков, медиков, биохимиков и ботаников-ресурсоведов. Интерес к изучению этих веществ вызван в основном тем, что многие из них обладают спазмолитическим, гипотензивным, лейкодермическим, противоопухолевым, адреналитическим, антикальциевым и другими свойствами. Обнаружение противоопухолевой активности кумариновых производных [1–4] пейцеданина, прангенина, ксантотоксина, изопимпинеллина, изо-

императорина, оксипейцеданингидрата, мармезина, геракленола и остола делает исследования в этом направлении весьма перспективными.

Из ацетонového экстракта сухих измельченных плодов *Heracleum transcaucasicum* Manden. ex Grossh. методом колоночной хроматографии на колонке с нейтральной окисью алюминия выделено 6 индивидуальных веществ кумариновой природы: 1)  $C_{15}H_{16}O_3$ , т. пл. 84–85 °С; 2)  $C_{12}H_8O_4$ , т. пл. 188–191 °С; 3)  $C_{12}H_8O_4$ , т. пл. 145–146 °С; 4)  $C_{13}H_{10}O_5$ , т. пл. 117–119 °С; 5)  $C_{13}H_{10}O_5$ , т. пл. 148–151 °С; 6)  $C_{12}H_8O_4$ , т. пл. 180–182 °С.

На основании данных, полученных при расшифровке ИК- и  $^1H$  ЯМР-спектров, вещества 1–5 идентифицированы соответственно с остолом, бергаптенем, ксантотоксином, пимпинеллином и изопимпинеллином [5].

Последнее (6) вещество оказалось новым метоксифурокумарином состава  $C_{12}H_8O_4$ , и т. пл. 180–182 °С. В его ИК-спектре найдены полосы поглощения карбонильной группы  $\delta$ -лактонного цикла ( $1710\text{ см}^{-1}$ ) и  $-C=C-$  связи ароматической системы ( $1600\text{ см}^{-1}$ ). Полоса гидроксильной группы отсутствуют.

В  $^{13}C$  ЯМР-спектре исследуемого кумарина, снятом с полным подавлением спин-спиновой взаимодействия с протонами, обнаружены 12 синглетных сигналов (60,0; 93,5; 106,0; 112,0; 140,0; 144,5; 146,0; 148,5; 150,0; 152,0; 158,0; 160,0 м.д.), из которых согласно  $^{13}C$  ЯМР Dept 90 спектра 6 сигналов относятся к 6-ти протонированным атомам углерода, в том числе одному метильному (60,0 м.д.) и пяти ароматическим (93,5; 106,0; 112,0; 140,0; 146,0 м.д.) атомам углерода. Следовательно, остальные 6 сигналов, обнаруженные в  $^{13}C$  ЯМР-спектре соединения (144,5; 148,5; 150,0; 152,0; 156,0; 158,0 м.д.), принадлежат непротонированным атомам углерода.

Сопоставление спектральных данных с данными известных монометоксифурокумаринов показало, что исследуемое вещество является новым монометоксифурокумарином псораленовой группы и ему предложено название фуromетоксигераклин.

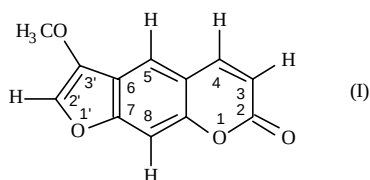
В  $^1H$  ЯМР-спектре имеются сигналы, характерные для монометоксифурокумаринов группы псоралена. Так, в ЯМР-спектре найдены сигналы метоксильной группы (синглет 4,25 м.д., 3H) и пять однопротонных сигналов: 6,30 (дублет,  $J=10$  Гц, H-3), 8,15 (дублет,  $J=10$  Гц, H-4), 7,30 (синглет, H-5), 6,40 (синглет, H-8), 8,00 (синглет, H-2'). Мультиплетность сигналов доказывает принадлежность исследуемого соединения к группе линейных монометоксифурокумаринов. ИК- и  $^1H$  ЯМР-спектры вещества не совпадают с таковыми известных линейных монометоксифурокумаринов [4, 6].

Рассматривая возможные местонахождения метоксильной группы следует отметить, что при нахождении метоксильной группы при С-5 вещество идентично бергаптену, а при нахождении же при С-8 – ксантотоксину.

Однако ИК- и  $^1H$  ЯМР-спектры исследуемого соединения не совпадают с таковыми бергаптена и ксантотоксина. С другой стороны, обнаружение в слабом поле  $^1H$  ЯМР-спектра трех однопротонных синглетов (7,30; 7,40; 8,00 м.д.) и двух однопротонных дублетов 6,30 ( $J=10$  Гц) и 8,15 ( $J=10$  Гц) также исключает идентичность фуromетоксигераклина с бергаптенем или ксантотоксином [1]. Как известно, в ЯМР-спектрах бергаптена и ксантотоксина в слабом поле спектра (в отличие от спектра фуromетоксигераклина) кроме дублетных сигналов H-3 и H-4, имеются однопротонные сигналы 7,10 (синглет), 7,02 (дублет,  $J=2,3$  Гц), 7,58 (дублет,  $J=2,3$  Гц) и 7,35 (синглет), 6,82 (дублет,  $J=2,3$  Гц), 7,64 (дублет,  $J=2,3$  Гц), соответственно [7].

Таким образом, вышеизложенные данные однозначно исключают идентичность исследуемого соединения как с бергаптенем, так и ксантотоксином. Следовательно, метоксильная группа в молекуле исследуемого вещества может находиться при С-3'. Об этом свидетельствует и характер сигналов при 7,30 (синглет, H-5), 7,40 (синглет, H-8) и 8,00 м.д. (синглет, H-2'). Необходимо отметить, что нахождение метоксильной группы при С-2' исключается. Эта точка зрения поддерживает значение химического сдвига (8,00 м.д.) сигнала H-2'.

Поэтому фуromетоксигераклину соответствует строение I:



Продолжая химическое изучение кумариновых производных растений семейства *Apiaceae*, мы исследовали кумарины цветочных зонтиков *Seseli transcaucasicum* (Schischk.) M.Pimen. et Sdobn. Методом колоночной хроматографии на нейтральной окиси алюминия суммы экстрактивных веществ, полученных экстракцией растительного материала ацетоном, в индивидуальном состоянии выделены 3 вещества кумариновой природы:  $C_{15}H_{16}O_3$ , т. пл. 84–85 °С;  $C_{12}H_8O_4$ , т. пл. 145–146 °С и  $C_{12}H_8O_4$ , т. пл. 189–191 °С, которые на основании данных, полученных при расшифровке ИК- и  $^1H$  ЯМР-спектров, а также путем непосредственного сравнения спектров [5, 7] с таковыми остола, ксантотоксина и бергаптена, идентифицированы как остол, ксантотоксин и бергаптен соответственно.

## Список литературы

1. Цетлин А.А., Никонов Г.К., Шварев И.Ф. и др. К вопросу о противоопухолевой активности природных кумаринов // Растительные ресурсы. 1965. Т. 1, вып. 4. С. 507–511
2. Tadhiro K. et al. The coumarin heraclenol as a growth inhibitor in parsley seeds // Phytochem., 1978. V. 17, N1. Pp. 158–159
3. Никонов Г.К. Фурукумарины как группа веществ растительного происхождения с противораковой активностью // Труды ВНИИ Лекарственных и ароматических растений. М., 1959, вып. XI. С. 180–201.
4. Абышев А.З., Агаев Э.М., Керимов Ю.Б. Химия и фармакология природных кумаринов. Баку, 2003. 112 с.
5. Серкеров С.В., Алескерова А.Н. Инфракрасные спектры и строение сесквитерпеновых лактонов и кумаринов. Баку, 2006. 223 с.
6. Касумова Г.К., Серкеров С.В. Новый метоксифурукумарин из *Heracleum pastinacifolium* // Химия природных соединений. 2011. №3. С. 321.
7. Перельсон М. Е., Шейнкер Ю. Н., Савина А. А. Спектры и строение кумаринов, хромонов и ксантонов. М., 1975. 232 с.

## НОВЫЕ КОМПОНЕНТЫ КОРНЕЙ *PEUCEDANUM RUTHENICUM* M.B.

Г.К. Касумова, С.В. Серкеров

Институт ботаники НАН Азербайджана, Баку (Азербайджан), e-mail: s.serkerov@mail.ru

Растительный мир, снабжающий нас биологически активными веществами, такими как терпеноиды, алкалоиды, углеводы, гликозиды и др., имеет большое значение для медицины и сельского хозяйства. Среди указанных групп растительных веществ значительное место занимают кумарины, фурукумарины, пиранокумарины, изокумарины и целый ряд других веществ, содержащих ядро кумарина.

Представители рода *Peucedanum* L., к которому относится исследуемый нами вид – *Peucedanum ruthenicum* M.B., в литературе известны как растения, содержащие кумариновые производные [1, 2].

В настоящее время из числа 58 индивидуальных производных кумарина, выделенных из различных видов семейства *Ariaceae*, для многих из них определена биологическая активность широкого спектра действия. Например, фотосенсибилизирующей активностью обладают псорален, бергаптен, ксантотоксин, императорин, изопимпинеллин. На основе этих кумаринов создан целый ряд высокоэффективных лекарственных препаратов – меладенин, бероксан, псорален, псоберан, метоксален и аммофуран, широко применяемых в медицинской практике, особенно за рубежом, при лечении витилиго (лейкодермин, песь) [1–3]. При этом установлено, что наибольшей фотосенсибилизирующей активностью обладает химически чистый псорален, в несколько меньшей степени – бергаптен и ксантотоксин. Такие ангулярные фурукумарины, как ангелицин (изопсорален) и азобергаптен, проявляют слабую активность, а линейные фурукумарины с фенольными гидроксильными группами, такие как бергаптол и ксантотоксол, вообще не обладают фотосенсибилизирующей активностью. Антисклерогенная активность обнаружена у пейседанина, прангенина, ксантотоксина, изопимпинеллина, изоимператорина, оксипейседанингаидрата, мармезина, геракленола и остола [4–6]. Последний также обладает выраженными коронарорасширяющими и прессорными свойствами [5].

В связи с вышеизложенными данными исследование кумаринов корней *Peucedanum ruthenicum* M.B., произрастающего в Азербайджане, представляет как научный, так и практический интерес. Согласно литературным данным из данного вида, произрастающего в других почвенно-климатических условиях, выделен фурукумарин пейседанин, оказывающий противораковую активность как *in vitro*, так и *in vivo* [7].

При хроматографировании на колонке с нейтральной окисью алюминия суммы экстрактивных веществ, полученных путем экстракции корней *Peucedanum ruthenicum*, выделено четыре индивидуальных кумаринпроизводных: 1)  $C_{16}H_{14}O_4$ , т. пл. 108–109 °С; 2)  $C_{15}H_{14}O_4$ , т. пл. 109–110 °С; 3)  $C_{14}H_{16}O_4$ , т. пл. 138–139 °С; 4)  $C_{15}H_{22}O_3$ , т. пл. 117–119 °С.

Путем непосредственного сопоставления ИК-спектров с таковыми сравниваемых соединений вещества 1 и 2 идентифицированы с изоимператорином и пейседанином [1, 8]. Вещества 3 и 4 являются новыми компонентами.

В ИК-спектре вещества 3 обнаруживаются полосы поглощения карбонильной группы  $\delta$ -лактонного цикла ( $1740\text{ см}^{-1}$ ) и ароматической системы ( $1640, 1605\text{ см}^{-1}$ ).

В  $^1\text{H}$  ЯМР-спектре исследуемого соединения найдены однопротонные сигналы ароматической системы: 6,35 (дублет,  $J=10\text{ Гц}$ , H-3), 8,00 (дублет,  $J=10\text{ Гц}$ , H-4) и 7,55 м.д. (синглет, H-5). Трехпротонные два синглета при 3,95 и 4,15 м.д. указывают на присутствие в молекуле двух метоксильных групп. Проявленные в спектре шестипротонный дублет 1,20 ( $J=6\text{ Гц}$ ) и однопротонный мультиплет при 3,20 м.д. принадлежат изопропильной группе ( $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

В  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектре исследуемого вещества, снятом с полным подавлением спин-спинового взаимодействия с протонами, проявляются 14 синглетных сигналов, принадлежащих 14 атомам углерода молекулы. Най-



денные в  $^{13}\text{C}$  ЯМР Dept 135 спектре сигналы – 21,0 (2  $\text{H}_3\text{C}$ –); 26,0 ( $-\text{CH}-$ ); 61,0 ( $\text{H}_3\text{CO}-$ ); 61,5 ( $\text{H}_3\text{CO}-$ ); 111,0 ( $-\text{CH}=\text{}$ ); 114,0 ( $-\text{CH}=\text{}$ ); 145,5 м.д. ( $-\text{CH}=\text{}$ ) свидетельствуют о наличии в молекуле исследуемого кумарина 8 протонированных атомов углерода.

Проведенные ЯМР-спектроскопические исследования показали, что метоксильные группы в молекуле соединения находятся при вицинальных атомах углерода. Таким образом, на основании данных расшифровки ИК-,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , Dept 135, Dept 90 ЯМР-спектров можно заключить, что исследуемое соединение является новым и, вероятно, имеет строение I.

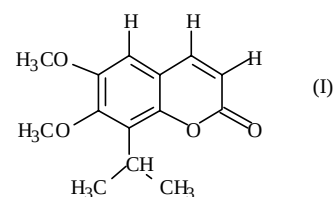
В ИК-спектре 4-го соединения ( $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_3$ , т. пл. 117–119 °С) имеются полосы поглощения гидроксильной группы ( $3200\text{ см}^{-1}$ ), карбонила  $\delta$ -лактонного цикла ( $1705\text{ см}^{-1}$ ) и ароматической системы ( $1630, 1590\text{ см}^{-1}$ ).

В  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектре вещества, снятом с полным подавлением спин-спинового взаимодействия с протонами, проявляется синглетные сигналы (16,0; 18,0; 26,0; 26,5; 28,0; 40,0; 102,0; 111,5; 112,0; 122,0; 124,0; 125,0; 128,0; 131,0; 135,5; 144,0; 154,0; 160,0; 161,0 м.д.), принадлежащие 21 атому углерода в элементном составе вещества.

Согласно данным расшифровки  $^{13}\text{C}$  ЯМР Dept 135 спектра молекула исследуемого соединения содержит 3 метильных (16,0; 18,0; 26,0), 3 метиленовых (26,5; 28,0; 40,0) и 6 сигналов  $-\text{CH}=\text{}$  (102,0; 111,5; 122,0; 124,0; 128,0; 135,5 м.д.) групп.  $^{13}\text{C}$  ЯМР Dept 90 спектр подтверждает присутствие в молекуле 6 олефиновых ( $-\text{CH}=\text{}$ ) атомов углерода (102,0; 111,5; 122,0; 124,0; 128,0; 135,5 м.д.).

В  $^1\text{H}$  ЯМР-спектре вещества проявляется 3 сигнала (1,50; 1,60; 1,70 м.д.), принадлежащие трем метильным группам при двойной связи. Сигналы 2,0 и 3,2 м.д., площади которых, соответственно, равны 4 и 2 протонным единицам, относятся 2  $\text{CH}_2-$  и  $\text{CH}_2-$  группам, что указывает на наличие в молекуле 3 метиленовых групп. Сигналы 5,0 и 5,2 м.д. с площадью 1Н каждый указывают на присутствие в боковой цепи вещества двух двойных связей. Однопротонные сигналы 6,10 (дублет,  $J=10$  Гц, Н-3), 7,80 (дублет,  $J=10$  Гц, Н-4), 6,70 (синглет, Н-5) и 7,20 м.д. (синглет, Н-8) относятся к  $-\text{CH}=\text{}$  группам ароматической системы. Сигнал фенольной гидроксильной группы в спектре проявляется при 10,06 м.д.

Анализ полученных спектральных данных показывает, что исследуемый кумарин имеет строение острутина [9]. Сравнение  $^1\text{H}$  ЯМР-спектральных данных (табл.) подтвердило высказанную точку зрения.



Параметры  $^1\text{H}$  ЯМР-спектров острутина [9] и вещества 4

| Структура, элементный состав и т. пл. острутина                            | Данные $^1\text{H}$ ЯМР-спектров (м.д.)                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                            | Острутин                                                                                                                                                                                                                                                                      | Вещество 4                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_3$ , т. пл. 117–119 °С<br>Острутин<br> | a. 6,13 (d., $J=9,5$ Гц)<br>b. 7,60 (d., $J=9,5$ Гц)<br>v. 7,00 (s., 1H)<br>7,09 (s., 1H)<br>q. 8,30 (1H)<br>d. 3,30 (d., $J=7,0$ Гц, 2H)<br>e. 5,26 (t., $J=7,0$ Гц, 1H)<br>n. 5,03 (1H)<br>i. 1,49 (s., 3H)<br>1,58 (s., 3H)<br>1,60 (s., 3H)<br>k. 1,98 (2 $\text{CH}_3$ ) | a. 6,10 (d., $J=10,0$ Гц)<br>b. 7,90 (d., $J=10,0$ Гц)<br>v. 6,70 (s., 1H)<br>7,20 (s., 1H)<br>q. 10,26 (1H)<br>d. 3,20 (d., $J=7,0$ Гц, 2H)<br>e. 5,20 (t., $J=6,0$ Гц, 1H)<br>n. 5,00 (1H)<br>i. 1,50 (s., 3H)<br>1,60 (s., 3H)<br>1,70 (s., 3H)<br>k. 1,95 (2 $\text{CH}_3$ ) |

### Список литературы

- Кузнецова Г.А. Природные кумарины и фурукумарины. Л., 1967. 248 с.
- Растительные ресурсы СССР. Цветковые растения, их химический состав, использование. Л., 1988. Т. 6. С. 147–140.
- Абышев А.З., Агаев Э.М., Керимов Ю.Б. Химия и фармакология природных кумаринов. Баку, 2003. 212 с.
- Цетлин А.А., Никонов Г.К., Шварев И.Ф. и др. К вопросу о противоопухолевой активности природных кумаринов // Растительные ресурсы. 1965. Т. 1, вып. 4. С. 507–511.
- Шварев И.Ф. Фармакологическое изучение остхола // Фармакология и токсикология. 1964. Т. 27, №4. С. 391–393.
- Jamwal K.S., Anand K.K., Chopra I.C. Pharmacological properties of a crystalline substance (osthol) isolated from *Prangos pabularia* Lindl. // Arch. Int. Pharmacodyn. 1962. V. 138, N3. Pp. 400–411
- Никонов Г.К. Фурукумарины как группа веществ растительного происхождения с противораковой активностью // Труды ВНИИ Лекарственных и ароматических растений. М., 1959. Вып. XI. С. 180–201.
- Серкерев С.В., Алескерова А.Н. Инфракрасные спектры и строение сесквитерпеновых лактонов и кумаринов. Баку, 2006, 223 с.
- Перельсон М.Е., Шейнкер Ю.Н., Савина А.А. Спектры и строение кумаринов, хромонов и ксантонов. М., 1975. 232 с.

# АЛКАЛОИДЫ *THERMOPSIS LANCEOLATA*, *GENISTA TINCTORIA* И *CHAMAECYTISUS RUTHENICUS*, ПРОИЗРАСТАЮЩИХ В ЮЖНО-УРАЛЬСКОМ РЕГИОНЕ

**И.П. Цыпышева<sup>1</sup>, И.У. Халилова<sup>1</sup>, Н.И. Федоров<sup>2</sup>, О.А. Каримова<sup>3</sup>, Е.Г. Галкин<sup>1</sup>,  
Л.М. Абрамова<sup>3</sup>, М.С. Юнусов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, пр. Октября, 71, Уфа, 450054 (Россия), e-mail: tsipisheva@anrb.ru

<sup>2</sup>Институт биологии Уфимского научного центра РАН, пр. Октября, 71, Уфа, 450054 (Россия)

<sup>3</sup>Ботанический сад-институт Уфимского научного центра РАН, ул. Полярная, 8, Уфа, 450080

Известно, что основным источником хинолизидиновых алкалоидов являются растения семейства *Fabaceae* (бобовые), наибольшее содержание этих алкалоидов зафиксировано в растениях родов *Chamaecytisus*, *Laburnum*, *Lupinus*, *Sophora*, *Thermopsis*, *Genista*, *Maackia*, *Camoensia* и в некоторых других [1–3].

С целью выявления перспективных источников хинолизидиновых алкалоидов на территории Предуралья и в горно-лесной зоне Южного Урала изучены три вида растений: *Thermopsis lanceolata* (термопсис ланцетный), *Genista tinctoria* (дрок красильный) и *Chamaecytisus ruthenicus* (раkitник русский).

Исследовали надземную часть указанных растений, сбор сырья проводили в мае-июне 2011 года в фазе цветения. Термопсис ланцетный заготовлен в районе деревни Мустафино Мелеузовского района, дрок красильный возле села Аксеново Альшеевского района Республики Башкортостан (РБ), раkitник русский в окрестностях поселка Меседа Катав-Ивановского района Челябинской области.

В качестве образцов у термопсиса ланцетного использовали надземную часть, которую срезали на высоте 7–10 см от основания, у раkitника русского и дрока красильного срезали оlistvenные побеги 1 и 2 года развития. Растительное сырье измельчали и сушили на воздухе при температуре 20–25 °C. Экстракцию воздушно сухого сырья проводили водно-ацетоновой смесью (1 : 9) методом настаивания до получения отрицательной пробы с кремниевовольфрамовой кислотой (КВК). Сумму алкалоидов извлекали известным методом [4].

Хромато-масс-спектрограммы регистрировались на приборе Thermo Finnigan MAT95XP (метод ионизации электронный удар 70 eV, температура инжектора 290 °C, колонка HP-5MS; режим: начальная температура 120 °C 3 мин, нагрев до 250 °C со скоростью 6°/мин, нагрев до 290 °C со скоростью 10°/мин, изотерма 290 °C 5 мин).

Компоненты исследуемых смесей идентифицировали по полным масс-спектрам и по библиотеке хромато-масс-спектрометрических данных при использовании систем обработки данных AMDIS (The Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System [5] и Agilent ChemStation [6]) и дополнительно подтверждали методом «свидетелей». Количественный анализ выполняли методом внутренней нормировки по площадям хроматографических пиков без использования корректирующих коэффициентов. Результаты хромато-масс-спектрометрических исследований приведены в таблице.

Установлено, что в период начала цветения наиболее богат хинолизидиновыми алкалоидами *Chamaecytisus ruthenicus* – сумма алкалоидов 2,7%. В *Thermopsis lanceolata* сумма алкалоидов также высока – 2,6%, хотя в литературе [7] показано, что данный вид в зависимости от места произрастания способен продуцировать до 4,14% алкалоидов (Киргизия, южный берег озера Иссык-Куль). Сумма алкалоидов *Genista tinctoria* значительно меньше и составляет только 0,43%, что несколько превышает сумму того же вида, произрастающего в Подмосковье – 0,33% [8].

Алкалоиды надземной части *Thermopsis lanceolata*, *Genista tinctoria* и *Chamaecytisus ruthenicus* в период начала цветения

| Происхождение растительного сырья                     | <i>Thermopsis lanceolata</i> | <i>Genista tinctoria</i> | <i>Chamaecytisus ruthenicus</i> |
|-------------------------------------------------------|------------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| Сумма алкалоидов, % от массы воздушно сухого сырья    | 2,6                          | 0,43                     | 2,7                             |
| Содержание мажорных компонентов в сумме алкалоидов, % |                              |                          |                                 |
| Пахикарпин                                            | 39,6                         | –                        | –                               |
| Термопсин                                             | 12,5                         | –                        | –                               |
| Метилцитизин                                          | 6,3                          | 45,8                     | –                               |
| Термопсамин                                           | 2,3                          | –                        | –                               |
| (-)-Цитизин                                           | –                            | 26,8                     | –                               |
| Анагирин                                              | 6,9                          | 10,4                     | –                               |
| Спартеин                                              | –                            | –                        | 1,6                             |
| Оксоспартеин                                          | –                            | –                        | 7,2                             |
| d-лупанин и d-α-лупанин (в смеси)                     | –                            | 11,2                     | 70,8                            |
| Оксолупанин                                           | –                            | –                        | 6,6                             |

Мажорными компонентами суммы алкалоидов термопсиса ланцетного являются термопсамин, метилцитизин, анагирин, термопсин и пахикарпин (от 2,3 до 39,6%), дрок красильный обогащен анагирином, лупанинами, (–)-цитизином и метилцитизином и (от 10,4 до 45,8%). В раkitнике русском содержатся спартеин, оксолупанин, оксоспартеин и смесь лупанинов (от 1,6 до 70,8%).

Таким образом, изученные растения – *Thermopsis lanceolata*, *Genista tinctoria* и *Chamaecytisus ruthenicus*, произрастающие на территории Республики Башкортостан и Челябинской области, могут служить сырьевыми источниками хинолизидиновых алкалоидов структурных групп спартеина и (–)-цитизина.

*Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для ведущих научных школ №НШ-7014.2012.3 и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2011–2013 гг.» (гос. контракт №14.740.11.0367).*

#### Список литературы

1. Юнусов С.Ю. Алкалоиды. Ташкент, 1981. 418 с.
2. Асланов Х.А., Садыков А.С., Кушмурадов Ю.К. Алкалоиды хинолизидинового ряда. М., 1975. 304 с.
3. Molyneux R.J., Panter K.E. The Alkaloids: Chemistry and Biology. 2009. V. 67. 143 p.
4. Яковлев Г.П. Лекарственное сырье растительного и животного происхождения // Фармакогнозия. СПб., 2006. 845 с.
5. National Institute of Standards and Technology (<http://www.nist.gov/>)
6. Agilent Technology (<http://www.chem.agilent.com/en-US/Products/software/chromatography/chemstation/pages/default.aspx>)
7. Виноградова В.И., Искандаров С.И., Юнусов С.Ю. // Химия природных соединений. 1972. С. 463.
8. Норкина С.С., Наркузиев Т.Н., Орехов А.П. // Журнал органической химии. 1937. №7. С. 906.

### СОДЕРЖАНИЕ В-КАРОТИНА И КСАНТОФИЛЛОВ В ПЛОДАХ ДИКОРАСТУЩИХ ВИДОВ

**О.А. Кузиванова, Е.А. Лашманова, О.В. Дымова**

*Институт биологии Коми научного центра УрО РАН, ул. Коммунистическая, 28, Сыктывкар, 167982, ГСП-2 (Россия), e-mail: Kuzivanova@ib.komisc.ru*

В последнее время возрос интерес к изучению свойств дикорастущих ягод, полезных для здоровья [1]. Показано, что регулярное их употребление способствует предотвращению развития многих заболеваний. Протекторные свойства ягод обусловлены содержанием в них значительных количеств веществ с антиоксидантными свойствами. Наряду с фенольными соединениями, антиоксидантную функцию выполняют каротиноиды (Кар) – вещества терпеноидной природы. В зависимости от степени окисления Кар делятся на каротины – ненасыщенные углеводороды (α-, β-, γ-каротины, ликопин) и ксантофиллы – кислородсодержащие каротиноиды. В последнее время натуральный β-каротин (C<sub>40</sub>P<sub>56</sub>) и ксантофиллы, такие как зеаксантин и лютеин (C<sub>40</sub>P<sub>56</sub>O<sub>2</sub>), активно используются в качестве пищевых добавок, обладающих полезной биологической активностью. Каротиноиды являются наиболее эффективными тушителями синглетного кислорода, защищают мембраны и другие клеточные структуры от окислительного стресса, являются эффективными протекторами зрения, препятствуют развитию рака и сердечно-сосудистых заболеваний [2–4].

В литературе приводятся сведения о содержании каротиноидов в ягодах, выращенных на плантациях [5]. Данные о составе желтых пигментов в ягодах дикорастущих бореальных видов отсутствуют. В настоящее время для идентификации каротиноидов широко применяется метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), который внедрен в практику биохимических исследований и позволяет анализировать большое число органических соединений.

Целью работы было провести хроматографическое определение состава и содержания Кар в плодах морошки (*Rubus chamaemorus* L.), черники (*Vaccinium myrtillus* L.), брусники (*Vaccinium vitis-idaea* L.) и клюквы (*Oxycoccus palustris* L.) для того, чтобы дать оценку биологической активности ягод и дополнить ресурсную характеристику дикорастущих видов данными об их пищевой ценности.

Зрелые ягоды замораживали и до анализа образцы хранили при –76 °С. Для выделения и последующего ВЭЖХ анализа пигментов из экстрактов ягод нами была модифицирована методика, разработанная ранее О.Б. Рудаковым с сотр. [6]. Из лиофильно высушенного материала Кар экстрагировали ацетоном. Пробу растирали. Экстракт центрифугировали. Надосадочную жидкость переносили в чистую пробирку и высушивали, пропуская через нее газообразный азот. Высушенную пробу снова растворяли в ацетоне и центрифугировали. Разделение каротиноидов проводили методом ВЭЖХ с обращенной фазой («KNAUER», Германия) при длине волны 440 нм (рис.). Отфильтрованный экстракт пигментов (100 мкл) с помощью микрошприца наносили на колонку 4,0×250 мм Диасфер-110-C18NT с размером частиц 5 мкм. Пигменты элюировали при градиенте режиме в течение 34 мин в системе растворителей А (ацетонитрил – метанол – вода в соотношении 75 : 12 : 4) и В (метанол – этилацетат в соотношении 68 : 32) со скоростью потока элюента 2 см<sup>3</sup>/мин. Температура хроматографирования составляла 25 °С. Каротиноиды идентифицировали, используя стандарты и времена удержания.

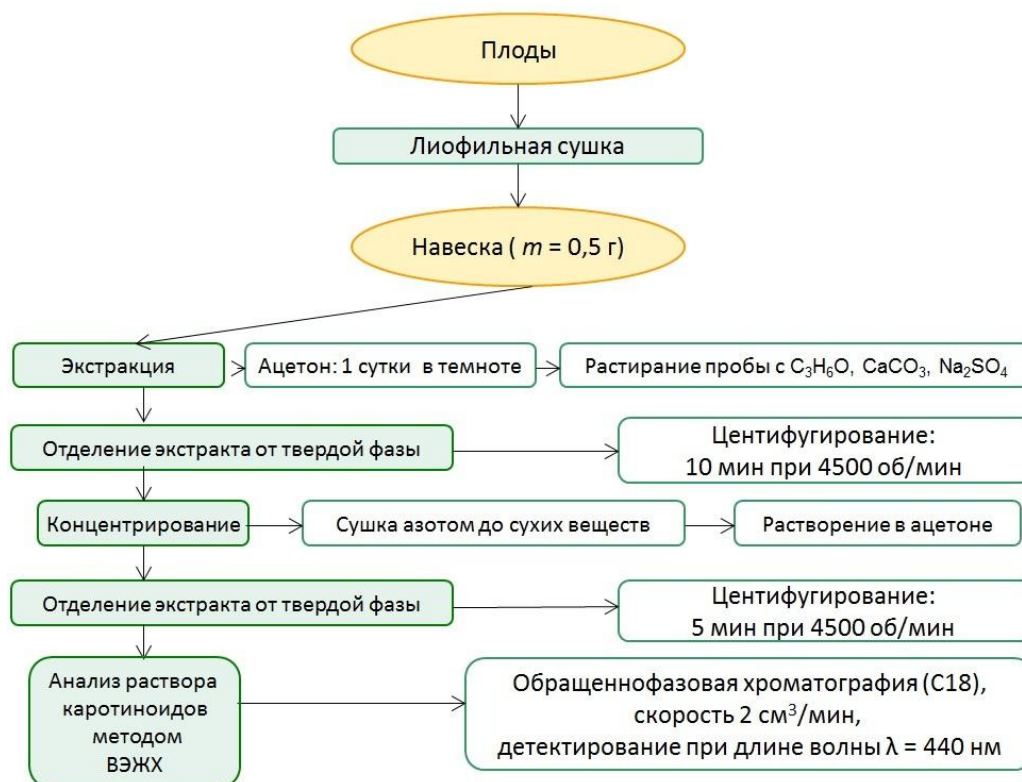


Схема анализа образцов дикорастущих ягод

При анализе хроматограмм пигментов, извлеченных из плодов морошки, черники, брусники и клюквы, были идентифицированы β-каротин и ксантофиллы: неоксантин, виолаксантин, антраксантин, лютеин и зеаксантин. Как видно из таблицы, основная часть пигментов зрелых плодов морошки была представлена β-каротином и зеаксантином. В плодах черники преобладали ксантофиллы (80% от суммы каротиноидов), доля лютеина составляла свыше 70%. По сумме каротиноидов ягоды брусники и клюквы на порядок уступали плодам морошки и черники.

Таким образом, полученные результаты дополняют ресурсную характеристику дикорастущих ягод Республики Коми. Благодаря своим питательным свойствам ягоды морошки, черники, брусники и клюквы могут быть рекомендованы для промышленных заготовок. Среди изученных ресурсных видов наибольшей питательной ценностью и биологической активностью обладают ягоды морошки и черники, богатые лютеином и β-каротином.

Содержание каротиноидов в плодах, мкг/100 г сухой массы (n=6)

| Каротиноид   | Морошка      | Черника   | Брусника | Клюква   |
|--------------|--------------|-----------|----------|----------|
| Неоксантин   | 20,1±1,1     | 79,6±1,5  | 6,1±0,1  | 27,1±1,5 |
| Виолаксантин | 12,9±2,7     | 100,8±2,4 | 9,5±1,0  | 11,3±1,8 |
| Антраксантин | 21,1±2,9     | 49,2±0,9  | 9,0±0,6  | 23,4±1,7 |
| Лютеин       | 50,0±15,0    | 1530±24   | 76,0±6,0 | 48,1±4,8 |
| Зеаксантин   | 411,0±46,0   | 20,4±0,3  | 8,8±1,9  | 31,2±2,9 |
| В-каротин    | 2320,0±200,0 | 365,0±5,0 | 27,5±1,6 | 56,6±2,1 |

### Список литературы

1. Лечебные свойства пищевых растений: под общ. ред. проф. Киселевой Т.Л. М., 2007. С. 312–314.
2. Stahl W., Sies H. Antioxidant activity of carotenoids // Mol. Aspects Med., 2003. V. 24. Pp. 345–351.
3. Lila M.A. Plant pigments and human health // Plant pigments and their manipulation. Ann. Plant Rev. / Ed. Davies K. CRC Press LLC, 2004. Pp. 248–274.
4. Schmidt R. Deactivation of singlet oxygen by carotenoids: internal conversion of excited encounter complexes // J. Phys. Chem. 2004. V. 108. Pp. 5509–5513.
5. Marinova D., Ribarova F. HPLC determination of carotenoids in Bulgarian berries // J. Food Composition and Analysis. 2007. V. 20. Pp. 370–374.
6. Рудаков О. Б., Перигова Л.И., Болотов В.М., Сташина Г.А. Хроматографическое определение натуральных и искусственных каротиноидов в пищевых продуктах // Вестник ВГУ: Серия «Химия. Биология. Фармация». 2004. №1. С. 78–84.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ХВОЕ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ (*PINUS SYLVESTRIS*) МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

**Е.В. Юсенко, А.А. Ефремов**

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

*e-mail: aefremov@sfu-kras.ru*

Аскорбиновая кислота (АК, витамин С,  $C_6H_8O_6$ ) – уникальное полифункциональное соединение, часто встречающееся в растительном сырье. Ее относят к незаменимым водорастворимым витаминам, поэтому актуальным является изучение содержания и условий распада в растительном сырье. Обладая способностью обратимо окисляться и восстанавливаться, она принимает участие в важнейших энергетических процессах растительной клетки – фотосинтезе и дыхании; является признанным антиоксидантом [1]. Особый интерес для биотехнологии представляет факт накопления АК в культуре растительных тканей и активации их роста аскорбатом. Знание условий, формирующих содержание витамина С зеленых растений, необходимо для получения высоковитаминных растительных продуктов и для понимания механизмов, определяющих продуктивность растений. Возросший интерес к АК, как к лекарственному препарату, обусловлен ее противовирусным и противоопухолевым действием [2]. К числу наиболее известных заболеваний у человека на фоне ее нехватки относится цинга. Оказалось, что животные, подобно людям, подвержены этому заболеванию. Присутствующий витамин С в растительном сырье, которое является кормом для многих животных, может снизить риск заболевания цингой. Особенно много его содержится в зеленом грецком орехе, ягодах рябины, черной смородины, капусте, апельсинах, шиповнике, хвое [3].

Обзор литературных данных показал, что для определения витамина С в растительном сырье используют методы высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [4] и капиллярного электрофореза [5], но сведений о количественном содержании витамина С в хвое в литературе нет.

Цель данной работы – разработка методики количественного определения АК в водной вытяжке хвои методом ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием на диодной матрице в режиме градиентного элюирования.

В работе использовали фармацевтический раствор АК 50 мг/мл (Биохимик ОАО, Россия), из которого готовили градуировочные растворы (0,00001–0,1 мг/мл) последовательным разбавлением непосредственно перед анализом. Для стабилизации раствора АК, 10% водным раствором  $H_3PO_4$  доводили до pH=2,0 [6]. В приготовлении подвижной фазы (ПФ) применяли ацетонитрил для хроматографии х.ч. сорт 0 (Криохром, Россия), дигидрофосфат х.ч., сверхчистую воду с удельным сопротивлением 18,2 мОм/см. Для удаления металлов использовали катионит КУ2-8 ГОСТ 20298-74 в кислой форме.

Хроматографический анализ проводили на хроматографе Agilent Technologies 1200 (США) с диодно-матричным детектором. Использовали колонку Zorbax Eclipse XDB-C18 (4,6×150 мм; 5 мкм), рабочая температура колонки 25 °С. Детектирование осуществляли при 245 нм. Элюирование проводили в градиентном режиме. Элюент А –  $CH_3CN$ , элюент В – раствор 0,01 М  $KH_2PO_4$  с pH=3,65. Содержание ацетонитрила увеличивалось от 1 до 30% за 10 мин при расходе ПФ 1 мл/мин. Объем вводимой пробы 20 мкл.

5 г свежей измельченной хвои сосны помещали в стакан, после добавления 100 мл бидистиллированной воды проводили экстракцию в ультразвуковой ванне в течение 60 мин при постоянной температуре 35 °С. Затем, отфильтровывали, разбавляли 1 : 1 с 10%  $H_3PO_4$  и центрифугировали.

При хроматографировании модельного раствора АК в описанных условиях время удерживания составило  $2,60 \pm 0,01$  мин (рис. 1). После чего в этих условиях проанализировали водную вытяжку хвои. Идентификацию АК в пробе проводили по совпадению времени удерживания пика АК в модельном растворе и ее спектру поглощения. На хроматограмме (рис. 2) присутствовал пик, соответствующий времени удерживания АК, но не совпадающий с ее спектром поглощения.

Согласно литературным данным, витамин С быстро начинает разрушаться уже в присутствии следовых количеств солей тяжелых металлов, таких как железо, медь [3], которые могли экстрагироваться в водный раствор из хвои. Чтобы удалить катионы металлов использовали катионит КУ2-8. Для этого в исследуемый раствор вносили 5 мл КУ2-8 и перемешивали в течение 15 мин, после чего проводили анализ (рис. 3). После удаления металлов на хроматограмме проявилось больше пиков. Из рисунков 1 и 3 видно, что пик в водной вытяжке соответствующий времени удерживания АК и пик модельного раствора АК имеют идентичные спектры поглощения, что свидетельствует о присутствии витамина С. Однако разрешение пика АК в данном случае низкое и использовать такие результаты для количественного определения нельзя. Поэтому варьировали скорость подачи ПФ. Удовлетворительная степень разделения пиков наблюдалась при скорости ПФ равной 0,5 мл/мин, при этом время удерживание АК составило  $5,20 \pm 0,01$  мин и время анализа не превышало 10 мин.

На рисунке 4 представлена хроматограмма водной вытяжки в полученных условиях, при скорости подачи ПФ 0,5 мл/мин. Концентрация АК в водной вытяжке составила  $5,5 \pm 0,1$  мг/л. Содержание витамина С в анализируемом сырье в пересчете на абсолютно сухую навеску хвои было  $20,0 \pm 0,4$  мг/100 г. Для разработанной методики были определены метрологические характеристики: диапазон определяемых содержаний 0,1–50 мг/л;  $r = 0,9998$ ;  $C_{min} = 0,02$  мг/л;  $S_r = 0,06$ .

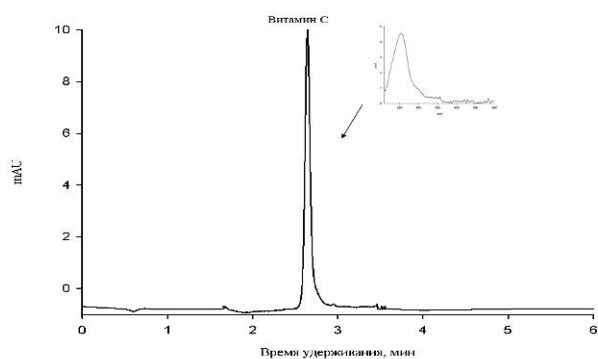


Рис. 1. Хроматограмма модельного раствора АК ( $t_R=2,60$  мин), скорость ПФ 1,0 мл/мин. Спектр поглощения АК

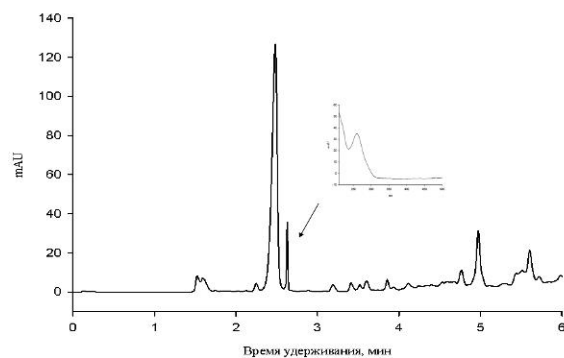


Рис. 2. Хроматограмма водной вытяжки хвои сосны, скорость элюирования ПФ 1,0 мл/мин

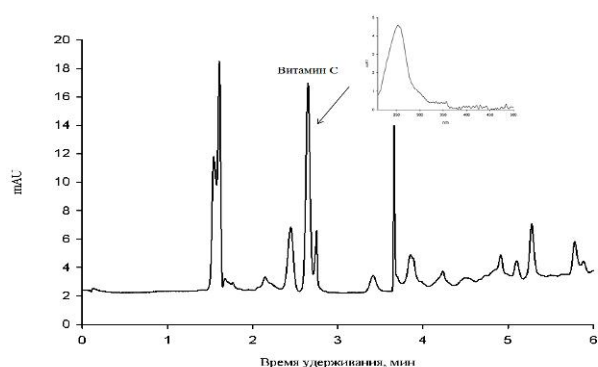


Рис. 3. Хроматограмма водной вытяжки хвои сосны после обработки КУ2-8, скорость элюирования ПФ 1,0 мл/мин (витамин С  $t_R=2,60$  мин). Спектр поглощения АК

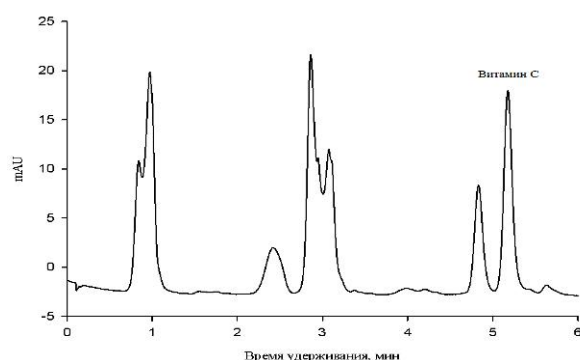


Рис. 4. Хроматограмма водной вытяжки хвои сосны после обработки КУ2-8, скорость элюирования ПФ 0,5 мл/мин (витамин С  $t_R=5,20$  мин)

Таким образом, разработанная методика позволяет количественно определять АК в водных вытяжках растительного сырья методом высокоскоростной жидкостной хроматографии со спектрофотометрическим детектированием в режиме градиентного элюирования за время анализа, не превышающее 10 мин. Влияние компонентов хвои, препятствующих количественному определению АК, требует дополнительных исследований.

### Список литературы

1. Бохински Р. Современные воззрения в биохимии. М., 1987. 543 с.
2. Чупахина Г.Н. Система аскорбиновой кислоты растений. Калининград, 1997. 120 с.
3. Савченко А.А., Анисимова Е.Н., Борисов А.Г., Кондаков А.Е. Витамины как основа иммунометаболической терапии. Красноярск, 2011. 213 с.
4. Rassam M., Laing W. Variation in ascorbic acid and oxalate levels in the fruit of actinidia chinensis tissues and genotype // Journal of Agric. Food. Chem. 2005. V. 53. Pp. 2322–2326.
5. Horie H., Kohata K. Analysis of tea components by high-performance liquid chromatography and high-performance capillary electrophoresis // Journal of chromatography A. 2000. V. 881. Pp. 425–438.
6. Голубицкий Г.Б., Будко Е.В., Басова Е.М. Устойчивость аскорбиновой кислоты в водных и водно-органических растворах для количественного определения // Журнал аналитической химии. 2007. Т. 62, №8. С. 823–828.

# НЕПРОТЕИНОГЕННЫЕ АМИНОКИСЛОТЫ ВЕГЕТАТИВНЫХ ОРГАНОВ ЕЛИ СИБИРСКОЙ

**Е.В. Алаудинова, С.Ю. Симкина, Ю.С. Шимова, П.В. Миронов**

*Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049  
(Россия), e-mail: alaudinovaev@yandex.ru*

Сегодня решение практических задач лесного хозяйства невозможно без знания внутренних закономерностей, характеризующих процессы роста растительных организмов в постоянно меняющихся условиях среды. Поэтому, наряду с комплексом природоохранных мероприятий, лесовосстановлением и лесовозобновлением необходимо продолжать фундаментальные исследования различных аспектов метаболизма древесных растений.

Более 80% лесного фонда Красноярского края представлено хозяйственно ценными хвойными видами, в тканях которых характерные особенности имеет обмен азотсодержащих соединений. Например, лиственница, ель, пихта в меристемах почек зимой аккумулируют 17–30% водорастворимого белка, а сосна и кедр – не более 2,5–3%. Важнейшими низкомолекулярными компонентами, поддерживающими биосинтез белка в растениях, являются свободные аминокислоты. Наиболее ярко особенности белкового обмена могут проявляться на уровне непротеиногенных аминокислот, не только способствующих устранению избытка аммиачного азота в тканях, но и, посредством различных модификаций, участвующих в биосинтезе протеиногенных аминокислот. В этой связи, целью настоящей работы являлось исследование содержания и состава непротеиногенных аминокислот меристематических тканей почек ели сибирской (*Picea obovata* L.), характеризующейся среди вышеназванных пород самым высоким (до 28–30% на абсолютно сухую меристематическую ткань) содержанием водорастворимого белка в зимний период [1].

Сумму свободных аминокислот выделяли из общих водорастворимых веществ меристематических тканей почек методом ионообменной хроматографии, используя в качестве ионообменника смолу КУ-2 [2]. Состав аминокислот анализировали с помощью автоматического анализатора аминокислот ААА-339 М.

Исследования показали (рис. 1), что у ели сибирской и в зимующих, и в набухающих почках непротеиногенные аминокислоты составляли существенную часть пула свободных аминокислот – от 10 до 20%. Содержание непротеиногенных аминокислот в меристемах зимой вдвое превышало содержание весной, подтверждая тем самым функцию этих низкомолекулярных соединений как стрессовых метаболитов. Другим объяснением повышенного уровня непротеиногенных аминокислот у ели сибирской зимой является необычайно высокое содержание в этот период в ткани общего белка (в том числе, водорастворимого белка цитоплазмы), аккумулирующего протеиногенные аминокислоты.

В составе свободных аминокислот идентифицированы следующие непротеиногенные аминокислоты: цистатионин, цитруллин, орнитин,  $\alpha$ -аминомасляная,  $\beta$ -аминомасляная,  $\gamma$ -аминомасляная (ГАМК) и  $\beta$ -аланин (рис. 2).

В январе в покоящихся почках набор непротеиногенных аминокислот был более разнообразен, чем в апреле в набухающих: присутствовало шесть индивидуальных компонентов, среди которых доминировал орнитин – 58%, также наблюдалось повышенное содержание ГАМК – 30%.

При переходе от состояния покоя к вегетации цистатионин,  $\alpha$ -аминомасляная,  $\beta$ -аминомасляная,  $\beta$ -аланин исчезали полностью. Содержание орнитина и ГАМК в меристемах достоверно снижалось. При этом доля ГАМК в составе непротеиногенных АК оставалась прежней, а орнитина – уменьшалась почти вдвое. В результате уровень их содержания в тканях становился равнозначным. Кроме этого, в таком же количестве в апреле появлялся цитруллин, что свидетельствует об активации в меристемах весной орнитинового цикла [3] и связано с участием цитруллина в биосинтезе аргинина, в дальнейшем (в мае) аккумулирующегося в составе водорастворимых белков [4].

В литературе депонирование аминокислот в составе протеиногенного аргинина и его метаболитических непротеиногенных предшественников, орнитина и цитруллина, связывают с аккумуляцией аммонийного азота, не используемого для синтеза стрессовых белков [5]. Одновременно в тканях хвойных повышенный уровень этих соединений рассматривается в качестве индикатора водного стресса [6]. Учитывая, что водосодержание тканей растений зимой значительно ниже, чем весной, вполне вероятно, что у ели высокий уровень накопления орнитина в этот период может рассматриваться и в связи с водным дефицитом.

Известно, что непротеиногенная ГАМК в растениях образуется путем декарбоксилирования глутаминовой кислоты ферментом глутаматдекарбоксилазой [7]. Это позволяет рассматривать ГАМК как запасный фонд глутамата. В настоящее время ГАМК отводится роль соединения, поставляющего азот для синтетических процессов. Поэтому у ели, аккумулирующей зимой в меристемах водорастворимый белок, ГАМК расходуется.



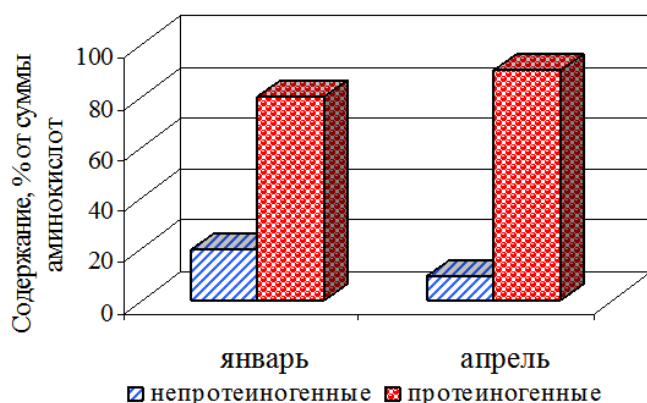


Рис. 1. Изменение содержания протеиногенных и непротеиногенных аминокислот в меристемах зимующих и набухающих почек ели сибирской

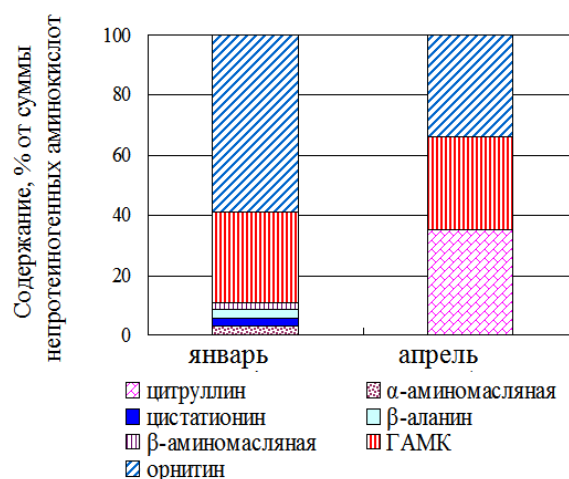


Рис. 2. Изменение состава непротеиногенных аминокислот в зимующих и набухающих почках

Таким образом, сезонные изменения состава и содержания непротеиногенных аминокислот в меристемах почек хорошо согласованы с видовыми особенностями белкового обмена меристем, присущими ели сибирской. Очевидно, что эти соединения являются важным низкомолекулярным звеном, активно участвующим в перераспределении азотного фонда в меристематических клетках при смене фенологического состояния дерева.

### Список литературы

1. 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. V. 17, N2. Pp. 327–333.
2. Кочетов Г.А. Практическое руководство по энзимологии. М., 1980. 272 с.
3. Micallef B.J., Shelp B.J. Arginine metabolism in developing soybean cotyledons. II. Biosynthesis // *Plant Physiol*. 1989. V. 90, N2. Pp. 631–634.
4. Симкина С.Ю. Водорастворимые вещества меристем почек ели сибирской и сосны обыкновенной: сезонные изменения состава и свойств: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Красноярск, 2008. 20 с.
5. J-H. Liu et al. Polyamines and their ability to provide environmental stress tolerance to plants // *Plant Biotech*. 2007. V. 24, N1. Pp. 117–126.
6. Sudachkova N.E., Milyutina I.L., Semenova G.P. Influence of water deficit on contents of carbohydrates and nitrogenous compounds in *Pinus sylvestris* L. and *Larix sibirica* Ledeb. tissues // *Eurasian. J. For. Res*. 2002. N4. Pp. 1–11.
7. Гудвин Т., Мерсер Э. Введение в биохимию растений: в 2-х т. М., 1986. Т. 1. 393 с.

### АМИНОКИСЛОТНЫЙ СОСТАВ ГУМУСОПОДОБНЫХ ВЕЩЕСТВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО ОПАДА

**А.В. Жданова, Е.А. Вялых, С.А. Иларионов**

*Пермский государственный национальный исследовательский университет, Букирева, 15, Пермь, 614990 (Россия), e-mail: flo0306@yandex.ru*

Гуминовые вещества (ГВ) представляют собой наиболее обширный реакционно-способный класс органических соединений. В настоящее время наблюдается повышенный интерес к ним во всем мире.

Гуминовые вещества – это сложные смеси устойчивых к биодеструкции высокомолекулярных темноокрашенных органических соединений природного происхождения, образующихся при разложении растительных и животных остатков под действием микроорганизмов и абиотических факторов среды [2].



Гуминовые вещества, выделенные из почвы, на сегодняшний момент довольно хорошо изучены и представляют практический интерес, в частности, в качестве сорбентов или в растениеводстве для подкормки растений. Гумусоподобные вещества, выделенные из растительного опада, еще мало изучены и представляют интерес для исследователей. В том числе, сопоставление их молекулярного состава и ГВ почвы.

Целью работы являлось определение аминокислотного состава гумусоподобных веществ, выделенных из термически обработанного растительного опада.

Гумусоподобные вещества были получены щелочной экстракцией из термически обработанного растительного опада с последующим кислотным осаждением, отделением осадка, его высушиванием и измельчением [1].

Определение качественное и количественное содержание аминокислотных остатков осуществляли методом капиллярного электрофореза. Были определены 15 аминокислот (табл.) представлено их процентное содержание в анализируемой пробе.

В гуминовых веществах почвы на аминокислоты приходится 2–10% [2], а в растительных гумусоподобных веществах на 15 аминокислотных остатков приходится 1,57%. Таким образом, по аминокислотному составу анализируемые соединения близки к гуминовым веществам почвы.

Аминокислотный состав гуминовых веществ

| №  | Название                      | Концентрация, % |
|----|-------------------------------|-----------------|
| 1  | Аргинин                       | 0,05±0,02       |
| 2  | Лизин                         | 0,22±0,08       |
| 3  | Тирозин                       | 0,03±0,01       |
| 4  | Фенилаланин                   | 0,06±0,02       |
| 5  | Гистидин                      | 0,01±0,01       |
| 6  | Лейцин+изолейцин              | 0,18±0,05       |
| 7  | Метионин                      | 0,49±0,17       |
| 8  | Валин                         | 0,03±0,01       |
| 9  | Пролин                        | 0,07±0,02       |
| 10 | Треонин                       | 0,06±0,02       |
| 11 | Серин                         | 0,06±0,02       |
| 12 | Аланин                        | 0,06±0,02       |
| 13 | Глицин                        | 0,11±0,04       |
| 14 | Глутаминовая кислота+глутамин | 0,06±0,02       |
| 15 | Цистеиновая кислота+цистин    | 0,08±0,04       |

### Список литературы

1. Вялых Е.А., Иларионов С.А. Получение гумусоподобных веществ из растительного опада // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2010. №7. С. 46–48.
2. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М., 1990. 325 с.

## ЛИПОФИЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ ПЛОДОВ ЛОХА УЗКОЛИСТНОГО

**Т.П. Кукина<sup>1</sup>, Н.М. Имашева<sup>2</sup>, А.Ж. Утегенова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,  
пр. акад. Лаврентьева, д.9, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: kukina@ngs.ru

<sup>2</sup>Астраханский государственный университет, ул. Татищева, 20а, Астрахань, 414056 (Россия)

В семействе лоховых (*Elaeagnaceae* Lindl.) всего 3 рода: облепиха, шефердия и лох, и около 55 видов, распространенных в Европе, Азии и Северной Америке. Лоховые – деревья и кустарники с характерным опушением из щитковидных чешуек или звездчатых волосков. Листья у них очередные или иногда супротивные, как у шефердии (*Shepherdia*), на коротких черешках, цельные и цельнокрайние, вечнозеленые или опадающие. Для всех трех родов характерно наличие корневых клубеньков с азотфиксирующими бактериями, благодаря чему лоховые могут произрастать также на очень бедных почвах. В России в диком виде произрастают в основном облепиха крупнолистная и лох узколистный. Кроме того, некоторые виды лоха культивируются как декоративные растения, благодаря их неприхотливости. Облепиха широко распространена в качестве пищевого, лекарственного и декоративного растения, химический состав ее плодов, листьев и коры достаточно подробно изучен [1].

Лох – очень древнее культурное растение. Культурные формы лишены колючек. В Средней Азии и Закавказье существует много крупноплодных сортов этой культуры. Эти сорта – результат многовековой селекции. Плоды лоха вяжущие, очень сладкие, содержат до 40% сахара, состоящего из глюкозы и фруктозы, и до 36% танина. Кроме того, в них содержатся около 11% белка, органические кислоты, азотные и красящие вещества, соли калия и фосфора. В коре и семенах имеются алкалоиды, а в листьях – витамин С (до 350 мг%). Плоды едят в сыром виде или используют при приготовлении домашних мучных изделий, цукатов, вкусных вин со своеобразным ароматом.

С лечебной целью применяют плоды, листья, цветки. Плоды обладают противовоспалительным, вяжущим, обезболивающим, мочегонным, противоглистным и обволакивающим действием и свойством увеличивать отделение мокроты при болезнях дыхательных органов. С лечебной целью плоды лоха употребляются как вяжущее

средство вместо черники, особенно при детских поносах и катарах желудочно-кишечного тракта. В научной медицине как вяжущее средство применяются концентраты дубильных и коллоидных веществ из плодов лоха в виде препаратов Лохтан, Лохпектан и Пшатин, состоящие из высушенной и размолоченной части плодов.

В литературе имеются сведения о кислотах, входящих в состав плодов лоха [2]. Наиболее полно исследованы компоненты лоха узколистного, произрастающего в Узбекистане [3] и Северной Осетии [4-5]. Литературные данные ограничены идентификацией алифатических кислот с длиной цепи от 10 до 24 атомов углерода, причем соотношение компонентов зависит от места произрастания сырьевого материала [3]. Сведения о тритерпеновых кислотах практически отсутствуют [6-7].

Поскольку набор и соотношение алифатических и тритерпеновых кислот являются хемотаксономическими признаками растений, в нашу задачу на первом этапе входило исследование состава липофильных кислот плодов лоха узколистного (*Elaeagnus angustifolia*), как наиболее богатой биоактивными соединениями части растения. Район и срок сбора: Астраханская область, Камызякский район, п. Кировский, середина сентября. Сушка производилась в тени, под навесами, в хорошо проветриваемом помещении, сырье измельчали в фарфоровой ступке и экстрагировали тремя порциями метил-трет-бутилового эфира, нагретого до 50 °С, методом проточной перколяции. Выход экстракта 4,2%. Для исследования выделили фракции свободных и связанных кислот. Анализ метилированных кислот проводили методом хромато-масс-спектрометрии 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: 2 мин. при 50 °С, далее повышение температуры со скоростью 4° в мин. до 300 °С, 30 мин при 300 °С. Температура испарителя 280 °С, источника ионов 170 °С. Такой режим анализа позволяет определить алифатические кислоты с длиной цепи 22–34 атома углерода, а также тритерпеновые компоненты. В результате, помимо идентифицированных ранее в перикарпии и семенах [3–5, 7] компонентов, обнаружены в связанном виде вакценовая, докозановая, тетракозановая, гексакозановая, октадкозановая и триакоктановая кислоты. В свободном виде обнаружены также значительные количества урсоловой, олеанооловой и бетулоновой кислот, представляющих интерес в связи с их высокой биологической активностью [8-11]. Детальный анализ состава и сравнение его с составом других доступных лоховых показывают, что пальмитолеиновая и вакценовая кислоты, характерные для плодов облепихи, присутствуют в заметном количестве и в лохе узколистном. Вакценовая, докозановая, тетракозановая, гексакозановая, октадкозановая и триакоктановая, олеанооловая и бетулоновая кислоты обнаружены в лохе узколистном впервые.

### Список литературы

1. Кошелев Ю.А., Агеева Л.Д. Облепиха: Монография. Бийск, 2004. 320 с.
2. Беккер Н.П., Глушенкова А.И. Компоненты некоторых видов растений семейства *Elaeagnaceae* // Химия природных соединений. 2001. С. 87–102.
3. Гончарова Н.П., Глушенкова А.И. Липиды плодов лоха // Химия природных соединений. 1990. С. 17–21.
4. Кусова Р.Д., Лукьянчиков М.С. Изучение жирнокислотного состава масла плодов *Elaeagnus angustifolia* // Химия природных соединений. 1989. С. 846.
5. Кусова Р.Д. Фитохимическое изучение плодов лоха узколистного, произрастающего в Северной Осетии // Фармация. 2006. № 3. С.10-12.
6. Ruo T.-I., Kakisawa H., Chen Y.P., Hsu H.Y. Terpenoids from *Elaeagnus oldhami* // Phytochemistry. 1976. Pp. 335–337.
7. Беккер Н.П., Глушенкова А.И. Липиды листьев *Elaeagnus angustifolia*. I. // Химия природных соединений. 1997. С. 700–702.
8. Sun H., Fang W. S., Wang W. Z., and Hu C. Structure-activity relationships of oleanane- and ursane type triterpenoids // Botanical Studies. 2006. V. 47. Pp. 339–368.
9. Liu Jie. Pharmacology of oleanolic acid and ursolic acid // Journal of Ethnopharmacology. 1995. V. 49, I. 2-1. Pp. 57–68.
10. Ovesna Z., Kozics K., Slamenova D. Protective effects of ursolic acid and oleanolic acid in leukemic cells // Mutat. Res. 2006. V. 600. Pp. 131–137.
11. Толстикова Г. А., Флехтер О. Б., Шульц Э. Э., Балтина Л. А., Толстикова А. Г. Бетулин и его производные. Химия и биологическая активность // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. №13. С. 1–30.

## ИССЛЕДОВАНИЕ НАКОПЛЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ЛИСТЬЯХ ХУРМЫ ВИРГИНСКОЙ (*DIOSPYROS VIRGINIANA* L.)

**Т.В. Джан<sup>1</sup>, Е.Ю. Коновалова<sup>1</sup>, С.В. Клименко<sup>2</sup>, О.В. Григорьева<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Киевский медицинский университет Украинской ассоциации народной медицины (Украина)

<sup>2</sup>Национальный ботанический сад НАН Украины им. Н.Н. Гришко, ул. Тимирязевская, 1, Киев, 01014 (Украина), e-mail: Zakucilo@gmail.com

Хурма виргинская (*Diospyros virginiana* L.) принадлежит к семейству эбеновых (*Ebenaceae*) и роду хурмы (*Diospyros*), который насчитывает более 200 видов преимущественно из тропических и субтропических областей Азии. Отделом акклиматизации плодовых растений Национального ботанического сада (НБС) им. Н.Н. Гришко НАН Украины собран генофонд вида *D. virginiana* L., куда входит 15 сортов и форм американской селекции (полученных из Америки). Начало истории интродукции хурмы в Лесостепь Украины относится к 20-м годам прошлого столетия. В этом заслуга академика Н.Ф. Кащенко, получившего семена хурмы виргинской из семян. Мужские экземпляры этого вида успешно росли в акклиматизационном саду им. Н.Ф. Кащенко до 1975 г.р., пока существовал сад. В 2001 г. отдел акклиматизации плодовых растений начал испытание хурмы виргинской как перспективного плодового растения. За последние годы выведены хорошие сорта хурмы виргинской, в плодах которых отсутствует терпкость, а по вкусовым качествам, содержанием сахара, витамина С, каротина, калия, железа и йода некоторые из них преобладают над лучшими сортами хурмы восточной. При употреблении плодов хурмы обнаружено благоприятное действие на функцию центральной нервной системы. Комплекс биологически активных веществ стимулирует деятельность эндокринных желез, способствует лучшему усвоению железа и улучшению кроветворения, препятствует образованию канцерогенов. Плоды хурмы влияют на внутриклеточную печеночную циркуляцию желчных кислот, препятствуют образованию холестериновых камней в желчном пузыре. Биологически активные вещества плодов хурмы проявляют бактерицидное действие на кишечную палочку, золотистый стафилококк.

Цель данной работы – исследование содержания основных биологически активных веществ в листьях хурмы виргинской.

Объектом изучения были листья хурмы виргинской *Diospyros virginiana* L. мужской и женской формы сорта «Медовая», выведенного в НБС им. Н.Н. Гришко НАН Украины. Листья хурмы заготавливали в период с июня по сентябрь 2011 года.

Исследование содержания танинов проводили и по реакции с реактивом Фолина-Чокальта в пересчете на пирогаллол, флавоноидов – спектрофотометрическим методом по реакции с алюминия хлоридом в пересчете на рутин, процианидинов – модифицированным методом Портера, в основе которого лежит кислотное расщепление процианидинов до антоцианидинов в присутствии катализатора (ионов  $Fe^{3+}$ ). Определение содержания пигментов проводили спектрофотометрически с последующим расчетом концентрации по уравнениям Ветштейна-Хольма.

Динамика накопления танинов в листьях хурмы представлена на графике (рис. 1).

Как видно из приведенных графиков, содержание танинов в листьях хурмы мужской формы уменьшается после цветения, совпадая по времени с процессом формирования плодов на деревьях женской формы, и далее до конца вегетации не изменяется. Содержание танинов в листьях женской формы в начале вегетации почти вдвое меньше, чем в листьях мужской формы – 1,85 и 0,95% в пересчете на пирогаллол соответственно. Но в отличие от листьев мужской формы, в листьях женской формы до конца вегетации содержание танинов увеличивается, наиболее существенно в период формирования плодов и составляет в конце вегетации 1,64% в пересчете на пирогаллол.

В отличие от танинов, содержание процианидинов и флавоноидов в процессе вегетации увеличивается, при этом содержание процианидинов в листьях мужской формы хурмы выше, чем в листьях женской формы в течение всего процесса вегетации (рис. 2) и составляет в конце вегетации 2,89 и 2,28% в пересчете на цианидхлорид в листьях мужской и женской формы хурмы соответственно.

Содержание флавоноидов в начале вегетации выше в листьях женской формы, в конце вегетации – наоборот (рис. 3), и составляет 8,64 и 8,25% в пересчете на рутин в листьях мужской и женской формы хурмы, соответственно. Наибольшая разница в содержании флавоноидов наблюдается в период окончания формирования плодов на женских деревьях, так же как и в накоплении танинов, этот период вегетации оказывается критическим в накоплении некоторых биологически активных веществ.

Содержание пигментов в листьях хурмы приведено в таблице.

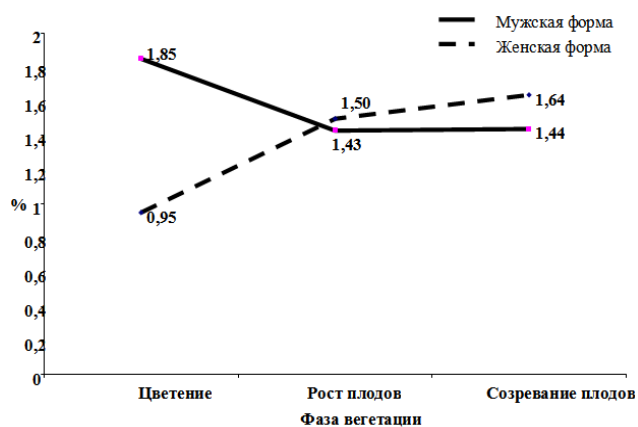


Рис. 1. Содержание танинов в листьях хурмы виргинской в пересчете на пирогаллол

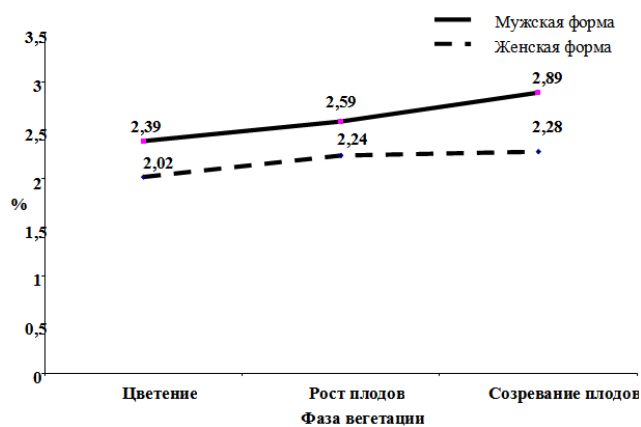


Рис. 2. Содержание процианидинов в листьях хурмы виргинской в пересчете на цианидина хлорид

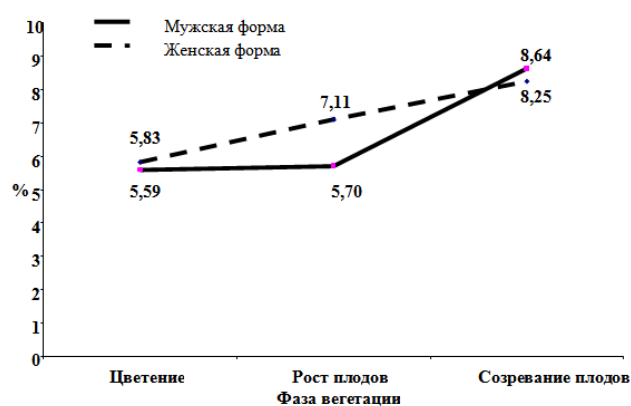


Рис. 3. Содержание флавоноидов в листьях хурмы виргинской в пересчете на рутин

#### Содержание пигментов в листьях хурмы

| Пигмент              | Содержание пигментов, мг% |               |                 |               |
|----------------------|---------------------------|---------------|-----------------|---------------|
|                      | Начало вегетации          |               | Конец вегетации |               |
|                      | Женская форма             | Мужская форма | Женская форма   | Мужская форма |
| Хлорофилл а          | 101                       | 98            | 136             | 124           |
| Хлорофилл b          | 76                        | 69            | 93              | 70            |
| Хлорофиллы $c_1+c_2$ | 30                        | 6             | —               | —             |
| Каротиноиды          | 113                       | 56            | 61              | 39            |
| Пигментный индекс    | 5,46                      | 3,58          | 3,14            | 2,33          |

Как видно из данных таблицы, содержание хлорофиллов *a* и *b* до конца вегетации увеличивается, наиболее значительно увеличивается содержание хлорофилла *a* в листьях женской формы хурмы. Хлорофиллы  $c_1+c_2$  до конца вегетации разрушаются в листьях обеих форм растения, уменьшается содержание каротиноидов и пигментный индекс. Следует отметить, что в листьях женской формы хурмы содержание пигментов выше, чем в листьях мужской формы.

Таким образом, наибольшее содержание процианидинов, флавоноидов и хлорофиллов в листьях хурмы наблюдается в конце вегетации, каротиноидов – в начале вегетации. Содержание танинов зависит от формы дерева – в листьях женской формы максимальное содержание этой группы биологически активных веществ отмечено в конце вегетации, в листьях мужской формы – в начале вегетации.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СОДЕРЖАНИЯ ОСНОВНЫХ ГРУПП БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ КАЗАХСТАНСКОГО ВИДА *Polygonum minus* HUDS.

**А.С. Шевченко, М.А. Цой, Р.А. Музычкина, Д.Ю. Коренькин**

*Казахский национальный университет им. Аалы-Фараби, пр. Аль-Фараби 71, Алматы, 050040 (Казахстан), e-mail: Shevchenko\_anas@mail.ru*

Во флоре Казахстана описано 49 видов горцев и только 8 видов являются фармакопейными; многие другие виды имеют промышленные или близкие к ним запасы. К таким относится и горец малый *Polygonum minus* Huds., произрастающий в горных и предгорных массивах Заилийского и Джунгарском Алатау, Прикаспийской области, Западном и Восточном мелкосопочнике, Улытау, Зайсане, Северном Усть-Урте, Приаралье, Тарбагатае, Каратау, Западном Тянь-Шане. Общее распространение: Средняя Азия [1, 2]. В химическом плане для горца малого описана только одна группы БАВ – флавоноиды [2]. Таким образом, поиск новых источников биологически активных соединений среди горцев далеко не исчерпан.

Согласно данным литературных источников, растения рода *Polygonum* относятся к перспективному сырью. Химический состав и полезные свойства изучены у 61 вида горцев: флавоноиды присутствуют в химическом составе 54 видов, дубильные вещества – в 19, алкалоиды – в 10, антрахиноны – в 3, витамины – в 19, сапонины – в 7, эфирные масла – в 5 видах. Растения рода горец широко применяются в народной медицине, в быту и в сельском хозяйстве. Так, в народной медицине используются 29 видов (закрепляющее, тонизирующее, противовоспалительное, мочегонное, ранозаживляющее действия), в быту – 23 вида (дубление кож, окрашивание тканей, парфюмерия), в пищу (ликероводочная промышленность), в сельском хозяйстве – 17 видов (кормовое для сельскохозяйственных животных и птиц) [2].

Цель настоящей работы – изучение качественного и количественного состава биологически активных веществ надземной части горца малого *Polygonum minus* Huds, который иногда смешивается с горцем перечным *P. Hydropiper* L [3].

Оптимальными экстрагентами по количеству экстрактивных веществ и по групповому набору биологически активных веществ из 11 экстрагентов отобраны 50% этанол (2,47%) и 50% ацетон (2,86%). Качественный анализ проводился обработкой пятен проб 11 экстрактов до и после нагревания, нанесенных на хроматографической бумаге FN-3, специфичными проявителями на основные группы БАВ [4], обнаружены следующие группы биологически активных веществ: флавоноиды, фенолы, феноло- и аминокислоты, углеводы, полисахариды, кумарины, дубильные вещества, сапонины стероидного типа. В таблице представлены некоторые данные по количественному содержанию основных групп биологически активных веществ.

Качественный и количественный состав надземной части горца малого *Polygonum minus* Huds.

| № | Группы БАВ                                                | Количественное содержание, % | № | Группы БАВ   | Количественное содержание, % |
|---|-----------------------------------------------------------|------------------------------|---|--------------|------------------------------|
| 1 | Дубильные вещества (перманганатометрия) (комплексометрия) | 1,935 (2,710)*               | 3 | Флавоноиды   | 6,368                        |
|   |                                                           | 1,614                        | 4 | Полифенолы   | 1,645                        |
|   |                                                           |                              | 5 | Кумарины     | 0,360                        |
| 2 | Полисахариды                                              | 2,294                        | 6 | Аминокислоты | 2,735                        |

Примечание: \* – указано содержание дубильных веществ гидролизующего, в скобках – конденсированного типа.

## Список литературы

1. Павлов Н.В. // Флора Казахстана. Алма-Ата, 1960. 90 с.
2. Федоров А.А. // Растительные ресурсы СССР. Л., 1985. Т. 5. С. 255–271.
3. Яковлев Г.П., Блинова К.Ф. // Лекарственное растительное сырье. Фармакогнозия. Петербург, 2004.
4. Музычкина Р.К., Коренькин Д.Ю., Абилов Ж.А. // Качественный и количественный анализ основных групп БАВ в лекарственном растительном сырье и фитопрепаратах. Алматы, 2004. 288 с.

## РАСТИТЕЛЬНОЕ КАЗАХСТАНСКОЕ СЫРЬЕ *POLYGONUM UNDULATUM* MURRAY КАК ОСНОВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ФИТОПРЕПАРАТА ОТ КАШЛЯ

**М.А. Цой, А.С. Шевченко, Р.А. Музычкина, Д.Ю. Коренькин**

Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, пр. Аль-Фараби, 71, Алматы, 050038  
(Казахстан), e-mail: maral.tsoy@mail.ru

Современное развитие фармацевтической технологии базируется на достижениях смежных наук: химии, физики, биофизики, микробиологии, гигиены, фармакологии, фармакогнозии, управления, экономики, организации фармации и др.

Современная технология изготовления фитопрепаратов как наука решает следующие важные технологические задачи.

1. Изучение экологически чистого растительного сырья на наличие и количество биологических активных веществ или групп веществ.
2. Наличие естественных дикорастущих запасов или возможность его культуры.
3. Отработка технологических параметров переработки сырья.
4. Разработка теоретических основ существующих (традиционных) методов.
5. Совершенствование составов и технологии производства фитопрепаратов.

Цель исследования – изучение качественного и количественного состава надземной части растения *Polygonum undulatum* Murray.

По литературным данным фармакологическое действие (вяжущее и противогинготное, при венерических болезнях, туберкулезе, скрофулезе, кашле и белях) *Polygonum undulatum* Murray обуславливают такие группы БАВ, как дубильные вещества, алкалоиды, флавоноиды, витамин С, фенолкарбоновые кислоты.

### Процентное содержание основных групп БАВ

| Группа БАВ                          | %      |
|-------------------------------------|--------|
| Гидролизуемые дубильные вещества    | 3,039  |
| Конденсированные дубильные вещества | 4,255  |
| Полисахариды                        | 2,895  |
| Алкалоиды                           | 0,4120 |
| Кумарины                            | 1,502  |
| Полифенолы                          | 0,265  |

С учетом поставленной цели был проведен качественный групповой и количественный анализ основных групп БАВ, представленных в таблице.

Данные исследования показывают целесообразность дальнейшего изучения *Polygonum undulatum* Murray как основы для создания фитопрепарата от кашля.

## ЛИПОФИЛЬНЫЕ ЭКСТРАКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА ИЗ ХВОИ, ПОБЕГОВ И КОРЫ СОСНЫ *PINUS DENSIFLORA*

**Е.А. Хохрина<sup>1</sup>, А.В. Шпатов<sup>1</sup>, С.А. Попов<sup>1</sup>, Б.Х. Ум<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр. Лаврентьева, Новосибирск, 9630090 (Россия)

<sup>2</sup>Корейский институт науки и технологии, 210-340, Кангвон-до, Каннин (Республика Корея),  
e-mail: ehohrina@nioch.nsc.ru

*Pinus densiflora* – сосна, распространенная в Восточной Азии и произрастающая в Японии, Корее, Китае и на самом юге Дальнего Востока России. Различные части растения использовались в народной медицине. Препараты из игл сосны применялись в качестве противогинготных средств, против артрита, а также в качестве антигипертензивных средств [1]. Живица и эфирное масло из игл являются коммерчески ценными компонентами, используемыми в антисептике и ароматерапии.

Известны данные исследований по составу эфирных масел *P. densiflora* [2, 3] и их антибактериальным свойствам [4]. Данные по составу экстрактивных веществ *P. densiflora* весьма ограничены [5, 6].

Распределение липофильных компонентов в побеговой системе сосен представляет интерес как для исследования хемотаксономических характеристик, так и для выделения индивидуальных биоактивных соединений и их групп.

Целью настоящей работы было изучение распределения липофильных компонентов (кислот и нейтральных соединений) в иглах, обесхвоенных побегах и внешней коре *P. densiflora*.

С использованием ГХМС изучено распределение липофильных экстрактивных веществ в различных частях побеговой системы (иглах, обесхвоенных побегах, внешней коре) сосны *Pinus densiflora* из естественной популяции в Республике Корея.

Фракции свободных кислот из экстрактов игл отличаются высоким содержанием *транс*-4-эпикоммуновой кислоты (43,6%), в экстрактах побегов и коры преобладают кислоты абietenового типа.

Неомыляемые нейтральные фракции экстрактов побегов содержат максимальное количество дитерпеноидов (64%), в основном это диастереомеры 18-гидрокси-13-маноил оксида (~35%).

Экстракты внешней коры содержат большее количество нейтральных веществ, по сравнению с экстрактами игл и побегов. В неомыляемой нейтральной фракции экстрактов коры содержатся преимущественно стеринны (~20%) и тритерпеноиды ланостанового, серратанового типа (~65%), главный компонент 3 $\beta$ -метоксисеррат-14-ен-21-он (~25%).

Цембранные производные являются общими компонентами нейтральных фракций для всех изученных частей побеговой системы компонентов. Содержание цембреноидов максимально в экстрактах игл (6.3%) и минимально во внешней коре (~1%).

### Список литературы

1. Фруентов Н.К. Лекарственные растения Дальнего Востока. Хабаровск, 1987. 350 с.
2. Yatagai M., Sato T. Terpenes of leaf oils from conifers // Biochem. System. Ecol. 1986. V. 14. Pp. 469–478.
3. Tsitsimpikou C., Petrakis P.V., Oritiz A., Harvala C., Roussis V. // Essent J. Oil Res. 2001. V. 13. Pp. 174–178.
4. Kim Y. S., Shin D. H. Volatile components and antibacterial effects of pine needle (*Pinus densiflora* S. and Z.) extracts // Food Microbiol. 2005. V. 22. Pp. 37–45.
5. Zinkel D.F. Diterpene resin acids from needles and cortex of *P. densiflora* // Phytochemistry. 1976. V. 15. Pp. 1073–1074.
6. Hata K., Sogo M., Chemical studies on the bark. II. On the extractives, especially on way, from the outer bark of Japanese red pine (*P. densiflora* S. et Z.) // Nippon Ringaku Kaishi. 1957. V. 39, N3. Pp. 102–106.

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЛИПОФИЛЬНЫХ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДВУХВОЙНЫХ СОСЕН СЕВЕРО-ВОСТОЧНОЙ АЗИИ

Е.А. Хохрина<sup>1</sup>, А.В. Шпатов<sup>1</sup>, Э.Н. Шмидт, Б.Х. Ум<sup>2</sup>, С.А. Попов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, пр. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: shpatov@nioch.nsc.ru

<sup>2</sup>Корейский институт науки и технологии, Каннин, 210-340, Канвондо (Республика Корея)

Одними из основных лесообразующих видов в Северо-Восточном Китае, на Корейском полуострове, юге Приморского края России и в Японии являются двухвойные сосны – сосна густоцветковая (*Pinus densiflora* Siebold et Zucc.) и сосна Тунберга (*Pinus thunbergii* Parl.). Различные части растений обоих видов в течение нескольких тысячелетий используются народами данного региона как для технических целей, так и в традиционной медицине для лечения различных заболеваний. Несмотря на столь давний практический интерес человека к этим деревьям, они до сих пор остаются химически недостаточно изученными.

Нами представлены результаты сравнительного исследования состава гексановых экстрактов хвои, обесхвоенных побегов и внешней коры сосны густоцветковой и сосны Тунберга, полученные с использованием метода хромато-масс-спектрометрии. Экстрактивные вещества данных растений представлены преимущественно сескви-, ди-, и тритерпеноидами, стеринами, жирными кислотами и спиртами, а также жирами и восками. Ряд терпеновых соединений впервые обнаружен в изучаемых двухвойных соснах. Выявлены количественные и качественные внутривидовые различия в составе липофильных экстрактивных веществ различных частей побеговой системы и межвидовые подобию в составе этих веществ в аналогичных органах сосен густоцветковой и Тунберга.

# ИСЧЕРПЫВАЮЩАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ТЕРПЕНОИДОВ ИЗ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСТВОРИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПОЛЯРНОСТИ

А.Н. Нарчуганов, А.А. Ефремов

*Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск (Россия), e-mail:  
AEfremov@sfu-kras.ru*

В настоящее время большинство лекарственных препаратов и биологически активных добавок производят на основе растительного сырья. Главная трудность при этом состоит в эффективном извлечении биологически-активных веществ (БАВ) из растений. В древесной зелени хвойных одним из основных классов БАВ являются летучие терпеноиды, для их извлечения широко используется метод пародистилляции, имеющий ряд недостатков. Альтернативным способом извлечения БАВ является экстракция. Известно, что при экстракции неполярными растворителями из хвои эффективно извлекаются липиды [1]. В данной работе апробирована методика извлечения низкомолекулярных БАВ терпеновой и полифенольной природы из древесной зелени хвойных с использованием трехступенчатой ультразвуковой экстракции, где на первом этапе в качестве экстрагента используется гексан, на втором – этанол, а на третьем – водный раствор этанола с объемной долей 40%.

Анализ летучих компонентов экстрактов осуществляли на газовом хроматографе Agilent 7890А с масс-спектрометрическим детектором Agilent 5975С. Условия анализа и идентификации идентичны предыдущим работам [2]. Количественное определение  $\alpha$ -пинена осуществляли методом градуировочного графика, в качестве аналитического сигнала использовали площадь пика иона с  $m/z = 93$ . Анализ водорастворимых БАВ полифенольной природы осуществляли на ВЭЖХ-системе Agilent 1200 с диодной матрицей в качестве детектора. Колонка неполярная С18, в качестве элюента использовали смесь воды с ацетонитрилом и добавкой фосфатного буфера. Использовали градиент от 0 до 30% ацетонитрила. Хроматограммы регистрировали по поглощению на длине волны 260 нм. Анализ суммарного содержания антиоксидантов осуществляли с использованием ВЭЖХ-системы Цвет-Яуза с амперометрическим детектором, условия приведены в работе [3].

Гексановый экстракт сосны сибирской представлял собой темно-желтую мутную жидкость с запахом хвои и свежескошенной травы. Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа гексанового экстракта представлены на рисунке 1. Обнаружено и идентифицировано 30 соединений, среди которых основными являются  $\alpha$ -пинен, лимонен, бензиловый спирт, гермакрен-Д и его изомеры, и другие. Обнаружена также ламбертиановая кислота – соединение, относящееся к классу смоляных кислот и встречающееся только в экстрактивных веществах сосны сибирской [4]. В целом состав экстракта аналогичен составу эфирного масла, получаемого пародистилляцией [2].

Спиртовая фракция экстракта сосны сибирской представляла собой темно-зеленую жидкость с характерным хвойным запахом. Хроматограмма спиртового экстракта приведена на рисунке 2. Первый наиболее интенсивный пик соответствует терпеновым соединениям, которые в условиях ОФ ВЭЖХ выходят одним неразделенным пиком в начале хроматограммы (наличие терпеноидов подтверждается данными ГХ-МС). Содержание веществ полифенольной природы незначительно.

Водно-спиртовая фракция экстракта сосны сибирской представляла собой светло-желтую жидкость с характерным хвойным запахом. Хроматограмма экстракта приведена на рисунке 3. Наиболее интенсивный пик (время удерживания 4,2 мин., спектр поглощения приведен на рисунке 4), имеет максимум поглощения на 210 нм, с быстрым убыванием оптической плотности на участке до 250 нм. Такой спектр не характерен для полифенольных соединений, и указывает на то, что вещество имеет иную природу. Остальные вещества, обнаруженные в экстракте, по спектрам поглощения можно отнести к полифенольным соединениям, однако содержание их невелико. Для примера на рисунке 5 приведен спектр поглощения вещества с временем удерживания 18,1 мин. На спектре виден характерный для полифенолов пик с максимумом поглощения в 290–300 нм.

Для исследования процесса извлечения терпеновых соединений проводили количественное определение  $\alpha$ -пинена во всех экстрактах методом ГХ-МС. В гексановом экстракте было обнаружено 9,8 мг  $\alpha$ -пинена, в спиртовом – 0,7 мг (на 20 г исходного сырья). В водно-спиртовом экстракте  $\alpha$ -пинена не обнаружено. Таким образом, суммарное количество  $\alpha$ -пинена, выделенного из 20 г сырья, составило 10,5 мг (0,05%). При этом 93%  $\alpha$ -пинена извлекается в ходе экстракции гексаном.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что для извлечения терпеноидов из древесной зелени сосны сибирской, наряду с пародистилляцией, можно использовать ультразвуковую экстракцию неполярным растворителем при комнатной температуре. Степень извлечения при этом составляет свыше 90%, дальнейшая обработка растворителями большей полярности неэффективна.





Рис. 1. Данные ГХ-МС анализа гексанового экстракта сосны сибирской

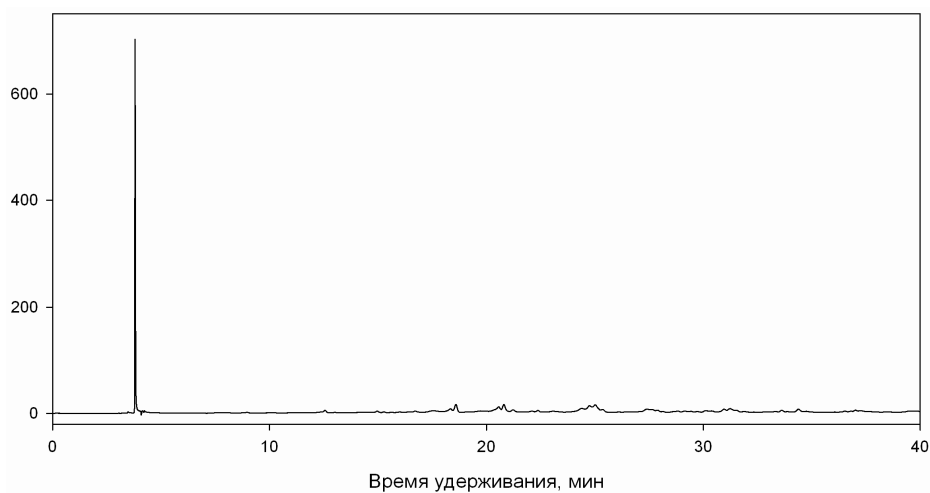


Рис. 2. Данные ВЭЖХ анализа спиртового экстракта сосны сибирской

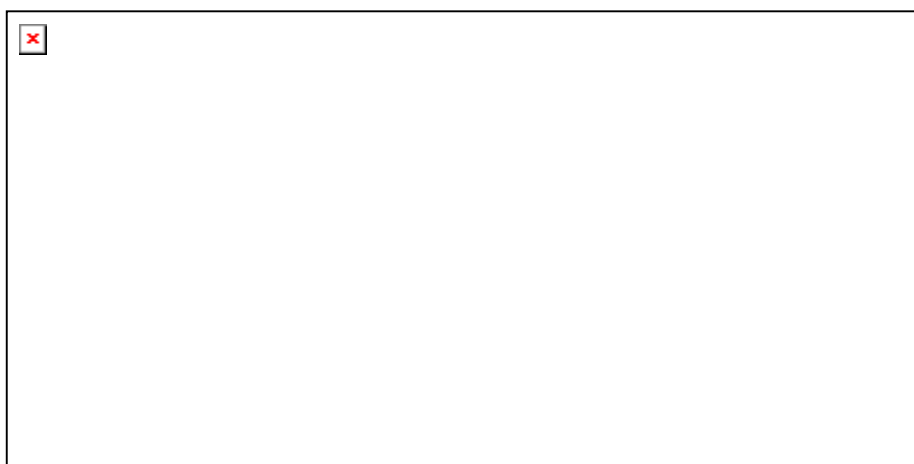


Рис. 3. Данные ВЭЖХ анализа водно-спиртового экстракта сосны сибирской

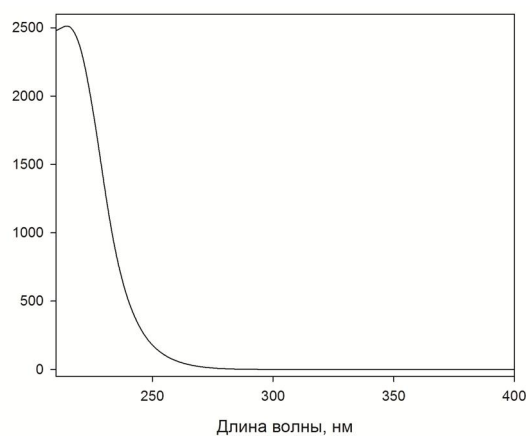


Рис. 4. Спектр поглощения вещества со временем удерживания 4,2 мин

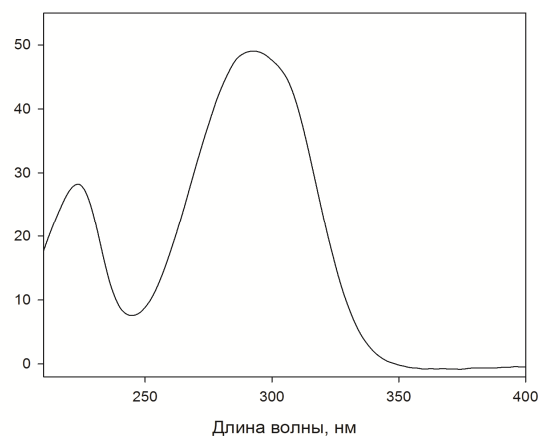


Рис. 5. Спектр поглощения вещества со временем удерживания 18,1 мин

## Список литературы

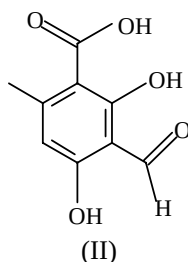
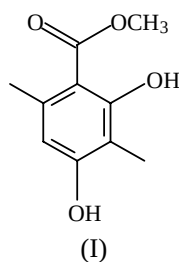
1. Журавлева Л.Н., Девятловская А.Н., Рубчевская Л.П. Древесная зелень сосны обыкновенной – перспективный источник биологически активных веществ // Вестник КрасГАУ. 2008. №3. С. 166–169.
2. Нарчуганов А.Н., Струкова Е.Г., Ефремов А.А. Компонентный состав эфирного масла сосны сибирской (*Pinus Sibirica*) // Химия растительного сырья. 2011. №4. С. 103–108.
3. Яшин Я.И., Рыжнев В.Ю., Яшин А.Я., Черноусова Н.И. Природные антиоксиданты. Содержание в пищевых продуктах и их влияние на здоровье и старение человека. М., 2009. 212 с.
4. Бутылкина А.И., Левданский В.А., Калачева Г.С., Кузнецов Б.Н. Хромато-масс-спектрометрическое изучение химического состава гексанового экстракта коры кедр // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2008. №3. С. 293–300.

## ЭКСТРАКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА ЛИШАЙНИКА *PARMELIA SULCATA*

Минь Нгуен Туан, Д.Н. Ведерников, В.И. Рошин

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова,  
Институтский пер. 5, Санкт-Петербург, 194021 (Россия), e-mail: dimitriy-4@yandex.ru

Распространенный лишайник *Parmelia sulcata*, произрастающий на березе, был высушен до воздушно сухого состояния, измельчен и последовательно проэкстрагирован петролейным эфиром (ПЭ) и диэтиловым эфиром (ДЭ). В составе ПЭ экстракта определены количества нейтральных веществ (НВ) и кислот. Кислоты выделяли из экстракта 1% водным раствором NaOH. В составе ДЭ определены количества НВ, «сильных» и «слабых» кислот. «Сильные» кислоты выделяли из экстракта 5% водным раствором NaHCO<sub>3</sub>, «слабые» кислоты – 1% водным раствором NaOH. Полученные фракции анализировали хромато-масс-спектрометрическим методом. Кислоты предварительно метилировали. Определено содержание в лишайниках веществ, извлекаемых ацетоном, этилацетатом, этанолом (табл.). В составе экстрактов, полученных с применением трех последних растворителей, идентифицирована лимонная кислота. В составе (НВ) идентифицированы компоненты, перешедшие в лишайники из корки березы: тритерпеноиды лупанового ряда: лупеол, лупеон, бетулоновый альдегид, бетулиновый альдегид, бетулин (основной компонент экстрактивных веществ лишайника); сесквитерпен - α-бергамотен, а также трикозан, пентакозан, гептакозан. В составе кислот идентифицированы метиловый эфир аттракиковой кислоты (I), 2,4-дигидрокси-6-метил-3-формилбензойная кислота (II), жирные кислоты с C16-C26 атомами углерода, в том числе линолевая кислота, тритерпеновые кислоты: бетулиновая, бетулоновая, 3-ацетоксиолеаноловая, олеаноловая. Строение соединений (I) и (II) устанавливали методами ЯМР-спектроскопии.



Групповой состав экстрактивных веществ лишайников *Parmelia sulcata*, произрастающих на березе

| Экстрактивные вещества, извлекаемые | %, к а.с. сырью |
|-------------------------------------|-----------------|
| Петролейным эфиром,                 | 0,6             |
| среди них: нейтральных веществ*     | 34              |
| кислот*                             | 66              |
| Диэтиловым эфиром,                  | 7,5             |
| среди них нейтральных веществ*      | 50              |
| «слабых» кислот*                    | 42              |
| «сильных» кислот*                   | 8               |
| Ацетоном                            | 17,6            |
| Этилацетатом                        | 16,5            |
| Этанолом                            | 18,9            |

\* % от массы фракции

Н.П. Тигунцева, С.Н. Евстафьев

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

**Введение.** В последнее время наблюдается повышенный интерес к исследованию биологически активных веществ растительного происхождения, оказывающих различное и многостороннее действие на организм человека. Типичным представителем таких лекарственных растений является одуванчик *Taraxacum officinale*, который обладает биологическими особенностями (высокая урожайность, мощное развитие корневой системы, неприхотливость к окружающей среде, стойкость к болезням и вредителям), свидетельствующими об исключительной его конкурентоспособности с другими растениями.

Цель данной работы – сравнительное исследование выхода и химического состава этанольных экстрактов корней и надземной части одуванчика лекарственного, произрастающего на территории Иркутской области.

**Экспериментальная часть.** В работе использовали воздушно-сухие, измельченные до крупности 1–5 мм, образцы надземной части и корней одуванчика лекарственного, собранные в июне 2011 г. до цветения, в Иркутском районе.

Исходное сырье исчерпывающе экстрагировали этанолом в аппарате Сокслета. После удаления экстрагента под вакуумом проводили последовательную экстракцию экстракта гексаном, диэтиловым эфиром и этилацетатом при температуре кипения растворителя (гидромодуль 1 : 10, продолжительность 1,5 ч).

Из охлажденного при температуре 4–6 °С в течение 12 ч гексанового экстракта выделяли воска. Щелочной гидролиз восков и сложных эфиров эфирного и этилацетатного экстрактов проводили кипячением с 0,5 н спиртовым раствором КОН в течение 1,5 ч. После нейтрализации и высушивания полученные продукты гидролиза метилировали диазометаном и анализировали методом ГХ-МС на газовом хроматографе 7820 А с селективным масс-спектрометрическим детектором HP 5975 фирмы «Agilent Technologies». Энергия ионизации – 70 эВ. Температура сепаратора – 280 °С, ионного источника – 230 °С. Кварцевая колонка 30000×0,25 мм со стационарной фазой (95% диметил-5% дифенилполисилоксан). Условия анализа: 6 мин изотермы при 50 °С с последующим подъемом температуры до 200 °С со скоростью 6°/мин с последующей выдержкой в течение 10 мин при 200 °С. Идентификация компонентов осуществлена с использованием библиотеки масс-спектров «NIST05». Относительное количественное содержание компонентов во фракции вычислено методом внутренней нормализации по площадям пиков без корректирующих коэффициентов чувствительности.

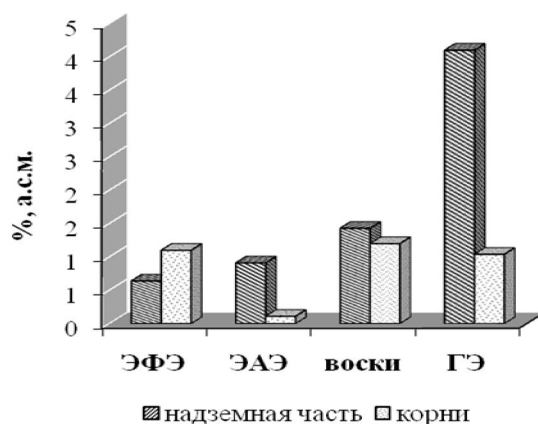
ИК-спектры регистрировали в диапазоне волновых чисел 4000–400 см<sup>-1</sup> на спектрофотометре «Specord-75 IR».

**Обсуждение результатов.** Выход этанолрастворимых веществ составил 30,9 и 23,1% на а.с.м. надземной части и корней одуванчика соответственно. Согласно данным ИК-спектроскопии полученные этанольные экстракты представляют собой многокомпонентную смесь соединений различных классов, включающую алканы (2920, 2840, 1360, 720 см<sup>-1</sup>), карбоновые кислоты и сложные эфиры (1720 см<sup>-1</sup>), спирты (1200–1000 см<sup>-1</sup>) и др.

При фракционировании этанолрастворимых веществ получены воска, гексановый (ГЭ), эфирный (ЭФЭ) и этилацетатный (ЭАЭ) экстракты, различающиеся по характеру кислородсодержащих функциональных групп. Выходы экстрактов представлены на рисунке.

Наиболее представительными являются ГЭ, на их долю приходится 11,9 и 4,6% этанольных экстрактов надземной части и корней соответственно. ГЭ надземной части представляет собой вязкую массу зеленого цвета, что свидетельствует о присутствии хлорофилла, а в ГЭ корней, имеющем коричневый цвет возможно присутствие каротиноидов.

Характер ИК-спектров свидетельствует об алифатической природе соединений, входящих в состав ГЭ. Интенсивные полосы поглощения метильных и метиленовых групп при 2920, 1460, 1380, 725 и 715 см<sup>-1</sup>, а также слабое поглощение в области 1680–1585 см<sup>-1</sup>, вызванное валентными колебаниями двойной углерод-углеродной связи, обусловлены присутствием в их составе высокомолекулярных углеводородов, в том числе, возможно, алканов и терпеноидов. Полосы поглощения карбонильных групп средней интенсивности при 1730 и 1710 см<sup>-1</sup> указывают на наличие в



Фракционирование этанольного экстракта одуванчика на групповые составляющие

экстрактах жирных кислот и сложных эфиров, а слабое поглощение в области  $1300\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  – на незначительное содержание спиртов и фенольных соединений.

Методом ГХ-МС установлено, что основными компонентами ГЭ являются карбоновые кислоты, сложные эфиры, спирты, альдегиды, стерины, алканы  $C_{13}\text{--}C_{27}$ , терпены и их производные. Карбоновые кислоты, на долю которых приходится 57,0%, а в ГЭ корней – 60,9%, имеют в цепи от 7 до 17 атомов углерода. Среди них преобладает пальмитиновая кислота, которая способствует активизации синтеза собственных коллагена, эластина, гликозаминогликанов и гиалуроновой кислоты [1]. В составе надземной части выделяется относительно высоким содержанием также лауриновая кислота, в корнях – линолевая. Содержание непредельных кислот, представленных пальмитолеиновой, олеиновой и линолевой кислотами, составляет 28-30% от общего содержания кислот. Известно, что лауриновая кислота обладает антимикробными и антибактериальными свойствами, отрицательно действуя на разнообразные патогенные микроорганизмы и бактерии. Линолевая кислота укрепляет структуру клеточных мембран растений [2]. Относительно высокое содержание сложных эфиров, представленных преимущественно этиловыми эфирами одноосновных карбоновых кислот  $C_{11}\text{--}C_{21}$ , обнаружено в ГЭ корней. На их долю приходится 1,3%, а в ГЭ надземной части – 2,5%. И в том и другом экстракте преобладают по содержанию этилпальмитат и этилэйкозаноат. Значительную долю спиртов в надземной части составляет линолеиловый 14,9% и тритерпеновый спирт – лупеол 15,5%, а в ГЭ корней он присутствует в следовых количествах. Согласно проведенным медицинским исследованиям [3], данный вид спирта может подавлять распространение и рост раковых клеток. Альдегиды были идентифицированы лишь в ГЭ надземной части одуванчика. Превалирующими компонентами данной группы веществ являются  $\beta$ -Д-аллоза и 9,17-октадекадиеналь. Содержание производных дитерпеновых углеводов составляет для корней 23,2%, а для надземной части 9,8%.

Отличительной особенностью компонентного состава корней ГЭ является доминирование кампестерола и гамма-ситостерола, а в надземной части – амма-ситостерола. Все эти стеролы обладают сильно выраженным по структуре сходством с холестерином.

Содержание восков в надземной части и корнях одуванчика составляет 1,4 и 1,2% на а.с.м. соответственно. В их гидролизатах присутствуют предельные одноосновные кислоты  $C_7\text{--}C_{27}$  и непредельные (олеиновая, линолевая и докозатриеновая) кислоты. Из двухосновных кислот в восках надземной части присутствует только азе-лаиновая. Среди предельных кислот восков преобладают пальмитиновая и стеариновая кислоты. В составе восков корней выделяются содержанием также линолевая, олеиновая и докозатриеновая, в надземной части – бегеновая и церотиновая.

Отличительной особенностью эфирных экстрактов является присутствие в его составе сложных эфиров, что подтверждается присутствием полос поглощения  $1680\text{ см}^{-1}$ . В составе гидролизатов ЭФЭ наряду с предельными и непредельными одноосновными кислотами ( $C_7\text{--}C_{25}$ ) присутствуют двухосновные кислоты ( $C_5\text{--}C_7$ ). Суммарное содержание кислот в гидролизате ЭФЭ надземной части 77,8%, а корней 72,9%. В ЭФЭ двухосновные кислоты обнаружены в следовых количествах. Среди одноосновных кислот выделяются содержание миристиновая, пальмитиновая, линолевая, стеариновая, 11,14,17-эйкозатриеновая, бегеновая и лигноцериновая. В ЭФЭ корней в минорных количествах присутствует ароматический альдегид – метилванилин. В составе ЭФЭ надземной части обнаружен дитерпеновый спирт – фитол.

В отличие от ЭФЭ в составе этилацетатного экстракта корней присутствуют петроселиновая и 4-гидроксibenзенуксусная кислота, а в надземной части – 1,2-бензенидикарбоновая. Среди спиртов в корнях преобладает лупеол и 1-пентаконтанол, а в гетероциклических соединениях – фенил-бета-нафтиламин.

### Список литературы

1. Тринус Ф.П. Фармако-терапевтический справочник. Киев, 1989. 640 с.
2. Нилов Г.И. Антимикробные свойства некоторых эфирных масел // Фитонциды. Киев, 1967, С. 171–75.
3. Сур С.В. Методы выделения, идентификации и определения терпеновых соединений // Химико-фармацевтический журнал. 1990. Т. 24, №5. С. 42–50.
4. Головкин Б.Н., Руденская И.А., Трофимова Ф.И., Шретер А.И. Биологически активные вещества растительного происхождения: в 3-х т. М., 2001. Т. 2. 764 с.
5. Муравьева Д.А., Самылина И.А., Яковлева Г.П. Фармакогнозия. М., 2002. 656 с.
6. Тигунцева Н.П., Евстафьев С.Н. Сравнительное исследование состава летучих с паром соединений одуванчика лекарственного *Taraxacum officinale* // Вестник ИрГТУ. 2011. №10. С. 176–178.

## БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ МЕЛАНИНА *INONOTUS OBLIQUUS*

**С.А. Никитина, В.Р. Хабибрахманова, М.А. Сысоева**

Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса, 68,  
Казань, Республика Татарстан (Россия), e-mail: ramven@rambler.ru, semicvetik-86@bk.ru

Известно, что терапевтическая активность препаратов и извлечений на основе березового гриба *Inonotus obliquus* (чага) обеспечивается меланином. Частицы меланина имеют сложный химический состав, который до настоящего времени остается малоизученным.

Рядом отечественных и зарубежных исследований показано, что определенный вклад в проявляемую биологическую активность гриба могут вносить и липидные соединения, некоторые из которых входят в состав меланина чаги [1–3]. Поэтому представляется интересным и актуальным исследовать состав липидных веществ меланина чаги и оценить их вклад в проявляемую им биологическую активность.

Для отделения липидов проведена экстракция меланина чаги петролейным эфиром. Полученный экстракт разделен колоночной хроматографией на силикагеле. Анализ отобранных проб позволил установить, что значительную долю от суммы липидных веществ меланина чаги занимают углеводороды (до 41%). С применением методов ГЖХ и ХМС показано, что их состав разнообразен. Впервые показано наличие изопреноидных (пристан и фитан) и полициклических (стераны и терпаны) углеводородов, а также расширен состав насыщенных углеводородов. Кроме обнаруженных ранее в работе [3] алканов C<sub>15</sub>, C<sub>21</sub>, C<sub>22</sub>, C<sub>32</sub> и C<sub>36</sub>, нами определены *n*-алканы состава C<sub>14</sub>–C<sub>37</sub> с преобладанием C<sub>26</sub>.

Обнаруженные стераны являются предшественниками биологически активных стеринов чаги ланостанового и эргостанового типов, которые проявляют цитотоксическую и противоопухолевую активность [4, 5]. Производные терпанов могут быть использованы для синтеза стероидных и терпеноидных соединений, обладающих противовоспалительной, противоязвенной и противоопухолевой активностями, эффективные при лечении экзем, нейродермитов и других поражений кожи [6, 7].

### Список литературы

1. Сысоева М.А. и др. Исследование золь водных извлечений чаги. XI. Липиды водного извлечения чаги // Химия растительного сырья. 2008. №3. С. 119–122.
2. Zheng W. Chemical diversity of biologically active metabolites in the sclerotia of *Inonotus obliquus* and submerged culture strategies for up-regulating their production // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2010. V. 87. Pp. 1237–1254.
3. Mazurkiewicz W. and others. Separation of an aqueous extract *Inonotus obliquus* (chaga) // Acta Poloniae Pharmaceutica. 2010. V. 67, I. 4. Pp. 397–406.
4. Kahlos K., Kangas L., Hiltunen R. Antitumor activity of triterpenes in *Inonotus obliquus* // Planta Medica. 1986. №52. Pp. 554.
5. Chung M.J. and others. Anticancer activity of subfractions containing pure compounds of Chaga mushroom (*Inonotus obliquus*) extract in human cancer cells and in Balb/c mice bearing Sarcoma-180 cells // Nutrition research and practice. 2010. V. 4, N3. Pp. 177–182.
6. Васильева И.С., Пасешниченко В.А., Стероидные гликозиды растений и культуры клеток диоскореи, их метаболизм и биологическая активность // Успехи биологической химии. 2000. Т. 40. С. 153–204.
7. Семенов А.А. Очерк химии природных соединений. Новосибирск, 2000. 664 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ЭКСКЛЮЗИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ АРАБИНОГАЛАКТАНА

**А.С. Боймиряев**

Наманганский инженерно-технологический институт, ул. Касансай, 7, Наманган, 160115  
(Узбекистан) e-mail: azamatsb@gmail.com

Полиэлектrolитные эффекты и явления агрегации макромолекул в водных бессолевых растворах полисахаридов приводят к нарушению механизма разделения эксклюзионной жидкостной хроматографии (ЭЖХ) и тем самым препятствуют нахождению истинных значений молекулярного массового распределения (ММР) полимеров. Как известно, ЭЖХ является наиболее эффективным и экспрессным методом определения ММР и средних молекулярных масс (ММ) полимеров [1]. В докладе обсуждается элюиционное поведение арабиногалактана (АГ) при ЭЖХ в водных и водно-солевых растворах. Серия образцов АГ лиственницы сибирской *Larix sibirica* с различной молекулярной массой извлечена экстракцией горячей водой и очищена переосаждением [2, 3].

Анализы образцов АГ проводили на жидкостном хроматографе Merck–Hitachi LaChrom с рефрактометрическим детектором L-7100 с использованием в качестве сорбента TSK GM PW<sub>XL</sub>. При хроматографировании АГ в водном элюенте нами обнаружены бимодальные хроматограммы, первый компонент из которых выходит вблизи свободного объема хроматографической колонки (рис. 1). Подобный эффект также получен в работе [4].

Этот факт свидетельствует об образовании надмолекулярных структур АГ в воде, т.е. происходит частичная агрегация макромолекул АГ [2]. Однако асимметрии профиля в гель-хроматограммах АГ в воде и концентрационной зависимости времени удерживания не наблюдали, и этот факт подтверждает отсутствие эффектов ионной эксклюзии и/или полиэлектролитного набухания в данной хроматографической системе. При этом установлено, что при использовании элюентов: водных растворов 0,1 М NaNO<sub>3</sub> и 0,036 М LiBr + 0,036 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> бимодальность гель-хроматограмм исчезла, и нами получены унимодальные хроматографические пики, что может свидетельствовать о разрушении межмолекулярных ассоциатов в указанных элюентах (рис. 2).

Из данных ЭЖХ-анализа в 0,1 М NaNO<sub>3</sub> нами были рассчитаны ММ серии образцов АГ с использованием принципа универсальной калибровочной зависимости Бенуа [1]. ММ определяли по следующей методике: сначала построена калибровочная зависимость  $\lg M$  от  $V_R$  для узкодисперсных стандартов пуллулана, и определены значения характеристической вязкости образцов АГ. Затем из условия равенства гидродинамических объемов пуллулана и АГ, соответствующих фиксированному значению удерживаемого объема, используя известное соотношение  $\{M_1[\eta]_1\} = \{M_{AG}[\eta]_{AG}\}$ , ( $M_1$ ,  $[\eta]_1$  ММ и характеристическая вязкость пуллулана соответственно) определяли средние молекулярные массы АГ. Для расчета  $M_1[\eta]_1$  использовали следующие значения коэффициентов в уравнении Марка-Куна-Хаувинка для пуллуланов:  $K=1,91 \cdot 10^{-4}$  дл/г,  $a=0,67$  [5].

Из проведенных исследований можно заключить, что использование водного раствора 0,1 М NaNO<sub>3</sub> приводит к разрушению ассоциатов, и указанный состав элюента позволяет определить молекулярно-массовые параметры АГ методом ЭЖХ в отсутствие каких-либо энтальпийных межмолекулярных взаимодействий.

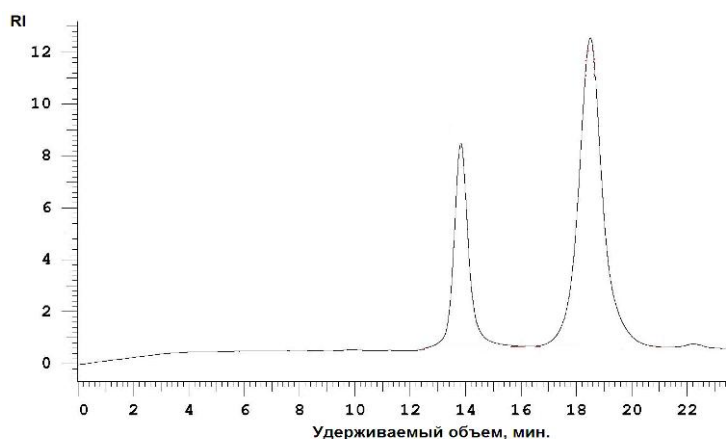


Рис.1. Гель-хроматограмма АГ, полученная в воде

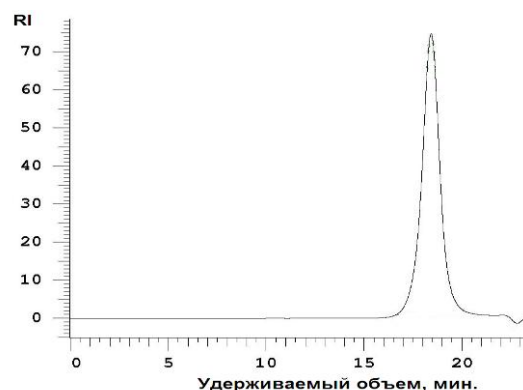


Рис. 2. Гель-хроматограмма АГ, полученная в водном 0,1 М NaNO<sub>3</sub>

### Список литературы

1. Беленький Б.Г., Виленчик Л.З. Хроматография полимеров. М., 1978. 344 с.
2. Медведева С.А., Александрова Г.П., Танцырев А.П. // Лесной журнал. 2002. №6. С. 108–114.
3. Медведева С.А., Александрова Г.П. Стратегия модификации и биопотенциал природного полисахарида арабиногалактана // Панорама современной химии России. Синтез и модификация полимеров: Сб. обзорных статей. М., 2003. С. 328–352.
4. Eremeeva T.E., Bykova T.O. // Carbohydr. polym. 1992. V. 18. Pp. 217–219.
5. Kato T., Okamoto T. // Biopolymers. 1981. V. 21, N8. Pp. 1623–1633.

# СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТАНДАРТИЗАЦИИ ФАРМАКОПЕЙНЫХ РАСТЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ФЛАВОНОИДЫ

А.В. Куркина

Самарский государственный медицинский университет, ул. Чапаевская, 89, Самара, 443099  
(Россия), e-mail: Annushkae@yandex.ru

Лекарственное растительное сырье (ЛРС), содержащее флавоноиды, широко применяется в медицинской практике в качестве источника желчегонных, гепатопротекторных, антиоксидантных, ангиопротекторных, диуретических, противовоспалительных, противоязвенных, спазмолитических лекарственных средств. За последние 15–20 лет число фармакопейных видов сырья, отнесенных к флавоноидам, увеличилось с 11 до 30 наименований. Кроме того, флавоноиды имеют статус второй группы биологически активных соединений (БАС) в 35 видах лекарственных растений, включая эфиромасличное сырье (цветки пижмы обыкновенной, листья мяты перечной, трава полыни эстрагон и др.), а также виды, содержащие фенилпропаноиды, в частности, гидроксикоричные кислоты (цветки бессмертника песчаного и др.), в случае которых подходы к химической стандартизации достаточно противоречивы, а используемые методики анализа не всегда отвечают параметрам валидации. В этой связи актуальным является совершенствование имеющейся нормативной документации (НД), а также разработка новой нормативной документации на ЛРС, лекарственные субстанции и препараты.

Цель настоящей работы – исследование по обоснованию подходов к химической стандартизации сырья фармакопейных растений, содержащих флавоноиды.

В работе исследованы виды лекарственных растений, содержащих флавоноиды, в случае которых весьма актуальным является совершенствование методов стандартизации и их гармонизация в ряду: сырье – лекарственная субстанция – лекарственный препарат. В сравнительном плане исследовали следующие виды ЛРС: цветки бессмертника песчаного [*Helichrysum arenarium* (L.) Moench.], цветки пижмы обыкновенной (*Tanacetum vulgare* L.), траву эрвы шерстистой (*Aerva lanata* L.), листья мяты перечной (*Mentha piperita* L.), цветки ромашки аптечной (*Matricaria chamomilla* L.), траву тысячелистника обыкновенного (*Achillea millefolium* L.), траву полыни эстрагон (*Artemisia dracunculus* L.), траву репешка аптечного (*Agrimonia eupatoria* L.). Наряду с вышеперечисленными видами ЛРС были исследованы также индивидуальные соединения, выделенные из изучаемых видов ЛРС. Регистрацию УФ-спектров проводили с помощью спектрофотометра «Specord 40» (Analytik Jena).

С целью систематизации фармакопейных растений, содержащих флавоноиды, нами разработана классификация, позволяющая учитывать всю совокупность БАС с точки зрения биологической активности, стандартизации и технологии получения лекарственных препаратов, а именно:

1. Фармакопейные растения, содержащие флавоноиды в качестве ведущей группы БАС.
2. Фармакопейные эфиромасличные растения, содержащие флавоноиды.
3. Фармакопейные растения, сочетающие горечи и флавоноиды.
4. Фармакопейные растения, сочетающие сапонины и флавоноиды.
5. Фармакопейные растения, сочетающие витамины и флавоноиды.
6. Фармакопейные растения, сочетающие простые фенолы и флавоноиды.
7. Фармакопейные растения, сочетающие дубильные вещества и флавоноиды.
8. Алкалоидоносные растения, содержащие флавоноиды.

В настоящее время НД некоторых видов ЛРС, в случае которых ведущей группой БАС являются флавоноиды, до сих пор не содержит раздел «Количественное определение» (например, трава горца почечуйного, трава хвоща полевого), а в некоторых случаях сырье анализируется по содержанию других групп БАС (например, цветки гибискуса сабдариффа по содержанию органических кислот). Подлинность большинства видов ЛРС, содержащего флавоноиды, оценивают с помощью качественных реакций и реже с использованием различных хроматографических методов (ТСХ, БХ). Появившиеся новые инструментальные возможности (ЯМР-спектроскопия, ВЭЖХ, ГЖХ, хромато-масс-спектрометрия и др.) создают перспективу проведения более глубоких структурных исследований флавоноидов, а также совершенствования методов стандартизации ЛРС и фитопрепаратов, содержащих флавоноиды. В свою очередь, это создает предпосылки взглянуть по-новому на фармакопейные лекарственные растения, содержащие флавоноиды, особенно в тех случаях, когда ЛРС относится к какой-либо другой группе БАС (например, эфирное масло, витамины, сапонины и др.), хотя при этом флавоноиды могут и обуславливать важнейшие фармакологические эффекты, и использоваться как критерий качества, а также применяться в качестве лекарственной субстанции для производства различных препаратов (например, танацехол из травы пижмы, ликвиритон из корней солодки и др.).

Имеется целый ряд видов ЛРС (цветки календулы, трава пассифлоры инкарнатной, плоды черники обыкновенной), хотя формально и не относящихся к флавоноидам, однако оценка качества вышеперечисленного сырья, на

наш взгляд, целесообразна по флавоноидам, поскольку именно данной группой действующих веществ обуславливаются фармакологические эффекты.

Важно подчеркнуть, что стандартизация многих видов сырья, относящихся к другим БАС, осуществляется по содержанию флавоноидов, а именно: арника горная (цветки), береза повислая, береза бородавчатая (листья), ива остролистная (листья), конский каштан обыкновенный (листья), лабазник вязолистный (травы), липа сердцевидная (цветки – раздел «Качественные реакции»), пижма обыкновенная (цветки), скупия кожевническая (листья), сушеница топяная (травы), тополь черный (почки), трилистник водяной (листья), череда трехраздельная (травы – раздел «Качественные реакции»). В этом нет никакого противоречия, учитывая тот факт, что флавоноиды вышеперечисленных растений или обуславливают фармакологический эффект, или служат в качестве источника получения лекарственной субстанции. Однако на этом фоне в рамках Государственной Фармакопеи СССР XI издания не решены проблемы стандартизации цветков календулы, плодов черники обыкновенной, травы горца почечуйного, цветков липы, травы фиалки. Нуждаются в критическом переосмыслении подходы к стандартизации травы череды трехраздельной, плодов черемухи обыкновенной, в случае которых флавоноиды могли бы стать более надежным критерием качества сырья данных растений.

В настоящее время особую значимость приобретает актуальность стандартизации ЛРС, широко используемого в виде настоя, а именно: календула лекарственная (цветки), мята перечная (листья), ромашка аптечная (цветки), Melissa лекарственная (травы), тысячелистник обыкновенный (цветки, травы), полынь эстрагон (травы), череда трехраздельная (травы). Целесообразность анализа данных видов сырья по флавоноидам в этом случае продиктована, с одной стороны, их относительно хорошей растворимостью в воде, а с другой, – тем, что они обуславливают желчегонные, противовоспалительные, спазмолитические и другие эффекты настоев.

При разработке методик количественного определения флавоноидов в ЛРС необходимо учитывать тот факт, что близкие спектральные характеристики могут иметь и другие фенольные соединения, в частности, фенилпропаноиды, кумарины, ксантоны. Наиболее типичная ситуация, обнаруженная нами в большинстве исследованных фармакопейных растениях, – это сочетание флавоноидов и фенилпропаноидов, причем именно последние, как правило, обуславливают характер кривой поглощения электронных спектров. Это имеет место как в случае эфиромасличных растений, например, пижма обыкновенная, так и в видах, в которых ведущей группой биологически активных соединений являются флавоноиды (бессмертник песчаный и др.). Кроме того, целый ряд флавоноидов встречается в виде так называемых ацилгликозидов, в которых в качестве ацильного остатка часто выступают коричневые кислоты (*n*-кумаровая, кофейная кислоты), вносящие значительный вклад в кривую поглощения веществ (например, тилирозид и кумароилтилирозид в траве эрвы шерстистой). Использование дифференциальной спектрофотометрии приводит к получению кривой поглощения, спектральные характеристики которой определяются особенностями химического строения флавоноидов. Например, кривая поглощения УФ-спектра раствора извлечения из цветков пижмы обыкновенной в варианте дифференциальной спектрофотометрии в основном обусловлена веществами флавоновой природы, имеющими, как правило, в этих условиях максимум поглощения около 400 нм, свойственный государственному стандартному образцу (ГСО) цинарозида. Сопоставимые спектральные характеристики получены и для растворов водно-спиртовых извлечений из травы репешка аптечного, листьев мяты перечной и травы тысячелистника. Кривая поглощения УФ-спектра раствора извлечения из цветков ромашки аптечной и травы эрвы шерстистой в варианте дифференциальной спектрофотометрии в основном обусловлена флавонолами, имеющими, как правило, в этих условиях максимум поглощения около 407–411 нм, свойственный такому известному ГСО, как рутин. В УФ-спектр раствора извлечения из цветков бессмертника песчаного значительный вклад вносят халконы, особенно в варианте дифференциальной спектрофотометрии. Это подтверждается спектральными характеристиками ГСО изосалипурпозиды, имеющего максимум поглощения в УФ-спектре при длине волны 418 нм.

Следовательно, для целей стандартизации лекарственных растений, содержащих флавоноиды, целесообразно использование в случае флавонов, флавонолов и халконов соответственно ГСО цинарозида, рутина и изосалипурпозиды. Причем в плане совершенствования подходов к стандартизации ЛРС, особенно в свете подготовки к изданию XII Государственной фармакопеи Российской Федерации, актуальными является внедрение ТСХ (раздел «Качественные реакции») и ВЭЖХ. Показана также целесообразность использования нового подхода к стандартизации эфиромасличного лекарственного растительного сырья (листья мяты перечной, цветки ромашки аптечной, травы тысячелистника, травы полыни эстрагон), заключающегося в определении не только эфирного масла, но и суммы флавоноидов.



Т.К. Рязанова, В.А. Куркин

Самарский государственный медицинский университет, ул. Чапаевская, 89, Самара, 443099  
(Россия), e-mail: ryazantatyana@mail.ru

Черника обыкновенная (*Vaccinium myrtillus* L.) – многолетний низкорослый кустарничек семейства Вересковых (*Ericaceae*), произрастающий преимущественно в умеренных и северных регионах Российской Федерации [3]. Воздушно-сухие плоды черники обыкновенной применяются в РФ в качестве вяжущего, противовоспалительного и противодиарейного средства [3, 4]. Однако в настоящее время большая популярность плодов черники обыкновенной связана с высоким содержанием в них антоцианов (флавоноиды) – биологически активных соединений (БАС), обладающих антиоксидантной, капилляроукрепляющей активностью, способностью улучшать кровоток сетчатки глаза [3, 4, 7]. Антоцианы являются более лабильной группой БАС по сравнению с дубильными веществами, легко разрушающихся под действием света, высокой температуры, высоких значениях pH. Потери антоцианов при сушке могут достигать 40–50% [8]. Значительное уменьшение их количества и обуславливает различные показания к применению свежих и воздушно-сухих плодов. В Российской Федерации регламентируется качество только воздушно сухого сырья [1], однако и в используемой фармакопейной статье не отражены многие показатели качества, в частности, не нормируется содержание действующих веществ, а качественный анализ представлен пробирочными реакциями, в то время как существуют другие более современные методы анализа. В Европейской Фармакопее имеются отдельные монографии на свежие и воздушно-сухие плоды черники, регламентирующие содержание соответственно антоцианов и дубильных веществ [5]. На наш взгляд, стандартизацию и воздушно-сухих, и свежих плодов черники обыкновенной целесообразно осуществлять по содержанию антоцианов, которые являются более лабильной группой. Следовательно, уровень содержания антоцианов в плодах черники обыкновенной может быть надежным критерием подлинности качества и препаратов на его основе данного сырья.

Целью настоящего исследования – обоснование новых подходов к стандартизации сырья и препаратов черники обыкновенной.

В исследовании использовали тонкослойную хроматографию (ТСХ), адсорбционную жидкостную колоночную хроматографию и метод спектроскопии в УФ- и видимой области спектра. В методе ТСХ разделение проводили на пластинках «Сорбфил ПТСХ-АФ-А-УФ». Регистрацию спектров проводили с помощью спектрофотометра «Specord 40» (Analytik Jena) в диапазоне длин волн 190–700 нм.

В ходе предварительного изучения химического состава плодов черники обыкновенной методом адсорбционной жидкостной колоночной хроматографии нами был выделен ряд веществ антоциановой природы. Были измерены электронные спектры поглощения этих соединений в УФ- и видимой области спектра, рассчитан удельный показатель поглощения доминирующего антоциана (цианидин-3-О-глюкозида) при аналитической длине волны 546 нм в 96% этиловом спирте, содержащем 1% хлористоводородной кислоты, который составил  $100 \pm 4,3$ , что соответствует значению, указанному в одном из литературных источников [6].

Для качественного анализа плодов нами предложено проводить разделение в системе *n*-бутанол – ледяная уксусная кислота – вода (4 : 1 : 2) с детекцией в видимой области спектра. На хроматограмме извлечения из свежих плодов черники обыкновенной обнаруживаются пятна розового цвета с величиной  $R_f$  около 0,51 и 0,47 (гликозиды мальвидина), фиолетового цвета с  $R_f$  0,36 (доминирующего соединения – цианидин-3-глюкозид) и пятна синего цвета с  $R_f$  0,20 и 0,33 (гликозиды дельфинидина) (рис. 1).

Метод электронной спектроскопии может быть использован для определения подлинности сырья по наличию характерных максимумов поглощения в УФ- и видимой области спектра, специфичных для растворов индивидуальных антоцианов и извлечений из сырья. В ходе исследования нами было выявлено, что кривые поглощения в УФ- и видимой области спектра водно-спиртовых извлечений из воздушно-сухих плодов, высушенных по стандартной схеме, и свежих плодов значитель-

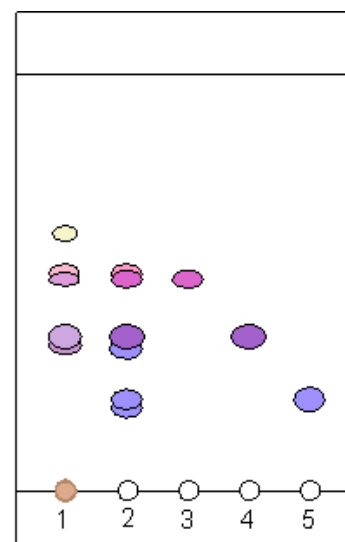


Рис. 1. ТСХ-анализ: система *n*-бутанол – ледяная уксусная кислота – вода (4 : 1 : 2). Обозначения: 1 – спиртовое извлечение из воздушно-сухих плодов черники; 2 – спиртовое извлечение из плодов черники свежих; 3 – мальвидин-3-О-глюкозид; 4 – цианидин-3-О-глюкозид; 5 – дельфинидин-3-О-глюкозид

но отличаются (рис. 2). Соотношение оптических плотностей в УФ-области и в видимой области спектра водно-спиртового извлечения из плодов черники свежих ( $A_{282}/A_{546}$ ) соответствует спектральным характеристикам цианидин-3-О-глюкозида и составляет примерно 1,0 : 1,5 (рис. 2). Для воздушно-сухих плодов это соотношение изменяется в пользу коротковолнового максимума и составляет 1,0 : 0,10÷0,15 (рис. 2).

На основании полученного значения удельного показателя поглощения определены оптимальные условия экстрагирования антоцианов из свежего (свежемороженого) и воздушно сухого сырья и разработаны методики количественного определения антоцианов в плодах. Сравнилась экстракционная способность спиртов различных концентраций, влияние pH, температуры, соотношения «сырье : экстрагент» и времени экстрагирования. Условия для извлечения антоцианов из свежих плодов черники обыкновенной (96% этиловый спирт, содержащий 1% хлористоводородной кислоты; 30 мин на кипящей водяной бане) отличаются от определенных нами оптимальных условий для извлечения антоцианов из воздушно сухого сырья (60% спирт, содержащий 1% хлористоводородной кислоты; время извлечения 90 мин), что возможно связано с особенностями экстрагирования веществ из сухого и свежего сырья. Содержание антоцианов в воздушно-сухом сырье в подобранных условиях экстрагирования составило  $3,35 \pm 0,17\%$ , в свежемороженом –  $4,05 \pm 0,18\%$  ( $18,4 \pm 0,8\%$  в пересчете на абсолютно сухое сырье).

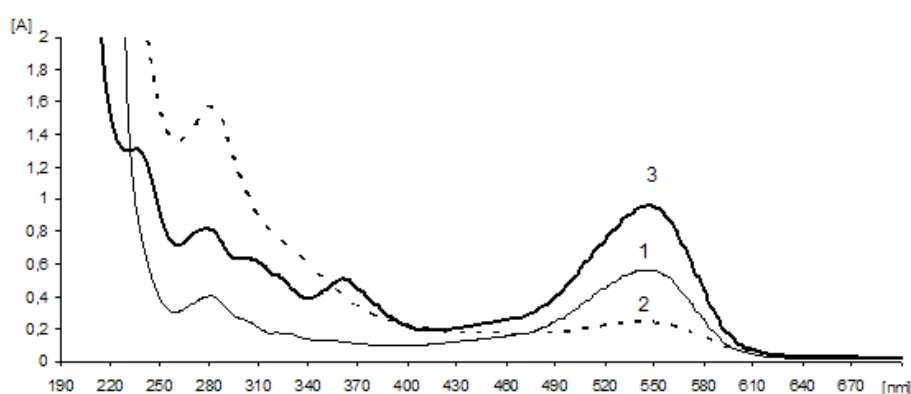


Рис. 2. Спектры поглощения водно-спиртового извлечения из свежих плодов черники обыкновенной (1), воздушно-сухих плодов черники обыкновенной (2) и цианидин-3-О-глюкозида (3) в 95% этиловом спирте, содержащем 1% HCl

Таким образом, в ходе исследования усовершенствованы и унифицированы методы стандартизации сырья и препаратов черники обыкновенной. Разработанные методики качественного и количественного анализа могут быть включены в фармакопейные статьи на плоды черники обыкновенной свежие и воздушно-сухие, а также в нормативную документацию на препараты, что позволит унифицировать стандартизацию сырья и препаратов по содержанию действующих веществ.

### Список литературы

1. Государственная фармакопея СССР: Вып. 2. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье / МЗ СССР. 11-е изд., доп. М., 1990. 400 с.
2. Куркин В.А. Основы фитотерапии. Самара, 2009. 963 с.
3. Куркин В.А. Фармакогнозия: Учебник для студентов фармацевтических вузов (факультетов.) / 2-е изд., перераб. и доп. Самара, 2007. 1239 с.
4. Правила сбора и сушки лекарственных растений (сборник инструкций). М., 1985. 328 с.
5. European Pharmacopoeia. 6-th Ed. Rockville: United States Pharmacopoeial Convention. Inc., 2008. Pp. 738–739.
6. Francis F.J. Anthocyanins as food colors / Ed. by P. Makakis. London, 1982. Pp. 181–208.
7. Kowalczyk E., Krześciński P., Kura M., Szmigiel B., Błaszczak J. Anthocyanins in medicine // Pol. J. Pharmacol. 2003. V. 55. Pp. 699–702.
8. Lohachoompol V., Szrednicki G., Craske J. The Change of Total Anthocyanins in Blueberries and Their Antioxidant Effect after Drying and Freezing // J. Biomed. Biotechnol. 2004. N5. Pp. 248–252.

## АКТУАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ СТАНДАРТИЗАЦИИ ЛЕКАРСТВЕННОГО СЫРЬЯ И ПРЕПАРАТОВ ЖЕНЬШЕНЯ

А.С. Акушская, В.А. Куркин

Самарский государственный медицинский университет, Чапаевская, 89, Самара. 443099 (Россия),  
e-mail: akushskaya.as@gmail.com, kurkinvladimir@yandex.ru

На рубеже XX–XXI веков заметно снизились адаптационные возможности и функциональные резервы организма человека. По данным ВОЗ, в последнее время неблагоприятная экологическая обстановка, психоэмоциональные перегрузки занимают лидирующие позиции в перечне факторов риска развития заболеваний. По утверждению специалистов в области валеологии и адаптологии, большинство людей планеты в настоящее время находятся в «третьем состоянии», известном еще со времен Галена: состояние на рубеже нормы и патологии, когда проявлений болезни нет, однако даже повседневная деятельность протекает на фоне напряжения адаптационных механизмов. В связи с тем, что множество людей пребывает в подобном состоянии и такое неопределенное самочувствие длится годами, изучение закономерностей адаптационного процесса и поиск средств и способов повышения функциональных резервов организма лежат в русле приоритетных задач современных медико-биологических наук.

Особую роль при лечении и профилактике расстройств адаптации, астенических состояний отводится лекарственным средствам (ЛС) растительного происхождения, которые отличаются от синтетических аналогов более мягким терапевтическим действием и отсутствием выраженных побочных эффектов.

Из лекарственных растений, обладающих адаптогенным действием, наше внимание привлёк женьшень настоящий (*Panax ginseng* С.А.Мeyer, семейство Аралиевые – *Araliaceae*). В истории медицины не было растения более легендарного, чем женьшень. Женьшень, начав свою историю в качестве лекарственного растения 4–5 тысячелетий назад на Востоке, распространился по всему миру и по сегодняшний день не утратил своей актуальности.

Препараты женьшеня применяют как тонизирующие и адаптогенные средства при умственном и физическом переутомлении, артериальной гипотензии, нервных и психических заболеваниях функционального характера (неврозах, неврастении, нейроциркуляторной дистонии), астении различной этиологии, реконвалесценции после истощающих организм заболеваний.

Сырьевая база женьшеня ограничена – женьшень занесен в Международную Красную Книгу и не подлежит неконтролируемому сбору. Экспортерами корней данного растения являются в основном Корея и Китай. Однако на территории Самарской области колхозно-фермерским хозяйством «Женьшень» женьшень введен в культуру. Поэтому сравнительное изучение химического состава растения, культивируемого в данном климатическом поясе, и в естественных условиях, позволит значительно расширить сырьевую базу для производства препаратов.

Фармацевтический рынок лекарственных (ЛП) препаратов на основе корней женьшеня довольно разнообразен. Однако доминирующими являются ЛС зарубежного производства – Doppelherz Ginseng, Doppelherz Vitalonic (Queisser Pharma GmbH, Германия), Vitamax (Queisser Pharma GmbH, Германия), Theravit Tonic, Theravit Antistress (Sagmel, США), Gerimax Ginseng, Gerimax Energy (Nycomed, Норвегия), Ginsana (Pharmaton, Швейцария), Gerbion Ginseng (KRKA, Словения). Отечественные препараты представлены лишь настойкой женьшеня (Томскхимфарм, Дальхимфарм, НПП «Камелия», Краснодарская фармацевтическая фабрика, Тверская фармацевтическая фабрика). Это делает очевидным необходимость разработки эффективных отечественных импортозамещающих ЛП на основе данного сырья растения.

Научный подход к разработке фитопрепаратов предполагает углубленное изучение химического состава лекарственного растительного сырья (ЛРС) и решение вопроса стандартизации сырья и новых ЛС. Нормативная документация (НД) на сырье и препараты должна включать объективные и достоверные методики анализа, унифицированные в ряду «ЛРС – субстанция – препарат».

Несмотря на широкое применение, в Российской Федерации (РФ) существуют нерешенные проблемы в области стандартизации сырья и препаратов женьшеня. Так, например, Государственная Фармакопея (ГФ) СССР XI издания в качестве методики для определения подлинности корней женьшеня предлагает метод тонкослойной хроматографии (ТСХ), однако система растворителей является, как показали наши исследования, не оптимальна. В разделе «Числовые показатели» нормируются величины экстрактивных веществ, влажности и золы, которые не могут трактоваться как объективные, достоверные и надежные показатели качества.

В Европейском фармакопее предусмотрено определение суммы гинзенозидов  $Rb_1$  и  $Rg_1$  методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Фармакопеей США предусмотрено определение содержания гинзенозидов  $Rb_1$  и  $Rg_1$  отдельно друг от друга также методом ВЭЖХ. На наш взгляд, применение метода ВЭЖХ в анализе сырья и препаратов женьшеня не оправдано, так как компонентный состав ведущей группы биологически активных веществ (БАВ) (гинзенозидов, или панаксозидов) может варьировать до 11 сапонинов,

и каждый из них вносит вклад в проявление фармакологического эффекта. Кроме того, данные методики предусматривают наличие двух стандартных образцов, что значительно увеличивает стоимость анализов.

Согласно ОСТ «Стандарты качества лекарственных средств» микрофотографии диагностических признаков являются обязательным компонентом НД на ЛРС. В ФС на «Корни женьшеня» в разделе «Микроскопия» отсутствует детальное рассмотрение морфолого-анатомических признаков корневища, главного, боковых и придаточных корней, из которых состоит ЛРС. Кроме того, в данной НД отсутствуют микрофотографии диагностических признаков.

В РФ единая НД на ЛП «Женьшеня настойка» отсутствует. Анализ отечественных и зарубежных литературных данных показывает, что в качестве системы растворителей для ТСХ-анализа сырья и настойки используются смеси хлороформ – метанол – вода (61 : 32 : 7), *n*-бутанол – этанол – 25% аммиак (10 : 4 : 4), хлороформ – метанол – вода (13 : 7 : 2), *n*-бутанол – вода – этилацетат (4 : 2 : 1), хлороформ – метанол – вода (70 : 30 : 4). В качестве проявляющего реагента используются 20% спиртовой раствор фосфорно-молибденовой кислоты, 10% раствор серной кислоты, анисовый альдегид, ванилин-фосфорный реактив.

Множество подходов к анализу сырья и настойки нуждаются в критическом пересмотре в плане выбора методов стандартизации настойки женьшеня. В связи с этим целью настоящего исследования является разработка методик качественного и количественного анализа настойки женьшеня, которые могут быть рекомендованы для включения в Государственную Фармакопею Российской Федерации XII издания.

В этой связи на первом этапе нашего исследования было проведено подробное морфолого-анатомическое исследование отдельных частей растительного сырья с использованием цифровых микроскопов «Motic DM-111» (Корея), «Motic DM-39C-N9GO-A» (Корея), и «МБИ-15У42» (Россия) с увеличениями  $\times 8$ ,  $\times 16$ ,  $\times 20$ ,  $\times 40$ ,  $\times 100$ ,  $\times 400$ ,  $\times 1000$ . Уточнены диагностические признаки сырья и дана новая редакция раздела «Микроскопия» с наглядными иллюстрациями.

В процессе препаративного разделения с использованием колоночной хроматографии и последующей перекристаллизацией из настойки женьшеня, культивируемого в Самарской области, выделены 5 индивидуальных веществ. Одно из них по физико-химическим константам, данным УФ-, ЯМР-спектров, масс спектрометрии идентифицировано как гинзенозид  $R_{g1}$ . Данное вещество мы рассматриваем в качестве перспективного государственного стандартного образца.

С использованием рабочего стандартного образца (PCO) гинзенозида  $R_{g1}$  проведено исследование по разработке методик качественного и количественного анализа сырья

В результате проведенных опытов с хроматографическими системами, содержащими в различных соотношениях хлороформ, этанол, метанол и воду, было установлено, что наиболее четкое разделение доминирующих БАВ удастся достичь в системе растворителей хлороформ – метанол – вода (26 : 14 : 3). При проявлении хроматограммы спиртовым раствором фосфорно-вольфрамовой кислоты обнаруживается 6 красно-фиолетовых пятен, из которых доминирующим является пятно со значением  $R_f$  0,3, что соответствует  $R_f$  PCO гинзенозида  $R_{g1}$ .

В качестве второго метода качественного анализа сырья предлагается оценивать характер спектров поглощения очищенных водно-спиртовых извлечений из корней женьшеня в комплексе с реактивом – 70% серной кислотой.

Разработана методика качественного анализа ЛП «Женьшеня настойка», так же основанная на использовании PCO гинзенозида  $R_{g1}$  и применении метода ТСХ и спектроскопии.

С целью разработки методики количественного анализа сырья женьшеня определено, что наибольший выход сапонинов достигается при экстракции корней 70% этанолом в соотношении 1 : 30 на водяной бане в течение 90 мин. Сапонины женьшеня не поглощают в УФ- и видимой области спектра, поэтому для их обнаружения предложено проводить реакцию с 70% серной кислотой. В основу методики количественного определения положено прямое спектрофотометрическое определение суммы сапонинов в пересчете на гинзенозид  $R_{g1}$ .

Для получения объективных результатов необходима предварительная очистка извлечения из корней женьшеня на колонке с полиамидом, чтобы исключить вклад сопутствующих веществ, также дающих положительную реакцию с серной кислотой. За аналитическую длину волны принят длинноволновый максимум – 526 нм.

По разработанной методике определено содержание сапонинов в сырье и промышленных образцах настойки женьшеня, которое составило 6,10 и 0,57% соответственно.

Таким образом, в результате работы уточнены диагностические признаки корней женьшеня; показана возможность использования гинзенозида  $R_{g1}$  в качестве стандартного образца и разработаны методики контроля качества корней и настойки женьшеня.

## СТАНДАРТИЗАЦИЯ ЦВЕТКОВ ЛАБАЗНИКА ВЯЗОЛИСТНОГО ПО СОДЕРЖАНИЮ СУММЫ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ОКИСЛЯЕМЫХ ВЕЩЕСТВ

Р.Ш. Хазиев, А.А. Тынчерова

*Казанский государственный медицинский университет, ул. Бутлерова, 49, Казань, 420012 (Россия),  
e-mail: haziev@inbox.ru*

Лабазник вязолистный (*Filipendula ulmaria* (L.) Maxim.) – многолетнее травянистое растение семейства розоцветных (*Rosaceae*). Цветки лабазника используются в научной медицине в форме настоя как противовоспалительное и ранозаживляющее средство. Стандартизация сырья осуществляется по содержанию суммы флавоноидов (не менее 2%) [2]. Согласно современным требованиям, предъявляемым к стандартизации лекарственного растительного сырья, она должна определяться путями использования этого растительного сырья. В случае если данное сырье предназначено для приготовления водных извлечений, нормативная документация на него должна содержать показатель содержания определенного действующего вещества или группы биологически активных веществ, переходящих в водное извлечение [3].

К действующим веществам цветков лабазника вязолистного помимо флавоноидов, можно отнести и дубильные вещества, которых в этом сырье по нашим данным накапливается на уровне 20% и более. Количественное определение дубильных веществ в растительном сырье ГФ XI предлагает проводить методом перманганатометрического титрования [1]. Метод, принятый отечественной фармакопеей, дает завышенные результаты, связанные с тем, что перманганат калия является довольно сильным окислителем и в условиях определения оттитровываются и другие легкоокисляемые вещества, помимо дубильных [4]. В случае перманганатометрического определения, правильное, на наш взгляд, говорить о сумме окисляемых веществ, которая является интегральным показателем и может служить, с определенными допущениями, показателем антиоксидантной активности сырья и получаемых из него настоев. Наше исследование посвящено разработке способа определения суммы окисляемых веществ цветков лабазника вязолистного, переходящих в настои.

**Материалы и методы.** Для исследований использовали цветки лабазника вязолистного заготовленные в июле 2010 г. в различных районах Республики Татарстан. Содержание суммы окисляемых веществ в сырье, определенное перманганатометрическим методом [1] составило  $29,68 \pm 1,45\%$ .

Задачу поиска оптимальных условий водной экстракции окисляемых веществ цветков лабазника вязолистного решали методом математического эмпирического планирования. В модель системы в качестве входных и управляемых параметров включили 4 фактора, которые можно изменять в условиях домашнего приготовления настоев:

**Фактор №1, соотношение сырье/вода (модуль экстракции).** В качестве минимального уровня данного фактора был задан модуль экстракции 1 : 100, а в качестве максимального уровня – соотношение 1 : 10.

**Фактор №2, режим нагревания.** В качестве минимального уровня было задано нагревание на кипящей водяной бане, а максимального уровня – нагревание на открытом огне или электроплите с обязательным кипячением для стерилизации.

**Фактор №3, продолжительность нагревания.** В качестве минимального уровня фактора продолжительности нагревания было задано 5 мин, а в качестве максимального уровня – 45 мин.

**Фактор №4, степень измельченности сырья (размер частиц, способ измельчения).** За минимальный уровень фактора степени измельченности сырья мы приняли размер частиц не более 7 мм (размер частиц измельченного сырья), а за максимальный – размер частиц не более 2 мм (размер частиц сырья в фильтр-пакетах).

**Результаты и обсуждение.** Для изучения влияния нескольких факторов на экстрагируемость действующих веществ использовали метод ортогонального планирования эксперимента, то есть вместо традиционного последовательного перебора комбинаций уровней факторов использовали ортогональную матрицу, в которой комбинировали только верхние и нижние уровни исследуемых факторов (табл. 1). Она и определяла последовательность опытов и содержание каждого опыта.

Статистическую обработку полученных данных проводили по следующему алгоритму. Сначала с использованием метода многофакторного дисперсионного анализа определяли значимость влияния каждого из исследуемых факторов и с использованием метода регрессионного анализа или множественного регрессионного анализа составляли уравнение регрессии, описывающее зависимость выходных параметров от значимых факторов. Затем определяли доверительный интервал и стандартные ошибки коэффициентов регрессии. И после этого с использованием метода однофакторного дисперсионного анализа определяли статистическую значимость коэффициентов в уравнениях регрессии, показывающую, насколько адекватно составленное математическое описание соответствует изучаемому процессу.

Было установлено, что на выход окисляемых веществ цветков лабазника вязолистного в водные извлечения статистически значимое влияние оказывает фактор соотношения сырья и воды. Остальные технологические факторы не оказывают существенного влияния. Можно сделать вывод, что в рамках изученного факторного пространства условия исчерпывающей экстракции водой окисляемых веществ цветков лабазника вязолистного – это нагревание измельченного сырья (размер частиц не более 7 мм) сырья с водой при соотношении 1 : 100 на плитке с обязательным кипячением в течение 5 мин. Таким образом, все вышеизложенное позволило нам предложить следующую методику количественного определения.

Таблица 1. План эксперимента и результаты испытаний водных извлечений из цветков лабазника вязолистного

| Опыт | Фактор 1 | Фактор 2 | Фактор 3 | Фактор 4 | X <sub>1</sub> сред. % | X <sub>2</sub> сред. % | X <sub>3</sub> сред. % |
|------|----------|----------|----------|----------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 1    | +        | –        | –        | –        | 14,17±0,71             | 1,30±0,07              | 47,74±2,39             |
| 2    | +        | +        | –        | –        | 15,91±0,80             | 1,46±0,07              | 53,62±2,68             |
| 3    | –        | –        | –        | +        | 21,80±1,09             | 0,20±0,01              | 73,45±3,67             |
| 4    | –        | +        | –        | +        | 21,80±1,09             | 0,20±0,01              | 73,45±3,67             |
| 5    | +        | –        | +        | –        | 16,93±0,45             | 1,55±0,04              | 57,04±1,37             |
| 6    | +        | +        | +        | +        | 14,88±0,74             | 1,36±0,07              | 50,14±2,50             |
| 7    | –        | –        | +        | –        | 22,89±1,14             | 0,21±0,01              | 77,12±3,86             |
| 8    | –        | +        | +        | +        | 23,98±1,20             | 0,22±0,01              | 80,79±4,00             |

Примечание: «+» - верхний уровень фактора (максимальное его значение); «–» - нижний уровень фактора (минимальное значение); X<sub>1</sub> – количество извлеченных окисляемых веществ в % от массы сырья; X<sub>2</sub> – концентрация окисляемых веществ в полученном извлечении; X<sub>3</sub> – степень экстракции окисляемых веществ

**Методика количественного определения водорастворимых окисляемых веществ в цветках лабазника вязолистного.** Аналитическую пробу сырья измельчают до размера частиц, проходящих сквозь сито с отверстиями диаметром 7 мм. Около 1 г (точная навеска) измельченного сырья помещают в колбу со шлифом и прибавляют 100 мл воды очищенной. Колбу присоединяют к обратному холодильнику и нагревают на плитке при умеренном кипении в течение 5 мин. Колбу с содержимым охлаждают до комнатной температуры. Извлечение фильтруют через бумажный фильтр, перенося сырье на фильтр, сырье отжимают, объем извлечения доводят через тот же фильтр до 100 мл водой очищенной (раствор А).

5 мл раствора А пипеткой переносят в колбу вместимостью 250 мл, прибавляют 100 мл воды очищенной, 5 мл раствора индигосульфокислоты и титруют при постоянном помешивании раствором калия перманганата (0,02 моль/л) до золотисто-желтого окрашивания. Параллельно проводят контрольный опыт.

1 мл раствора перманганата калия (0,02 моль/л) соответствует 0,004157 г окисляемых веществ в пересчете на танин.

Содержание окисляемых веществ, переходящих в водные извлечения, (x<sub>г</sub>) в процентах в пересчете на танин и абсолютно сухое сырье вычисляли по формуле:

$$x_g = \frac{(V - V_1) \cdot 0,004157 \cdot 100 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot 5 \cdot (100 - w)},$$

где V – объем раствора перманганата калия (0,02 М), израсходованный на титрование извлечения, мл; V<sub>1</sub> – объем раствора перманганата калия (0,02 М), израсходованный на титрование в контрольном опыте, мл; 0,004157 – количество окисляемых веществ, соответствующее 1 мл раствора перманганата калия (0,02 М) (в пересчете на танин), г; 100 – общий объем водного извлечения, мл; m – масса сырья, г; 5 – объем аликвоты водного извлечения, взятой для титрования, мл; w – потеря в массе при высушивании сырья, %.

Для определения метрологических характеристик разработанной методики провели 10 параллельных определений (табл. 2)

Таблица 2. Метрологические характеристики метода определения в цветках лабазника вязолистного суммы окисляемых веществ, переходящих в водные извлечения

| f | $\bar{X}$ | S <sup>2</sup> | S    | P    | t (0,95; 9) | Δx   | ε, % |
|---|-----------|----------------|------|------|-------------|------|------|
| 9 | 23,98     | 0,02           | 0,14 | 0,95 | 2,26        | 0,32 | 1,33 |

Полученные результаты свидетельствуют об удовлетворительной воспроизводимости методики.

### Список литературы

1. Определение содержания дубильных веществ в лекарственном растительном сырье: [фармакоп. ст.] // Государственная Фармакопея СССР. – 11-е изд.: в 2 вып. / МЗ СССР. Вып. 1: Общие методы анализа. М., 1987. С. 286.
2. ВФС 42-1777-87. Цветки лабазника вязолистного / Фармакопейный государственный комитет. Введ. 13.11.87. М., 1987. 6 с.
3. Руководство по стандартизации лекарственных средств / под ред. Р.У. Хабриева, В.Л. Багировой, В.Б. Герасимова. М., 2006. 352 с.
4. Самылина И.А., Антонова Н.П., Рудаков И.П. Исследования по разработке фармакопейного метода определения содержания дубильных веществ в лекарственном растительном сырье // Фармация. 2009. №6. С. 3–6.

# ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ САЛИЦИНА В ЭКСТРАКТЕ КОРЫ ОСИНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ СУХОГО МЕТОДОМ ВЭЖХ

**О.Г. Макарова, В.Ф. Турецкова, Л.Е. Кудрикова**

Алтайский государственный медицинский университет, пр. Ленина 40, Барнаул, 656038 (Россия),  
e-mail: olesia552@mail.ru

Осина обыкновенная *Populus tremula* L., семейство ивовых (*Salicaceae*), род тополь (*Populus*) является одним из интересных растительных источников биологически активных веществ (БАВ) фенольного характера, преобладающую часть которых составляют фенологликозиды (салицин, популин, саликортин и др.). В совместных исследованиях кафедры фармацевтической технологии АГМУ, НИИ фармакологии (Томск) и ЗАО «Алтайвитамины» на основе коры осины обыкновенной был разработан оригинальный суммарный экстракционный противоязвенный препарат, стандартизация которого проводилась спектрофотометрическими методами по суммам фенологликозидов и флавоноидов. В дальнейшем в связи с преобладанием в исходном сырье и исследуемом экстракте фенологликозида салицина, нами была разработана методика количественного определения салицина в экстракте коры осины сухом методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [4].

Цель данной работы – валидация разработанной методики количественного определения основного фенологликозида салицина в экстракте коры осины сухом методом ВЭЖХ.

**Экспериментальная часть.** Объектом исследования служил экстракт коры осины сухой, полученный с использованием многоступенчатого противоточного экстрагирования спиртом этиловым 40% с последующей очисткой, сгущением и сушкой в вакуумном шкафу марки СШВ 45 при температуре 40–50 °C [4].

Определение салицина проводили с помощью высокоэффективного жидкостного хроматографа марки МилиХром А–02 (ЗАО Институт хроматографии «ЭкоНова», Новосибирск), с последующей компьютерной обработкой результатов исследования, с использованием программы «МультиХром» для «Windows». Хроматографическая колонка ProntoSIL 120–5C18AQ, 2,0\*75мм. В качестве подвижной фазы были использованы: элюент А – раствор кислоты трифторуксусной (ТФУ) 0,01%, элюент Б – ацетонитрил 100%. Хроматографирование проводили в градиентном режиме. Детектирование – в УФ-области при длинах волн 220, 254, 268, 300, 324, 360 нм.

Методика пробоподготовки водного раствора экстракта коры осины заключалась в его очистке от сопутствующих фенольных соединений (с помощью свинца ацетата основного) и была аналогична данной стадии в спектрофотометрическом методе [4]. Статистическую обработку результатов проводили с помощью пакета программного обеспечения Statistica 6.1 для Windows.

Валидации заключалась в оценке аналитической методики по ниже перечисленным характеристикам: специфичность методики (specificity), пригодность хроматографической системы, линейность (linearity), прецизионность в условиях повторяемости (precision) и правильность (accuracy or trueness) [1–3, 5–7]. Полученные данные приведены в таблице.

Анализ полученных данных представленных в таблице свидетельствует о том, что разработанная методика количественного определения салицина в экстракте коры осины сухом по специфичности, пригодности хроматографической системы, линейности, правильности и прецизионности в условиях повторяемости соответствует рекомендуемым значениям.

Параметры валидационной оценки методики количественного определения салицина методом ВЭЖХ в экстракте коры осины сухом

| Критерий валидации                                           | Исследуемая методика         | Рекомендуемое значение            |
|--------------------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| <b>Специфичность</b>                                         |                              |                                   |
| Отклонение времени удерживания от стандарта, %               | 0,47                         | не более 2%                       |
| <b>Пригодность хроматографической системы</b>                |                              |                                   |
| Коэффициент асимметрии пика, $T$                             | 1,26                         | $T \leq 2,0$                      |
| Коэффициент разделения пиков, $R_s$                          | 6,85                         | $R_s > 1,5$                       |
| Эффективность хроматографической колонки т.т., $N$           | 15527                        | $N \geq 1000$                     |
| Коэффициент емкости, $K'$                                    | 4,13                         | $K' > 2,0$                        |
| Критерий воспроизводимости площадей пиков ( $n=6$ ), $RSD$ % | 0,85                         | $RSD \leq 2,0$                    |
| <b>Линейность</b>                                            |                              |                                   |
| Коэффициент корреляции                                       | 0,9994                       | 0,9900                            |
| Уравнение регрессии                                          | $y = 268,36 \cdot x + 0,964$ | $y = ax + b$                      |
| Диапазон концентраций, %                                     | 0,0299–0,0896                | 50–150% от содержания в экстракте |
| <b>Правильность (результаты опытов с добавками)</b>          |                              |                                   |
| Открываемость $R$ , %                                        | 99,20–101,43%                | 95–105%                           |
| <b>Прецизионность в условиях повторяемости</b>               |                              |                                   |
| Среднее значение ( $n=6$ ), мг/мл                            | 0,0597                       |                                   |
| Относительное стандартное отклонение $RSD$ , %               | 0,89                         | $RSD \leq 2,0$                    |

Таким образом, в результате валидационной оценки установлено, что методика количественного определения салицина методом ВЭЖХ может быть использована для стандартизации экстракта коры осины сухого.

### Список литературы

1. ГОСТ Р ИСО 5725-2002 (в 6 частях) «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений». Ч. 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений. М., 28 с.
2. Мешковский А.П. Валидация аналитических методов / Сборник «Современные требования к организации и деятельности контрольно-аналитических лабораторий отделов контроля качества фармацевтических предприятий». М., 2002. С. 26–30.
3. Основные принципы проведения валидации на фармацевтическом производстве / под ред. В.В. Береговых. М., 2005. С. 73–97.
4. Турецкова В.Ф. Теоретическое и экспериментальное обоснование рационального использования коры и побегов облепихи крушиновидной и коры осины обыкновенной: автореф. дис. ... доктора. фарм. наук. Пермь, 2001. 49 с.
5. Эпштейн Н.А. Оценка пригодности (валидация) ВЭЖХ методик в фармацевтическом анализе // Химико-фармацевтический журнал. 2004. Т. 38, №4. С. 40–55.
6. Эпштейн Н.А., Емшанова С.В. О требованиях к пригодности хроматографической системы при контроле качества лекарственных субстанций и препаратов методом ВЭЖХ // Химико-фармацевтический журнал. 2008. Т. 42, №11. С. 34–40.
7. Проект ОФС 42. Валидация аналитических методик. 13 с.

### РАЗРАБОТКА И ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ СТАНДАРТИЗАЦИИ ПРЕПАРАТА, СОДЕРЖАЩЕГО СУХОЙ ЭКСТРАКТ ШАЛФЕЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО *SALVIA OFFICINALIS L.*

**В.М. Косман, О.Н. Пожарицкая, А.Н. Шиков, В.Г. Макаров**

*Санкт-Петербургский институт фармации, Пискаревский пр., 47–5, Санкт-Петербург, 195067  
(Россия), e-mail: kosmanvm@mail.ru*

В настоящее время в отечественной и мировой практике широко распространено лечение препаратами растительного происхождения. Препараты шалфея лекарственного (*Salvia officinalis* L.) используют при воспалительных заболеваниях полости рта, гастритах, язвенной болезни желудка и других заболеваниях. Листья шалфея содержат до 2,5% эфирного масла, в состав которого входят цинеол, пинен, туйон, борнеол и другие терпеновые соединения; фенольные соединения – флавоноиды, дубильные вещества, производные гидрокси-коричных кислот, а также сахара и полисахариды, витамины группы В и РР, тритерпеновые сапонины производные урсоловой и олеаноловой кислот [1].

Разработка методик стандартизации, включающая выбор аналитов-мишеней, определяющих качество продукции, и методов анализа, обеспечивающих получение достоверных результатов, является важным этапом создания фитопрепаратов.

Не менее значимым является валидация аналитических методик, предлагаемых для контроля качества лекарственных средств. Валидация является важной частью системы обеспечения и контроля качества. Главной задачей валидации аналитической методики является экспериментальное доказательство того, что данная методика пригодна для достижения тех целей, для которых она предназначена.

В задачу данного исследования входила разработка и валидация методики количественной стандартизации препарата в виде таблеток, содержащего сухой экстракт листьев шалфея лекарственного.

Объектом исследования являлись образцы таблеток для рассасывания, содержащих сухой экстракт листьев шалфея лекарственного, трех различных серий, предоставленные компанией ЗАО «Натур Продукт Интернешнл» (Россия).

Анализ фенольных соединений выполнен методом обращено-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) с УФ-детектированием. Использован режим линейного градиентного элюирования смесью ацетонитрил–0,03% раствор трифторуксусной кислоты. Длина волны детектирования 330 нм. Скорость потока элюента 1,0 мл/мин. Дозируемый объем 20 мкл. Анализ проводили при комнатной температуре. Регистрация и обработка хроматограмм выполнена с помощью программного обеспечения LC Solution (Shimadzu, Japan). Количественный анализ выполнен методом внешнего стандарта с использованием раствора стандартного образца (СО) розмариновой кислоты (Aldrich). Статистическая обработка результатов выполнена в соответствии с требованиями ГФ XI с помощью программного обеспечения Excel.

Для водно-спиртового экстракта шалфея (Cognis Iberia, Spain), используемого для получения исследуемого препарата, установлено присутствие фенольных соединений, производных гидроксикоричных кислот, углево-



дов, аминокислот, флавоноидов и терпеновых соединений [2]. По результатам анализа состава фенольных соединений было установлено наличие в экстракте гликозидов лютеолина, кофейной и розмариновой кислот. Доминирующим компонентом оказалась розмариновая кислота, содержание которой в трех проанализированных сериях экстракта составило в среднем 2,9% [2].

Розмариновая кислота обладает широким спектром биологической активности, в частности антивирусным, противомикробным, противовоспалительным, антиоксидантным действиями [3, 4].

Поэтому для количественной стандартизации препарата, содержащего сухой экстракт листьев шалфея лекарственного, предложено определять содержание розмариновой кислоты методом ОФ ВЭЖХ. Был подобран градиентный режим элюирования, обеспечивающий разделение основных компонентов экстракта шалфея при длине волны детектирования 330 нм, являющейся специфичной для гидроксикоричных кислот, и разработана соответствующая методика анализа. Типичная хроматограмма, полученная при анализе таблеток для рассасывания, содержащих сухой экстракт листьев шалфея лекарственного, представлена на рисунке. Содержание розмариновой кислоты в трех сериях таблеток для рассасывания составило 0,40–0,46 мг/тб.

Процесс валидации является обязательным в практике качественного производства медицинской продукции и является важной частью системы обеспечения и контроля качества. Валидация методики определения содержания розмариновой кислоты в препарате, содержащем сухой экстракт листьев шалфея лекарственного, выполнена в соответствии с [3]. В качестве параметров валидации методики выбраны: специфичность (Specificity), прочность (Robustness), линейность (Linearity), сходимость (Repeatability), точность (или правильность, Accuracy).

Специфичность методики показана сопоставлением хроматограмм испытуемых растворов плацебо (смеси вспомогательных веществ, входящих в состав препарата), раствора стандарта розмариновой кислоты и модельной смеси, содержащей известное количество сухого экстракта листьев шалфея лекарственного. Мешающего влияния плацебо не выявлено.

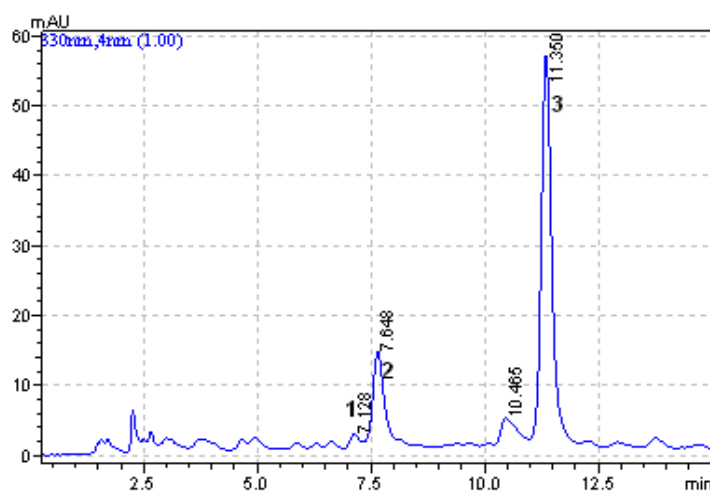
Прочность методики рассматривали на примере влияния времени перемешивания при подготовке испытуемых проб и отклонений в массе навесок (80, 100 и 120% от номинального). Относительное стандартное отклонение (RSD, %) среднего значения содержания розмариновой кислоты составило 2,46%, что свидетельствует об устойчивости методики при варьировании выбранных параметров в рассмотренных пределах.

Линейность оценивали по результатам анализа растворов стандартного образца (СО) розмариновой кислоты в диапазоне концентраций 80–120% от номинального (0,0048–0,0072 мг/мл).

В соответствии с рекомендациями [5] первичные данные переведены в нормализованные координаты, получены уравнения регрессии и статистические параметры для нормализованных данных (табл.).

По результатам сравнения полученных статистических критериев с рекомендациями [5, табл. 5] валидируемая методика может быть использована в тесте «Количественное определение».

Правильность оценивали по тесту «внесено-найдено» по результатам анализа модельной смеси. В соответствии с требованиями [5, табл. 5] для готовых лекарственных препаратов для испытания «Количественное определение» значение систематической погрешности ( $\delta$ , %), выражаемой как разность между ожидаемым значением (истинным) и результатом измерений, не должно превышать 1,54. Полученное среднее значение (1,21%) удовлетворяет этим рекомендациям.



Типичная ВЭЖХ-хроматограммы, полученная при анализе препарата (1 — лютеолин-7-гликозид, 2 — гликозид лютеолина, 3 — розмариновая кислота)

Статистические параметры для нормализованных данных по результатам анализа растворов СО розмариновой кислоты

| Параметр                                                   | Получено для растворов СО розмариновой кислоты | Требования по [5] |
|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------|
| Уравнение регрессии                                        | $Y=0,9737X+2,4556$                             |                   |
| Диапазон концентраций, %                                   | 80–120                                         | 80–120            |
| Значение остаточного стандартного отклонения ( $S_0$ ), %  | 0,99                                           | Не более 2,53     |
| Значение коэффициента корреляции ( $r$ )                   | 0,9976                                         | Не менее 0,9827   |
| Значение свободного члена в уравнении регрессии ( $a$ ), % | 2,46                                           | Не более 7,70     |

Прецизионность оценивали по результатам анализа СО розмариновой кислоты и модельной смеси в одних условиях в шести повторностях в течение трех различных дней. Внутриденная прецизионность (результаты анализа в один день) для СО розмариновой кислоты не превышала 1,48%, для модельной смеси – 1,44%; междневная прецизионность (результаты всех измерений) – 2%. В целом, прецизионность валидируемой методики не превышала максимально допустимую неопределенность результата ( $\Delta_{As}$ , 4,8 %).

На основании требований [5] для линейной модели рассчитали конечную неопределенность анализа, составившую 2,23%. Это значение не превышает критического значения 4,8% [5], т.е. методика будет давать корректные результаты в различных лабораториях.

Таким образом, разработана и валидирована методика определения содержания розмариновой кислоты в препарате, содержащем сухой экстракт листьев шалфея. Получены удовлетворительные результаты по всем требуемым параметрам валидации.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ЗАО «Натур Продукт Интернешнл» (Россия).*

#### Список литературы

1. Sage leaf // ESCOP Monographs. 2<sup>nd</sup> ed. Stuttgart, New-York: Thieme. 2003. Pp. 339–344.
2. Косман В.М., Пожарицкая О.Н., Шиков А.Н., Макаров В.Г. Изучение состава биологически активных веществ сухих экстрактов эхинацеи узколистной и шалфея лекарственного // Химия растит сырья. 2012. (в печати).
3. Petersen M., Simmonds M.S.J. Rosmarinic acid // Phytochemistry. 2003. V. 62. Pp. 121–125.
4. Gamaro G.D., Suyenaga E., Borsoi M., Lermen J., Pereira P., Ardengh P. Effect of Rosmarinic and Caffeic Acids on Inflammatory and Nociception Process in Rats // ISRN Pharmacology. 2011. V. 2011. Article ID 451682, 6 p.
5. Руководство по валидации методик анализа лекарственных средств. М., 2007. 49 с.

#### БИОСКРИНИНГ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ ПРЕПАРАТОВ ИЗ КАЗАХСТАНСКИХ РАСТЕНИЙ СЕМЕЙСТВА POLYGONACEAE

**Р.А. Музычкина, Д.Ю. Корулькин**

*Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, пр. Аль-Фараби, 71, Алматы, 050038  
(Республика Казахстан), e-mail: rmuz@mail.ru*

На кафедре химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров изучено более 300 видов растений различных семейств.

Отработана авторская методика отбора наиболее перспективных видов растений для углубленных химических исследований и отработки основных технологических параметров их переработки.

Следует отметить, что казахстанские виды отличаются от аналогов из других мест произрастания повышенным содержанием полифенольных соединений (флавоноидов, антрахинонов), феноло- и аминокислот, полисахаридов. При отборе растений одновременно отбирается оптимальный экстрагент по выходу экстрактивных веществ и групповому анализу основных групп БАВ, при одинаковых условиях процесса экстракции при комнатной температуре и при нагревании.

Установлено, что для большинства изученных видов, максимального извлечения суммы вторичных метаболитов при соотношении сырье – экстрагент 1 : 5 удается достичь 50% этанолом и 50% ацетоном, причем содержание спирта и ацетона от 30 до 50% существенно не сказывается на сумме экстрактивных веществ. Это важно при отработке технологических параметров переработки сырья, т.к. позволяет сократить расход спирта в режиме прерывной и непрерывной экстракции и при изучении температурного режима.

Для испытаний дубящих свойств экстрактов выбраны спиртовые и ацетоновые извлечения; для оценки противовоспалительной и ранозаживляющей активности – водные и низкопроцентные спиртовые (10, 20%), а полисахаридный комплекс оптимально представлен в водных и 10% спиртовых извлечениях.

Водные экстракты изучены на сельхозкультурах и на летних пастбищах на молодняке крупного рогатого скота и баранах.

Отобранные для промышленного освоения препараты подвергаются углубленным биоиспытаниям и одновременной отработке технологии их производства в условиях АО «Химфарм» (Шымкент) в оптимальной лекарственной форме.

На кафедре создано 8 субстанций и 15 лекформ на их основе, в том числе авторские разработки – антидерматический, противозудный и противовоспалительный препарат Рамон и противовоспалительный, рассасывающий послеоперационные швы препарат Биосед-К.

Антивирусное действие препаратов испытано на вирусах человека, свиней и птиц.

В ходе экспериментов показано, что при концентрации 2,5% происходит полное ингибирование репродукции всех исследованных штаммов вирусов.

## ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ЭКСТРАКТОВ АЛЬФРЕДИИ

Р.Н. Мустафин

Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, 634050 (Россия),  
e-mail: rustamustaf@sibmail.com

В начале XXI века, когда фармакотерапией накоплен богатый опыт применения синтетических лекарственных средств – ксенобиотиков, все большую популярность и распространение приобретают малотоксичные фитопрепараты на основе растительного сырья. В этом отношении интересными для изучения представляются эндемики, характеризующиеся оригинальным химическим составом и биологической активностью, которая, как правило, дает весьма широкий спектр фармакологических эффектов.

В медицине народов Алтая издавна используется альфредия поникшая *Alfredia Cernua* (L.) Cass (атаман-трава, башту-сайгак-олон) – эндемик третичной флоры Сибири. Изучение химического состава показало наличие таких групп БАВ, как флавоноиды, стерины, кумарины, тритерпеновые соединения, лигнаны и др.

Цель работы – изучение ноотропной, антидепрессантной и анальгетической активности экстрактов альфредии поникшей.

Объект исследования – надземная часть альфредии поникшей, собранная в период цветения. Экстракты получали обработкой надземной части альфредии 40 и 95% этанолом.

Исследования проводили на белых беспородных мышах и крысах. Экстракты вводили внутрь зондом в дозе 100 мг/кг.

Ноотропную активность экстрактов на 40 и 95% этаноле изучали на мышах в модели «условный рефлекс пассивного избегания» (УРПИ) [1] на фоне гипоксической травмы, которую моделировали в условиях методики гипоксии гермообъема [2]. Препаратом сравнения служил пирацетам в дозе 400 мг/кг.

Антидепрессантную активность экстракта на 95 % этаноле изучали на крысах с помощью методики вынужденного плавания в бассейне со свободновращающимися колесами [3]. В качестве препарата сравнения использовали амитриптилин в дозе 10 мг/кг.

Анальгетическую активность экстракта на 40 % этаноле исследовали на мышах с помощью методики «горячая пластина» [4]. В качестве препарата сравнения использовали анальгин в дозе 300 мг/кг.

Полученные данные обрабатывали методами вариационной статистики с применением параметрического t-критерия Стьюдента.

После перенесенной острой гиперкапнической гипоксии у мышей ухудшалось воспроизведение УРПИ: уменьшалось время захода в темный отсек экспериментальной камеры, увеличивалось количество заходов в темный отсек и время пребывания в нем. Использование экстракта на 95% этаноле достоверно улучшало показатели воспроизведения УРПИ в сравнении с гипоксическим контролем во всех проверках. Сохранность рефлекса (латентное время захода в темный отсек) у мышей, которым вводили экстракт на 95% этаноле, была идентична таковой у здоровых животных (табл. 1).

При использовании экстракта на 40% динамика показателей метода в целом достоверно не отличалась от таковой в группе животных гипоксического контроля, хотя и отмечалась тенденция к сохранению УРПИ. Пирацетам в течение первых трех проверок не оказывал влияния на воспроизведение УРПИ. На 21 сутки отмечали нормализацию латентного времени и числа заходов до уровня интактных животных. Следовательно, наиболее выраженное ноотропное действие наблюдали у экстракта на 95% этаноле. Ноотропное и противогипоксическое действие растения можно связывать с фенольными соединениями (флавоноиды и др.).

Таблица 1. Влияние экстрактов альфредии поникшей на латентное время захода в темный отсек камеры в тесте УРПИ

| Группа наблюдения       | Время захода в темный отсек камеры УРПИ |                       |                       |                       |
|-------------------------|-----------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                         | 2сутки                                  | 7сутки                | 14сутки               | 21сутки               |
| Интakтный контроль      | 77,8±6,8                                | 44,2±5,3              | 39,2±5,3              | 30,8±3,1              |
| Гипоксический контроль  | 25±3,2 <sup>#</sup>                     | 6,7±2,8 <sup>#</sup>  | 8,1±3,7 <sup>#</sup>  | 13,3±3,4 <sup>#</sup> |
| Экстракт на 40% этаноле | 41,6±4,5 <sup>*</sup>                   | 15,7±4,4              | 14,2±3,5              | 22,7±3,2              |
| Экстракт на 95% этаноле | 72,6±6,0 <sup>*</sup>                   | 62,1±7,1 <sup>*</sup> | 54,8±5,9 <sup>*</sup> | 27,9±3,7 <sup>*</sup> |
| Пирацетам               | 17,3±3,8                                | 19,9±6,9              | 6,9±1,8               | 31,3±5,9 <sup>*</sup> |

Примечание: <sup>#</sup> – различия достоверны в сравнении с интактным контролем, <sup>\*</sup> – различия достоверны в сравнении с гипоксическим контролем

В тесте вынужденного плавания у животных контрольной группы первый эпизод иммобилизации, отражающей беспомощность животного и его депрессивное состояние, наступал достаточно быстро. Курсовое введение экстракта на 95% этаноле способствовало увеличению латентного времени иммобилизации на 53%, повышению активности (по общему числу оборотов колес) на 34%, что свидетельствует о наличии антидепрессантного действия (табл. 2). По антидепрессантной активности экстракт альфредии близок амитриптилину.

В тесте «горячая пластина» введение экстракта на 40% этаноле увеличивало время наступления болевой реакции в 2,25 раза по сравнению с интактным контролем (табл. 3). Анальгин увеличивал тот же показатель в 2,05 раза. Анальгетическое действие экстракта альфредии может быть связано с лигнанами и, возможно, флавоноидами растения, обладающими противовоспалительной активностью.

Таблица 2. Влияние экстрактов альфредии поникшей на 95 % этаноле на показатели поведения в тесте «вынужденное плавание в бассейне со свободновращающимися колесами»

| Группа наблюдения       | Латентное время иммобилизации, с | Число оборотов колес |
|-------------------------|----------------------------------|----------------------|
| Интakтный контроль      | 101,2±7,4                        | 79,1±13,9            |
| Экстракт на 95% этаноле | 155,1±11,1 <sup>*</sup>          | 106,5±15,6           |
| Амитриптин              | 153,7±19,4 <sup>*</sup>          | 70,4±9,4             |

Примечание: <sup>\*</sup> – различия достоверны в сравнении с интактным контролем

Таблица 3. Влияние экстрактов альфредии поникшей на латентное время болевой реакции в тесте «горячая пластина»

| Группа наблюдения       | Латентное время болевой реакции, с |
|-------------------------|------------------------------------|
| Интakтный контроль      | 11,25±2,06                         |
| Экстракт на 40% этаноле | 25,38±3,23 <sup>*</sup>            |
| Анальгин                | 22,71±3,05 <sup>*</sup>            |

Примечание: <sup>\*</sup> – различия достоверны в сравнении с интактным контролем

Таким образом, установлено, что экстракты надземной части альфредии поникшей обладают ноотропным, антидепрессантным и анальгетическим действием.

### Список литературы

1. Хабриев Р.У. Руководство по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ. М., 2005. 832 с.
2. Бобков Ю.Г. Фармакологическая регуляция состояний дезадаптации. М., 1986. 160 с.
3. Середенин С.Б., Молодавкин Г.М., Воронин М.В. и др. Антидепрессивное действие афобазола в тестах Porsolt и Nomiga // Экспериментальная и клиническая фармакология. 2009. №1. С. 19–21.
4. Машковский М.Д., Андреева Н.И., Игнатов Ю.Д. и др. Гипоальгетический эффект некоторых антидепрессантов и их влияние на действие анальгетиков // Фармакология и токсикология. 1990. №2. С. 20–22.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТРОЙ ТОКСИЧНОСТИ *CAPSELLA BURSA-PASTORIS* (BRASSICACEAE L.)

**О.Г. Струсовская, М.П. Видинеев**

Северный государственный медицинский университет, пр. Троицкий, 51, Архангельск (Россия),  
e-mail: Strol3@yandex.ru

Пастушья сумка обыкновенная или сумочник пастуший, *Capsella bursa-pastoris* (Brassicaceae L.), является широко распространенным дикорастущим однолетним растением. *Capsella bursa-pastoris* произрастает также и

на островах Соловецкого архипелага. Растение обладает выраженным гемостатическим действием, усиливает сократительную способность гладкой мускулатуры матки и перистальтику кишечника, обладает гипотензивными свойствами [1]. Установлено, что в химический состав *Capsella bursa-pastoris* входят бурсин и полигидроксифилированные нортропановые алкалоиды [2], что создает с одной стороны, предпосылки для изучения растения в качестве гипогликемического средства, с другой стороны, требует определения токсичности растения.

При выполнении токсикологических исследований устанавливают характер и выраженность повреждающего действия изучаемого вещества на организм. Исследования проводятся на мелких лабораторных животных. Первым этапом токсикологического изучения является определение «острой» токсичности при однократном или дробном введении исследуемого вещества через короткие (не более 3–6 ч) интервалы в течение суток. Определение острой токсичности позволяет установить переносимые, токсические и летальные дозы, выявить причины наступления гибели животных [3].

Цель работы – определение острой токсичности настоя *Capsella bursa-pastoris*. В качестве объекта исследования использовали воздушно-сухую надземную часть *Capsella bursa-pastoris*, заготовленную в период цветения (июль 2011 г) на островах Соловецкого архипелага. Настой *Capsella bursa-pastoris* готовили в соответствии с требованиями Государственной Фармакопеи СССР XI изд. [4]. С этой целью воздушно-сухое сырье *Capsella bursa-pastoris* измельчали и просеивали через лабораторные сита С30/50 (ГОСТ 3826-82) с размером отверстий 0,5 и 3,0 мм. К точной массе около 1,0 г измельченного растительного сырья с размером частиц не более 3,0 мм прибавляли воду очищенную (ФС 42-2619-97) комнатной температуры в соотношении 1 : 10 (г/мл) и настаивали при частом перемешивании на кипящей водяной бане в течение 15 мин. Охлаждали при комнатной температуре в течение одного часа и процеживали, отжимая растительное сырье в перфорированном стакане инфундирки.

Для токсикологического исследования использовали здоровых половозрелых крыс (обоих полов) линии «Вистар» массой 200–220 г, прошедших карантин в течение 14 дней. Содержание экспериментальных животных соответствовало действующим Санитарным правилам по устройству, оборудованию и содержанию экспериментально-биологических клиник (вивариев) [5]. Животные содержались с постоянным доступом к воде, на стандартной диете, кормление проводили в фиксированное время.

Эксперимент проводили согласно методическим указаниям по доклиническому изучению новых препаратов [3]. При изучении токсических доз настоя *Capsella bursa-pastoris* использовали в каждой из четырех экспериментальных и контрольных групп по 6 животных. За 2 ч до проведения испытаний у животных отбирали корм и воду. Затем через полиуретановый зонд внутрижелудочно вводили по 2 мл настоя *Capsella bursa-pastoris*, животным контрольных групп вводили такой же объем 0,9% раствора натрия хлорида, после чего оценивали общее состояние и поведение животных. Введение настоя повторяли через каждые три часа в течение суток. Животные во время проведения эксперимента пищу не получали, но имели беспрепятственный доступ к воде. В первые сутки эксперимента животные находились под постоянным контролем. Наблюдение продолжалось в течение двух недель. Регулярно фиксировалось общее состояние животных, особенности поведения, интенсивность и характер двигательной активности, наличие (отсутствие) судорог, реакции на тактильные, звуковые и световые раздражители, состояние волосяного и кожного покровов, окраска слизистых оболочек, количество и консистенция фекальных масс, частота мочеиспусканий и окраска мочи, потребление корма и воды, изменение массы тела.

Стратегию поведения животных оценивали с использованием установки «открытое поле», применяемой для исследования особенностей поведения мелких грызунов и позволяющей оценить уровень эмоционально-поведенческой реактивности животных [6]. Установка «открытое поле» представляла собой квадратную арену размером 100×100 см, разделенную на 25 (5 см×5 см) равных квадратов со стороной 20 см с норковым отверстием (2,5 см в диаметре) в каждом, окруженную деревянным барьером высотой 40 см и открытую сверху.

Поведенческие реакции животных регистрировали через каждые 3 ч первого дня эксперимента в течение девяти часов. В течение 3 мин оценивали горизонтальную двигательную активность (количество пересеченных квадратов), исследовательское поведение (количество норковых заглядываний), время груминга, время пассивного сидения. Данные представляли в процентах к общему времени пребывания в установке «открытое поле» (табл.).

При анализе стратегии поведения животных выявлено, что после введения препарата у всех животных повысился показатель «время пассивного сидения» и уменьшилась горизонтальная двигательная активность, что свидетельствует об увеличении уровня тревожности. Снижение активности животных могло быть связано как с действием препарата, так и с особенностями приспособительной стратегии. У интактных животных возникали аналогичные изменения. Время исследовательского поведения также имело тенденцию к снижению, однако у самцов к концу эксперимента восстанавливалось до исходного состояния. Время груминга у животных в экспериментальных и контрольных группах во время проведения исследований не имело значительных отличий.

| Показатели                                | Самки              |                            |            |           | Самцы              |                            |            |            |
|-------------------------------------------|--------------------|----------------------------|------------|-----------|--------------------|----------------------------|------------|------------|
|                                           | Исходное состояние | На фоне введения препарата |            |           | Исходное состояние | На фоне введения препарата |            |            |
|                                           |                    | 3 ч                        | 6 ч        | 9 ч       |                    | 3 ч                        | 6 ч        | 9 ч        |
| Время пассивного сидения, %               | 5,32±0,75          | 54,6±6,08                  | 66,18±2,74 | 59,2±2,61 | 10,38±2,54         | 59,18±2,49                 | 59,52±2,65 | 45,72±1,70 |
| Горизонтальная двигательная активность, с | 30,08 ±4,26        | 8,4±1,51                   | 3,0±1,22   | 3,2±1,48  | 22,6 ±2,96         | 3,4±0,54                   | 3,2±0,83   | 4,4±2,07   |
| Исследовательское поведение, с            | 11,0 ±1,87         | 5,2±1,64                   | 2,6±0,45   | 2,4±1,14  | 6,4 ±2,19          | 3,6±1,67                   | 2,4±1,14   | 5,0±1,87   |
| Время груминга, с                         | 3,4 ±1,81          | 2,0±1,22                   | 2,0±1,00   | 2,0±1,41  | 1,9 ±0,89          | 2,2±1,30                   | 2,4±1,34   | 3,4±1,94   |

В ходе наблюдения за экспериментальными животными в течение всего периода (14 дней) не наблюдалось отличия в состоянии волосяного и кожного покровов, как в начале эксперимента, так и в сравнении с интактными животными. Отсутствовали изменения в координации движений, потреблении корма и воды, консистенции и количестве фекальных масс и частоте мочеиспусканий. Не наблюдалось летальности, существенных отклонений в массе тела животных и патологических изменений внешних признаков. Таким образом, полученные данные свидетельствуют об отсутствии выраженного влияния настоя *Capsella bursa-pastoris* на поведенческие реакции животных, в связи с этим настоей *Capsella bursa-pastoris* можно отнести к четвертому классу малоопасных веществ [7].

### Список литературы

1. Дорофеев В.И. Крестоцветные (Cruciferae В. Juss.) Европейской России и Северного Кавказа : автореф. дис. ... докт. биол. наук. СПб. 2004. 48 с.
2. Brock A., Herzfeld T., Paschke R., Koch M., Dräger B. Brassicaceae contain nortropane alkaloids // J. Phytochem. 2006. V. 67, Iss. 18. Pp. 2050–2057.
3. Хабриев Р.У., Верстакова О.Л., Арзамасцев Е.В., Бабаян Э.А. и др. Руководство по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ. М., 2005. 832 с.
4. Государственная Фармакопея СССР/Одиннадцатое изд., вып. 2. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье. М., 1990. С. 147–148.
5. Санитарные правила по устройству, оборудованию и содержанию экспериментально-биологических клиник (вивариев). N 1045-73.
6. Айрапетянц М.Г., Левшина И.П., Ноздрачева Л.В., Шуйкин Н.Н. Коррекция поведенческих и физиологических показателей невротоподобного состояния белых крыс введением янтарной кислоты // Журн. ВНД. 2001. Т. 51, №3. С. 360–367.
7. ГОСТ 12.1.007-76. Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности от 01.01.1977 г.

### ВЛИЯНИЕ ПРИЕМА МАЛЫХ ДОЗ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ НА ПОКАЗАТЕЛИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СТРЕССА У МЫШЕЙ

**Е.С. Алинкина, А.К. Воробьёва, Т.А. Мишарина, Л.Д. Фаткуллина, Е.Б. Бурлакова**

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119334 (Россия), e-mail: tmish@rambler.ru*

В последние годы установлено наличие биологической активности у многих эфирных масел [1, 2]. Большая часть таких данных получена в модельных экспериментах, поэтому сложно провести оценку реального влияния эфирных масел на живые организмы, а также определить механизм их действия *in vivo*. Проведенные ранее в нашем Институте исследования показали, что ежедневное употребление эфирного масла чабера с питьевой водой (0,15 мкг/мл) оказывало профилактическое действие на развитие и течение лейкоза у мышей высококорактовой линии АКР: увеличивалась продолжительность жизни и снижалась частота возникновения лейкоза [3]. Эфирные масла представляют собой сложные многокомпонентные смеси углеводов терпенового ряда и их кислородсодержащих производных: спиртов, альдегидов, кетонов, сложных эфиров, фенолов и т.д. Такие соединения химически активны и многие из них обладают различными видами биологической активности. Так, лимонен, основной компонент эфирного масла лимона, показал профилактический и терапевтический эффект при некоторых видах рака у крыс и людей, снижал уровень образования метастазов. Лимонен является модулятором иммунной системы. Было найдено, что вдыхание масла лимона влияет на поведение людей, притупляет

ощущения душевной боли и страдания [1, 2]. Фенолсодержащие эфирные масла, такие как масло орегано, тимьяна, гвоздики и др. обладают высокой антимикробной и антиоксидантной активностью [2, 4, 5]. Было установлено, что добавление в корм крысам масла тимьяна повышало общий антиоксидантный статус животных, сохраняло высоким уровень полиненасыщенных жирных кислот в клеточных мембранах в процессе их старения [6, 7]. В результате наших 3-летних исследований было установлено, что систематический прием мышами линии Balb малых доз эфирного масла орегано с питьевой водой на протяжении жизни увеличивал продолжительность жизни мышей на 120 дней по сравнению с контрольной группой [8]. Также регулярный прием эфирных масел нивелировал возрастное уменьшение содержания физиологически важных полиненасыщенных жирных кислот в органах мышей [8].

Цель данной работы – изучение влияния приема в течение 3 месяцев малых доз эфирных масел (ЭМ) орегано и лимона на некоторые биохимические характеристики окислительного стресса в организме мышей.

В работе использовали самок мышей линии Balb в возрасте 1 месяца. Контрольная группа мышей получала обычную питьевую воду и стандартный лабораторный корм. Мыши опытных групп получали тот же корм и питьевую воду, в которую добавляли 0,15 мкг/мл эфирного масла орегано (*Origamun vulgare* L.) или лимона (*Citrus limon* L.) (Lionel Hitchen Ltd., Великобритания). Через 3 месяца для биохимических исследований отбирали кровь, печень и мозг животных. Показатели системы перекисного окисления липидов (ПОЛ) в органах и тканях мышей определяли по методу, описанному в работе [3]. Полученные данные приведены в таблице.

Механизм возникновения и развития многих патологических состояний, в том числе роста злокачественных образований, связан с нарушением структуры и свойств биологических мембран, что приводит к изменению процессов мембранного транспорта, системы трансмембранной передачи информации, изменению активности мембранно-связанных ферментов и т.д. Работа системы регуляции ПОЛ в биомембранах контролирует структуру и функции клеточных мембран [9]. Одним из неблагоприятных последствий ПОЛ считается образование пероксидов жирных кислот, непрерывное накопление которых дестабилизирует мембраны и способствует деструкции клеток. Такие процессы приводят к изменению устойчивости мембран эритроцитов к гемолизу и изменению их микровязкости, которую определяли по подвижности парамагнитных зондов, встраиваемых в липидный бислой на разную глубину – зонд 1 на глубину 2–4 Å, а зонд 2 на глубину 6–8 Å. Количественной мерой образования пероксидов является содержание продуктов реакции между тиобарбитуровой кислотой и продуктами расщепления пероксидов (ТБК АП), а также концентрация диеновых конъюгатов (ДК), накапливающихся при окислении полиненасыщенных жирных кислот. Мы определили эти параметры для мышей контрольной и опытных групп и для удобства сравнения полученные величины отнесли к контролю, для которого все величины принимали за 100%.

Как видно из таблицы, прием эфирных масел практически не влиял на резистентность мембран эритроцитов, так как степень гемолиза была близка в контрольной и опытных группах. Не найдено различий в микровязкости липидов мембран эритроцитов в области зонда 1, но обнаружено увеличение подвижности в области зонда 2 на 33% в мембранах эритроцитов мышей, принимавших эфирное масло орегано и на 22% – масло лимона (табл.). Для группы, принимавшей масло орегано, обнаружено незначительное, на 19%, снижение содержания продуктов ПОЛ в эритроцитах по сравнению с контролем (величина ТБК АП). Хотя все три параметра в этой группе незначительно отличались от контроля, тем не менее они говорят о том, что масло орегано увеличивало устойчивость мембран эритроцитов к окислению, а масло лимона не влияло на этот процесс.

Влияние приема эфирных масел орегано и лимона в малой дозе (0,3 мкг/день) с питьевой водой в течение 3 мес. на биохимические показатели у мышей линии BALB (по отношению к контролю, %)

| Показатели                                 | Контроль | ЭМ орегано | ЭМ лимона |
|--------------------------------------------|----------|------------|-----------|
| <b>Эритроциты</b>                          |          |            |           |
| Степень гемолиза                           | 100±15   | 114±19     | 97±13     |
| Микровязкость мембран, зонд 1              | 100±7    | 99±6       | 102±8     |
| Микровязкость мембран, зонд 2              | 100±8    | 133±10     | 122±10    |
| ТБК АП                                     | 100±13   | 81±10      | 109±11    |
| <b>Мозг</b>                                |          |            |           |
| ТБК АП, гомогенат                          | 100±9    | 65±8       | 91±10     |
| ДК, МЭЖК из гомогената                     | 100±12   | 88±10      | 116±12    |
| ДК, липиды                                 | 100±9    | 64±8       | 65±11     |
| Антирадикальная активность липидов (ДФПГР) | 100±6    | 98±7       | 112±8     |
| <b>Печень</b>                              |          |            |           |
| ТБК АП, гомогенат                          | 100±11   | 126±12     | 132±11    |
| ДК, МЭЖК из гомогената                     | 100±10   | 92±8       | 94±10     |
| ДК, липиды                                 | 100±12   | 51±8       | 40±7      |
| Антирадикальная активность липидов (ДФПГР) | 100±5    | 108±4      | 106±5     |

Примечание: МЭЖК – метиловые эфиры жирных кислот, получены метанолизом липидов, ТБК АП – содержание продуктов реакции между тиобарбитуровой кислотой и продуктами расщепления пероксидов, ДК – содержание диеновых конъюгатов в полиненасыщенных жирных кислотах, ДФПГР – дифенилпикрилгидразил радикал, реагент для оценки антирадикальной активности липидов.

Прием эфирного масла орегано даже в течение 3-х месяцев приводил к значительному снижению продуктов окисления липидов мозга мышей (на 35%), также снижалось содержание диеновых конъюгатов в метило-вых эфирах жирных кислот, выделенных из гомогената мозга, и в липидах мозга этих мышей. При этом антирадикальные свойства липидов мозга не отличались от контрольной группы (табл.). Прием эфирного масла лимона не влиял на содержание ТБК АП, незначительно увеличивал содержание диеновых конъюгатов, но только в гомогенате мозга, и увеличивал антирадикальную активность липидов мозга. Таким образом, масло орегано влияло на мозг мышей как биоантиоксидант, действие масла лимона было выражено слабее. Следует отметить, что многие из найденных различий скорее относятся к тенденциям, а не ярко выраженным закономерностям, так они входят в рамки относительных отклонений.

Влияние эфирных масел на печень мышей видно из таблицы. Оба масла действовали одинаково: увеличивали концентрацию ТБК АП, снижали содержание диеновых конъюгатов в липидах. Возможно, что увеличение ТБК АП обусловлено тем, что эфирные масла могут накапливаться в печени. Так как оба масла содержат соединения, которые могут взаимодействовать с тиобарбитуровой кислотой с образованием окрашенных продуктов, то наблюдаемые величины ТБК АП являются завышенными. В специальных модельных экспериментах мы наблюдали появление окрашенных продуктов в реакции тиобарбитуровой кислоты с эфирными маслами.

Совокупность полученных данных демонстрирует перспективность дальнейших исследований индивидуальных эфирных масел и их композиций различного состава в качестве биоантиоксидантных, геропротекторных, профилактических и терапевтических средств при различных патологиях, вызываемых окислительным стрессом или вредным воздействием свободных радикалов.

### Список литературы

1. Edris A.E. // *Phytotherapy Research*. 2007. N21. Pp. 309–323.
2. Koroch A.R., Juliani H.R., Zygadlo J.A. Bioactivity of essential oils and components / *Flavour and Fragrances*. Ed. R.G. Berger. New York, 2007. Pp. 87–115.
3. Бурлакова Е.Б., Ерохин В.Н., Мишарина Т.А. и др. // *Изв. РАН. Сер. Биол.* 2010. Т. 37. С. 612–618.
4. Мишарина Т.А., Теренина М.Б., Крикунова Н.И. // *Прикладная биохим. и микробиол.* 2009. Т. 45, №6. С. 642–647.
5. Ruberto G., Baratta M. // *Food Chem.* 2002. V. 69, N1. Pp. 167–174.
6. Youdim K.A., Deans S.G. // *Mechanisms of Ageing and Development*. 1999. V. 109. Pp. 163–175.
7. Youdim K.A., Deans S.G. // *British J. Nutr.* 2000. V. 83. Pp. 87–93.
8. Бурлакова Е. Б., Мишарина Т.А., Воробьева А.К. и др. // *ДАН.* 2012. Т. 438, №4. В печати
9. Бурлакова Е. Б. // *Биологические мембраны*. 1998. Т. 15, №2. С. 117–119.

### ПРОТИВОРАКОВОЕ И ПРОФИЛАКТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ МАЛЫХ ДОЗ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ НА МЫШЕЙ

Е.Б. Бурлакова, Т.А. Мишарина, А.К. Воробьева, Л.Д. Фаткуллина, Е.С. Алинкина

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, ул. Косыгина, 4, 119334, Москва (Россия),  
e-mail: tmish@rambler.ru*

Пряно-ароматические растения очень давно и активно используются людьми в качестве вкусо-ароматических добавок в пищу. Тысячелетняя практика применения этих растений показала, что многие из них обладают терапевтическим действием, на основе знаний о таких свойствах создана область фармакологии – фитотерапия. Препараты для фитотерапии – это водные, спиртовые или масляные экстракты, содержат биологически активные компоненты из растений, такие как флавоноиды, алкалоиды, антоцианы, каротиноиды, витамины и др. В последние годы становится все более популярной ароматерапия, основанная на применении только летучих веществ пряно-ароматических растений, которые называют эфирными маслами. Несмотря на большое число руководств и описаний приемов ароматерапии все знания носят эмпирический характер. Экспериментальные доказательства реальной эффективности ароматерапии, изучение влияния эфирных масел на биохимические и физиологические показатели людей или животных практически отсутствуют.

С целью изучения биологической активности эфирных масел *in vivo* в ИБХФ РАН проведены трехлетние исследования по влиянию длительного приема малых доз композиций эфирных масел (КЭМ) на продолжительность жизни, биохимические и физиологические показатели здоровых мышей линии Balb, на устойчивость мышей к действию инокулята клеток карциномы Льюиса, а также на течение и развитие спонтанного лейкоза у мышей высокоракетной линии АКР.

**Геропротекторные свойства эфирных масел.** В результате проведенных исследований впервые получены количественные данные по влиянию возраста мышей в интервале от 1 до 24 месяцев на физико-химические



характеристики мембран эритроцитов (степень гемолиза, интенсивность ПОЛ, структурное состояние мембран), на активность антиоксидантных ферментов и уровень антиоксидантов в печени, на гематологические показатели, на состав жирных кислот в различных органах интактных мышей. Также проведена оценка влияния на эти характеристики регулярного приема композиции эфирных масел на основе масла орегано с питьевой водой на протяжении всей жизни животных. В эксперименте участвовали 140 самок мышей линии Balb. Контрольная группа мышей получала чистую питьевую воду, опытная – воду с добавлением КЭМ в концентрации 0,15 мкг / мл. Биохимические характеристики определяли в пробах биологических материалов, взятых у 5 мышей для каждой группы в возрасте 1, 4, 7, 14 и 24 месяца.

Впервые достоверно установлено, что прием КЭМ на основе масла орегано увеличил среднюю продолжительность жизни здоровых мышей на 120 дней (17%), то есть КЭМ имела свойства геропротектора. При этом в опытной группе на 70 дней увеличился срок начала гибели животных от старости, скорость естественной гибели мышей была ниже. Активность антиоксидантных ферментов печени экстремально изменялась с возрастом, прием эфирных масел в отсутствие экзогенного окислительного стресса приводил к модуляции ферментативной защитной системы, индукции защитных ферментов, значительно улучшал баланс антиоксидантных ферментов печени, оказывал позитивное влияние на АО статус и формировал устойчивость к окислительному стрессу. Полученные данные показали перспективность дальнейших исследований действия эфирных масел для создания защитного средства, используемого при различных патологиях, сопровождаемых окислительным стрессом.

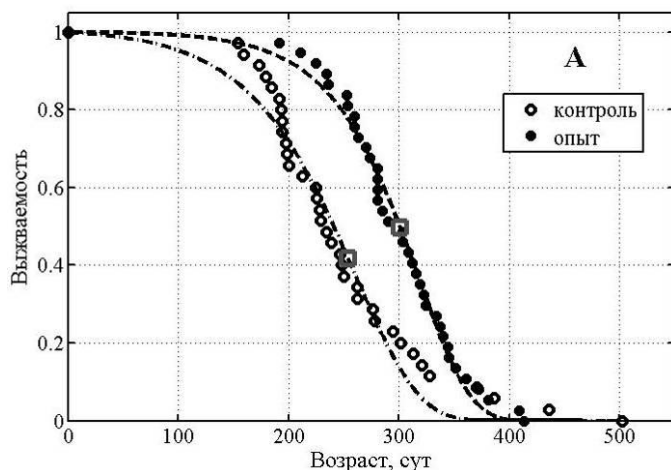
Исследования показали, что хроническое употребление КЭМ в малых дозах не влияло на массу тела, размеры иммунокомпетентных органов, количество лейкоцитов и гематологические параметры на протяжении всей жизни. Содержание ТБК активных продуктов перекисного окисления липидов возрастало с увеличением возраста мышей, прием КЭМ снижал эти показатели 24% в эритроцитах, на 18% в печени и на 20% в мозге мышей в возрасте 24 мес по сравнению с контролем. Изучение структурного состояния мембран эритроцитов показало, что микровязкость в обоих слоях липидов мембран изменялась в пределах 30% с увеличением возраста мышей и при приеме КЭМ.

Установлены физиологические пределы изменений в содержании жирных кислот (ЖК) в печени в течение жизни по сравнению с 1 мес мышами: содержание насыщенных НЖК монотонно снижалось на 11%, мононенасыщенных (МНЖК) изменялось в пределах от -10 до +40%, полиненасыщенных (ПНЖК) – от -5 до +12%. Прием КЭМ практически не влиял на показатели, то есть не проявлял токсического действия и не влиял на синтез и метаболизм ЖК в печени мышей. С увеличением возраста в мозге стареющих мышей (контроль) на 10-20% снижалось содержание НЖК и ПНЖК и на 40% увеличивалось содержание МНЖК. Прием КЭМ снижал долю НЖК (в 1,5 раза), МНЖК (в 1,2 раза) и увеличивал долю ПНЖК в мозге старых мышей. В результате содержание кислот 18:1 $\omega$ 9, 18:2 $\omega$ 6, 20:2 $\omega$ 6 и 20:4 $\omega$ 6, а также важнейшей для работы мозга кислоты 22:6 $\omega$ 3, которая отвечает за сохранение и поддержание ряда жизненно важных функций в мозге 24 мес мышей опытной группы было на уровне 1-мес. Полученные данные о влиянии приема малых доз КЭМ на соотношение насыщенных, моно- и полиненасыщенных жирных кислот являются важным доказательством геропротекторных свойств у эфирных масел и позволяет рассматривать их как новый класс натуральных биологически активных соединений с профилактическим геропротекторным действием, способным существенно влиять на изменения, происходящие в мозге при старении.

**Влияние эфирного масла орегано на прививаемость карциномы Льюис** определено на мышах черный гибрид F1 DBA xC57. С возраста 1 до 4 мес мыши опытной группы (50 шт) получали воду, содержащую 0,15 мкг/мл эфирного масла орегано. Через 3 месяца мышам привили клетки опухоли карциномы Льюис в двух концентрациях:  $5 \times 10^4$  и  $5 \times 10^5$ . Степень прививаемости опухоли при концентрации клеток  $5 \times 10^5$  составляла 100% в обеих группах, но размер опухоли в опытной группе был меньше на 10%. Степень прививаемости опухоли при концентрации клеток  $5 \times 10^4$  в опытной группе была в 1,8 раза меньше, чем в контрольной, максимальный размер опухоли был также меньше в 1,7 раза. Животные контрольной и опытной групп без опухоли и с опухолью имели незначительные различия в степени гемолиза и микровязкости мембран эритроцитов, но существенно различались по степени перекисного окисления липидов. Прием эфирного масла снижал степень окисления полиненасыщенных жирных кислот в печени и мозге мышей, так как уровень ТБК АП был меньше в 1,6 раза в печени и в 1,2 раза в мозге здоровых мышей опытной группы по сравнению с контрольной. Наличие опухоли в 4 раза увеличивало величины ТБК АП в эритроцитах по сравнению со здоровыми мышами, прием эфирного масла в 1,4 раза снижал эти показатели. В мозге мышей доля насыщенных кислот не изменялась при приеме масла и при росте опухоли, мононенасыщенных увеличивалась при развитии опухоли, полиненасыщенных увеличивалась в 4 месяца у здоровых мышей и резко снижалась при опухолевом процессе. Таким образом, прием эфирного масла орегано в течение 3 мес повышал устойчивость животных к действию клеток карциномы Льюис – снижал степень прививаемости и уменьшал размер опухоли.

**Влияние приема малых доз эфирного масла чабера на развитие спонтанного лейкоза** изучено на мышах высоко-раковой линии АКР. Найдено, что ежедневное употребление 0,3 мкг эфирного масла чабера с пить-

евои водой мышами на 20% увеличило продолжительность их жизни и на 35% снизило частоту возникновения лейкоза (рис.). Прием эфирного масла увеличивал уровень полиненасыщенных и существенно снижал суммарное содержание мононенасыщенных кислот в мозге и печени мышей. С увеличением возраста в контрольной группе мышей АКР содержание ТБК активных продуктов ПОЛ монотонно увеличивалось в мембранах эритроцитов. Прием эфирного масла чабера снижал интенсивность ПОЛ в эритроцитах. Обнаруженные различия в содержании полиненасыщенных жирных кислот в печени мышей и параметрах ПОЛ показали, что употребление эфирного масла чабера стабилизировало или снижало уровень отклонений этих характеристик от нормальных значений, то есть выполняло профилактическую роль и стабилизировало биохимические показатели эритроцитов. Полученные результаты позволяют считать перспективным использование летучих фракций растений, содержащих антиоксиданты (в частности, масло чабера) в малых дозах в лечебных и профилактических целях.



Кривые выживаемости мышей высоко-раковой линии АКР в контрольной группе и в опытной, принимавшей питьевую воду с добавлением 0,15 мкг/мл эфирного масла чабера

## АНТИРАДИКАЛЬНАЯ ЕМКОСТЬ ВОДНЫХ ЭКСТРАКТОВ МАКРОМИЦЕТОВ

**А.В. Ковалева<sup>1</sup>, М.С. Голубничая<sup>2</sup>, А.С. Панкова<sup>1</sup>, Л.В. Каниболоцкая<sup>1</sup>, А.Н. Шендрик<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Донецкий национальный университет, ул. Университетская, 24, Донецк, 83001 (Украина)

<sup>2</sup>ОСЦИУ «Эрудит», ул. Челюскинцев, 189, Донецк, 83048 (Украина), e-mail: kovaleva.a@bk.ru

Высшие базидиальные макромицеты и продукты их метаболизма являются ценным источником веществ с радиопротекторным, иммуномодулирующим, антивирусным, антибиотическим, антиоксидантным действием. Антиоксидантная, в том числе антирадикальная, активность связывается с наличием в составе плодового тела гриба соединений фенольной природы.

Цель работы – изучение антирадикальной активности водных экстрактов макромицетов, установление взаимосвязи между содержанием фенольных соединений в плодовом теле гриба и антирадикальным действием экстрактов.

Объектами исследования были водные экстракты плодовых тел высших базидиальных макромицетов *B. edulis*, *L. perlatum*, *L. scabrum*, *L. auratiacum*, *H. repandum*, *L. necator*, *S. luteus*, *R. aurea*, *S. bovinus*, *L. resimus*, *L. connatum*, *G. glutinosus*, *X. badius*, *Tr. albobrunneum*. Экстракцию проводили в бидистиллированной воде в течение 3 ч при  $T = 50 \pm 1$  °C. Содержание фенольных соединений в экстракте определили по методу Фолина-Чикольте. Антирадикальную активность исследовали в реакции с дифенилпикрилгидразилом (ДФПГ) и в реакции с катион-радикалом 2,2'-азинобис(3-этилбензотиазолин)-6-сульфоновой кислоты (ABTS<sup>+</sup>) спектрофотометрическим методом. Антирадикальную активность водных экстрактов макромицетов характеризовали величиной  $ТАЕС_{ABTS^{+}}$  и  $ТАЕС_{ДФПГ}$  (Trolox equivalent antioxidant capacity).

Установлено, что водные экстракты исследованных макромицетов поглощают в области 260–300 нм, что может указывать на наличие в экстракте и соединений фенольной природы. Имеется линейная зависимость величины оптической плотности в максимуме поглощения от концентрации фенольных соединений в экстракте. Наибольшее количество фенолов содержится в водном экстракте *B. edulis*. Водные экстракты макромицетов проявляют высокую антирадикальную активность в реакции с радикалами ДФПГ и ABTS<sup>+</sup>. АРА всех исследованных экстрактов в реакции с ABTS<sup>+</sup> выше, чем у водорастворимого аналога витамина Е – тролокса. Антирадикальная емкость *L. connatum*, *G. glutinosus* является максимальной в ряду исследованных экстрактов макромицетов и составляет  $3,7 \pm 0,3$ . В реакции с ДФПГ наибольшей антирадикальной емкостью обладает водный экстракт *H. repandum* ( $3,9 \pm 0,1$ ).

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРЕОБРАЗОВАННОСТИ МЕДА МЕТОДОМ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ $^{13}\text{C}$ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

**И.К. Иванова, В.В. Корякина, Е.Ю. Шиц**

*Институт проблем нефти и газа СО РАН, ул. Октябрьская, 1, Якутск, 677890 (Россия),  
e-mail: iva-izabella@yandex.ru*

Цель исследования – изучение распределения аномеров глюкозы в пробах меда, отличающихся перенесенными температурными воздействиями, для выявления зависимостей их содержания от температуры.

Для изучения состава изомерной смеси углеводов меда был проведен ЯМР – анализ нескольких сортов меда, отличающихся своим геоботаническим происхождением, годом сбора и перенесенными температурными воздействиями: 1) Мед «Разнотравие», урожай 2010 г. (Алтайский край); 2) Мед «Расторопша», урожай 2010 г. (Оренбургская область); 3) Мед «Липовый», урожай 2010 г. (Приморский край); 4) Мед «Гречишный», урожай 2009 г. (Амурский край); 5) Мед «Разнотравие», урожай 2008 г. (Башкирия); образцы №1а–5а – это соответственно пробы №1–5, доведенные на водяной бане до кипения.

$^{13}\text{C}$ -спектры были получены на ЯМР-спектрометре высокого разрешения Avance III фирмы «Bruker», имеющим рабочую частоту по углероду 100 МГц, растворитель – вода с добавлением тяжелой воды ( $\text{H}_2\text{O} : \text{D}_2\text{O} = 9 : 1$ ). Так как глюкоза и фруктоза проявляют кольчато-цепную таутомерию и в водном растворе, через определенный промежуток времени существуют в виде 5 таутомеров:  $\alpha$ - и  $\beta$ -аномеров пиранозных и фуранозных циклических форм и оксо-форме [1], поэтому для чистоты эксперимента нами анализировались свежеприготовленные растворы меда.

Таким образом, проведенный ЯМР-анализ позволил изучить распределение аномеров глюкозы и фруктозы в пробах меда до и после его термической обработки. Показано, что изначально в меде преобладают  $\alpha$ -глюкоза и  $\beta$ -фруктоза. Установлено, что в меде диастереомеры фруктозы содержатся в равновесных концентрациях, поэтому при нагревании их распределение не изменяется. Обнаружено, что отношение  $\alpha$ -/ $\beta$ -форм глюкозы зависит от температуры, что подтверждается расчетом разности свободных конформационных энергий аномерных форм глюкозы. Установлено, что в ненагретом меде значение отношения  $\alpha$ -/ $\beta$ -глюкозы  $> 1$ , поэтому разности их энергий характеризуются отрицательными величинами, а при нагревании меда происходит аномеризация глюкозы, вследствие чего значение отношения становится  $< 1$ , а разности энергий между аномерами – положительными. Следовательно, отношение аномеров глюкозы в меде может выступать как показатель его термической преобразованности.

### Список литературы

1. Ким А.М. Органическая химия. Новосибирск, 2001. 814 с.

## ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЖИРНЫХ КИСЛОТ

**Х.Ф. Чинь, Г.И. Царев, В.И. Роцин**

*Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова, 5,  
Институтский пер., 194021, Санкт-Петербург (Россия), e-mail: phuongzhuk@mail.ru*

Побочные продукты сульфатно-целлюлозного производства, такие как таловое масло (ТМ), смоляные и жирные кислоты таллового масла (ЖКТМ), представляют большой интерес для лесохимических и целлюлозно-бумажных предприятий в плане замены импортного сырья, разработки новых продуктов и технологии, утилизации отходов и т.п. [1]. Талловое масло обычно содержит 25–45% смоляных кислот, 35–45% высших жирных кислот, 3–10% гидроксикислот, 10–20% нейтральных веществ, 1% лигнина. В отличие от ТМ хвойных пород лиственное таловое масло практически не содержит смоляных кислот. Из сырого таллового масла древесины лиственных пород обычной вакуумной дистилляцией с присадкой водяного пара можно выделить до 70% жирных кислот в виде продукта высокой степени чистоты и с высоким содержанием ненасыщенных жирных кислот  $\text{C}_{18}$  [2].

Одним из способов модифицирования таловых продуктов является полимеризация. Продуктами полимеризации являются, в основном, димеры кислот (тримеры и более высокомолекулярные соединения содержатся в незначительных количествах). Димеры жирных кислот применяют в производстве полиамидов, полиэфиров, полиуретанов, специальных красок и косметических средств. В области производства димеров жирных кислот ли-

дируют США и Китай. В последние годы производство димеров в США достигает более 100 тыс., а в Китае более 70 тыс. тонн/год. В США процесс димеризации жирных кислот проводят нагреванием ЖКТМ при температуре 230–350 °С в течение нескольких часов под давлением и в присутствии катализатора – глины монтмориллонит. Продукт разделяется на мономеры и олигомеры. Мономеры используют для производства коммерческой изостеариновой кислоты, а олигомеры подвергают глубокой дистилляции с получением димеров и тримеров [3]. В России проводили димеризацию ТМ методом термоокисления. Процесс проводили в реакторе, в котором талловое масло или жирные кислоты нагревают до температуры 195±5 °С при непрерывном барботировании воздуха. Применение более низкой температуры не позволяет получать окисленное талловое масло или жирные кислоты требуемого качества. В продукте термоокисления ЖКТМ накапливаются окисленные продукты с более низкой молекулярной массой, чем исходные кислоты, в основном, двухосновные кислоты и альдегиды.

К недостаткам термо-окислительного метода димеризации следует отнести образование низкомолекулярных газообразных продуктов, способность таллового масла к самовозгоранию при высоких температурах реакции, трудно контролируемый процесс окисления и сложный состав окисленного продукта. Термический способ под действием катализаторов (метод США) требует высокой температуры, импортный (для России) катализатор, причем иногда требуется предварительная активация катализатора. Снижение температуры димеризации ЖКТМ за счет применения более эффективных катализаторов является наиболее перспективным методом в поиске способа, позволяющего избежать выше упомянутых недостатков.

Из литературы [4] известна возможность кислот Льюиса к ускорению реакции диенного синтеза. Предполагали, что кислоты Льюиса при повышенных температурах, возможно, окажут влияние на миграцию двойных связей в линолевой кислоте с образованием сопряженной системы. Последняя, возможно, окажется способной к реакции диенового синтеза с другой молекулой линолевой или другой ненасыщенной кислотой.

Основным компонентом таллового масла лиственных пород является линолевая кислота. Поэтому необходимо проводить эксперимент в первую очередь с ней. Линолевую кислоту обрабатывали эфиром трифторида бора при температурах 100; 120; 140; 160 °С в течение 7 ч в атмосфере азота. Затем образцы охлаждали и брали пробы для анализа.

Теоретические расчеты показывают, что масса димера линолевой кислоты должна составлять 560,48, а тримера 840,72 массовых единиц. Полученные данные методом масс-спектрометрии высокого разрешения (HR MS ESI) продукта обработки трифторидом бора линолевой кислоты наряду с исходной линолевой кислотой 279,2335 (M-H)<sup>-</sup> показали наличие ионов с массой 559,4692 (M-H)<sup>-</sup>; 561,4878 (M+H)<sup>+</sup>; 583,4672 (M+Na)<sup>+</sup>; 863,7015 (M+Na)<sup>+</sup>. Первые три иона с меньшими массовыми числами могут принадлежать димеру линолевой кислоты, а последний ион – тримеру линолевой кислоты.

Полученные образцы анализировали также методом ЯМР<sup>1</sup>H-спектроскопии. На спектре ЯМР наблюдали изменения в количественном соотношении протонов у атомов углерода фрагментов молекул относительно внутреннего стандарта – сигнала 3,65 м.д. для протонов метильной группы метилового эфира пальмитиновой кислоты, принятой за единицу (табл.).

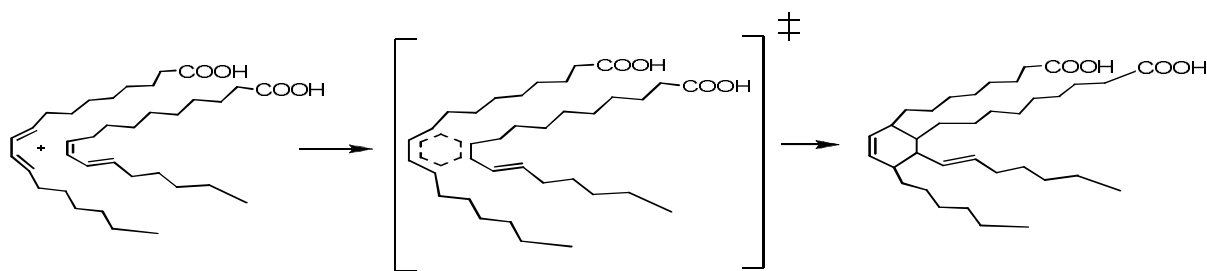
Из результатов анализа методом ЯМР<sup>1</sup>H-спектроскопии следует, что в продуктах реакции при увеличении температуры синтеза снижается интенсивность сигнала в области 2,74–2,77 м.д. протонов метиленовой группы, находящейся между двумя двойными связями в молекуле линолевой кислоты. Снижается также интенсивность сигналов протонов метиленовых групп, находящихся рядом с двойными связями (2,01–2,06 м.д.) и протонов у атомов углерода двойных связей (5,33–5,35 м.д.). При 160 °С сигнал при 2,74–2,77 почти полностью исчезает, интенсивность сигнала при 2,01–2,06 м.д. уменьшается на одну четверть, а сигнала при 5,33–5,35 м.д. более чем в два раза.

Исходя из полученных данных масс-спектрометрии и ЯМР<sup>1</sup>H-спектроскопии можно предположить, что основным продуктом из линолевой кислоты в условиях обработки трифторидом бора является ее димер. Возможен вариант получения димера по следующей схеме при вероятном образовании сопряженной системы двойных связей из изолированных двойных связей линолевой кислоты под действием трифторида бора.

Интенсивность некоторых сигналов на ЯМР<sup>1</sup>H-спектрах линолевой кислоты до и после обработки трифторидом бора

| Продукт                                        | Интенсивность сигнала на ЯМР <sup>1</sup> H-спектрах, м.д. |           |      |            |
|------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------|------|------------|
|                                                | 2,01–2,06                                                  | 2,74–2,77 | 3,65 | 5,33–5,35  |
| Исходная линолевая кислота                     | 27,06                                                      | 10,56     | 1    | 25,00      |
| Продукт обработки линолевой кислоты при 100 °С | 28,26 (104) *                                              | 7,94 (75) | 1    | 22,42 (90) |
| при 120 °С                                     | 25,83 (95)                                                 | 8,70 (82) | 1    | 20,91 (84) |
| при 140 °С                                     | 26,27 (97)                                                 | 4,35 (41) | 1    | 17,68 (71) |
| при 160 °С                                     | 20,81 (77)                                                 | 0,65 (6)  | 1    | 10,45 (42) |

(\*) в скобках процент к интенсивности сигнала исходной кислоты.



Кроме основного направления реакции димеризации, судя по появлению сигналов протонов в области 6–7 и 4,8–5 м.д., существуют и другие направления реакции.

### Список литературы

1. Царев Г.И., Некрасова В.Б. Побочные продукты производства сульфатной целлюлозы и их использование при получении древесных плит: Обзор. информ. М., 1985. 40 с.
2. Зандерманн В. Природные смолы, скипидары, талловое масло. М., 1964. 576 с.
3. Breuer T.E. Dimer Acids // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology: J.I. Kroschwitz (ed.). 4th Ed., Wiley, New York, 1993. V. 8. Pp. 223–237.
4. Сמיד В.А., Дильман А.Д. Основы современного органического синтеза. М., 2009. 750 с.

### СОСТОЯНИЕ ВОДЫ В БИОМАТРИЦЕ ЛИСТА ЛАВРА

К.В. Зубов<sup>1</sup>, А.В. Зубов<sup>2</sup>, В.А. Зубов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Компания «A IST H&C», Отд. НИР, PF 520253, D-17192 Гросс Гиевигц, (Германия),  
e-mail: aist@zubow.de

<sup>2</sup>Институт информатики, Университет им. Гумбольда, D-12489 Берлин, Рудовершоссе, 25, дом III,  
3-й коридор, дом Ёохана фон Ноймана (Германия),  
e-mail: zubow@informatik.hu-berlin.de

Применение гравитационной масс спектроскопии (ГМС, ранее называемой как спектроскопия мерцаний в шумах (СМШ) [1]) в технологиях «зеленой химии» открывает интересные перспективы неразрушающего контроля растений, исследования динамики их развития, переработки и даже классификации. Ниже на простых примерах мы попытались показать только некоторые возможности ГМС. Так, при исследовании листа вечно-зеленого растения (рис. 1) обнаруживается знакомая картина сигналов кластеров воды [2] и типичных скоплений сигналов от структур субмицеллярного (интервал *C*) и мицеллярного (интервал *D*) построения [3].

Из рисунка видно присутствие скоплений сигналов от осциллирующих масс значительно больших, чем кластеры интервала *D* мицеллярного построения. Ими могут быть скопления масс, являющихся структурными элементами биоматрицы листа. Наличие интервалов *C*, *D*, *E*, *F* и *G*, *H* в структуре листа и таковых в структурах других веществ, исследованных нами ранее [5], есть свидетельство общего механизма образования сгустков масс в молекулярной материи, которое происходит в стоячих волнах белых гравитационных шумов, пронизывающих планету Земля [3]. Следовательно, можно говорить о присутствии и в растениях новой формы молекулярной материи.

ГМС-спектр этого же листа в том же месте после его естественного высыхания представлен на рисунке 2.

Как видно из этого спектра, удаление воды из биоматрицы листа лавра приводит к разрушению дальнего порядка в области больших масс, чем  $\log m = 4,7$ . Число видов осцилляторов при этом резко уменьшается с 901 до 708, уменьшается и доля видов плотных кластеров (носителей потенциальной энергии воды) с 46 до 42%, а средняя молекулярная масса всех кластеров возрастает более чем в два раза, с 43 до 93 млн Дальтон. В области осцилляций меньших масс обнаруживаются сигналы сгустков от плотных структур, образованных каркасом безводной биоматрицы сухого листа лавра. Между  $\log m = 7,20$  и  $\log m = 7,79$  отсутствуют какие-либо сигналы от сгустков масс (показано стрелкой). То же можно сказать и о кластерах в диапазоне *F* (рис. 1). Форма скопления сигналов в областях *G* и *H* сильно нарушена, но при внимательном рассмотрении можно заметить, что основные элементы контуров сигналов сохранились. Следовательно, их формирование каким-то образом связано с присутствием в биоматрице воды.

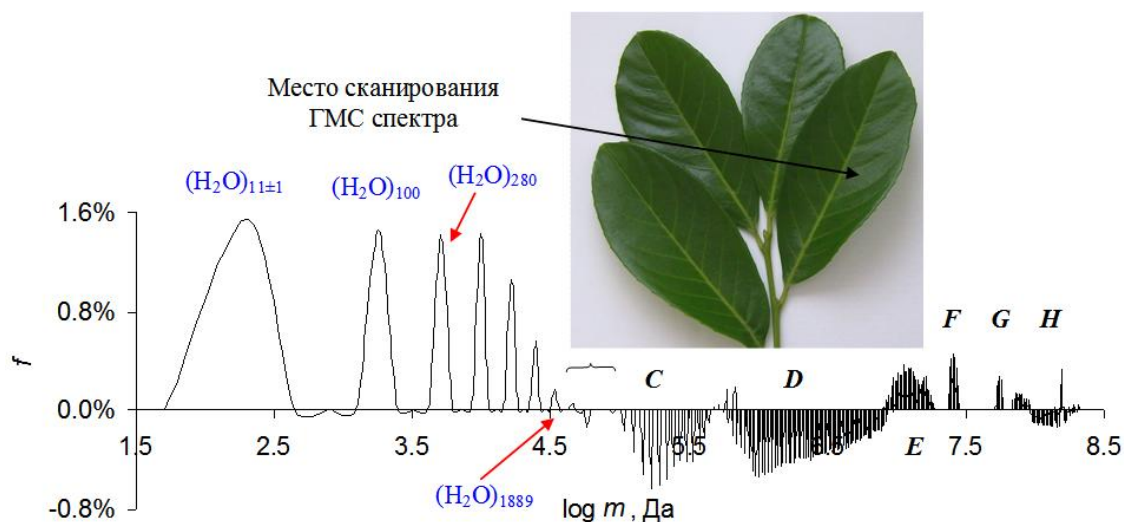


Рис. 1. ГМС-спектр листа вечнозеленого лавра (13.11.2007), слабая ударная волна ( $p < 1 \text{ Н/м}^2$ ), константа Зубова ( $Z$ ) взята равной  $6.4 \cdot 10^{-15} \text{ Н/м}$ , число видов кластеров/доменов ( $N = 901$ ), доля плотных кластеров ( $D_n = 46\%$  для  $f < 0$ ) и средняя масса кластеров в данном ансамбле масс ( $M_{\text{ГМС}} = 43,201,325$  Дальтон) [4]

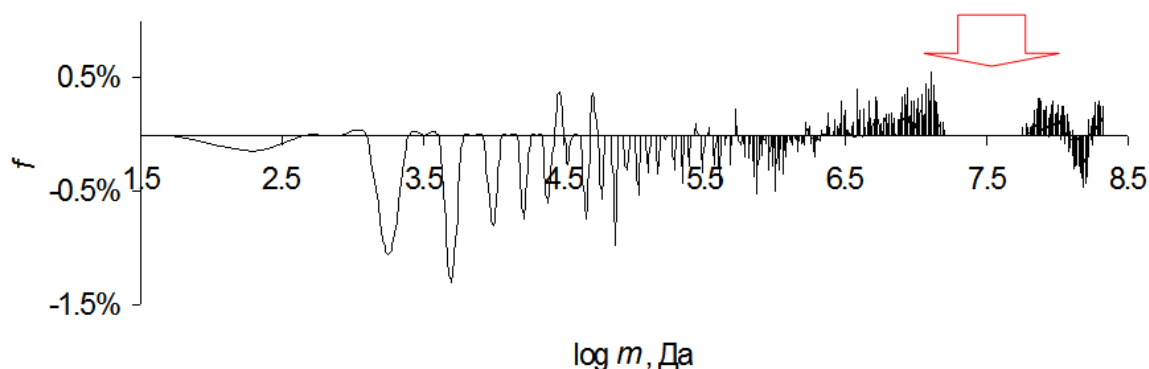


Рис. 2. ГМС-спектр, высушенного (378 К) листа вечнозеленого лавра (смотри рис. 1),  $p < 1 \text{ Н/м}^2$ ,  $Z = 6.4 \cdot 10^{-15} \text{ Н/м}$ ,  $N = 708$ ,  $D_n = 42\%$  и  $M_{\text{ГМС}} = 92,518,741$  Да

В большом диапазоне **D+E** произошли сильные разрушения мицеллярных структур и, по-видимому, их ассоциатов. Однако и в нем сохранились некоторые скопления сигналов, присутствующих в свежем листе лавра. По всему спектру прослеживается совпадение большей части сигналов с сигналами масс в исходном листе лавра. Значит, и в этом случае белые гравитационные шумы (БГШ) принудительно формируют (разрешают) в биоматрице кластеры/домены вне зависимости от присутствия в нем структурирующей биополимеры воды [3].

Чтобы получить более полное представление о состоянии воды в биоматрице листа, он был исследован третий раз, для этого лист лавра после сушки (рис. 2) был помещен на 24 ч в воду и после его набухания (восстановление эластичности) в том же месте был снят его ГМС-спектр на условиях, совпадающих с условиями рисунков 1 и 2. На рисунке 3 представлен ГМС-спектр набухшего в воде листа лавра.

Сопоставим полученные результаты с данными для исходного образца листа (рис. 1). Средняя молекулярная масса всех кластеров в набухшем листе практически совпала с таковой в исходном листе. То же можно сказать и о долях плотных кластеров, число видов которых не совпало только на 10%. В набухшем листе их оказалось несколько больше, чем в исходном, 1024 и 901 соответственно. В ГМС-спектре набухшего в воде листа лавра, присутствуют все основные скопления сигналов кластеров, которые имеют место в исходном образце. Можно говорить о почти полном восстановлении дальнего порядка в биоматрице. Но такой лист мертв, следовательно, необходимо заострить внимание на мелких деталях отличий. К ним относятся, например, диапазон сигналов, обозначенный фигурной скобкой, слияние интервалов **C** и **D**, недостаточная развитость семейства сигналов в диапазоне **E** и несколько уширенные скопления сигналов в диапазоне **F** и **G**.

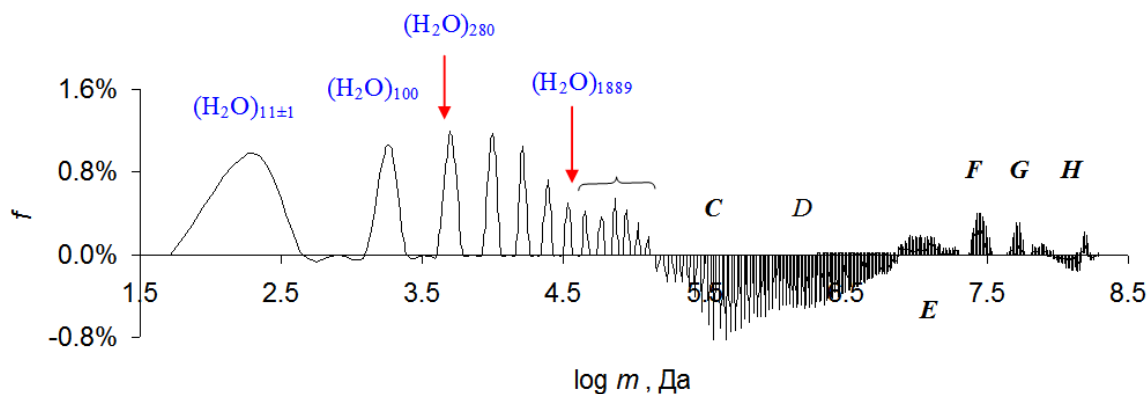


Рис. 3. ГМС-спектр набухшего в воде, предварительно высушенного (378 К) листа вечнозеленого лавра (рис. 2),  $p < 1 \text{ Н/м}^2$ , константа Зубова взята равной  $6.4 \cdot 10^{-15} \text{ Н/м}$ ,  $N = 1024$ ,  $D_n = 49 \%$  и  $M_{\text{ГМС}} = 43,961,124 \text{ Да}$

Находящиеся в равновесии плотные и рыхлые кластеры воды дают слабые сигналы из-за эффекта взаимогашения, и потому на рисунке 1 они не выражены (обозначены фигурной скобкой). В набухшем же образце в этом диапазоне обнаруживается сдвиг их в сторону доминирования рыхлых структур. Можно полагать, что при термообработке и удалении воды произошли такие нарушения в структуре биоматрицы, которые приводят к изменению равновесия плотный – рыхлый для кластеров воды. Слияние диапазонов *C* и *D* может являться главным следствием разрушения биоматрицы листа обезвоживанием. Этот процесс можно представить как результат распада мицеллярных структур до составляющих их субмицеллярных образований. Он аналогичен, описанному в [4], процессу термического восстановления мицеллярной структуры казеинов. Следовательно, этот процесс является общим для природных полимеров, каковым является казеин и биоматрица листа, а механизм энергетического формирования субмицеллярной и мицеллярных структур в них одинаков.

**Заключение.** Новая форма молекулярной материи представлена в растениях дальним порядком кластеров воды, сгустками масс субмицеллярного и мицеллярного типа, ассоциатов мицелл и более крупных образований смешанного строения.

Ансамбль кластеров воды в биоматрице листа выражен простейшими молекулярными рыхлыми сгустками с массами, соответствующими  $11 \pm 1$ , 100, 280, 545, 903, 1351 и 1889 молекул воды, которые находятся в термодинамическом равновесии с углеводородным каркасом биоматрицы и другими компонентами листа.

Принудительное удаление из биоматрицы листа воды приводит к разрушению гармоний в скоплениях сигналов крупных кластеров, соответствующих субмицеллярным и мицеллярным структурам. Сильные изменения наблюдаются только в области очень крупных кластеров.

Набухание высушенной биоматрицы листа в воде приводит к почти полному восстановлению ее структуры на уровне дальнего порядка.

### Список литературы

1. Zubow K., Zubow A.V., Zubow V.A. Water Clusters in Plants. Fast Channel Plant Communications. Planet Influence // Journal of Biophysics Chemistry. 2010. Vol. 1, N1. Pp.1–11.
2. Zubow K., Zubow A.V., Zubow V.A. Molecular Cluster Distribution in Sea Water Near the Wall. Antifouling aspect // Journal of Clusters. 2011. V. 22, N4. Pp. 603–619.
3. Zubow K.V., Zubow A.V., Zubow V.A. Ensemble of Clusters – New Form of Molecular Matter, Risks and Chances. Zubow Equations // In Advances in Chemistry Research. 2010. V. 5. Pp. 107–145.
4. Зубова К.В., Зубов А.В., Зубов В.А. Использование спектроскопии мерцаний в шумах для неразрушающего анализа наноструктур // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74, № 9. С.40–45.
5. Зубов К.В., Зубов В.А., Зубов А.В. Новая форма молекулярной материи. Процессы. Поля. Берлин, 2010, электронная книга (www.zubow.de), 883 с.

## МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТЫ СТЕБЛЕЙ, ЛИСТЬЕВ И СОЦВЕТИЙ *FILIPENDULA ULMARIA* (L) MAXIM

**И.Д. Зыкова, А.А. Ефремов, В.С. Герасимов, А.А. Лешок**

Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия),  
e-mail: izeykova@sfu-kras.ru

Известно, что макро- и микроэлементы, входящие в состав растения, оказывают немаловажное влияние на проявление биологической активности суммарных извлечений, получаемых из них [1]. Кроме того, знания о содержании макро- и микроэлементов в растениях позволяют целенаправленно использовать их для профилактики и лечения заболеваний человека. Поэтому исследование элементного состава сырьевой части перспективных для внедрения в медицинскую практику лекарственных растений является в настоящее время востребованным.

В этом плане представляет интерес *Filipendula Ulmaria* (L) Maxim семейства *Rosaceae* (лабазник вязолистный) – многолетнее лекарственное растение, издавна применяющееся в научной медицине и обладающее широким спектром фармакологического действия [2–4]. На территории Красноярского края весьма распространенное растение во всех районах лесной и степной зон [5]. Элементный состав лабазников изучался в условиях европейских регионов [6], Северного Алтая [7]. В задачу данной работы входило изучение минерального состава надземных органов лабазника вязолистного, произрастающего в окрестностях Красноярска.

Сбор исследуемого материала (соцветий, листьев и стеблей *F. ulmaria*) осуществляли в окрестностях г. Красноярска вдали от селитебных территорий в фазе цветения растения в июле месяце. Сырье сушили до воздушно-сухого состояния. 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-х параллельных пробах путем озоления измельченных образцов в муфельной печи при температуре 550–600 °С при доступе воздуха до полного озоления. Полученную золу после охлаждения взвешивали на аналитических весах. Зольность листьев составила  $7,2 \pm 0,2\%$ , стеблей и соцветий –  $2,4 \pm 0,1$  и  $6,8 \pm 0,2\%$  соответственно.

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.

Известно, что содержание макро- и микроэлементов в растениях варьирует в широких пределах в зависимости от анализируемого органа, фазы развития растения и при изменении ландшафтно-геохимических условий их произрастания [8]. При сравнительном анализе исследуемых образцов нами было отмечено варьирование в содержании отдельных жизненно важных и токсичных элементов в зависимости от исследуемого органа растения. По качественному составу элементов образцы идентичны. В результате анализа травы лабазника вязолистного были определены концентрации 24 биоэлементов (табл.).

На основании полученных данных были выявлены ряды накопления элементов:

для стеблей –  $Cd < Co < V < Pb < Ni < Ti < Ba < Cu < Ca < Zn < Mn < B < Fe < Sr < Si$ ;

для листьев –  $Cd < Co < V < Ni < Pb < Cu < Ti < Zn < Ca < Mn < Ba < B < Sr < Fe < Si$ ;

для соцветий –  $Cd < Co < V < Pb < Ni < Cu < Ti < Ba < Ca < Zn < Mn < B < Sr < Fe < Si$ .

Содержание таких элементов как Be, Bi, Ga, In, Sn, Sb, Se составляет меньше 0,01–0,03 мг/кг.

Согласно литературным данным, многие лекарственные растения, обогащенные флавоноидами, одновременно являются и кремнефильными растениями [9]. Лабазник вязолистный не является здесь исключением. Большое количество кремния содержится в листьях растения (614,0 мг/кг). Высокое содержание стронция (который также локализуется в листьях) может быть связано с высокой подвижностью  $^{90}\text{Sr}$  и быстрым поглощением его растением [10]. Цинк, медь и никель аккумулируются в основном в генеративных органах – соцветиях. Вероятно, это объясняется необходимостью данных элементов для завершения жизненного цикла растения и развития жизнеспособных семян.



Нормальное содержание кадмия в растениях 0,05–0,20 мг/кг [11]. Из данных, приведенных в таблице, видно, что в лабазнике вязолистном содержание кадмия увеличивается в ряду стебель – листья – соцветия, оставаясь при этом ниже нормы.

Из исследуемых органов изучаемого растения для приготовления лекарственных форм (настоев, отваров), в виде которых они употребляются человеком в процессе лечения, чаще всего используются соцветия. Поэтому представляло интерес установить особенности перехода различных химических элементов в приготовленный из соцветий настой по распространенной в официальной медицине схеме: одна столовая ложка сырья заливается стаканом кипятка и настаивается в термосе 1 ч. Было отмечено, что извлечение металлов из растительного сырья в водный настой происходит неравномерно. Так, самый большой процент перехода обнаружен для цинка (72,0%), далее следуют кобальт (58,3%), свинец (38,1%), бор (35,4%), железо (30,4%), барий (13,0%), стронций (13,0%). Определение содержания титана и ванадия в настое находится за пределами чувствительности выбранного нами аналитического метода.

Таким образом, в лабазнике вязолистном, произрастающем в окрестностях г. Красноярск, концентрации выбранных нами для определения химических элементов укладываются в диапазон нормального функционирования растения. Содержания элементов, определяемых в водном растворе, приготовленном из соцветий лабазника вязолистного, не превышают их предельно допустимые концентрации [12], что позволяет использовать данную лекарственную форму безопасно для здоровья.

Содержание элементов в различных органах лабазника вязолистного, мг/ кг абс. сух. растения

| Элемент | Содержание |        |          |
|---------|------------|--------|----------|
|         | стебли     | листья | соцветия |
| B       | 6,1        | 43,1   | 25,8     |
| Ba      | 2,1        | 26,3   | 19,2     |
| Co      | 0,02       | 0,10   | 0,12     |
| Be      | <0,01      | <0,02  | <0,03    |
| Bi      | <0,01      | <0,02  | <0,03    |
| Ca      | 3,3        | 19,3   | 20,2     |
| Cu      | 2,9        | 5,2    | 7,1      |
| Cd      | 0,0004     | 0,003  | 0,008    |
| Fe      | 11,4       | 196,0  | 133,6    |
| Mn      | 4,6        | 36,4   | 24,3     |
| Ga      | <0,01      | <0,02  | <0,03    |
| In      | <0,01      | <0,02  | <0,03    |
| Ni      | 0,3        | 0,6    | 2,7      |
| Pb      | 0,1        | 1,1    | 0,8      |
| Sb      | <0,01      | <0,02  | <0,03    |
| Se      | <0,01      | <0,02  | <0,03    |
| Si      | 68,3       | 614,0  | 422,0    |
| Sn      | <0,01      | <0,02  | <0,03    |
| Sr      | 22,7       | 69,0   | 56,6     |
| Ti      | 0,8        | 7,5    | 7,1      |
| V       | 0,03       | 0,47   | 0,32     |
| Zn      | 3,6        | 16,0   | 22,0     |

### Список литературы

1. Кукушкин Ю.Н. Химические элементы в организме человека // Соросовский образовательный журнал. 1998. №5. С. 54–58.
2. Шанцер И.А. Лабазники. М., 2001. 32 с.
3. Растения в медицине / под ред. Б.Р. Волынского. Саратов, 1989. 517 с.
4. Махлаюк В.П. Лекарственные растения в народной медицине. М., 1992. 477 с.
5. Махов А.А. Зеленая аптека. Красноярск, 1993. 528 с.
6. Бубенчикова В.Н., Сухомлинов Ю.А. Минеральный состав растений рода Лабазник // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2006. №1. С. 189–190.
7. Мешкина С.С., Ельчинова О.А., Шаховцева Е.В. Микроэлементы в растениях Северного Алтая // Ползуновский вестник. 2006. №2. С. 291–295.
8. Алексеенко В.А. Основные факторы накопления химических элементов организмами // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7. №8. С. 20–24.
9. Колесников М.П. Формы кремния в растениях // Успехи биологической химии. Т. 41. 2001. С. 301–332.
10. Тихомиров Ф.А., Санжарова Н.И., Смирнов Е.Г. Накопление <sup>90</sup>Sr травянистыми растениями луга и леса // Лесоведение. 1976. №5. С. 78–84.
11. Ильин В.Б., Юданова Л.А. Тяжелые металлы в почвах и растениях // Поведение ртути и других металлов в экосистемах. Часть II. Процессы биоаккумуляции и экотоксикология. Новосибирск, 1989. С. 6–47.
12. 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.

### МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ *RUMEX CONFERTUS* WILLD.

**А.С. Ибраева, Ю.А. Литвиненко**

Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, пр. Аль-Фараби, 71, Алматы, 050038  
(Казахстан), e-mail: ibraieva.amina@mail.ru

Род *Rumex* L. (щавель) в мировой флоре насчитывает около 150 видов растений, из них 49 видов описаны во Флоре СССР и 23 вида произрастают в Казахстане.

Из 49 видов Флоры СССР только один вид, щавель конский, используется официальной медициной. Четыре казахстанских вида щавелей: тяньшанский, русский, пирамидальный и Маршалловский введены в медицину по результатам работ кафедры органической химии и химии природных соединений.

На данный момент исследованы только корни щавеля конского (*Rumex confertus Willd.*) и установлено, что в корнях содержится большое количество БАВ, витаминов, и микроэлементов. Это дает возможность полагать, что и в надземной части будут содержаться эти же вещества. Так как сбор, обработка надземной части более удобна, и экономически менее затратная, то выделение биологически активных веществ будет более целесообразным из надземной части *Rumex confertus Willd.* Поэтому данное исследование является актуальным и имеет социальное значение, поскольку позволит расширить ассортимент лекарственных средств Республики Казахстан, производимых из местного, дикорастущего, возобновляемого растительного сырья.

**Цель** данного исследования – оценка качественного состава основных групп БАВ и определение макро- и микроэлементов в надземной части *Rumex confertus Willd.*

Оценка состава основных групп БАВ была проведена на основе качественных реакций с использованием специфических проявителей, по результатам которой было обнаружено наличие 11 групп БАВ (углеводы, флавоноиды, полифенолы, amino- и фенолокислоты, дубильные вещества, алкалоиды, полисахариды, гликозиды, кумарины, каротиноиды).

Качество лекарственного растительного сырья зависит от содержания не только биологически активных веществ, но и химических элементов. Количественное содержание макро- и микроэлементов надземной части щавеля конского определяли из зольных остатков, полученных по методике ГФ XI. Данные приведены в таблице.

Количественное содержание макро- и микроэлементов в надземной части щавеля конского (в мг и процентах)

| Элемент  | Содержание в 2 г сырья |        | Элемент | Содержание в 2 г сырья |         |
|----------|------------------------|--------|---------|------------------------|---------|
|          | мг                     | %      |         | мг                     | %       |
| Железо   | 1,6                    | 0,088  | Цинк    | 0,65                   | 0,035   |
| Калий    | 508,8                  | 27,23  | Свинец  | 0,05                   | 0,0029  |
| Кальций  | 108,5                  | 5,809  | Кадмий  | 0,004                  | 0,00022 |
| Магний   | 69,5                   | 3,721  | Натрий  | 8,3                    | 0,443   |
| Марганец | 0,5                    | 0,027  | Никель  | 0,03                   | 0,0016  |
| Медь     | 0,09                   | 0,0049 |         |                        |         |

По-видимому, в растениях рода щавель, действующим началом являются полифенольные соединения, кумарины, витамины, углеводы, полисахариды, так как они в большом количестве из почвы извлекают цинк, марганец и магний, что хорошо согласуется с литературными данными о биосинтезе и свойствах полифенолов.

Таким образом, избирательная способность к накоплению определенных макро- и микроэлементов может стать видовым признаком растения.

Дальнейшее изучение химического состава и свойств щавеля конского продолжается.

## МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ ЩАВЕЛЯ ТЯНЬ-ШАНЬСКОГО (*RUMEX TIANSCHANICUS* A. LOS.)

**Ю.М. Ершова, Ю.А. Литвиненко**

Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, пр. Аль-Фараби, 71, Алматы, 050038  
(Казахстан), e-mail: y\_yulia@inbox.ru

Род *Rumex L.* (щавель) в мировой флоре насчитывает около 150 видов растений, из них 49 видов описаны во Флоре СССР и 23 вида произрастают в Казахстане.

Все щавели известны как источники антрахинонов, флавоноидов, дубильных и других биологически активных веществ, поэтому многие виды используются в официальной и народной медицине в качестве вяжущих, противовоспалительных, противоопухолевых, бактерицидных, антидерматических и других средств.

Важное место занимают макро- и микроэлементы, которые тесно связаны с функцией витаминов и обменными процессами в организме. Поэтому, растения рода *Rumex*, действующим началом которых являются полифенольные соединения, в большом количестве извлекают из почвы медь, цинк, марганец, магний и железо, что хорошо согласуется с литературными данными о биосинтезе и свойствах полифенолов, витаминов, кумаринов, полисахаридов и углеводов.

Объектом нашего исследования является надземная часть щавеля тянь-шаньского (*Rumex tianschanicus* A. Los.), собранная в горной области Алматы.

Количественное содержание макро- и микроэлементов зольного остатка определяли методом атомно-адсорбционной спектроскопии на приборе «ASSIN» фирмы «Карл Цейс». Данные по минеральному составу представлены в таблице.

Из данных таблицы следует, что по количественному содержанию в надземной части щавеля тяньшанского доминируют следующие элементы: калий, кальций, магний, натрий и железо. Кроме того, показано, что количество тяжелых металлов не превышает допустимые нормы их наличия в лекарственном сырье.

Таким образом, на элементный состав растений оказывают влияние естественные и антропогенные факторы зон произрастания: вид почвы, ее физические свойства и химическое состояние; географическое расположение района; климатические условия; вид, сорт и стадия вегетации растений; источники орошения и другие, что следует учитывать при заготовке сырья.

Изучение химического состава надземной части щавеля тяньшанского (*Rumex tianschanicus* A. Los.) продолжается.

Макро- и микроэлементный состав надземной части *Rumex tianschanicus* A. Los., в процентах (%)

| Pb     | Cd     | Zn     | Cu     | Mn     | Ni     | Fe     | Ca     | Mg     | K       | Na     |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|
| 0,0037 | 0,0009 | 0,0971 | 0,0044 | 0,0396 | 0,0056 | 0,1274 | 5,7064 | 2,9156 | 32,1669 | 0,5565 |

## ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ ЛАБАЗНИКА ВЯЗОЛИСТНОГО И СУММАРНОГО ВОДНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ НЕГО

М.Ю. Круглова, Д.С. Круглов

Новосибирский государственный медицинский университет, Красный пр., 52, Новосибирск, 630091  
(Россия), e-mail: masher8607@mail.ru

Лабазник вязолистный (*Filipendula ulmaria* Maxim.) – многолетнее травянистое растение семейства *Rosaceae*, ареал которого охватывает лесную и лесостепную зоны Европейской России, Северного Кавказа, Западной и Восточной Сибири. Л.вязолистный издавна применяется в научной медицине, и фитопрепараты на его основе обладают широким спектром фармакологической активности. В народной медицине настой и отвар травы *F. ulmaria* используют в качестве противовоспалительного и ранозаживляющего средства. Отвар и настой цветков проявил в эксперименте выраженный гастро-, гепато-, вазо-, церебропротективные и противодиабетические свойства [2].

Влияние фитопрепаратов из лабазника на организм человека определяется действием преимущественно биологически активных соединений вторичного метаболизма растения – дубильных веществ, фенолкарбоновых кислот, флавоноидов и эфирных масел [1].

В тоже время, терапевтическая эффективность препаратов, получаемых из растительного сырья, зависит не только от состава вторичных метаболитов органической природы, содержащихся в том или ином растении, но и от структуры микроэлементного комплекса, присутствующего в нем. Микроэлементы, в свою очередь, чрезвычайно важны для организма человека. Они входят в состав ряда ферментов, принимают участие в окислительно-восстановительных и антиоксидантных реакциях, необходимы для нормального гемопоеза, большое значение имеют для метаболизма белков, углеводов, холестерина, фосфорсодержащих соединений, костной ткани. Нормальный уровень микроэлементов необходим для полноценного функционирования нервной, эндокринной, репродуктивной и иммунной систем. Дисбаланс микроэлементов приводит к различным патологиям, и своевременное восстановление микроэлементного гомеостаза является необходимым средством профилактики различных микроэлементозов.

В этом плане растения являются перспективными источниками естественного минерального комплекса. В растительном организме комплекс микроэлементов находится в органически связанной форме и имеет достаточно высокую биодоступность для организма.

Вместе с тем наличие в нативном растительном сырье необходимых микроэлементов не гарантирует их присутствия в экстемпоральных лекарственных формах, поскольку извлечение микроэлементов из сухого сырья в жидкую форму (настой или отвар) регулируется сложными физико-химическими процессами, которые зависят от большого числа факторов. В связи с этим актуальным является определение содержания элементов в нативном сырье л.вязолистного и в суммарных извлечениях, получаемых из указанного сырья, а также сравнение качественного состава и количественного содержания микроэлементов в сырье и в экстемпоральной лекарственной форме.

В качестве объектов исследования использовали надземную часть л. вязолистного, собранную в фазе цветения на территории Новосибирской области, и суммарные извлечения, приготовленные из сухого растительного сырья.

Высушенное сырье измельчали до частиц, проходящих сквозь сито с размером ячейки 1 мм. Из измельченного сырья отбирались образцы для анализа, которые подвергались кислотному разложению смесью кислот с использованием систем микроволновой пробоподготовки.

Для исследования содержания микроэлементов в жидкой лекарственной форме 1 г сырья помещали в колбу, заливали водой очищенной и экстрагировали на кипящей водяной бане в течение 1 ч. Экстракцию повторяли дважды. Полученные извлечения фильтровали и объединяли. Из полученного извлечения отбирали аликвоту 10 мл, в которой определяли содержание микроэлементов. Содержание микроэлементов в сухих образцах и в аликвоте суммарного извлечения определялось методом масс-спектропии с индуктивно связанной плазмой на приборе «ELAN-DRC» [3]. Анализируемые элементы были разделены с учетом их жизненной необходимости на четыре группы [4]:

1. Необходимые (эссенциальные) – Fe, Cu, Zn, Co, Mo, Se, Mn, P, K, Ca, Mg;
2. Условно-эссенциальные – As, Br, Li, V;
3. Токсичные – Cd, Pb, Hg, Be, Ba, Bi
4. Потенциально-токсичные – Au, Ag, Ti, U, W, Sn, Zr.

По полученным данным рассчитывали коэффициент извлекаемости элементов, показывающий массовую долю каждого микроэлемента, перешедшую в водное извлечение.

Коэффициент извлечения рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{V \cdot C_1}{m \cdot C_0} \cdot 100$$

где  $\alpha$  – 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, мкг/г.

Содержание микроэлементов в нативном сырье лабазника вязолистного и в водном извлечении из него

| Элемент                              | Содержание в сырье, мкг/г | Содержание в извлечении, мг/л | $\alpha$ , % |
|--------------------------------------|---------------------------|-------------------------------|--------------|
| Необходимые (эссенциальные) элементы |                           |                               |              |
| Ca                                   | 6138,0                    | 5,31                          | 4,3          |
| Co                                   | 0,072                     | 0,00042                       | 29,2         |
| Cu                                   | 7,7                       | 0,089                         | 57,8         |
| Fe                                   | 96,0                      | 0,1                           | 5,2          |
| K                                    | 18699,0                   | 211,0                         | 56,4         |
| Mg                                   | 2587,0                    | 41,5                          | 80,2         |
| Mn                                   | 466,0                     | 0,21                          | 2,3          |
| Mo                                   | 1,2                       | 0,0015                        | 6,3          |
| P                                    | 2513,0                    | 40,9                          | 81,4         |
| Se                                   | 0,36                      | 0,005                         | 69,4         |
| Zn                                   | 24,0                      | 0,23                          | 47,9         |
| Условно-эссенциальные элементы       |                           |                               |              |
| As                                   | 1,0                       | 0,002                         | 10,0         |
| Br                                   | 24,0                      | 0,025                         | 5,2          |
| Li                                   | 20,0                      | 0,11                          | 27,5         |
| V                                    | 2,5                       | 0,002                         | 4,0          |
| Токсичные элементы                   |                           |                               |              |
| Cd                                   | 0,012                     | 0,0001                        | 41,7         |
| Ba                                   | 37,0                      | 0,03                          | 4,1          |
| Be                                   | 0,011                     | 0,0001                        | 45,5         |
| Bi                                   | 0,004                     | 0,00005                       | 62,5         |
| Hg                                   | 0,003                     | 0,00005                       | 83,3         |
| Pb                                   | 0,34                      | 0,0015                        | 22,1         |
| Потенциально-токсичные элементы      |                           |                               |              |
| Ag                                   | 0,008                     | 0,0001                        | 62,5         |
| Au                                   | 0,003                     | 0,00005                       | 83,3         |
| Sn                                   | 0,81                      | 0,0002                        | 1,2          |
| Ti                                   | 1,5                       | 0,0073                        | 24,3         |
| U                                    | 0,01                      | 0,00005                       | 25,0         |
| W                                    | 0,058                     | 0,0001                        | 8,6          |
| Zr                                   | 0,031                     | 0,0002                        | 32,3         |

Анализ полученных данных (табл. 1) позволяет разделить микроэлементы по их извлекаемости на 3 основные группы:

– микроэлементы, переходящие в суммарное извлечение в весьма незначительном количестве – Fe, Ca, Mn, Mo, Br, V, Ba, Sn, W, – менее 10% от содержания в нативном сырье, что может быть связано с плохой растворимостью соединений, в состав которых входят указанные элементы;

– микроэлементы, переходящие в суммарное извлечение в достаточно больших количествах (более 40%) – Se, K, Mg, P, Zn и Cu

– микроэлементы, переходящие в лекарственную форму в малых количествах (около 25%). В этой группе практически нет биогенных для организма человека элементов. При этом необходимо заметить, что содержание токсичных и условно-токсичных элементов в исходном сырье не превышает допустимые нормы, а в суммарном извлечении с учетом ограниченной извлекаемости их содержание еще меньше.

В то же время, с учетом физиологической роли рассмотренных элементов [5], можно заметить, что присутствие эссенциальных элементов может вносить или усиливать отдельные компоненты фармакологической активности суммарного извлечения из л.вязолистного: – антиоксидантную (Se); регулирующую водный баланс и нормализующую ритм сердца (K); активирующую деятельность ферментов, ответственных за дыхание (Mg); улучшающую энергетическое обеспечение ферментных систем (P); регулирующую физиологические процессы в организме (Zn); улучшающую снабжение клеток кислородом (Cu). В результате проведенной работы можно сделать следующие выводы:

1. Микроэлементы характеризуются различной степенью извлекаемости растительного сырья, и микроэлементный состав сухого сырья и жидкой лекарственной формы, получаемой из него, различен;

2. Экстемпоральные лекарственные средства из л.вязолистного содержат в основном такие эссенциальные элементы, как Se, K, Mg, P, Zn и Cu, и могут быть рекомендованы в качестве антиоксидантного и общеукрепляющего средства.

#### Список литературы

1. Барнаулов О.Д. Поиск и фармакологическое изучение фитопрепаратов, повышающих резистентность организма к повреждающим воздействиям, оптимизирующих процессы репарации и регенерации : дис. .... д-ра мед. наук. Л., 1988. 487 с.
2. Круглов Д.С. Индивидуальная изменчивость элементного состава надземной части *Pulmonaria Mollis*. Hornem. // Химия растительного сырья. 2010. №1. С. 131–136.
3. Кудрин А.В., Громова О.А. Микроэлементы в иммунологии и онкологии. М., 2007. 544 с.
4. 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. 520 с..
5. Тутельян В.А., Кукуес В.Г. Витамины и микроэлементы в клинической фармакологии. М., 2001. 489 с.

#### ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРАЛЬНЫХ И ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭКСТРАКТОВ СМЕСЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

**Е.С. Шичкина, П.Н. Саввин, Е.В. Комарова, В.М. Болотов**

*Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр. Революции, 19, Воронеж, 394036 (Россия), e-mail: DrozdSh@mail.ru*

История применения натуральных красителей (цветы, листья, корни растений) насчитывает много столетий. Появление синтетических пищевых колорантов значительно расширило возможности производителей в улучшении внешнего вида продуктов питания.

Синтетические красители обладают значительными технологическими преимуществами по сравнению с большинством натуральных красителей, они дают яркие, легко воспроизводимые цвета и менее чувствительны к различным видам воздействия, которым подвергается материал в ходе технологического процесса. Однако ни один из синтетических красителей не имеет никакой пищевой ценности, многие из них являются канцерогенами, мутагенами или аллергенами.

Поэтому в последние годы интерес к натуральным колорантам возрастает. Современные технологии позволяют получать натуральные пищевые красители из различного пищевого сырья в основном методом экстрагирования с применением различных растворителей. Известно, что натуральные пищевые колоранты содержат в своем составе, кроме красящих пигментов, другие биологически активные компоненты: витамины, микроэлементы, органические кислоты, которые полезны для человека. Поэтому использование естественных красите-

лей для окрашивания продуктов питания позволяет не только улучшить внешний вид, но и повысить пищевую ценность продуктов.

С этой целью проводили исследования по определению оптимальных параметров экстрагирования для получения натурального смесового (каротиноидно-антоцианового) красителя на основании спектральных и цветометрических (RGB) характеристик соответствующих экстрактов.

Экстракты смесовых каротиноидно-антоциановых красителей различной степени экстрагирования получали путем совместного бескислотного экстрагирования гидрофилизированного каротиноидного (измельченные корнеплоды моркови) и высушенного антоцианового (выжимка ягод черной смородины) сырья в различном соотношении масс навесок. Для этого измельченная морковь подвергалась термической обработке по разработанному ранее режиму в интервале температур 40, 60, 80 °С с выдержкой в каждом случае по 2 ч. Выжимка ягод черной смородины подвергалась сушке при температуре 55–60 °С до постоянной массы.

Совместное экстрагирование сырья в соотношении антоцианы:каротиноиды 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3 проводили трижды этиловым спиртом с объемной долей этанола 96% при температуре 55–60 °С и гидромодуле 1 : 4, варьируя при этом продолжительность процесса экстракции от 45 до 90 мин.

Определение спектральных характеристик полученных экстрактов красителей проводили на однолучевом спектрофотометре Shimadzu (Япония) в видимом диапазоне длин волн в кювете с толщиной оптического слоя 10 мм. При этом наблюдали смещение максимумов светопоглощения растворов относительно индивидуальных колорантов. Так максимумы светопоглощения спиртовых растворов каротиноидов соответствуют длинам волн 420, 460 и 480 нм, антоцианов 549 нм, а смесовых красителей 424, 445, 473 и 542 нм (рис.1).

Для оценки окраски экстрактов применяли сканерометрический метод, позволяющий получить количественные характеристики цвета экстрактов красителей. Измерение проводили на планшетном сканере Hewlett Packard ScanJet 3400C в цветовом режиме RGB, разрешение сканирования 300 dpi, используя специализированную приставку к сканеру. Толщина оптического слоя составляла 20 мм. При этом выявлено высокое содержание красной компоненты (R) в экстракте со степенью экстрагирования 1 и низкие значения зеленой (G) и синей (B) (рис.2), что связано с соблюдением оптимальных условий экстракции для антоцианов.

При двукратном воздействии на сырье (рис. 3) экстрагента наблюдается увеличение зеленой (G) и появление синей (B) компоненты с сохранением высокого значения красной (R), что свидетельствует об извлечении каротиноидов и дальнейшей экстракции антоцианов из смеси сырья. Причем, при увеличении продолжительности экстрагирования наблюдается нарастание красной компоненты (R), а при увеличении доли каротиноидов в смеси возрастает зеленая компонента (G).

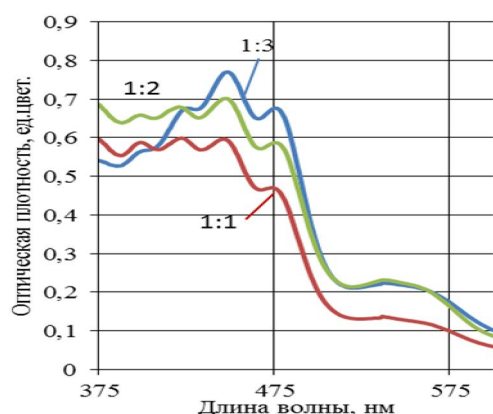


Рис. 1. Спектральные характеристики экстрактов смесовых красителей. 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 – массовое соотношение антоцианы:каротиноиды

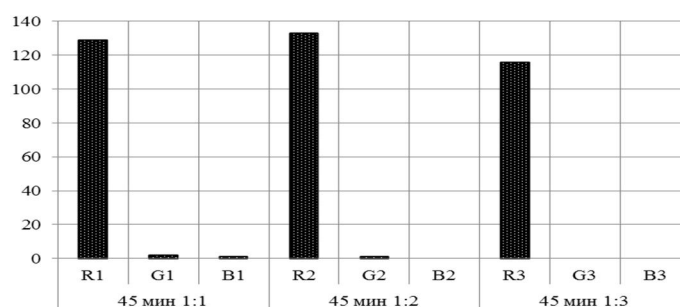


Рис. 2. Цветометрические характеристики первого экстракта. 45 мин – продолжительность экстрагирования

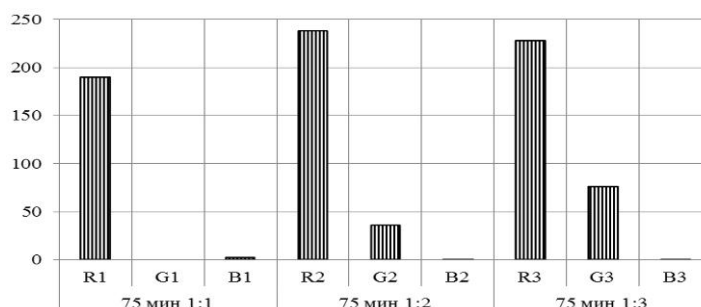


Рис. 3. Цветометрические характеристики экстракта при двукратном экстрагировании. 75 мин – продолжительность экстрагирования

На основании сравнительной оценки цветометрических характеристик экстрактов можно сделать вывод, что при соотношении сырья выжимка ягод черной смородины: морковь 1 : 1 оптимальными параметрами экстрагирования являются продолжительность 60 мин и кратность 2. В этих условиях антоциановые пигменты извлекаются практически полностью, при этом из-за низкой доли каротиноидсодержащего сырья его практически невозможно обнаружить в смеси, т.к. визуально экстракт имеет ярко-красную окраску.

## АМОРФНЫЙ ДИОКСИД КРЕМНИЯ И КРЕМНИЙ ИЗ СОЛОМЫ РИСА ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫХ СОРТОВ

Л.А. Земнухова<sup>1</sup>, Е.А. Цой<sup>2</sup>, А.Е. Панасенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии ДВО РАН, пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 69002 (Россия)

<sup>2</sup>Дальневосточный федеральный университет, ул. Некрасова, 35, Уссурийск, 692500 (Россия),  
e-mail: tsoy.el.al@gmail.com

Ранее было показано [1–3], что высокое содержание аморфного диоксида кремния (кремнезема) в побочных продуктах рисового производства – лузге (шелухе) и соломе позволяет рассматривать их как ценное возобновляемое сырье для получения аморфного диоксида кремния различного назначения. Выделять диоксид кремния из такого сырья можно или термическим способом или путем осаждения из сточных вод, образующихся при щелочном гидролизе исходного сырья в процессе получения целлюлозных материалов. Свойства кремнезема при этом (например, состав и содержание примесных элементов, пористость, сорбционные характеристики) и пути его дальнейшего использования (для изготовления строительных материалов, красок, сорбентов или для получения элементарного кремния) будут находиться в зависимости от условий получения продукта. К настоящему времени наиболее полно изучены свойства аморфного диоксида кремния из лузги риса [1–4], которая, как растительное возобновляемое сырье, является перспективным его источником, поскольку ежегодно концентрируется в больших объемах на крупозаводах в процессе получения крупы. Проблема использования рисовой соломы в нашей стране также остается открытой [1, 5]. Фрагментарные сравнительные характеристики образцов аморфного кремнезема, полученных по одинаковой схеме из лузги и соломы риса, отличаются друг от друга. Так, средний диаметр пор в SiO<sub>2</sub>, полученном из рисовой шелухи, равен 85 Å, а из соломы риса – 14 и 75 Å [4]. Цель настоящей работы – получение образцов диоксида кремния из соломы риса ряда сортов, селекционируемых в Приморском крае, и исследование их физико-химических свойств.

Объектом исследования была солома риса (*Oryza sativa*), образцы которой отобраны в п. Тимирязевский Приморского края (урожай 2010 г.). Изучена солома сортов: Ханкайский 429, Приозерный 61, Дарий 23, Долинный, Рассвет, Луговой и Ханкайский 52 (табл., №№1–7). Диоксид кремния получали следующим образом: навеску сырья (предварительно промытого водой, высушенного на воздухе и измельченного до ~50 мм) подвергали обработке соляной кислотой (концентрация 0,1 н, температура 90 °С, время действия 1 ч, Т : Ж = 1 : 13) отфильтровывали, промывали водой, сушили на воздухе, нагревали на плитке при температуре ~ 400 °С до удаления летучих компонентов, а затем обжигали в муфеле при температуре 650±50 °С до постоянной массы. Все образцы имели белый цвет. Аналогичным способом получены образцы кремнезема из соломы (№8) и шелухи риса сорта Дальневосточный (№9). В качестве образца сравнения использовался также реактив «Кремневая кислота» (№10). Анализ образцов проводился методами, описанными в работах [2, 3].

Исходное сырье и образцы аморфного диоксида кремния

| №  | Исходное сырье (сорт риса)                                | Выход SiO <sub>2</sub> , % | Насыпная плотность, г/л                 | Содержание, %    |                  |
|----|-----------------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------|------------------|------------------|
|    |                                                           |                            |                                         | SiO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O |
| 1  | Ханкайский 429                                            | 13,5                       | 571                                     | 91,9             | <0,1             |
| 2  | Приозерный 61                                             | 12,5                       | 542                                     | 91,6             | <0,1             |
| 3  | Дарий 23                                                  | 11,5                       | 505                                     | 91,9             | <0,1             |
| 4  | Рассвет                                                   | 13,5                       | 605                                     | 86,1             | <0,1             |
| 5  | Долинный                                                  | 13,5                       | 487                                     | 92,1             | <0,1             |
| 6  | Луговой                                                   | 11,5                       | 536                                     | 93,6             | <0,1             |
| 7  | Ханкайский 52                                             | 13,5                       | 542                                     | 90,9             | <0,1             |
| 8  | Дальневосточный [2]                                       | 7,7                        | 600                                     | 95,5             | <0,1             |
|    |                                                           |                            | (под давлением 150 кг/см <sup>2</sup> ) |                  |                  |
| 9  | Шелуха риса (крупозавод, Приморский край)                 | 15,0                       | 459                                     | 99,4             | 0,5              |
| 10 | Реактив SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O, ГОСТ 4214-78 |                            | 663                                     | 88,4             | 11,5             |

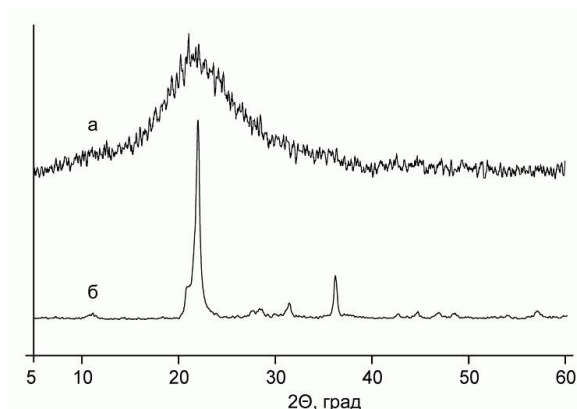


Рис. 1. Рентгенограммы  $\text{SiO}_2$ : а – образец №4 (по табл.), б – образец №4 после нагрева до  $1000^\circ\text{C}$

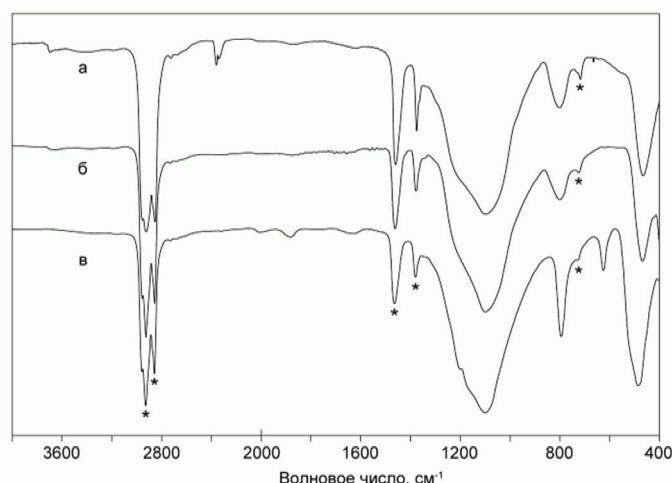


Рис. 2. ИК-спектры образцов  $\text{SiO}_2$ : а – образец №9, б – образец №4, в – образец №4 после нагрева до  $1000^\circ\text{C}$ .

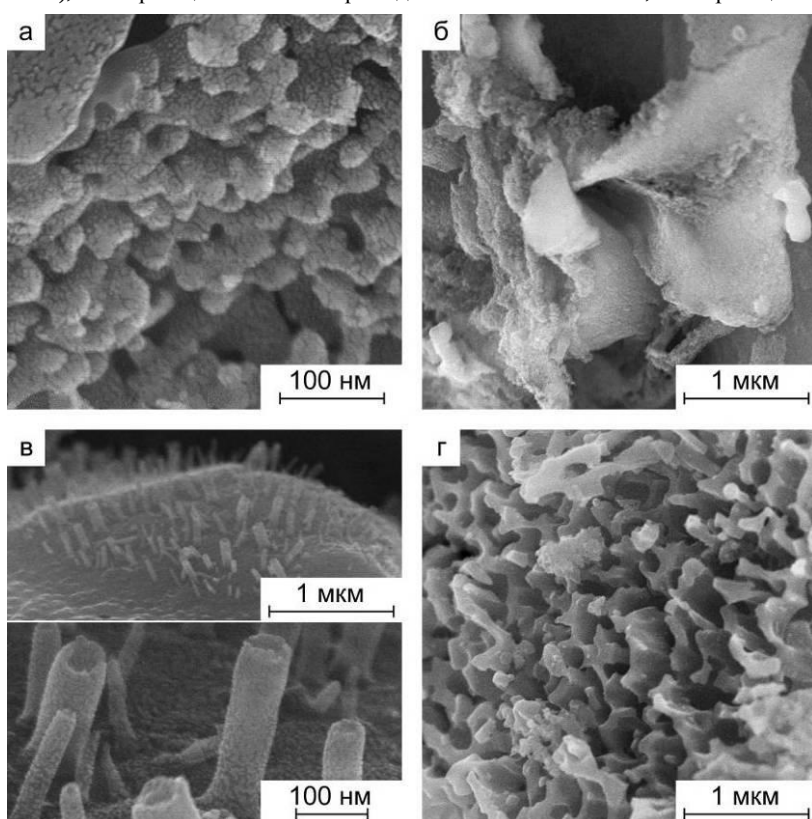


Рис. 3. Микрофотографии образцов диоксида кремния №4 (а) и №9 (б) и полученного из них элементарного кремния (в, г соответственно)

Рентгенофазовый анализ показал, что все образцы находятся в аморфном состоянии (рис. 1а). При нагревании до  $1000^\circ\text{C}$  образцов 1–7 происходит их кристаллизация с образованием двух фаз –  $\alpha$ -кristобалита и тридимита. Содержание основного вещества,  $\text{SiO}_2$ , в образцах 1–7, полученных из соломы риса, находится в пределах 90–93%. В [3] этот показатель для соломы риса (растения выращены также в Приморском крае, но на других территориях) колебался в диапазоне 93–97,8%. Однако во всех опытах максимальное содержание  $\text{SiO}_2$  (>99%) характерно только для образцов, извлекаемых из шелухи риса вне зависимости от сорта растения. Насыпная масса аморфного кремнезема из разных сортов соломы риса не одинакова и изменяется от 487 до 605 г/л (табл.).

ИК-спектры всех полученных образцов кремнезема (1–7), снятые в вазелиновом масле, имеют один характерный вид (рис. 2б, в). В отличие от них, в ИК-спектре диоксида кремния из шелухи риса (рис. 2а) присутствуют слабые (в соответствии с данными табл.) полосы поглощения воды.

Восстановлением образцов кремнезема (1–9) металлическим магнием (с последующим промыванием кислотами для очистки от продуктов побочных реакций) получен элементарный поликристаллический кремний. Методом сканирующей электронной микроскопии изучена морфология образцов аморфного диоксида кремния из соломы и шелухи риса и элементарного кремния (рис. 3). В образце кремния, выделенного из кремнезема (№4, табл.) рисовой соломы (рис. 3а), обнаружены стержни Si диаметром 20–100 нм и длиной до 300 нм (рис. 3в).



### Список литературы

1. Сергиенко В. И., Земнухова Л. А., Егоров А. Г., Шкорина Е. Д., Василюк Н. С. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи // Журнал российского химического общества им. Д.И. Менделеева. 2004. Т. 48, №3. С. 116–124.
2. Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Егоров А.Г., Сергиенко В.И. Исследование условий получения, состава примесей и свойств аморфного диоксида кремния из отходов производства риса // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78, вып. 2. С. 324–328.
3. Ладатко А. Г., Земнухова Л. А., Федорищева Г. А., Ковалевская В. А. Получение аморфного кремнезема из лузги и соломы риса // Рисоводство. 2005. № 7. С. 100–105.
4. Земнухова Л. А., Бабушкина Т. А., Климова Т. П., Холомейдик А. Н. Пористая структура образцов аморфного кремнезема разного происхождения по данным ЯМР  $^1\text{H}$  // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83, вып. 2. С. 203–206.
5. Материалы совещания по проблеме утилизации рисовой соломы в Краснодарском крае // Рисоводство. 2010. № 16. С. 9–19.

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

---

#### КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ЕЛИ ЕВРОПЕЙСКОЙ

**Е.С. Каян, Г.О. Зиновьев, В.И. Рощин**

*Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет, Институтский пер., 5,  
Санкт-Петербург, 194021 (Россия), e-mail: kaf.chemdrev@mail.ru*

Одной из важных задач в области химической технологии древесины и, в частности, переработки древесной зелени (ДЗ) является ее комплексно использование, а также повышение эффективности производств и интенсификация процесса. Существующая схема комплексной переработки ДЗ, включающая водно-бензиновую стадию, позволяет извлечь до 40% компонентов от суммы экстрактивных веществ. Соответственно, большая часть ценных веществ остается в сырье, которое в лучшем случае перерабатывается на кормовую муку или используется в качестве компоста. Однако современные экономические условия заготовки ДЗ, транспортировки и переработки вынуждают использовать это сырье более рационально и комплексно.

В производственных условиях Лисинского цеха разрабатывается способ переработки проэкстрагированной ДЗ ели европейской с целью повышения технико-экономических показателей производства и расширения ассортимента выпускаемой продукции. Известно, что при использовании малополярных экстрагентов извлекаются из ДЗ терпеноиды, жиры, высшие жирные и смоляные кислоты, спирты. Путем экстракции ДЗ горячей водой выделяют низкомолекулярные кислоты, углеводы, минеральные вещества, некоторые неполярные гликозиды фенольных соединений. Однако группы веществ средней полярности, которые представлены различными фенольными соединениями, остаются в древесной зелени. Одним из перспективных вариантов переработки после водно-бензиновой экстракции отработанной ДЗ является способ, основанный на водно-щелочной обработке в роторно-пульсационном аппарате (РПА).

*Экспериментальная часть.* С целью выделения соединений фенольной природы в качестве экстрагента был выбран водный раствор с концентрацией щелочи (NaOH) 1%, гидромодуль процесса (в пересчете на а.с. ДЗ) – 12, продолжительность экстракции – 10 мин, зазор между ротором и статором – 2 мм, для экстракции брали 0,5 кг (в пересчете на а.с. ДЗ). В данном режиме проведена наработка полупродуктов: водно-щелочных экстрактов и твердого остатка. Отделение водно-щелочного экстракта от ДЗ проводили с помощью специально изготовленной центрифуги. Далее измеряли pH водно-щелочных экстрактов, определяли количество сухого вещества и содержание минеральных веществ. Подкисленный щелочной раствор экстрактировали органическими растворителями на лабораторной установке с перемешивающим устройством при нагревании. Последовательно извлекали вещества растворимые в петролейном эфире (ПЭ) и этилацетате (ЭА). Соотношение веществ, растворимых в ПЭ к веществам, растворимым в ЭА составило 1 : 3,5.

ПЭ вытяжку анализировали с помощью хроматомасс-спектрометрии. Было установлено, что основными соединениями являются моно-, сескви и дитерпеновые спирты, а высшие жирные и смоляные кислоты. Основные монотерпеновые спирты: 1,8-цинеол, борнеол,  $\alpha$ -терпениол. Сесквитерпеновые спирты представлены  $\alpha$ -кадинолом, Т-кадинолом. Основным дитерпеновым спиртом является дегидроабиетинол. Высшие жирные кислоты представлены пальмитиновой, олеиновой, линолевой, и линоленовой кислотами. Основная смоляная кислота – дегидроабиетиновая.

Группу фенольных соединений хроматографировали на колонке с силикагелем, в качестве элюента использовали ПЭ с возрастающей добавкой диэтилового эфира (ДЭ). Было получено 5 фракций. Индивидуальные соединения выделяли повторным хроматографированием фракций, также использовали метод перекристаллизации. В результате были получены следующие данные : 90% от взятых на хроматографирование фенольных соединений составил *n*-гидроксиацетофенон. Остальные соединения содержались в значительно меньших количествах, причем основными среди них были: 2-гидроксичинеол, малиновый кетон (4-(4-гидроксифенил)бутан-2-он) и 4-(3-гидроксипропил)фенол (в литературе не найдено сообщений о выделении этих соединений из ели европейской). Сейчас ведутся исследования на тему выяснения появления 2-гидроксичинеола в водно-щелочных экстрактах.

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ТАБЛЕТОК «ЭКДИФИТ», ПОКРЫТЫХ ОБОЛОЧКОЙ

**А.Н. Жабасва, Х.И. Итжанова, А.О. Кенжебеков, С.М. Адекенов**

АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», Караганда, 100009  
(Республика Казахстан), e-mail: phyto\_pio@mail.ru

В АО «МНПХ «Фитохимия» на основе сухого экстракта серпухи венценосной (*Serratula coronata* L. сем. *Asteraceae* Dumort.) создан новый оригинальный фитопрепарат «Экдифит», обладающий анаболическим, адаптогенным и тонизирующим действием [1–3]. Основным действующим компонентом препарата является экдистерон, относящийся к фитоэкдистероидам. В связи с тем, что, таблетки, полученные методом прямого прессования, быстро отсыревали из-за гигроскопичности субстанции, не имели товарного вида, обладали горьким неприятным вкусом, возникла необходимость в разработке лекарственной формы, защищающей от влаги, позволяющей сохранить биологически активные компоненты, с приятным вкусом, ярким цветом.

Цель нашей работы – разработка лекарственной формы в виде таблеток «Экдифит», покрытых оболочкой.

В начале работы проводили подготовительный этап: взвешивали наполнители, разрыхлители, субстанцию серпухи венценосной, подготовили раствор для распыления несколько больше, чем требуется, чтоб раствор оставался в реакторе. Экспериментальным методом провели подбор состава пленочного покрытия для таблеток «Экдифит».

Затем сухой экстракт серпухи венценосной и вспомогательные вещества пропускали через гранулятор с диаметром сит 2 мм, все ингредиенты помещали в бочкообразный смеситель с объемом 15 л и перемешивали в течение 1 ч.

Для разработки технологии, позволяющей получить ядра таблеток «Экдифита» с высокой степенью механической прочности, нами приготовлены три модельных состава. Составы модельных ядер таблеток «Экдифита» представлены в таблице.

Следующим этапом работы явилось прессование таблеток и определение технологических характеристик ядер таблеток (однородность массы, распадаемость, растворение, диаметр, высота таблетки). Процесс прессования проводили на таблетпрессе фирмы «Kilian» – 150 Е (Германия). Полученные ядра таблеток «Экдифит» передали на участок покрытия оболочкой после предварительного анализа на фармацевтические показатели. В результате оценки качества полученных ядер таблеток выявлено, что наиболее оптимальными технологическими характеристиками обладали ядра таблеток состава 1, имеющие прочность на сжатие  $190 \text{ Н/см}^2$ , на истирание не менее 99,98%, время распадаемости таблеток составило 13 мин. Средняя масса таблеток равна 0,4795 г.

На участке покрытия таблеток оболочкой проводили тест на проверку форсунки, то есть пропускали через форсунку распыляемую жидкость, затем вытерли форсунки салфеткой, чтоб исключить попадание капли раствора на продукт. Определили расстояние между форсунками, которая по экспериментальным исследованиям должна находиться на уровне 18 см. Установили уровень высоты форсунки от распыляемых ядер таблеток по шкале установки до 20 см. Загрузили ядра таблеток экдифит массой 10 кг в машину для покрытия оболочкой с расчетом, чтобы вес ядра одной таблетки составляла 470 мг.

Нагрели установку для покрытия оболочкой и установили технологические параметры: температура воздуха  $48^\circ\text{C}$ , расход воздуха  $1500 \text{ м}^3/\text{час}$ , расход раствора 180 мл/мин, во время процесса измеряли температуру с помощью ИК-термометра.

После окончания процесса покрытия оболочкой ядер таблеток «Экдифит», их охлаждали при температуре  $30^\circ\text{C}$  и выгружали полученный готовый продукт через нижний люк в контейнер. Получили равномерно покрытые оболочкой таблетки голубого цвета.

Таким образом, нами подобран состав ядра, пленочного покрытия, установлен технологический режим нанесения пленочной оболочки и определены качественные и количественные показатели таблеток – ядер и таблеток «Экдифит» покрытых оболочкой.

Составы модельных ядер таблеток «Экдифит»

| №      | Наименование компонентов       | Содержание, мг в 1 таблетке |      |       |
|--------|--------------------------------|-----------------------------|------|-------|
|        |                                | 1                           | 2    | 3     |
| 1      | Экстракт серпухи венценосной   | 120                         | 120  | 120   |
| 2      | Крахмал картофельный           | 187,5                       | 188  | 185   |
| 3      | Микрокристаллическая целлюлоза | 145                         | 147  | 147,5 |
| 4      | Тальк                          | 15                          | 15   | 15    |
| 5      | Кремния диоксид                | 10                          | 10   | 10    |
| 6      | Гидросиметилпропилцеллюлоза    | 10                          | 10   | 10    |
| 7      | Мальтодекстрин                 | 5,95                        | 5,95 | 5,95  |
| 8      | Краситель диоксид титана       | 4                           | 4    | 4     |
| 9      | Кальция стеарат                | 2,5                         | –    | 2,5   |
| 10     | Краситель синий блестящий      | 0,05                        | 0,05 | 0,05  |
| Итого: |                                | 500                         | 500  | 500   |

## Список литературы

1. Карилхан И., Кусаинова Д.Д., Бердин А.Г. Новый анаболический препарат на основе серпухи венценосной // Развитие фитохимии и перспективы создания новых лекарственных препаратов. Алматы, 2004. Кн. 3. С. 154–164.
2. Карилхан И., Кусаинова Д.Д., Адекенов С. М. Изучение специфической активности экстракта серпухи венценосной // Академик Е. А. Букетов – ученый, педагог, мыслитель: матер. междунар. науч.-практ. конф., посвященной 80-летию Е.А. Букетова. Караганды, 2005. Т. 3. С. 389–392.
3. Смагулова Ф.М. Итжанова Х.И., Белоусов М.В., Тулеуов Б.И., Адекенов С.М. Оптимизация технологии получения пероральной лекарственной формы «Экдифит» из *Serratula coronata* L. // Фармацевтический бюллетень. 2007. №7–8. С. 20–21.

## СТАНДАРТИЗАЦИЯ СУБСТАНЦИИ И МАЗИ «ЛИМОНИДИН» И ИХ ПРОМЫШЛЕННЫЙ ВЫПУСК

**Г.Е. Жусупова, Т.М. Шалахметова, Ж.А. Абилов, А.В. Гадецкая, С.В. Айбулатова,  
Д. Касымова, А. Умарова**

*Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, пр. Аль-Фараби, 71, Алматы, 050040  
(Казахстан), e-mail: zhusupova@gmail.com*

В Республике Казахстан (РК) до настоящего времени спрос здравоохранения на лекарственные препараты почти на 94% покрывается за счет импорта. В то же время обширный источник получения лекарственных средств – дикорастущая флора Казахстана, включающая в себя свыше 100 лекарственных видов растений, используется всего на 2%, в мировой практике этот показатель достигает 50%.

Для решения указанной глобальной государственной проблемы необходимо отбирать наиболее перспективные растения с учетом их биологической активности, ресурсной обеспеченности на территории Казахстана, условий заготовки, культивирования, степени сложности технологических процессов получения субстанций и других лекарственных средств на их основе, а также экономической и экологической целесообразности внедрения растительных лекарственных средств в медицину. Одним из лекарственных растений, отвечающих приведенным выше требованиям, является кермек Гмелина (*Limonium gmelinii*) семейства свинчатковых (*Plumbaginaceae*) [1–3], время сбора которого выбрано исходя из максимального накопления в нем действующих веществ. Корни кермека Гмелина, как перспективное отечественное промышленно значимое растительное лекарственное сырье, введены в Государственную Фармакопею Республики Казахстан [4]. На их основе получают высокоэффективную субстанцию «Лимонидин» по простой, экономически и экологически целесообразной технологической схеме с высоким выходом, используя в качестве эксципиента водный раствор этилового спирта, который генерируется в процессе производства. Субстанция представляет собой кристаллическое вещество буровато-коричневого цвета с горьковато-вяжущим вкусом, со специфическим запахом, растворимое в воде и в водных спиртовых растворах. По определению насыпной плотности, сыпучести и угла естественного откоса субстанция характеризуется низкой сыпучестью за счет сильной гигроскопичности. Дисперсность (фракционный состав) субстанции не был классифицирован, так как этот параметр задается технологически.

При химическом исследовании корней *L. gmelinii* и субстанции «Лимонидин» идентифицированы флавонолы (мирицетин, кверцетин, изорамнетин, монометилловый эфир мирицетина и новый флавонол, ранее не описанный в литературе 3,4,5,3',4',6'-гексагидроксиоксифлаван), их гликозиды (мирицитрин, рутин, 3-β-галактозилкверцетин и 3-β-галактозилмирицетин и другие моно- и биозиды, а также впервые описанные в литературе 3-α-галактозилмирицетин и 3-O-α-L-(2"-галлоил)-арабинопиранозид мирицетина), пирогаллол, галловая и эллаговая кислоты. Основным мономерным флаваном является (-)-эпигаллокатехингаллат, идентифицированы также новые, не описанные в литературе различные формы флаван-3-олов: 3,5,7,3',4',6'-гексагидроксифлаван, (-)-эпигаллокатехин-(4β→8)-(-)-3,5,7,3',4',6'-гексагидроксифлаван и (+)-галлокатехин-(4α→8)-[(-)-эпигаллокатехин]<sub>5</sub>-(4β→8)-(-)-эпигаллокатехингаллат. Идентифицированы также неизвестные ранее для исследуемого вида растений мировой флоры аминокислотный, жирнокислотный, углеводородный и микроэлементный составы, витамины и ксантофиллы. Из стеролов идентифицирован наряду с известными впервые описанный 3-O-β-D-глюкопиранозид кампестерина [5–6].

Экспериментальным путем было показано, что субстанция «Лимонидин» усиливает протекание анаболических процессов в организме, направленно снижая накопление молочной кислоты (МК) в опухоли и тканях организма и смещая окислительно-восстановительный процесс в сторону образования пировиноградной кислоты (ПВК). Применение субстанции «Лимонидин» вызывало резкое снижение содержания лактата почти во всех анализируемых органах. Наибольшее уменьшение от 17,04 до 0,3 ммоль/г определено в почках, почти на 1,5 порядка меньше стало ее содержание в печени, на порядок – в опухоли и селезенке, трех и двухкратное уменьшение выяв-

лено в легких, сердце и скелетной мышце. Анализируя отмеченные отклонения, следует отметить, что субстанция «Лимонидин» способствовала восстановлению нормального содержания молочной кислоты в большинстве внутренних органов, наибольший эффект выявлен в паренхиматозных органах – в почках, печени и селезенке. С другой стороны, воздействие субстанции «Лимонидин» способствует повышению содержания ПВК в печени, селезенке и мышце на 30–40%, в опухоли – на 70%, в легких, сердце и почках – в 2–4,2 раза.

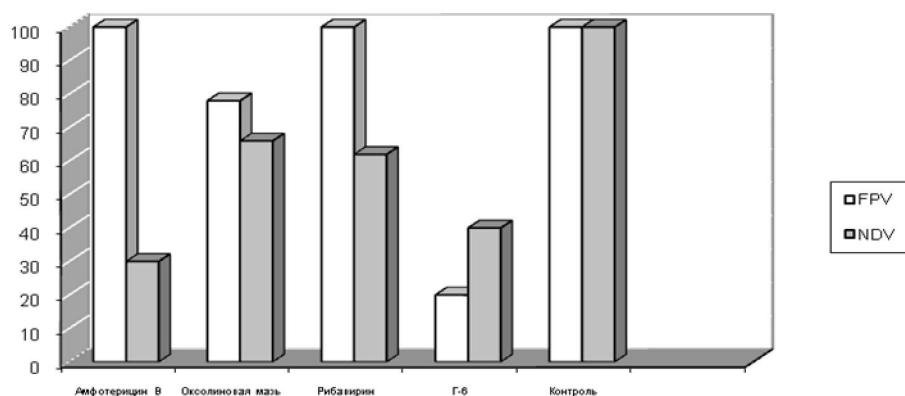
Результаты сравнительного изучения противовирусной активности субстанции с коммерческими средствами – Амфотерицин В, Оксолиновая мазь и Рибавирин на модели миксовирусов A/FPV/Rostock/34 и NDV(La Sota) представлены на рисунке. Установлено, что субстанция «Лимонидин» обладает более высоким уровнем подавления размножения вирусов гриппа и парагриппа, чем коммерческие препараты. При этом чувствительность парамиксовируса была большей, чем ортомиксовируса. Сопоставление уровня репродукции вирусов в зависимости от концентрации лимонидина показало, что по мере ее снижения противовирусная активность препарата снижалась: при концентрации 0,025% подавление размножения вируса гриппа составляло 80%, а вируса болезни Ньюкасла – 60%.

В эксперименте установлено также, что субстанция «Лимонидин» обладает значительной антимуtagenной активностью, причем таковой отличаются субстанции, выделенные из корней и из надземной части растений исследуемого вида.

Субстанция в разных дозах была испытана на достаточном количестве лабораторных животных (белые беспородные крысы) в различных моделях острого и хронического поражения печени (отравление четыреххлористым углеродом, тяжелыми металлами, компонентами ракетного топлива и другими ксенобиотиками). В комплексных исследованиях с помощью различных методов (гистологического, морфометрического, количественного цитохимического и биохимического) было установлено, что субстанция «Лимонидин» повышает устойчивость печени к патологическим воздействиям, усиливает ее обезвреживающую функцию путем повышения активности ферментных систем монооксигеназной системы, а также способствует восстановлению структуры при различных повреждениях. В экспериментах в качестве препарата сравнения использовался силибор – эффективное растительное гепатопротекторное средство, широко используемое в медицинской практике. Установлено, что гепатопротекторная активность исследуемой субстанции «Лимонидин» и силибора сопоставимы, однако, терапевтическая разовая доза лимонидина в 2 раза меньше силибора. Субстанция «Лимонидин» зарегистрирована в МЗ РК (ФС РК 42-1259-08, РК-ЛС-5№008963 от 22.09.2008). На основе субстанции «Лимонидин» получена 5% мазь «Лимонидин». Углубленными доклиническими исследованиями мази и последующими ее клиническими испытаниями было показано, что она обладает противовоспалительной и противовирусной активностями, способствующими ускорению процесса заживления ран кожи и слизистой оболочки различного генеза при отсутствии местнораздражающих и алергизирующих свойств, не оказывает общего и местного токсического эффекта и улучшает иммунный статус организма. По противовоспалительному, антиэкссудативному, некролитическому и репаративному своему действию она соизмерима с широко используемой в акушерской практике мазью Бепантен и значительно более эффективна по сравнению с метилурациловой мазью. По противовоспалительному и противовирусному действию мазь «Санжар» превосходит ряд импортных аналогов, такие как бутадіоновая мазь, мазь календула и метилурациловую мазь, а также мазь Эпиген. Проведенные клинические испытания мази «Лимонидин» позволили рекомендовать ее в качестве нового оригинального высокоэффективного противовирусного, противовоспалительного и нормализующего ряд иммунологических показателей в организме лекарственного средства для его использования в дерматовенерологии, гинекологии и стоматологии (ФС РК 42-1277-08, РК-ЛС-5-№008739).

Проведено валидирование методики количественного определения дубильных веществ в мази «Лимонидин», являющихся действующими веществами в данной лекарственной форме.

Влияние противовирусных препаратов на уровень репродукции миксовирусов. По оси ординат – вирусингибирующая активность (в %)



В АО «Химфарм» (Шымкент, РК) в 2012 году в промышленных условиях начато производство субстанции и 5% мази «Лимонидин» растительного происхождения, рациональных в экономическом плане и высоко значимых в социальном аспекте.

### Список литературы

1. Лекарственные растения Казахстана и их использование. Алматы, 1996. 344 с.
2. Флора СССР. М., 1952. Т. XVIII. С. 411–467.
3. Флора Казахстана. Алма-Ата, 1961. Т. VII. С. 79–80.
4. Жусупова Г.Е. Кермека Гмелина корневища и корни. Государственная фармакопея Республики Казахстан. Алматы, 2009. Т. 2. С. 706–707.
5. Zhusupova G.E., Abilkaeva S.A. Dimeric prodelphinidins from *Limonium gmelinii* roots. III. // Chem. of Natural Compounds. 2006. Pp. 134–138.
6. Zhusupova G.E., Artamonova N.A., Abilov Zh.A., Orazbaeva Zh.K. Lipophilic pigments and fatty acids from the aerial parts of certain plant species of the genus *Limonium*. VII. // Chem. of Natural Compounds. 2006. Pp. 512–514.

## ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ СОЛОМЫ ТРАВЯНИСТЫХ РАСТЕНИЙ

О.К. Нугманов, Н.П. Григорьева, Д.С. Нусинович, Н.А. Лебедев

ОАО «НИИнефтепромхим», ул. Н. Ершова, 29, Казань, 420061 (Россия),  
e-mail: nugmanovok@rambler.ru

**Введение.** Использование соломы травянистых растений взамен хлопкового линта и древесины является решением проблемы сырьевого обеспечения производства целлюлозы в России. Травянистые растения – лубяные, злаковые, крестоцветные и мятликовые культуры, в частности лен, рапс, донник, люцерна, подсолнечник, конопля, камыш и др., отличаются высокой урожайностью и высоким потенциалом выращивания. Лен, рапс и подсолнечник возделываются во многих регионах РФ и через несколько месяцев после посадки готовы к технологическому использованию. Уместно отметить, что с одного гектара посевов травяных культур собирают в 8–10 раз больше целлюлозы, чем с одного гектара леса [1].

В последнее время в странах, испытывающих дефицит древесины и избыток растительной биомассы (тростник, бамбук, лен, конопля и т.п.), таких как Китай, Индия и страны Латинской Америки, получили развитие технологии производства травяной целлюлозы. Однако эти технологии [2] в той или иной степени копируют технологии получения древесной целлюлозы со всеми недостатками: практически периодическая схема производства; гигантский водооборот; большой выход трудноутилизируемых побочных продуктов; высокая энергоемкость технологии и являются неприемлемыми с экологической точки зрения.

Цель настоящего исследования – разработка экономически обоснованной, ресурсосберегающей, экологически безопасной технологии получения целлюлозы из различных травяных культур.

**Обсуждение результатов.** На основе лабораторных и опытно-промышленных исследований [3–5] разработана принципиальная технологическая схема получения целлюлозы из соломы травянистых растений (лен, рапс, камыш, топинамбур, подсолнечник, мискантус и т.д.).

Технологический процесс получения травяной целлюлозы (рис.) состоит из следующих основных стадий (горизонтальная схема размещения линии): 1) подготовка сырья; 2) щелочная варка; 3) отжим, промывка; 4) смешение общих партий; 5) отбелка; 6) отжим, промывка; 7) сушка, прессование и упаковка целлюлозы; 8) транспортировка и хранение готовой продукции.

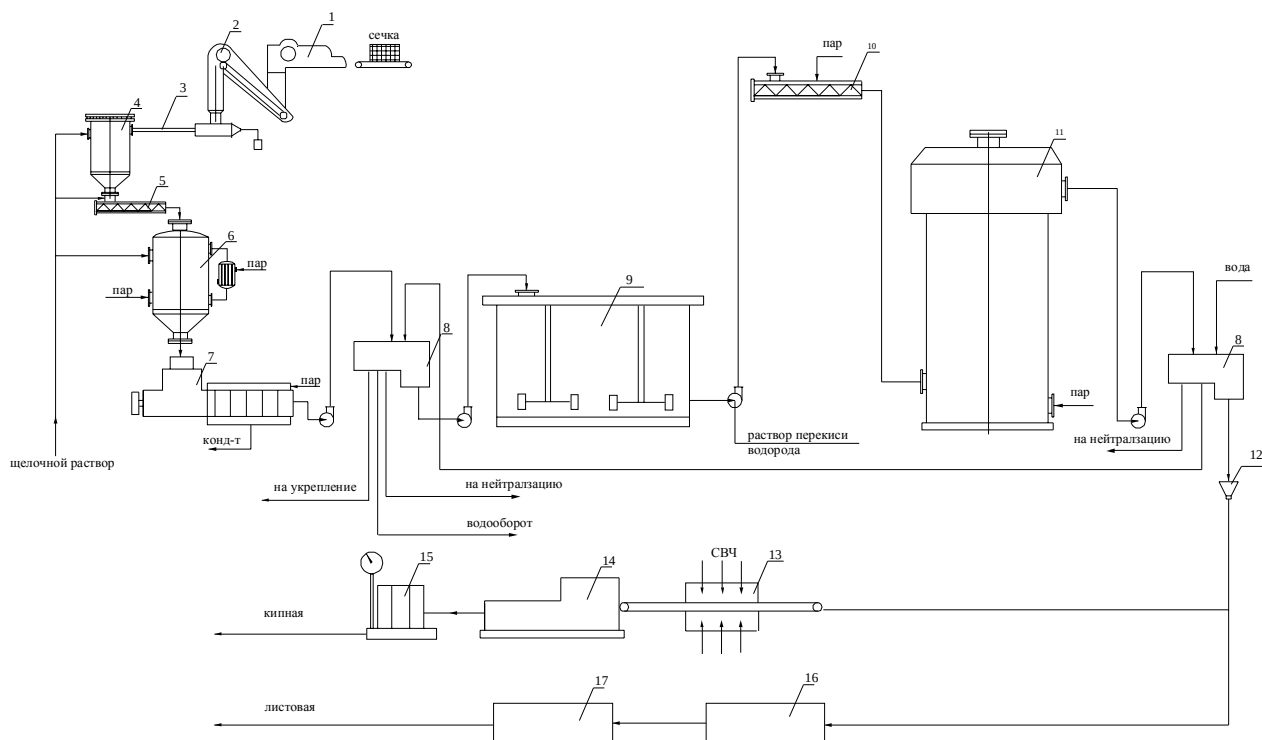
Целлюлозосодержащее нарезанное сырье в виде сечки из цеха первичной переработки сырья [6] плотнопрессованное в кипы поступает в отделение подготовки сырья. Далее сырье разрыхляют на колковых агрегатах (поз. 1, 2), и по пневмолинии (поз. 3) сечка поступает в отделение бучения на замачивание щелочным раствором едкого натра. В аппаратах (поз. 4–7) проводится пропарка сырья, варка при 98–100 °С и термомеханохимическая активация бученной биомассы. Реактор (поз. 7) – непрерывно-действующий аппарат совмещает в себе три основные функции: бучение (удаление) нецеллюлозных материалов; удаление древесной части стебля (костры); измельчение целлюлозного волокна. Процесс проходит при  $\approx 100$  °С в течение 20–45 мин. Конструкция аппарата позволяет регулировать время нахождения целлюлозной массы в зоне реакции и степень помола в зависимости от природы и качества исходного сырья. По завершении термомеханохимической обработки бученную массу перекачивают в центрифугу (поз. 8) для удаления избыточной влаги и веществ, растворимых в воде и сорбированных волокном в процессе варки.

Отбелку целлюлозы (поз. 10, 11) проводят раствором перекиси водорода с концентрацией 5–10 г/л при температуре 85–95 °С в течение 90 мин. Гидравлический модуль – 1 : (10÷20). Далее проводят промывку цел-

люлозной массы в центрифуге (поз. 8). Промытая целлюлоза с влажностью 32–35% поступает в волчок – разрыхлитель (поз. 12). Разрыхленная целлюлоза направляется либо на сушку для получения кипной целлюлозы, либо на бумагину (поз. 17) для получения листовой целлюлозы.

Сушка кипной целлюлозы осуществляется в микроволновом технологическом комплексе (МВТК) (поз. 13). Целлюлоза высушивается до остаточной влажности не более 8%. Высушенная травяная целлюлоза направляется в пресс (поз. 14), где прессуется в кипы и упаковывается.

В соответствии с разработанным технологическим процессом получены опытные образцы целлюлозы [6, 7] со следующими физико-химическими и физико-механическими характеристиками (табл.), оцененные в соответствии с ГОСТ 595-79, ГОСТ 9105-74 и ГОСТ 31015-2002.



Технологическая схема получения травяной целлюлозы: 1 – кипорыхлитель; 2 – разрыхлитель вертикальный; 3 – пневмотранспорт; 4 – бункер-циклон; 5 – шнековый транспортер; 6 – реактор – накопитель; 7 – реактор; 8 – центрифуга; 9 – смеситель общих партий; 10 – шнековый аппарат для облагораживания; 11 – отбельная башня; 12 – рыхлитель-волчок; 13 – СВЧ-сушилка; 14 – пресс ПЦГ; 15 – упаковочный агрегат; 16 – массный бассейн; 17 – бумагоделательная машина

#### Физико-химические и физико-механические показатели целлюлозы из травянистых растений

| № п/п | Наименование показателей                                                               | Исходное сырье |      |       |           |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------|----------------|------|-------|-----------|
|       |                                                                                        | Лен            | Рапс | Камыш | Мискантус |
| 1     | Массовая доля α-целлюлозы, %                                                           | 91,1           | 87,6 | 89,8  | 85,3      |
| 2     | Динамическая вязкость, мПа·с                                                           | 18,69          | 9,15 | 43,68 | 26,50     |
| 3     | Средняя степень полимеризации                                                          | 700            | 480  | 940   | 780       |
| 4     | Термостойкость при температуре 220 °С по изменению массы при прогреве, %, не более – 7 | 5,3            | 6,5  | 6,9   | 5,9       |
| 5     | Содержание волокон длиной от 0,1 мм до 2,0 мм, %, не менее – 80                        | 81,9           | 92,1 | 87,0  | 88,0      |

Результаты испытаний показали, что полученную травяную целлюлозу можно использовать: в композициях по производству бумаги и картона; в качестве волокнистого материала в стабилизирующих добавках для щебеночно-мастичного асфальтобетона; для получения производных целлюлозы, применяемых в нефтехимической и пищевой промышленности.

**Заключение.** Таким образом, разработанная технология позволяет:

- использовать в качестве исходного целлюлозосодержащего сырья травянистые растения;
- производить основной процесс делигнификации при 90–100 °С и атмосферном давлении;
- отказаться от дорогостоящего автоклавного оборудования на стадии варки и емкостных аппаратов на стадиях сцеживания, промывки и отжима за счет использования непрерывно действующих центрифуг;
- снизить расходно-концентрационные показатели процесса в 2–4 раза;
- отказаться от токсичных хлорпроизводных реагентов на стадии отбелики;

- использовать экономичное микроволновое оборудование на стадии сушки целлюлозной массы вместо энергоемких ленточных, аэрофонтанных и вакуумно-вибрационных сушилок, требующих фазы подготовки теплоносителя;
- снизить капитальные затраты на единицу производимой продукции в 1,5–2 раза.

### Список литературы

1. Артемов А.В. Глубокая переработка льна – область критических технологий // TextileClub. 2004 (<http://www.textileclub.ru/index.php?option=articles&task=viewarticle&artid=360&Itemid=3>).
2. Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы: в 3 т. М., 1963. Т. 2 : Производство сульфатной целлюлозы. 936 с.
3. Патент №2343240 (РФ). Способ получения полуцеллюлозы / О.К. Нугманов, Н.П. Григорьева, Н.А. Лебедев, В.Н. Хлебников, Р.Н. Яруллин / 10.01.09, БИ. №1. 6 с.
4. Патент №2343241 (РФ). Способ получения целлюлозы / О.К. Нугманов, Н.П. Григорьева, Н.А. Лебедев, В.Н. Хлебников, Р.Н. Яруллин / 10.01.09, БИ. №1. 6 с.
5. Патент №2378432 (РФ). Способ получения целлюлозы / О.К. Нугманов, Н.П. Григорьева, Н.И. Гайнуллин, Н.А. Лебедев / 10.01.10, БИ №1. 6 с.
6. Нугманов О.К., Григорьева Н.П., Лебедев Н.А. Способы и технология получения травяной целлюлозы // Эфиры целлюлозы и крахмала. Опыт и особенности применения на предприятиях нефтегазового комплекса: матер. XIII межд. научно-практической конф. Владимир, 2009. С. 79–83.
7. Нугманов О.К., Нусинович Д.С., Григорьева Н.П., Лебедев Н.А., Курамшина Е.А. Травяная целлюлоза. Технология ее получения и свойства // Эфиры целлюлозы и крахмала, другие химические реагенты и материалы в эффективных технологических жидкостях для строительства, эксплуатации и капитального ремонта нефтяных и газовых скважин: матер. XIV межд. научно-практической конф. Суздаль, 2010. С. 258–263.

## ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ОТЛИЧИЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ РАСТВОРИМОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННОЙ, СОСНЫ И ОСИНЫ

**А.Д. Сергеев, Ю.Н. Заяц, Ю.Г. Мандре, М.В. Коваленко, О.А. Книгин, О.П. Атьман, Э.И. Аким**

*Сибирский НИИ лесной, целлюлозно-бумажной промышленности, а/я 464, Братск-18, Иркутская область, 665718 (Россия), e-mail: [aleksandr.sergeev@sibniicbp.blpk.ru](mailto:aleksandr.sergeev@sibniicbp.blpk.ru)*

К растворимой целлюлозе предъявляются определенные специфические требования: химическая однородность (минимальное содержание гемицеллюлоз, смол и жиров, кальция, кремния, железа, марганца, меди), достаточно узкое распределение фрагментов целлюлозы по молекулярной массе и минимальное содержание мелкого волокна. При этом такие важные бумагообразующие показатели, как длина и гибкость волокон, число контактов между ними практически не влияют на прочность вискозных волокон. Поэтому в качестве сырья для производства обычных штапельных и высокопрочных кордных волокон можно использовать практически любую древесину хвойных и лиственных пород.

Определенные ограничения может накладывать лишь применяемый варочный процесс. Так, при «классической» кислой сульфитной варке высококачественную растворимую целлюлозу можно получить лишь из низкосмолистой древесины ели и пихты. На данном сырье работали отечественные предприятия (Приозерский, Светогорский, Амурский и Котласский комбинаты). Технология бисульфитной варки позволяет производить растворимую целлюлозу из лиственной древесины (характерный пример – завод фирмы Саппи Сайккор, выпускающий 850,0 тыс. т в год вискозной целлюлозы из эвкалиптовой древесины).

Многие зарубежные предприятия используют лиственную древесину при производстве растворимой целлюлозы по технологии сульфатной варки с паровым предварительным гидролизом.

Основными лесообразующими породами Сибири являются лиственница и сосна, которые планировалось раздельно использовать при проектировании и строительстве заводов по производству растворимой (суперкордной, кордной и вискозной) целлюлозы в Братске и Байкальске. Эти предприятия долгое время использовали технологию сульфатной варки с предварительным водным гидролизом. Гидролизат отбирался из варочных котлов и использовался для производства кормовых дрожжей. Применяемая технология являлась слишком энергозатратной (требовала большого количества пара для нагревания воды до температуры гидролиза) и экологически вредной (водный раствор после производства дрожжей, имеющий повышенное ХПК, поступал на очистные сооружения). Поэтому Байкальский ЦБК и Братский ЛПК последовательно освоили технологию варки растворимой целлюлозы с паровым гидролизом.

Однако на стадии внедрения новой технологии оба предприятия столкнулись с проблемой равномерного нагрева щепы острым паром до температуры гидролиза без циркуляции жидкости в варочном котле.



Первое предприятие использовало опыт зарубежных заводов: подачу пара через специальные распределители в несколько зон варочного котла, ступенчатый и достаточно медленный подъем температуры щепы, снижение температуры острого пара до минимально необходимого уровня (190 °С).

Специалисты Братского ЛПК и СибНИИЦКа выбрали другое направление: предварительное увлажнение щепы до точки насыщения, открытие вентиля терпентинной сдвухи одновременно с началом гидролизной заварки и максимально быстрый подъем температуры щепы в варочном котле через единственный входной трубопровод. Последовательность этих операций позволила обеспечить равномерный гидролиз щепы и минимальные отклонения степени делигнификации небеленой вязкой целлюлозы [1]: отклонения числа Каппа от среднего значения по высоте варочного котла составляли 0,6–1,0 единиц, содержания альфа-целлюлозы – 0,2–0,3%.

Проведенные опытно-промышленные испытания показали, что небеленая вязкая целлюлоза из древесины осины после сульфатной варки с паровым гидролизом имела стабильную и высокую степень делигнификации (4–6 ед. Каппа) при содержании альфа-целлюлозы 94,0–96,0%, что является надежной основой реализации экономичной технологии ECF отбелки. При общем расходе активного хлора 30,0 кг/т в.с. целлюлозы достигнута белизна 89,0–90,0%.

Особенности химического строения лиственной древесины (преобладание легко гидролизующихся при повышенной концентрации щелочи ксиланов) позволяют получать целлюлозу для химической переработки при обычной и модифицированной сульфатной варке без предварительного гидролиза с использованием ступени горячего облагораживания.

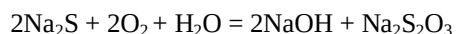
Впервые данная технология была разработана специалистами НИЛ Котласского ЦБК и достаточно успешно испытана в промышленных условиях [2]. Ряд причин не позволил внедрить в постоянную практику эту технологию.

Результаты наших более поздних работ были направлены на развитие и совершенствование данного направления. В частности, была разработана и запатентована технология производства целлюлозы для химической переработки, включающая сульфатную варку, горячее облагораживание и дополнительную делигнификацию лиственной древесины в зоне диффузионной промывки аппаратов непрерывного действия [3]. Технология позволяет получать небеленую целлюлозу со следующими показателями: выход из древесины 40–42%, содержание альфа-целлюлозы 94–95%, степень делигнификации 4–6 ед. Каппа, вязкость 18,0–25,0 мПа·с.

Повышенная степень делигнификации целлюлозы после варки и горячего облагораживания позволяет без использования молекулярного хлора при отбелке по схеме Д–ЩП–Д–П получать вязкую целлюлозу с белизной 90% и требуемыми стабильными показателями качества. Ступень отбелки пероксидом водорода (П) необходима для регулирования вязкости целлюлозы.

Сульфид натрия – один из основных компонентов белого щелока, является не только источником образования и выбросов в атмосферу метилмеркаптана и других токсичных соединений серы, но и стабилизирует при сульфатной варке гемицеллюлозы. Это неизбежно приводит к снижению химической однородности растворимой целлюлозы при отсутствии стадии предварительного гидролиза.

Радикальным решением данных проблем является использование при варке лиственной целлюлозы для химической переработки неселективно окисленного белого щелока [4–6]:



Тиосульфат натрия кроме обеспечения экологической безопасности варочного процесса обладает и другими важными достоинствами: в качестве мягкого восстановителя стабилизирует при варке целлюлозу и без потерь регенерируется в СРК до сульфида натрия. Важным достоинством данного способа производства растворимой целлюлозы является доступность технологии окисления белого щелока, которая в настоящее время широко используется при обеспечении щелочным реагентом ступени кислородно-щелочной делигнификации небеленой целлюлозы различного назначения.

Важнейшим видом сырья для производства растворимой целлюлозы в России и, особенно в Сибири и на Дальнем Востоке, является древесина лиственницы. На долю лиственницы приходится 51,2% всей площади хвойных лесов и около 43,0% всех запасов хвойной древесины, в то время как доля сосны составляет 23,0%, а ели – 19,9% [7]. Возможный ежегодный объем заготовки лиственницы в России – свыше 105,0 млн кубометров, том числе в лесосырьевой базе БЕ «Илим Восток» ОАО «Группа Илим» – 1,3 млн. кубометров [8].

В настоящее время древесина лиственницы используется в ограниченном объеме (до 20%) в композиции с сосной, елью и пихтой при производстве хвойной беленой целлюлозы, предназначенной для выпуска бумаги различного назначения и картона. Сдерживающими факторами более широкого вовлечения лиственничной древесины при производстве данных видов продукции ЦБП являются особенности ее морфологического и химического строения. В частности, преобладание толстостенных и грубых волокон является причиной снижения важного бумагообразующего показателя – разрывной длины волокнистых полуфабрикатов. Кроме того, в лиственничной

веннице находится от 5 до 30% (в среднем, 12–15%) арабиногалактана – водорастворимого полисахарида разветвленного строения, продукты окислительно-щелочной деструкции которого требуют повышенного расхода белого щелока при сульфатной варке.

Данные особенности лиственницы не являются препятствием для ее использования при производстве целлюлозы для химической переработки. Более того, наличие легко растворимого в водных растворах арабиногалактана позволяет получать после сульфатной варки с предварительным гидролизом растворимую целлюлозу с повышенным содержанием альфа-целлюлозы и высокой реакционной способностью к вискозообразованию [9, 10].

Таким образом, при использовании всех основных лесообразующих пород Сибири – лиственницы, сосны и осины, можно производить целлюлозу для химической переработки (продукт с высокой добавленной стоимостью) в полном ассортименте. Принимая во внимание значительные различия базисной плотности (в среднем, 500, 380 и 350 кг/м<sup>3</sup>, соответственно), при использовании древесины лиственницы потребуется минимальный удельный расход сырья на производство целлюлозы.

Целлюлоза для бумаги, полученная из осины объективно не может конкурировать на зарубежных рынках с сульфатной беленой целлюлозой из плантационного эвкалипта (в отличие от сульфатной беленой целлюлозы, полученной из сосны и березы). Поэтому, наиболее рациональным является использование осиновой древесины в качестве сырья для производства растворимой целлюлозы и, возможно, беленой ХТММ.

Эффективное и рациональное использование лесосырьевой базы Сибири требует использовать древесину лиственницы в первую очередь для производства растворимой целлюлозы.

*Работа выполнена в рамках договора №13.G25.31.0014 «Разработка инновационной технологии комплексной переработки древесины (с выводом на мировые рынки нового вида товарной целлюлозы)», при финансовой поддержке Минобрнауки РФ.*

#### Список литературы

1. Сергеев А.Д. и др. Совершенствование технологии производства растворимой целлюлозы на Братском ЛПК // Целлюлоза. Бумага. Картон. 1998. №5–6. С. 8.
2. Дыбцин А.А., Балакшина Н.В. Новые технологические разработки по использованию лиственной древесины на Котласском ЦБК // Экспресс-информация. ВНИПИЭИлеспром. М., 1981. №49. С. 1–10.
3. Патент №2099455 (РФ) Способ получения целлюлозы для химической переработки / А.Д. Сергеев и др. / Б.И., 1997. №35.
4. Патент №1640256 (РФ). Способ получения целлюлозы для химической переработки / А.Д. Сергеев и др. / 1997. БИ. №13. с. 122.
5. Сергеев А.Д. и др. Использование окисленных щелоков для получения вискозной целлюлозы // Бумажная промышленность. 1990. №5. С. 5–6.
6. Sergeev A.D. and ets. Syperextended delignification during «tiosulphate» pulping of hardwood cellulose // 8 Intern. Symp. On Wood and Pulping Chem., Helsinki, 1995. V. 2. Pp. 193–198.
7. Лисицкий К.Б. Лес – национальное богатство советского народа. М., 1967. С. 30.
8. Пол Херберт, Эдуард Аким. Тенденции глобальных рынков ЦБП и проект «Лиственница» // Целлюлоза. Бумага. Картон, 2011. №6. С. 3.
9. Косая Г.С. Производство сульфатной вискозной целлюлозы. М., 1966. 180 с.
10. Сергеев А.Д. и др. Новая технология получения кордной целлюлозы с холодным облагораживанием из древесины лиственницы // Бумажная промышленность. 1992. №3. С. 10–11.

#### ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ВОЛОКОН ХВОЙНОЙ СУЛЬФАТНОЙ НЕБЕЛЕНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРОЦЕССАХ ПРОИЗВОДСТВА

**Т.Н. Манахова, Я.В. Казаков**

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

Бумагообразующий потенциал технической целлюлозы принято оценивать по так называемым «фундаментальным» свойствам волокна [1], к которым относятся средняя длина, когезионная способность, способность к уплотнению во влажном состоянии, грубость, собственная прочность волокна и способность к размолу. Для определения полного комплекса этих свойств требуется как минимум 10–16 ч, в течение которых требуется выполнить измерения средней длины волокна, изготовить три вида лабораторных отливок: стандартные массой 75 г/м<sup>2</sup>, двухслойные с массой каждого слоя 100 г/м<sup>2</sup>, и массой 60 г/м<sup>2</sup> для определения нулевой разрывной длины, провести кондиционирование, нарезку образцов, испытания и расчеты.

Современные анализаторы волокна позволяют в автоматическом режиме провести измерения характеристик отдельных волокон и получить гистограммы распределения длины, и ширины волокон, а также характеристик, оценивающих кривизну волокон, числа изломов на волокне и т.п. [2]. Очевидно, что такая полная характеристика целлюлозной массы имеет высокий прогнозирующий потенциал для определения прочностных свойств технической целлюлозы. В литературе имеется информация о работах [3], в которых представлены модели для прогнозирования свойств целлюлозы и бумаги по результатам анализа бумажной массы на автоматических анализаторах волокна. При этом вся процедура занимает примерно 10 мин [2] и имеет несомненные преимущества. Однако для каждого вида целлюлозы требуется проведение отдельной калибровки.

Хвойная сульфатная небеленая целлюлоза – это наиболее прочный длинноволокнистый полуфабрикат, обладающий высоким уровнем бумагообразующих свойств. Для этого материала зависимости между морфологическими характеристиками волокна и прочностными свойствами бумаги из него, имеют свои особенности. Поэтому установление закономерностей изменения свойств волокон хвойной небеленой сульфатной целлюлозы в процессах производства, и получение количественных зависимостей для прогнозирования механического поведения целлюлозного волокнистого материала является важной задачей.

В проведенном эксперименте использованы промышленные образцы хвойной сульфатной небеленой целлюлозы с различным содержанием лигнина (число Каппа 30–50), отобранные в различный период времени на одном из предприятий.

Результаты определения характеристик волокон сульфатной хвойной небеленой целлюлозы с различной степенью делигнификации в процессе размола по данным автоматического анализатора волокна L&W FiberTester представлены в таблице 1.

Из-за того, что образцы были не лабораторные, а производственные, имеет место разница в длине и ширине волокна, фракционном составе образцов исходной товарной целлюлозы, вызванная различным качеством щепы. Фракционный состав по длине волокна сульфатной хвойной небеленой целлюлозы с различной степенью делигнификации для образцов без размола и со степенью помола 40°ШР представлен на рисунке 1, из которого становится понятна причина более высокой длины волокна у образцов с низким содержанием лигнина. Для жестких образцов (число каппа более 40) применялось принудительное разделение на волокна на рафинере, что привело к резкому отличию фракционного состава жестких образцов за счет образования мелочи при горячем размоле. Поэтому отсутствует линейная корреляция между содержанием лигнина в образцах, содержанием отдельных фракций и морфологическими характеристиками волокна.

Таблица 1. Изменение характеристик волокон сульфатной хвойной небеленой целлюлозы с различной степенью делигнификации в процессе размола

| Число Каппа (ЧК) | Степень помола, °ШР | Средняя длина волокна, $l_{ср}$ , мм | Средняя ширина волокна, $b$ , мкм | Средний фактор формы, $f$ , % | Средний угол излома, $u$ , ° | Число изломов на волокно, $n$ | Средняя длина сегмента, $l_s$ , мм | Доля мелочи, $m$ , % |
|------------------|---------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|----------------------|
| 30               | 15                  | 2,48                                 | 29,8                              | 86,0                          | 58,1                         | 0,66                          | 1,83                               | 4,67                 |
|                  | 20                  | 2,39                                 | 31,2                              | 85,5                          | 57,8                         | 0,63                          | 1,84                               | 4,87                 |
|                  | 25                  | 2,29                                 | 31,5                              | 85,8                          | 56,5                         | 0,64                          | 1,77                               | 4,87                 |
|                  | 30                  | 2,25                                 | 31,8                              | 85,7                          | 56,2                         | 0,66                          | 1,70                               | 4,93                 |
|                  | 40                  | 2,18                                 | 32,3                              | 84,5                          | 56,1                         | 0,73                          | 1,61                               | 5,07                 |
| 35               | 16                  | 2,39                                 | 30,4                              | 86,5                          | 56,8                         | 0,63                          | 1,84                               | 4,43                 |
|                  | 20                  | 2,35                                 | 30,7                              | 85,8                          | 57,1                         | 0,68                          | 1,76                               | 4,50                 |
|                  | 25                  | 2,29                                 | 31,8                              | 84,9                          | 57,2                         | 0,76                          | 1,66                               | 4,60                 |
|                  | 30                  | 2,28                                 | 32,2                              | 84,6                          | 57,3                         | 0,77                          | 1,66                               | 4,55                 |
|                  | 40                  | 2,24                                 | 32,4                              | 84,4                          | 56,8                         | 0,80                          | 1,63                               | 4,50                 |
| 40               | 17                  | 2,10                                 | 28,6                              | 88,7                          | 56,9                         | 0,48                          | 1,66                               | 4,63                 |
|                  | 20                  | 2,05                                 | 29,3                              | 88,2                          | 55,8                         | 0,50                          | 1,66                               | 4,70                 |
|                  | 25                  | 2,04                                 | 29,6                              | 87,4                          | 56,5                         | 0,54                          | 1,64                               | 5,05                 |
|                  | 30                  | 2,03                                 | 29,9                              | 87,7                          | 55,9                         | 0,51                          | 1,60                               | 5,10                 |
|                  | 40                  | 1,96                                 | 30,5                              | 85,7                          | 55,6                         | 0,54                          | 1,44                               | 5,23                 |
| 45               | 16                  | 1,95                                 | 27,7                              | 79,0                          | 54,6                         | 0,37                          | 1,66                               | 5,90                 |
|                  | 20                  | 1,91                                 | 28,0                              | 79,0                          | 54,1                         | 0,41                          | 1,66                               | 6,47                 |
|                  | 25                  | 1,90                                 | 29,2                              | 79,6                          | 53,1                         | 0,35                          | 1,70                               | 6,43                 |
|                  | 30                  | 1,89                                 | 29,5                              | 79,2                          | 53,1                         | 0,40                          | 1,73                               | 6,53                 |
|                  | 40                  | 1,88                                 | 29,8                              | 78,1                          | 53,8                         | 0,41                          | 1,62                               | 6,13                 |
| 50               | 14                  | 2,05                                 | 28,7                              | 83,2                          | 53,5                         | 0,21                          | 1,94                               | 5,30                 |
|                  | 20                  | 2,02                                 | 30,0                              | 82,5                          | 53,9                         | 0,27                          | 1,86                               | 5,33                 |
|                  | 25                  | 1,97                                 | 30,4                              | 82,2                          | 53,4                         | 0,24                          | 1,85                               | 5,50                 |
|                  | 30                  | 1,97                                 | 30,7                              | 81,4                          | 53,6                         | 0,26                          | 1,83                               | 5,70                 |
|                  | 40                  | 1,95                                 | 31,0                              | 80,5                          | 53,2                         | 0,29                          | 1,77                               | 5,47                 |

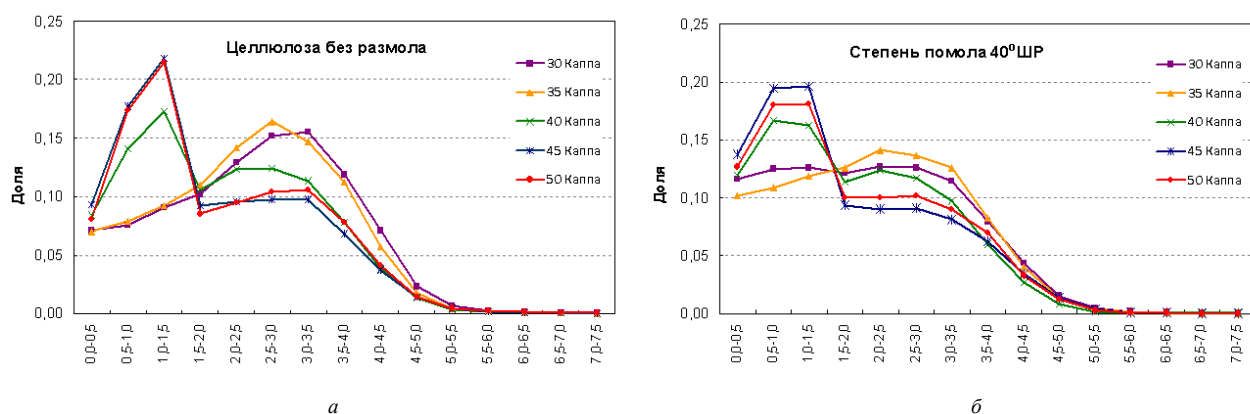


Рис.1. Фракционный состав по длине волокна сульфатной хвойной небеленой целлюлозы с различной степенью делигнификации: *a* – неразмолотая целлюлоза; *б* – степень помола 40 °ШР

На рисунке 2 представлены данные по относительному изменению характеристик волокна с различной степенью делигнификации при размоле. Для средней длины волокна ( $l_{cp}$ ), фактора формы, оценивающего кривизну волокно ( $f$ ) и доли мелочи ( $m$ ) также наблюдаются различия, вызванные принудительным разделением на волокна жестких образцов. Тогда как для ширины волокна ( $b$ ) все зависимости имеют похожий характер, при этом наиболее близкой к линейной зависимости являются данные для целлюлозы с числом Каппа 40.

Для всех полученных образцов были определены характеристики, оценивающие, фундаментальные свойства волокна – нулевая разрывная длина  $L_0$ , м, для сухих и влажных образцов, как характеристика собственной прочности волокна (определена на приборе Pulmac Z-Span 1000), межволоконные силы связи по Иванову  $F_{св}$ , МПа как мера когезионной способности, и плотность отливок  $\rho$ , г/см<sup>3</sup>, как мера способности волокон к уплотнению во влажном состоянии. В результате проведенного парного корреляционного анализа, табл. 2, во-первых, не обнаружено большого количества значимых коэффициентов корреляции, и, во-вторых, установлены резкие отличия в формировании «сухой» и «влажной» нулевой разрывной длины.

Проведенный множественный корреляционный анализ (табл. 3), подтвердил, что полная характеристика целлюлозной массы имеет высокий прогнозирующий потенциал для прогнозирования фундаментальных свойств технической хвойной сульфатной небеленой целлюлозы.

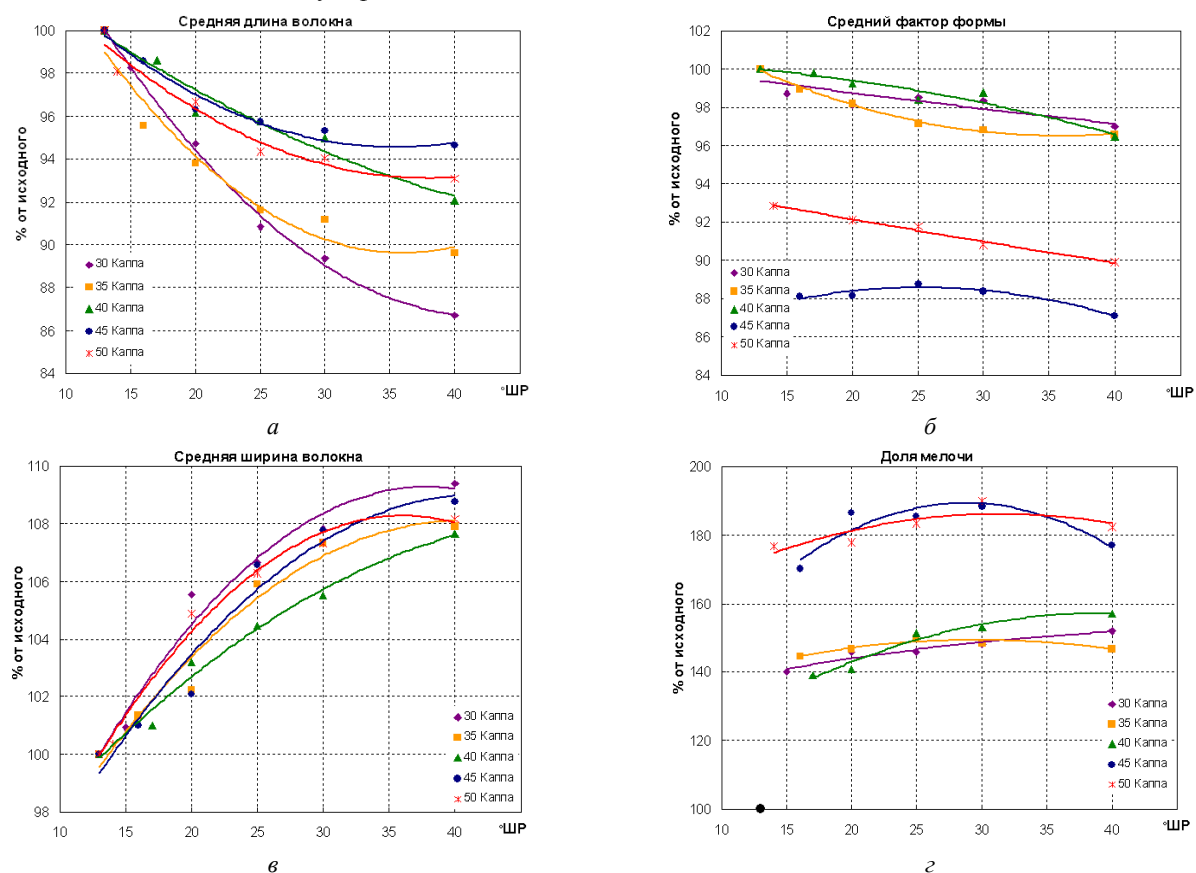


Рис. 2. Относительное изменение характеристик волокна при размоле. За 100 % приняты значения для неразмолотой целлюлозы

Таблица 2. Коэффициенты парной корреляции характеристик волокна и фундаментальных свойств сульфатной хвойной небеленой целлюлозы

|            | $l_{cp}$ | $b$          | $f$          | $u$          | $n$   | $l_s$  | $m$           |
|------------|----------|--------------|--------------|--------------|-------|--------|---------------|
| $L_0$ вл.  | 0,521    | 0,203        | <b>0,604</b> | <b>0,592</b> | 0,485 | -0,012 | <b>-0,603</b> |
| $L_0$ сух. | 0,031    | 0,111        | 0,121        | 0,032        | 0,170 | -0,084 | -0,108        |
| $F_{св}$   | 0,094    | <b>0,742</b> | 0,113        | 0,113        | 0,346 | -0,230 | -0,143        |
| $\rho$     | 0,084    | <b>0,677</b> | 0,234        | 0,218        | 0,429 | -0,468 | -0,188        |

Таблица 3. Коэффициенты множественной корреляции характеристик волокна и фундаментальных свойств сульфатной хвойной небеленой целлюлозы

| X                                           | Y            |              |              |              |
|---------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|                                             | $L_0$ вл.    | $L_0$ сух.   | $F_{св}$     | $\rho$       |
| $y = f(l_{cp}, b, f)$                       | <b>0,636</b> | 0,178        | <b>0,828</b> | <b>0,798</b> |
| $y = f(l_{cp}, b, f, u, n, l_s, m)$         | <b>0,687</b> | 0,550        | <b>0,875</b> | <b>0,878</b> |
| $y = f(l_{cp}, b, f, u, n, l_s, m, ЧК, ШР)$ | <b>0,692</b> | <b>0,700</b> | <b>0,911</b> | <b>0,947</b> |

Таким образом, в результате проведенного эксперимента установлены зависимости между интенсивностью химического и механического воздействия на волокно и его морфологическими характеристиками, прочностью волокна, когезионной способностью для промышленных образцов хвойной сульфатной небеленой целлюлозы. Получены данные, позволяющие прогнозировать качественные показатели хвойной целлюлозы на всех стадиях ее получения и наметить мероприятия по сохранению потенциала прочностных свойств целлюлозных волокон во время технологических операций их подготовки.

#### Список литературы

1. Кларк Дж. Технология целлюлозы (Наука о целлюлозной массе и бумаге, подготовка массы, переработка ее в бумагу, методы испытаний). М., 1983. 456 с.
2. Karlsson, Hakan. Fiber Guide. Fiber analysis and process applications in the pulp and paper industry/ AB Lorientzen&Werre. 2006. 120 p.
3. Niskanen K., Kajanto I., Pakarinen P. Papermaking Science and Technology. Paper physics. Otaniemi, 2008. – V. 16. 360 p.

### ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОСТОГО ЭФИРА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК ОВСА

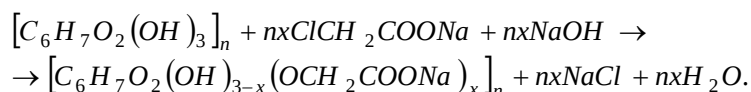
М.В. Обрезкова

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 (Россия), e-mail: [ipcet@mail.ru](mailto:ipcet@mail.ru), [obrezkova1962@mail.ru](mailto:obrezkova1962@mail.ru)

Актуальной задачей в области получения эфиров целлюлозы является подбор новых видов целлюлозного сырья, перспективными из которых можно считать отходы сельскохозяйственных растений.

В настоящей работе приведены результаты приоритетных исследований этерификации целлюлозы из плодовых оболочек овса в простые эфиры, а именно: карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ).

Карбоксиметилцеллюлоза образуется в результате химического взаимодействия целлюлозы с монохлоруксусной кислотой или ее натриевой солью (МХУК) в присутствии гидроксида натрия (NaOH) по схеме:



Одновременно с основной реакцией карбоксиметилирования протекает побочная реакция гидролиза монохлор-ацетата натрия с образованием натриевой соли гликолевой кислоты, хлористого и углекислого натрия и др. [1].

КМЦ, широко используемую во многих отраслях в качестве стабилизирующего, загущающего и пленкообразующего вещества, в промышленности получают из хлопковой или древесной целлюлозы либо без растворителей (гетерогенный, твердофазный способ), либо в их присутствии (суспензионный способ) [1, 2]. КМЦ характеризуют степенью замещения (СЗ) по карбоксиметильным группам, степенью полимеризации (СП), содержанием основного вещества (ОВ), растворимостью в воде. На качество готового продукта оказывают влияние

природа исходного целлюлозного сырья и его предварительная обработка, условия активации целлюлозы, скорость и полнота протекания реакции карбоксиметилирования.

Целью данной работы – исследование твердофазного процесса карбоксиметилирования плодовых оболочек овса (ПОО).

В качестве исходного сырья использовали техническую (небеленую) целлюлозу, полученную на опытной установке в ИПХЭТ СО РАН азотнокислым способом из плодовых оболочек овса [3, 4]. Анализ целлюлозы осуществляли по стандартным методикам. Целлюлоза имеет следующие характеристики: СП – 895 ед., динамическая вязкость – 39,7 мПа·с, массовая доля альфа-целлюлозы – 95,0%. Неполная деструкция лигноуглеводной матрицы ПОО в ходе обработки способствовала содержанию остаточного лигнина в целлюлозе на уровне 3,4%. Несмотря на это и высокую зольность (5,6%) целлюлоза ПОО характеризуется достаточно удовлетворительной смачиваемостью (77,7%).

Активацию целлюлозы, при которой происходят структурные, физико-химические и химические изменения, проводили путем обработки целлюлозы раствором NaOH различной концентрацией (табл. 1). В качестве этерифицирующего агента использовали натриевую соль монохлоруксусной кислоты (МХУК). При вычислении массы навесок компонентов во внимание принимали такие важнейшие показатели, характеризующие качество МХУК, как массовая доля основного вещества (монохлоруксусной кислоты) (96,5%), массовая доля дихлоруксусной кислоты (1,15%); также учитывали массовую долю воды в МХУК (1,2%), мольное соотношение МХУК : целлюлоза (М:Ц) и коэффициент избытка гидроксида натрия (1,03).

Исследования проводили на модельной лабораторной установке ИПХЭТ СО РАН, состоящей из реактора-смесителя с «рубашкой» для охлаждения и/или обогрева реакционной массы и жидкостного термостата. Процесс щелочной обработки целлюлозы и взаимодействие щелочной целлюлозы с порошком МХУК проводили при интенсивном охлаждении реактора, чтобы уменьшить деструкцию продукта и исключить образование уплотненной, трудно измельчаемой массы. Активацию целлюлозы осуществляли в течение 45 мин при температуре 15 °С, карбоксиметилирование в реакторе – 120 мин с постепенным подъемом температуры от 15 до 30 °С, завершали реакцию карбоксиметилирования в стационарной емкости в течение 60 мин при 70 °С. После сушки в полученных продуктах определяли содержание водорастворимой части, ОВ, СЗ. В каждой серии опытов синтезировано по три образца КМЦ.

В таблице приведены некоторые характеристики продуктов карбоксиметилирования целлюлозы ПОО. Полученные продукты представляют собой материалы светло-кремового цвета, без запаха и вкуса. СП образцов КМЦ составляет 390–470 ед.

В сериях экспериментов I, II, III, выполненных при М : Ц 1,9 и одинаковых временных и температурных условиях, целлюлозу ПОО активировали растворами гидроксида натрия с концентрациями ( $C_{\text{NaOH}}$ ) 41,5, 23,0 и 21,8% соответственно. В сериях экспериментов IV, V М:Ц составляло 2,0 и 1,8 соответственно, а  $C_{\text{NaOH}}$  – 23,0%.

Анализ характеристик КМЦ серий I–III показывает, что степень замещения КМЦ в значительной мере зависит от концентрации гидроксида натрия, влияет на свойства растворов полимера. Сравнение свойств указанных КМЦ позволяет отдать предпочтение продуктам из второй серии опытов, у которых выше значения СЗ ( $\gamma$ , 75,1) и ОВ (50,4%), СП – 420–450 ед.. Выяснено, что быстрее всего деструкции подвергается целлюлоза при обработке раствором гидроксида натрия концентрацией 41,5 % (СП КМЦ – 390–400 ед.). Низкое качество КМЦ первой серии экспериментов (СЗ,  $\gamma$ , на уровне 49,0) и, как следствие, низкую растворимость (93,4%) можно объяснить не в полной мере прошедшей реакцией.

Образцы КМЦ четвертой серии опытов (М : Ц – 2,0) характеризуются лучшими показателями: СЗ ( $\gamma$ ) достигает 78,0, а содержание ОВ – 57,5%, при этом они растворимы в воде на 99,4%, СП образцов КМЦ составляет 450–470 ед.

Снижение модуля до 1,9 и 1,8 молей МХУК на 1 моль целлюлозы приводит к некоторому снижению степени замещения КМЦ и растворимости, что можно объяснить уменьшением скорости диффузии карбоксиметилирующего реагента внутрь целлюлозного волокна. Указанное мольное соотношение можно использовать при получении низкозамещенной КМЦ, которая применяется в производстве синтетических моющих средств таких, как клей для обоев, в производстве мелованных бумаг и картона, при получении строительных мастик и т.д.

Характеристики карбоксиметилцеллюлозы из целлюлозы плодовых оболочек овса

| Номер серии опытов | Концентрация гидроксида натрия, $C_{\text{NaOH}}$ , % | Мольное соотношение МХУК : целлюлоза, М : Ц | Степень замещения, СЗ, $\gamma$ | Массовая доля основного вещества, ОВ, % | Растворимость в воде, % |
|--------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------|
| I                  | 41,5                                                  | 1,9                                         | 49,0*                           | 44,0*                                   | 93,4*                   |
| II                 | 23,0                                                  | 1,9                                         | 75,1*                           | 50,4*                                   | 98,7*                   |
| III                | 21,8                                                  | 1,9                                         | 70,0*                           | 55,6*                                   | 99,2*                   |
| IV                 | 23,0                                                  | 2,0                                         | 78,0*                           | 57,5*                                   | 99,4*                   |
| V                  | 23,0                                                  | 1,8                                         | 69,0*                           | 50,0*                                   | 96,0*                   |

Примечание: \* средние из трех значений характеристик.

Таким образом, проведены исследования условий твердофазного способа получения карбоксиметилцеллюлозы из технической (небеленой) целлюлозы, выделенной азотнокислым способом из плодовых оболочек злаков. Определены основные качественные показатели простого эфира целлюлозы.

Установлено, что мольное соотношение компонентов и концентрация гидроксида натрия оказывают существенное влияние на эффективность использования этерифицирующего агента и свойства получаемой КМЦ на основе плодовых оболочек овса. На данном этапе исследований наилучшие показатели карбоксиметилового эфира целлюлозы достигнуты при температуре синтеза 15 °С, мольном соотношении МХУК : целлюлоза 2,0 с использованием гидроксида натрия концентрацией 23,0%.

### Список литературы

1. Бытенский В.Я., Кузнецова Е.П. Производство эфиров целлюлозы. Л., 1974. 208 с.
2. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л., 1988. 298 с.
3. Будаева В.В., Обрезкова М.В., Томильцева Н.А., Сакович Г.В. Карбоксиметилцеллюлоза из плодовых оболочек овса // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. 2011. №9. С. 41–45.
4. Заявка на патент №2010145721 (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 / Решение о выдаче патента от 29.11.2011.

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИКОМПЛЕКСОВ НА БАЗЕ НАТРИЙКАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

**С.Я. Инагамов<sup>1</sup>, З.И. Ахмаджонов, Г.И. Мухамедов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Ташкентский фармацевтический институт (Узбекистан)*

<sup>2</sup>*Национальный университет Узбекистана им. М. Улугбека, ул. Айбек, 45, Мирабадский район,  
Ташкент, 100015 (Узбекистан), e-mail: Sabitjan1957@mail.ru*

Полимер-полимерные комплексы (ПК) являются продуктами межмолекулярных реакций. Они образуются либо в результате взаимодействия противоположно заряженных полиэлектролитов, либо в результате матричных полиреакций. При взаимодействии между противоположно заряженными разнородными макромолекулами образуется устойчивая межмолекулярная связь. Причина устойчивости межмолекулярных связей заключается в кооперативности системы этих связей. Изучение кооперативных взаимодействий между разнородными макромолекулами и продуктов реакций – полимерных комплексов – имеет важное значение как с научной, так и с практической точек зрения, так как межполимерное комплексообразование является одним из перспективных путей модификации производных целлюлозы [1, 2].

Данная работа посвящена выбору оптимального состава на основании физико-химических, физико-механических и фармацевтических исследований и разработке технологии поликомплексов на базе натрийкарбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) с мочевиноформальдегидными олигомерами (МФО).

В работе использованы очищенная натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы Наманганского химического завода, со степенью замещения 70 и степенью полимеризации 450. Второй компонент поликомплекса относится к азотосодержащим полимерам, который был получен на основе мочевины и формальдегида. Использованы мочевина марки ч.д.а. без дополнительной очистки, ГОСТ 6691-77, технический формалин марки «ФМ» 30–40%-ный раствор формальдегида в воде, содержание метанола 5–11%. Реакционные смеси были приготовлены смешением концентрированных (С=0,4 осн.моль/л) растворов Na-КМЦ и МФО в определенных технологических условиях и в определенных соотношениях компонентов [3].

Возможности практического использования поликомплексов Na-КМЦ и МФО в фармации в значительной степени определяется комплексом физико-химических, физико-механических и технологических свойств. На рисунке 1 представлены изменения технологических параметров ПК в зависимости от соотношения составляющих компонентов Na-КМЦ и МФО. Из рисунка 1 видно, что параметры растворимости и вязкости уменьшаются, а показатель pH и потеря в массе увеличиваются в зависимости от соотношения компонентов исследуемых веществ. Следует отметить, что показатель pH, должен быть в области нейтрального значения вещества (pH = 5–7). А потери в массе для данных веществ по нормативно-техническим данным не должны превышать 14%. Результаты исследований вышеуказанных параметров показывают пересечение кривых в определенной области соотношении компонентов основ. Аналогичные данные были обнаружены на рисунке 2, в частности, кривая изменения разме-

ров пор в зависимости от соотношения компонентов снижается (рис. 2, кривая 3), а кривая срока стабильности возрастает (рис. 2, кривая 1). Следует отметить, что кривая времени пленкообразования имеет минимум в области пересечения двух вышеуказанных параметров, т.е. срока стабильности и совместимости.

Таким образом, выбор оптимального соотношения компонентов исследуемых объектов соответствует области, заключенной штрих-пунктиром (рис. 1 и 2).

Одним из основных свойств поликомплексов при применении как основы для мягких лекарственных форм является стабильность при хранении [4]. Под стабильностью понимают не прогоркаемость при хранении, не изменяемость от действия бактерий, кислорода, влаги, температуры, и не расслаеваемость. Поэтому для выбора оптимальной температуры получения поликомплексов как основы для лекарственных препаратов учитывали срок стабильности в зависимости от температуры (рис. 3). Из рисунка 3 видно, что ход кривых зависимостей исследуемых объектов одинаков и срок стабильности уменьшается с повышением температуры. Исходя из этих результатов, была выбрана оптимальная технологическая температура в области 20–25 °С.

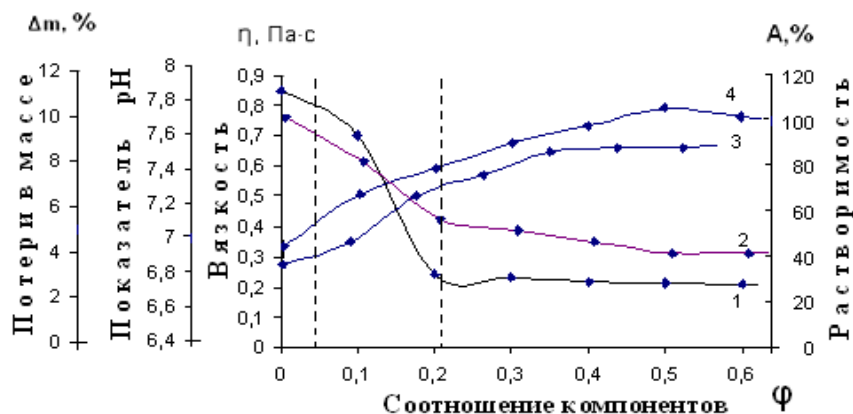


Рис. 1. Зависимость вязкости (1– $\eta$ , Па·с), растворимости (2 – А, %), показателя pH (3 – pH) и потери в массе (4 –  $\Delta m$ , %) от соотношения компонентов поликомплексных основ Na-КМЦ:МФО

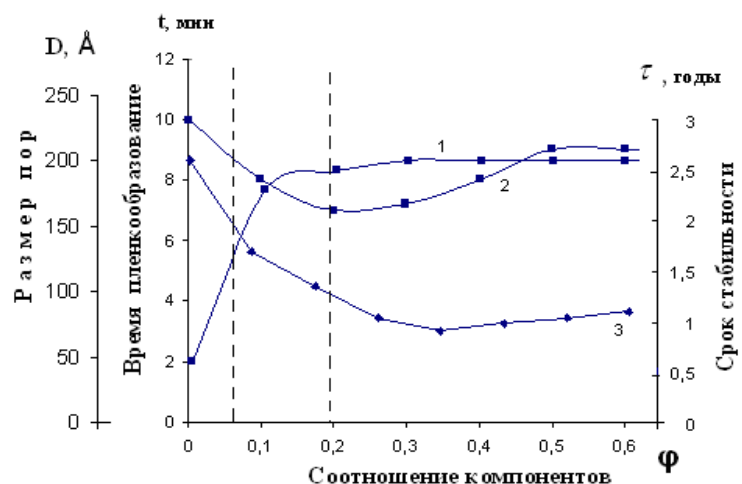


Рис. 2. Зависимость срока стабильности (1–  $\tau$ , годы), время пленкообразования (2 –  $t$ , мин) и размера пор (3 –  $D$ , Å) поликомплексных основ от соотношения Na-КМЦ : МФО

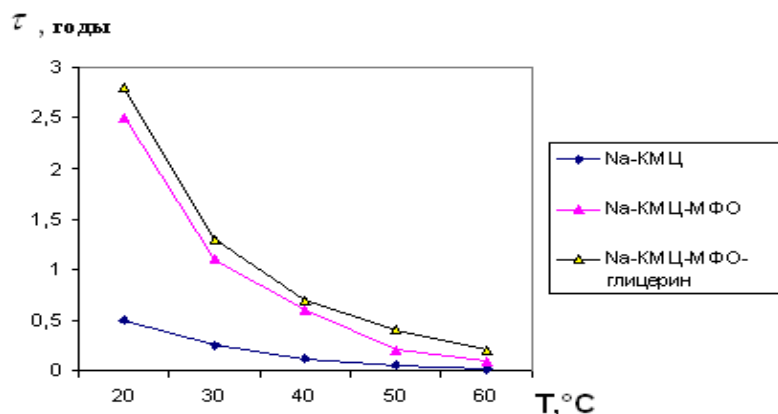


Рис. 3. Изменение срока стабильности поликомплексных основ в зависимости от температуры



Экспериментально установлено, что поликомплексная основа Na-КМЦ и МФО легко наносится на кожу и сохраняет свою гомогенность и стабильность при длительном хранении. Были определены качественные показатели такие, как: цвет, запах, внешний вид, pH, агрегативная стабильность при центрифугировании и при влиянии температуры, а также срок хранения основы, которые отвечают всем требованиям нормативно-технической документации [3]. По результатам исследований составлены материальный поток (рис. 4) и принципиальная технологическая схема для производства поликомплексов как основа для лекарственных препаратов.

Таким образом, на основании физико-химических, фармацевтических и технологических исследований выбран оптимальный состав взаимодействующих компонентов, оптимальная температура для получения ПК и составлена технологическая схема производства поликомплексов.

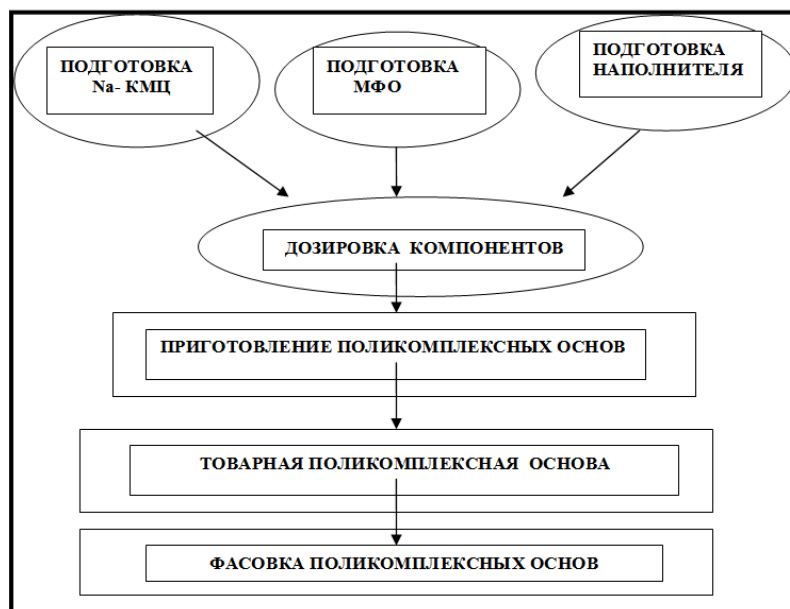


Рис. 4. Материальный поток получения поликомплексов на основе Na-КМЦ и МФО. Обозначения: **Овал** – получаемые продукты для производство поликомплексов. **Прямоугольник** – название производственного процесса. **Стрелки** – движения материального потока. В схеме не обозначены вторичные процессы, такие как подготовка оборудования, персонала, помещения и подготовка ингредиентов

#### Список литературы

1. Зезин А. Б., Эльцефон Б.С., Рудман А.Р. и др. Интерполимерные комплексы – биосовместимые полимерные материалы и проблема тромборезистентности // Химико-фармацевтический журнал. 1987. №7. С. 788–801.
2. Кеменова В.А., Мустафин Р.И., Алексеев К.В., Скородинская А.М., Зезин А.Б., Тенцова А.И., Кабанов В.А. Применение интерполимерных комплексов в фармации // Фармация. 1990. №3. С. 80–88.
3. Инагамов С.Я., Джалилов Х.К., Каримов А.К., Мухамедов Г.И. Исследование структуры и свойств поликомплексных гелей карбоксиметилцеллюлозы с мочевиноформальдегидными олигомерами // Фармацевтический вестник Узбекистана. 2005. №4. С. 13–16.
4. Тенцова А.И., Грецкий В.М. Современные аспекты исследования и производства мазей. М., 1980. С. 154.

#### ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ОДНОЛЕТНИХ РАСТЕНИЙ

**А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер, Э.В. Мертин, А.В. Воронина, А.Ф. Никифоров,  
Т.И. Маслакова, Е.И. Близнякова**

*Уральский государственный лесотехнический университет, ул. Сибирский тракт, 37,  
Екатеринбург, 620100 (Россия), e-mail: mertin@e1.ru*

В настоящее время успешно развивается направление по созданию высокоэффективных и сравнительно недорогих сорбентов на основе целлюлозы, предназначенных как для решения экологических проблем промышленных регионов и контроля качества природных объектов, так и для получения сорбционных материалов, применяемых в медицине для энтеросорбции.

В работе в качестве сорбционного материала использовали целлюлозу, полученную окислительно-органо-сольвентным способом из шелухи и соломы злаковых культур [1]. Для полученной целлюлозы из риса и овса определен химический состав и основные физико-химические свойства. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав и свойства целлюлозы из риса и овса

| Наименование показателя            | Целлюлоза из шелухи |         | Целлюлоза из соломы |         |
|------------------------------------|---------------------|---------|---------------------|---------|
|                                    | риса                | овса    | риса                | овса    |
| Массовая доля                      |                     |         |                     |         |
| – $\alpha$ -целлюлозы, %           | 79,3                | 70,0    | 83,5                | 77,7    |
| – лигнина, %                       | 3,0                 | 2,7     | 2,5                 | 2,1     |
| – минеральных веществ, %           | 0,05                | 0,05    | 0,05                | 0,07    |
| pH водной вытяжки                  | 6,9                 | 6,9     | 6,7                 | 6,9     |
| Адсорбционная способность, мг/г    | 58,0                | 57,8    | 63,8                | 38,4    |
| Сорбционная способность по йоду, % | 64,2                | 62,7    | 37,9                | 20,7    |
| Набухание в растворе 17,5% NaOH    | 800                 | 700     | 550                 | 300     |
| Водоудержание, %                   | 280                 | 220     | 220                 | 220     |
| Степень кристалличности, %         | 25,0                | 35,0    | 33,0                | 32,0    |
| Белизна, %                         | 90                  | 91      | 89,6                | 93,0    |
| Средний размер волокон, мм         | 0,1–0,8             | 0,1–0,8 | 0,8–1,0             | 0,8–1,0 |

Образцы целлюлозы характеризуются высоким содержанием  $\alpha$ -целлюлозы. Присутствие первичных и вторичных гидроксильных групп, карбоксильных групп предполагает высокую сорбционную способность, способностью к набуханию, это, по нашему мнению, связано с наличием большого числа аморфных участков, что согласуется с данными рентгенографического анализа.

В работе исследована возможность использования целлюлозы, полученной ступенчатым щелочно-окислительно-органо-сольвентным способом из недревесного растительного сырья по нескольким направлениям:

- получение твердофазных матриц тест-средств, применяемых для анализа воды;
- получение сорбента радионуклидов;
- получение материала для энтеросорбции;
- получение карбоксиметилцеллюлозы.

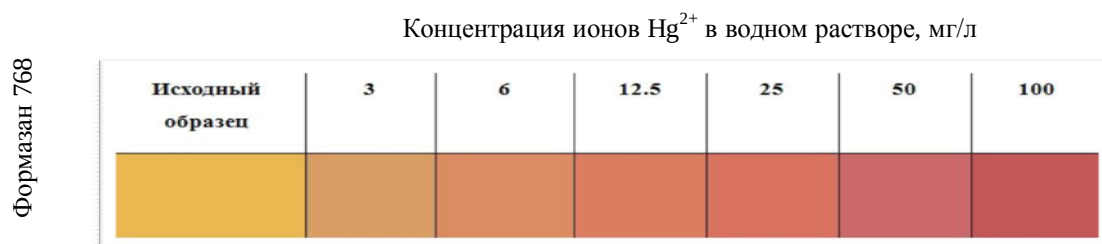
Для получения твердофазных матриц использован образец целлюлозы с более высокими потребительскими свойствами – техническая целлюлоза из шелухи риса. Для повышения прочностных характеристик составлена композиция на основе целлюлозы, полученной из шелухи риса и соломы овса. Последняя выполняет в композиции роль армирующего материала. Установлено, что оптимальное соотношение – 50% целлюлозы из шелухи риса и 50% целлюлозы из соломы, при этом матрица получается более прочной и с высокими сорбционными характеристиками.

Образцы сорбционного материала на основе композиции технической целлюлозы из шелухи риса и соломы овса были опробованы в качестве твердофазных матриц в тест-средствах для анализа воды на содержание ионов ртути ( $Hg^{2+}$ ) [2]. Для создания тест-систем был использован прием предварительного концентрирования ионов металлов ( $Hg^{2+}$ ) на твердофазном носителе (материал на основе технической целлюлозы из шелухи риса и соломы овса) с последующей обработкой раствором реагента (формазан), позволяющий повысить чувствительность хромогенной реакции.

При оптимальных условиях увеличение интенсивности окраски реакции на целлюлозной матрице после ее взаимодействия с раствором соли ртути изменяется пропорционально концентрациям ионов металла в указанном интервале (3–100 мг/л). Результаты испытаний представлены на рисунке.

Данные позволяют рекомендовать сорбционный материал на основе технических целлюлоз из шелухи риса и соломы овса в качестве сорбента для твердофазной матрицы в тест-средствах для анализа воды.

Изучена возможность использования этой же целлюлозы для очистки питьевых и сточных вод от радионуклидов цезия, стронция и иттрия [3]. Установлено, что образцы целлюлозы (особенно из шелухи риса) способны извлекать цезий в широких интервалах pH и могут быть использованы для очистки питьевых вод и вод природных объектов, а также слаборадиоактивных сточных вод. При pH=7,0 образцы целлюлозы сорбируют иттрий, а после обработки целлюлозы ортофосфорной кислотой приобретают способность сорбировать также и стронций.



Цветовая шкала для определения содержания ионов ртути (II), мг/л, с помощью 1-фенил-3-метил-5-(4,6-дифенилпиримидинил)формазана на целлюлозной матрице

Целлюлозные материалы также могут использоваться для выведения радионуклидов из организма человека, т.е. применяться в качестве энтеросорбентов. Для таких сорбентов важно, чтобы они были нетоксичным, не травматичным для слизистых оболочек, обладающие высокой сорбционной емкостью и селективностью по отношению к удаляемым компонентам [4]. Примером таких сорбентов являются так называемые «пищевые волокна», которые представляют собой комплекс биополимеров растительного сырья, включающих целлюлозу, гемицеллюлозу, пектиновые вещества и лигнин [5]. Полученные образцы целлюлозы из недревесного растительного сырья вполне удовлетворяют требованиям, предъявляемым энтеросорбентам. При этом целлюлоза соответствует международным стандартам качества.

Из этой же целлюлозы получены образцы карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) и ее натриевой соли (Na-КМЦ), перспективные для применения в пищевой промышленности в качестве наполнителя и загустителя (Е468, Е469), при производстве лекарственных препаратов в качестве связывающего средства, мазовой основы, структурообразователя суспензий, защитных оболочек [6]. Свойства полученных соединений представлены в таблице 2, из которой видно, что образцы КМЦ и Na-КМЦ обладают высокой степенью замещения, натриевая соль хорошо растворяется в воде, что делает перспективным их использование для перечисленных выше целей.

Таблица 2. Показатели качества КМЦ и Na-КМЦ

| Показатели                                 | КМЦ, полученная из целлюлозы |      |             | Na-КМЦ, полученная из целлюлозы |      |             |
|--------------------------------------------|------------------------------|------|-------------|---------------------------------|------|-------------|
|                                            | шелухи                       |      | соломы овса | шелухи                          |      | соломы овса |
|                                            | риса                         | овса |             | риса                            | овса |             |
| Степень замещения по карбоксильным группам | 80                           | 30   | 88          | 80                              | 30   | 88          |
| Степень полимеризации                      | 300                          | 390  | 390         | 300                             | 390  | 390         |
| Растворимость в воде, %                    | не растворяется              |      |             | 98                              | 97   | 99          |
| pH 2 %-ного водного раствора               | –                            |      |             | 6,5                             | 6,5  | 6,5         |

Таким образом, выделенные из недревесного растительного сырья целлюлозные материалы могут быть использованы в качестве сорбционного материала для анализа и очистки загрязненных сточных вод, в пищевой и фармацевтической промышленности в качестве сорбентов, загустителей и наполнителей лекарственных форм.

#### Список литературы:

1. Минакова А.Р. Получение целлюлозы окислительно-органосольвентным способом при переработке недревесного растительного сырья : дис. ... канд. техн. наук. Архангельск. 2008. 151 с.
2. Vurasko A.V., Koltasheva A.V., Maslakova T.I., Pervova I.G., Mertin E.V. Carbohydrates containing sorbents for determination of toxic metals // Renewable Wood and Plant Resources: Chemistry, Technology, Pharmacology, Medicine: International conference. Saint-Petersburg, 2011. Pp. 246–247.
3. Воронина А.В., Никифоров А.Ф., Гордова Е.А., Семенищев В.С., Кутергин А.С., Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Максимов А.Ф. Применение сорбентов на основе отходов зернового производства для очистки радиоактивно-загрязненных вод // Чистая вода России: XI межд. научно-практ. симпозиум и выставка. Екатеринбург, 2011.
4. Хотимченко Ю.С., Кропотов А.В. Энтеросорбенты для больных и здоровых // Медикофармацевтический вестник Приморья. 1998. №4. С. 99–107
5. Митерева В.В., Строева С.С. О пользе пищевых волокон // Экология и жизнь. 2010. №10. С. 82–85.
6. Капуцкий Ф.Н., Юркович Т.Л. Лекарственные препараты на основе производных целлюлозы. Минск, 1989. 111 с.

#### ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЛИГНИНА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

**С.Г. Ильясов, В.А. Черкашин, Г.В. Сакович**

*Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 639322 (Россия), e-mail: vikt12009@yandex.ru*

На сегодняшний день перспективным видом возобновляемого растительного сырья для получения целлюлозы является энергетическая культура – мискантус [1, 2].

Одним из актуальных вопросов получения целлюлозы из мискантуса является проблема переработки отходов производства (лигнина) в жизненно важные и полезные продукты. В этом аспекте лигнин рассматривается как ингредиент композиционных материалов в роли экологического связующего в древесно-стружечных плитах [3] и сырье для создания жидких моторных топлив [4].

Перспективность направления по созданию жидких моторных топлив из растительного сырья заключается в том, что мировые запасы нефти, основного поставщика моторных топлив, ограничены и из года в год уменьшаются, а данный вид сырья является возобновляемым и практически неисчерпаемым.

Целью исследования – разработка метода деполимеризации лигнина, полученного из лигноцеллюлозного растительного материала (мискантуса китайского), с получением формы лигнина растворимой в органических растворителях и поиск путей ее трансформации в практически ценные продукты.

Выделение гидротропного лигнина проводили методом разбавления варочного раствора водой [1]. Выпавший осадок лигнина отфильтровывали и промывали дистиллированной водой.

При исследовании физико-химических свойств гидротропного лигнина, было выявлено, что часть лигнина растворима в органических растворителях.

В процессе выделения гидротропного лигнина из варочных растворов было замечено, что обработка полученных образцов горячей водой (стадия очистки его от бензойной кислоты) приводит к увеличению части, растворимой в органических растворителях.

В качестве растворителя при получении органорастворимого лигнина был выбран ацетон, как наиболее доступный и дешевый растворитель.

Обработку гидротропного лигнина проводили по следующей схеме. Выпавший после разбавления варочного раствора лигнин отфильтровывали, смешивали с водой и помещали в плоскодонную колбу, снабженную обратным холодильником. Смесь подвергали кипячению в течение 5 мин и отфильтровывали. Отфильтрованный лигнин сушили при температуре 25 °С до постоянного веса. Высушенный лигнин, предварительно растертый в ступке, растворяли в ацетоне при 25 °С. Ацетоновый раствор отфильтровывали и испаряли фильтрат на ротаторном испарителе, получая в остатке лигнин, растворимый в ацетоне (ацетонлигнин).

В результате проведенной обработки доля растворимой в ацетоне части гидротропного лигнина увеличилась с 14% до 40–45%.

Проведенные исследования экстракции ацетонлигнина органическими растворителями показали, что доля растворимой части ацетонлигнина составляет: в диоксане – 100%, в трибутилфосфате – 100%, в уксусной кислоте – 100%, в метаноле – 97%, в этаноле – 90%, в хлороформе – 60%, в диэтиловом эфире – 4,0%. В гексане, толуоле и бензоле ацетонлигнин не растворяется.

Выделенный из ацетона лигнин по своему ИК-спектру отличается от исходного гидротропного интенсивным сигналом в области 1700 см<sup>-1</sup> (рис.), характерным для карбонильной группы.

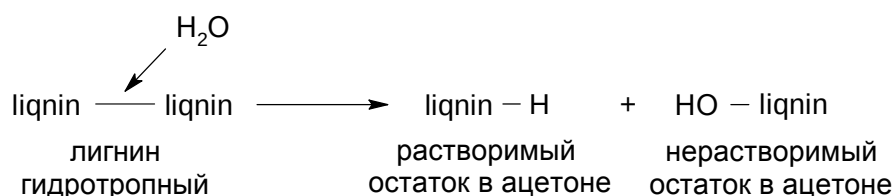
Нерастворившийся лигнин в ацетоне имеет ИК-спектр идентичный исходному, гидротропному лигнину.

В литературе описаны различные способы получения ацетонлигнина из растительного сырья. Фрейденберг и Геймбургер [5] приготовили ацетонлигнин, экстрагируя древесину ацетоном, содержащим 20% воды, в автоклаве при 95 °С. Выход ацетонлигнина составляет 2,7% в расчете на древесину. Вачек и Хлава [6] провели экстракцию ацетоном при 150 °С. Полученный продукт был также назван ацетонлигнином.

Нами были проведены исследования по получению ацетонлигнина непосредственно из растения мискантус. Было показано, что измельчение сырья до размера частиц 5–15 мм (для удобства проведения дальнейших операций), температура гидролиза – 185 °С, давление – 1,0 МПа, время гидролиза – 1 ч способствует извлечению лигнина ацетоном из растения в количестве 6,3–6,7% в расчете на абсолютно сухое сырье (а.с.с.).

Сравнительная характеристика ИК-спектров и элементного анализа различных видов лигнина представлена в таблице.

Из таблицы видно, что полученный ацетонлигнин<sup>2</sup> идентичен ацетонлигнину<sup>1</sup>. Сравнение результатов элементного анализа показывает, что ацетонлигнин<sup>1</sup> по своему составу отличается от гидротропного лигнина пониженным содержанием кислорода, а нерастворимый в ацетоне остаток (нерастворимый) — повышенным содержанием кислорода, что позволяет предположить о деполимеризации лигнина по следующей схеме:



Согласно полученным данным ЯМР-спектроскопии, ацетонлигнин содержит метоксигруппу в 3 (5) положении ароматического кольца, *n*-гидроксibenзальдегидный фрагмент, метиленовые группы и кето-группу фенилпропановой единицы. Анализ ЯМР-спектров ацетонлигнина и расчет ЯМР-спектров с помощью программы ACDLabs показали возможное наличие хиноидной структуры для фенольного фрагмента. Кроме того, в качестве примеси присутствуют жировосковые вещества — алкильные фрагменты с двойной связью и с длиной цепи более четырех углеродных единиц, оканчивающиеся метильной группой в ω – положении как в ацетонлигнине<sup>1</sup>, так и в ацетонлигнине<sup>2</sup>.



Фрагменты ИК-спектров лигнинов

Данные ИК-спектров и элементного анализа различных видов лигнинов

| Лигнин                    | ИК-спектр                                                                                          | Элементный анализ, % |      |       | Брутто-формула ФПЕ          |
|---------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|------|-------|-----------------------------|
|                           |                                                                                                    | С                    | Н    | О     |                             |
| Бьеркмана [7]             | —                                                                                                  | 63,84                | 6,04 | 29,63 | $C_{9,00}H_{8,03}O_{2,45}$  |
| Гидротропный              | 3413, 2926, 2851, 1701, 1604, 1514, 1462, 1426, 1369, 1326, 1268, 1219, 1169, 1119, 1035, 835, 717 | 61,00                | 5,50 | 33,5  | $C_{9,00}H_{9,73}O_{3,70}$  |
| Нерастворимый в ацетоне   | 3373, 2936, 2841, 1698, 1604, 1514, 1454, 1424, 1364, 1328, 1267, 1221, 1122, 1035, 832            | 58,10                | 5,40 | 36,50 | $C_{9,00}H_{10,03}O_{4,24}$ |
| Ацетонлигнин <sup>1</sup> | 3368, 2936, 2844, 1702, 1603, 1514, 1452, 1427, 1366, 1317, 1268, 1221, 1174, 1117, 1026, 835, 715 | 67,70                | 6,00 | 26,30 | $C_{9,00}H_{9,57}O_{2,62}$  |
| Ацетонлигнин <sup>2</sup> | 3389, 2923, 2850, 1701, 1606, 1514, 1462, 1430, 1363, 1328, 1270, 1216, 1171, 1117, 1033, 834      | 66,40                | 6,4  | 27,20 | $C_{9,00}H_{10,40}O_{2,76}$ |

Примечание: ацетонлигнин<sup>1</sup> – образец получен обработкой гидротропного лигнина; ацетонлигнин<sup>2</sup> – образец получен из растения мискантус китайский.

Ацетонлигнин<sup>2</sup>, полученный из мискантуса плавится в интервале температур 70–90 °С. При определении температуры плавления ацетонлигнина<sup>1</sup>, полученного обработкой гидротропного лигнина, не удалось зафиксировать четкого значения. Полное расплавление ацетонлигнина<sup>1</sup> происходит в температурном интервале 100–120 °С. При охлаждении расплава образуется хрупкий материал.

Таким образом, разработан метод деполимеризации гидротропного лигнина, обработкой образца водой при температуре кипения с последующей экстракцией ацетоном при комнатной температуре. Ацетонлигнин можно получить непосредственно из мискантуса, обработкой соломы и листьев водой под давлением 1 МПа при температуре 185 °С. Выход ацетонлигнина 6,3–6,7% в расчете на абсолютно сухое сырье (а.с.с.). Показано, что ацетонлигнин является термопластичным веществом с температурой размягчения 70–120 °С, хорошо растворяется в ацетоне, диоксане, трибутилфосфате, уксусной кислоте, метаноле, этаноле и хлороформе.

### Список литературы

1. 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.
2. Michael B. Jones, Mary Walsh. Miscanthus: For Energy and Fibre. Published by Earthscan, 2001. 192 p.
3. Функциональный состав и связующие свойства лигнинов, полученных при уксусно-кислотной делигнификации растительного сырья // Лесной и химический комплексы – проблемы и решения: тез. докл. всерос. научно-практич. конф. Красноярск, 2010. С. 456.
4. Bridgwater A.V., Grassi G. Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilization. London: Elsevier applied science. 1990. 377 p.
5. Freudenberg, K. and Heimburger, W. // Chem. Ber. 1950. №83. P. 519.
6. Wacek A. and Hlava J. // Monatsh. Chem. 1951. №82. P. 1046.
7. Bjorkman A., Person B. The properties of lignins extracted with neutral solvents from softwoods and hardwoods // Sv. Papperstidn. 1957. Å. 60, N5. Pp. 158–169; Å. 60, N8. Pp. 285.

# ЛИГНИН КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ СУБСТРАТ ДЛЯ СИНТЕЗА ФЕНОЛЬНЫХ ИНГИБИТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А.Ф. Гоготов, Дам Тхи Тхань Хай, Л.В. Каницкая

*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 (Россия)*

*Национальный исследовательский Иркутский Государственный технический университет, ул. Лермонтова, 83, Иркутск, 664074 (Россия), e-mail: alfgoda@mail.ru*

Лигнин является одним из распространенных возобновляемых продуктов растительного мира – до 30%. Однако рациональное его использование остается по сей день на крайне низком уровне и едва достигает 2%, хотя производство технических лигнинов только в ЦБП составляет порядка 70 млн т в год. Самыми известными и относительно многотоннажными продуктами, получаемыми из различных видов технических лигнинов, являются ванилин и концентрат метилсернистых соединений. Других направлений многотоннажного использования лигнина на сегодняшний день пока не предложено. В то же время лигнин был и остается потенциальным источником разнообразных фенольных соединений, как мономерных, так и полимерной природы.

С другой стороны, потребность в фенольных продуктах в различных отраслях не уменьшается, а стоимость индивидуального фенола в силу сырьевых и экономических факторов неуклонно растет, что сказывается на цене как производимой, так и используемой фенольной продукции. Одним из крупных потребителей фенолов является нефтехимическая отрасль, поскольку среди важных и необходимых вспомогательных продуктов в производстве индивидуальных мономеров и при переработке жидких продуктов пиролиза используются ингибиторы полимеризационных процессов, являющиеся производными различных фенолов, например, так называемые пространственно затрудненные фенолы (ПЗФ). В СССР в дополнение к ПЗФ довольно широко применялись значительно более дешевые техногенные фенолы – побочные продукты коксохимических и лесохимических производств. Широкоизвестный продукт лесохимического производства – ДСИ – довольно быстро оказался вытесненным с рынка ингибиторов в силу своих низких технологических свойств. Тем не менее недавно появились сообщения о попытках получения ингибиторов полимеризации в производстве одного из основных промышленных мономеров – стирола – на основе продуктов термической переработки лигнина.

Насколько возможно применение лигнина и в каком виде для получения эффективных ингибиторов полимеризационных процессов в нефтехимических производствах?

Для ответа на данный вопрос были проведены эксперименты с использованием пироконденсатов – жидких продуктов пиролиза нефтяных углеводородов установки ЭП-300 «Ангарского завода полимеров» и сульфатного щелочного лигнина, выделенного из черных щелоков «Байкальского ЦБК». Поскольку лигнин нерастворим в пироконденсатах применялись его бутанольные экстракты, выход которых был в пределах 20% от массы лигнина.

Известны предложения по применению продуктов термической переработки древесины в качестве антиокислителей и антиполимеризаторов, однако показано, что фракции пирогенных древесных фенолов обладают низкой ингибирующей активностью, существенно уступающей другой разновидности техногенных фенолов – коксохимическим. По этой причине известный ранее продукт – ДСИ – быстро оказался вытеснен не только индивидуальными ингибиторами различной природы, но и сырыми коксохимическими фенолами.

Из практики ингибирования известно, что производные двухатомных фенолов, например, третбутилпирокатехин, являются более эффективными ингибиторами, чем одноатомные фенолы, например, ионол. Сравнение состава древесных пирогенетических фенолов и суммарной фракции коксохимических фенолов, отобранных из резервуаров химического завода Ангарской нефтехимической компании указывает на существенное различие компонентного состава техногенных фенолов из различных источников. Главным отличием фракций древесных фенолов является присутствие в них производных трехатомных фенолов (пирогаллола) – более 30%, однако, учитывая, что эти производные представлены в виде диметилловых эфиров, т.е. сирингола – соединений с одной свободной гидроксильной группой, можно отнести всю группу трехатомных фенолов к одноатомным. Аналогичная ситуация и в отношении двухатомных фенолов ряда гваякола, поскольку одна из гидроксильных групп метилирована. Поэтому суммарное содержание одноатомных фенолов во фракции составляет более 80%. Столь высокое содержание одноатомных фенолов и является причиной сравнительно низкой ингибирующей активности древесных фенолов (естественно при пониженном содержании пирокатехинов) в сравнении с коксохимическими фенолами. Анализ компонентного состава фракций техногенных фенолов различного происхождения показывает, что соотношение одно- и двухатомных фенолов для древесных фенолов составляет 10 : 1, тогда как для фракций коксохимических фенолов примерно 2 : 1. Данные по составу препаратов коксохимических фенолов [9] показывают, что в эффективных препаратах – ФЧ-16, ПКФ – преобладают двухатомные фенолы.

Поэтому использование технических лигнинов, как гваяцилсодержащих полимеров, в качестве ингибиторов полимеризационных процессов может оказаться малоперспективным. Действительно, бутанольный экстракт технического сульфатного лигнина (препарат СЛ) проявлял как ингибитор весьма невысокую активность (рис.1). Попытка повысить содержание пирокатехиновых фрагментов в лигнине, допустим, путем продленной сульфатной варки, исходя из данных рисунка 1, особого успеха не имела, что в большей степени является следствием относительно низкой температуры варки.

Особое внимание привлекает препарат ДМЛ-1, в составе которого, по данным ЯМР-спектроскопии, отсутствуют пирокатехиновые звенья, т.е. в бутанольном экстракте зафиксированы только гваяцильные единицы. Все остальные препараты, включая и исходный – СЛ – даже в минимальной степени (для СЛ 4%) содержат пирокатехиновые структурные единицы. Аналогичный ДМЛ-1 ход кривой ингибирующей активности наблюдался при исследовании таковой для модельных фенолов гваяцильного ряда. Ингибирующие свойства препарата ДМЛ-1 объясняются тем, что в неполярных средах, к которым относятся и пироконденсаты, гваяцильный фрагмент дезактивируется водородной связью между водородом фенольного гидроксила и кислородом соседней метоксильной группы (рис. 2), препятствующей генерации феноксильного радикала из фенольного гидроксила.

Такое поведение гваяцильных и тем более синрингильных структур в лигнине приводит к выводу, что для повышения эффективности ингибирования продуктов на основе лигнина необходимо путем его химической модификации получить производное лигнина, где гваяцильный фрагмент в целом и фенольный гидроксил в частности, участвует в различных таутомерных превращениях. Такой подход может быть реализован, допустим, при замещении свободного 5-го положения гваяцильного фрагмента на такие группы, как азо-, нитрозо-, нитро- или гидроксильную. Все указанные группы вместе со свободным фенольным гидроксилом при различных внешних воздействиях, например, температурных, образуют таутомерные псевдохиноидные и хиноидные структуры, которые являются более эффективными ингибиторами, нежели одноатомные фенолы. Действительно, при введении указанных функциональных групп ингибирующая активность модифицированных лигнинов существенно возрастает и становится либо сопоставима, либо превышает ингибирующую активность ионола (рис. 3).

Гидроксильрованный лигнин при таутомерных превращениях способен генерировать *орто*-хинон, который является эффективным ингибитором радикальных реакций. Замещение 5-го свободного положения на азо-, нитро- и нитрозогруппу приводит к образованию производных лигнина, способных таутомерно образовывать псевдохиноидные соединения, например, нитрозолигнин – хиноноксим (рис. 4):

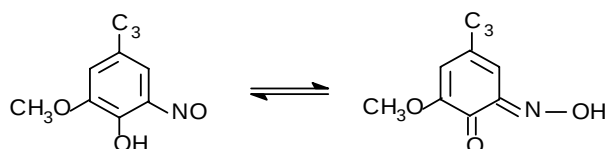


Рис. 4. Таутомерия нитрозолигнина в хиноноксим

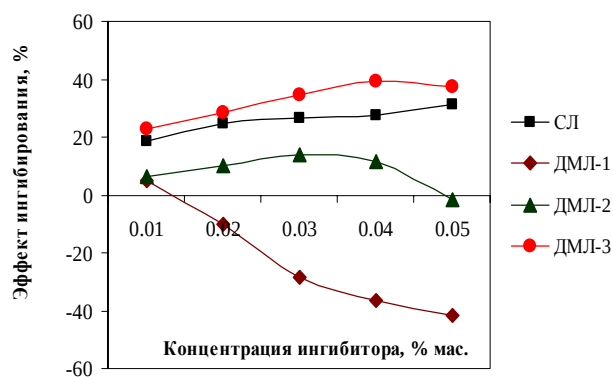


Рис. 1. Ингибирующая активность бутанольных экстрактов деметилированных сульфидом натрия сульфатных лигнинов

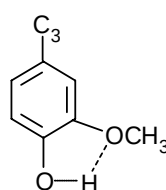


Рис. 2. Водородные связи гваяцильного фрагмента

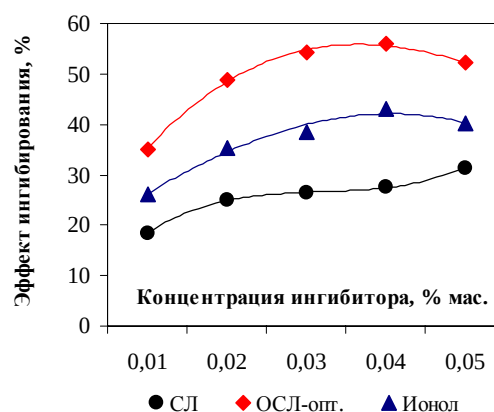


Рис. 3. Ингибирующие показатели гидроксильрованного лигнина (ОСЛ-опт) в сравнении с аналогичными показателями исходного СЛ и ионола



Полученные азотсодержащие производные сульфатного лигнина также были испытаны в виде бутанольных экстрактов в качестве ингибиторов термополимеризации при переработке пироконденсатов. По результатам испытаний производные лигнина по ингибирующей активности можно расположить в ряды:

на пироконденсате К-27 –  $СЛ_{гидрокс} > СЛ_{азо} > СЛ_{нитро} > БЛ > СЛ_{нитрозо}$ ;

на пироконденсате К-20 –  $СЛ_{гидрокс} > СЛ_{нитро} > СЛ_{азо} > БЛ > СЛ_{нитрозо}$ .

**БЛ** – препарат барбитуратлигнина, полученный прямой конденсацией барбитуровой кислоты с сульфатным лигнином (реакция протекает по карбонильным группам боковой цепочки фенилпропанового звена лигнина).

Таким образом, экспериментально установлено, что путем химической модификации технического щелочного лигнина могут быть получены ингибиторы полимеризации для процессов переработки пироконденсатов – жидких продуктов пиролиза нефтяных углеводородов.

## ПОЛУЧЕНИЕ ДУБИЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ ИЗ КОРЫ ХВОЙНЫХ ПОРОД

**Ю.А. Тюлькова, Т.В. Рязанова, О.Н. Еременко**

*Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049  
(Россия), e-mail: tulichka15@mail.ru*

В России развита лесоперерабатывающая промышленность, но до настоящего времени переработка древесины крайне не рациональна. Поэтому необходимо искать пути разумного, бережного и полного использования древесного сырья.

Кора древесины составляет около 7–15% объема стволовой древесины. Особый интерес среди компонентов коры вызывают экстрактивные вещества. В таблице 1 представлен выход экстрактивных веществ извлекаемых различными растворителями.

Таблица 1. Содержание экстрактивных веществ в коре хвойных пород

| Компоненты                       | Содержание, % а.с.с. |      |       |             |
|----------------------------------|----------------------|------|-------|-------------|
|                                  | сосна                | ель  | пихта | лиственница |
| Вещества, экстрагируемые водой   | 6,3                  | 4,58 | 7,65  | 11,8        |
| Вещества, экстрагируемые спиртом | 5,25                 | 2,64 | 11,40 | 8,3         |
| Вещества, экстрагируемые щелочью | 38,9                 | 29,0 | 30,1  | 22,7        |

Как видно из таблицы 1, кора хвойных богата экстрактивными веществами, максимальный выход которых достигается при использовании водно-щелочных экстрагентов.

Для установления влияния технологических параметров и разработки технологических приемов, позволяющих получать из коры дубильные экстракты соответствующих требованиям, предъявляемым к данному виду продукта, нами была проведена серия экспериментов.

Оптимизацию проводили методом нелинейного программирования. Задача оптимизации сводилась к определению значений технологических параметров, обеспечивающих максимальный выход экстрактивных веществ.

Исходя из анализа литературных данных [1] и серии предварительных опытов, в качестве технологических факторов влияющих на выход и состав экстрактивных веществ были выбраны следующие:  $X_1$  – концентрация экстрагента, %;  $X_2$  – температура процесса, °С;  $X_3$  – жидкостный модуль;  $X_4$  – продолжительность экстракции, минут. В качестве выходных параметров ( $Y$ ) – выход экстрактивных веществ, %.

Уровни варьирования основных факторов: концентрация экстрагента (0,5; 1,25; 2,0), %; температура процесса (30; 60; 90), °С; жидкостный модуль (6; 9; 12); продолжительность экстракции, (10; 35; 60), минут.

В результате получены следующие уравнения регрессии.

*Для коры смеси хвойных пород ЦБК:*

$$Y = 41,19 + 8,05X_1 + 7,89X_2 + 3,24X_3 - 3,75X_1^2 + 5,36X_2^2 + 2,88X_4^2 \quad (1)$$

*Для коры лиственницы:*

$$Y = 34,79 + 12,86X_1 + 9,16X_2 + 1,57X_3 + 1,04X_4 - 2,9X_1^2 + 2,24X_2^2 + 3,9X_4^2 \quad (2)$$



Для сосны:

$$Y = 37,37 + 9,068 \cdot X_1 + 8,107 \cdot X_2 - 2,016 \cdot X_1^2 + 0,429 \cdot X_2^2 \quad (3)$$

На основе результатов решения системы регрессионных уравнений и рассмотрения влияния технологических параметров на процесс экстракции были предложены оптимальные режимы, представленные в таблице 2.

В результате получены оптимальные режимы экстракции, представленные в таблице 2.

В разработанных оптимальных режимах были получены экстракты, результаты анализа которых представлены в таблице 3.

Как видно из таблицы 3, экстракт коры сосны имеет более высокое содержание таннидов и доброкачественность. Также из таблицы видно, что, несмотря на высокий выход экстрактивных веществ, экстракты коры лиственницы и смеси ели и пихты имеют низкую доброкачественность, следовательно, для использования в кожевенной промышленности необходимо проводить их облагораживание. Как показали результаты исследований, проведенных ранее в СибГТУ, наиболее эффективным является метод облагораживания с использованием ультрафильтрации [1]. Облагораживание состоит из двух стадий: I стадия – нейтрализация на катионообменной смоле КУ-2 и обработка сульфитом натрия; II стадия – ультрафильтрация на установке УПЛ-0,6 с мембранным модулем с полыми волокнами ВПУ-15.

На рисунке представлены результаты облагораживания экстрактов.

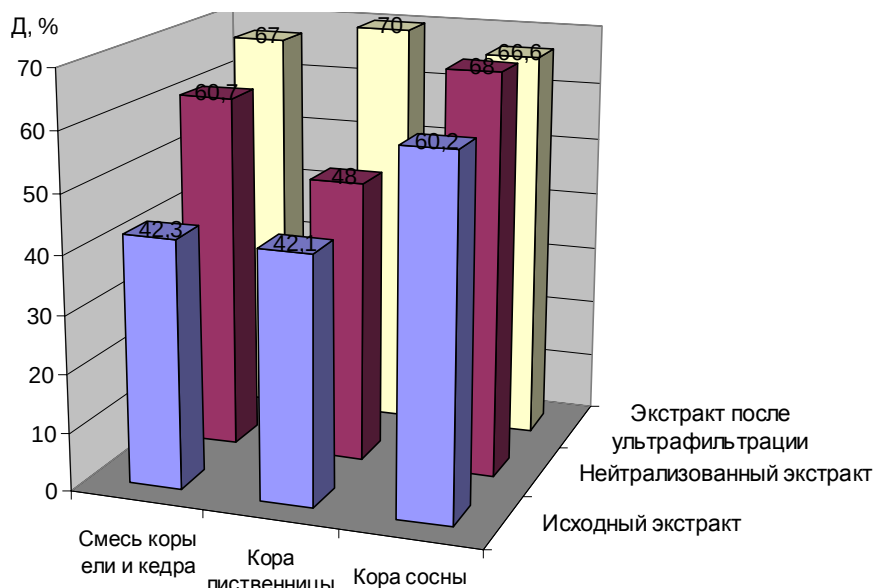
Из рисунка видно, что полученные экстракты имеют низкую доброкачественность. После нейтрализации и облагораживания экстрактов коры лиственницы и смеси ели и пихты доброкачественность их значительно увеличивается, 67 и 70% соответственно. Экстракт коры сосны достаточно лишь нейтрализовать, так как после ультрафильтрации доброкачественность его снижается с 68 до 66,6%. Поэтому себестоимость соснового дубильного экстракта может быть значительно ниже, чем остальных экстрактов хвойных пород.

Таблица 2. Оптимальные режимы экстракции коры хвойных

| Наименование параметра             | Смесь коры (ель и кедр) | Кора лиственницы | Кора сосны |
|------------------------------------|-------------------------|------------------|------------|
| Концентрация NaOH в экстрагенте, % | 0,5                     | 1,0              | 2,0        |
| Температура процесса, °C           | 90                      | 90               | 90         |
| Жидкостный модуль                  | 1÷6                     | 1÷9              | 1÷9        |
| Продолжительность экстракции, мин. | 10                      | 35               | 10         |

Таблица 3. Характеристика экстрактов коры хвойных, полученных в оптимальных режимах

| Показатель              | Смесь коры (ель и пихта) | Кора лиственницы | Кора сосны |
|-------------------------|--------------------------|------------------|------------|
| Выход, % от а. с. к     | 59,9                     | 55,5             | 64,0       |
| Сухой остаток (СО), г/л | 20,3                     | 19,5             | 26,5       |
| Растворимые, % от СО    | 95,2                     | 97,8             | 98,8       |
| Нерастворимые, % от СО  | 4,8                      | 2,2              | 1,2        |
| Нетаниды, % от СО       | 50,8                     | 55,7             | 34,9       |
| Таниды, % от СО         | 44,4                     | 43,1             | 65,1       |
| Доброкачественность, %  | 42,3                     | 42,1             | 60,2       |
| pH                      | 8,8                      | 9,2              | 10,9       |



Доброкачественность экстрактов

Таким образом, если использовать в качестве экстрагента NaOH с последующим облагораживанием экстракта методом ультрафильтрации, отходы окорки лесоперерабатывающих предприятий можно перевести в разряд сырья для дубильно-экстрактивного производства. Внедрение полученных результатов внесет определенный вклад в решение проблемы утилизации отходов окорки древесины и получения продуктов с высокой добавленной стоимостью.

#### Список литературы

1. Михайлова Е.И. облагораживание дубильных экстрактов из коры лиственницы и других хвойных пород методом ультрафильтрации: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Красноярск, 1996. 24 с.

### СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЙТРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ХВОЙНЫХ ПОРОД

**Т.В. Хуршкainen, Н.Н. Скрипова, А.А. Королева, А.В. Кучин**

*Институт химии Коми научного центра УрО РАН, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, 167982 (Россия), e-mail: hurshkainen@chemi.komisc.ru*

Перспективным направлением использования древесной зелени хвойных пород является химическая переработка с получением биологически активных веществ для фармакологии и сельского хозяйства.

Для реализации этой задачи необходима разработка эффективных методов экстракции растительного сырья и изучение его химического состава.

В данной работе проведено сравнительное исследование лабораторных и полупромышленных методов выделения низкомолекулярных компонентов из древесной зелени пихты, ели и кедра, произрастающих в Республике Коми. Сопоставляли методы исчерпывающей экстракции органическими растворителями в аппарате Сокслета и экологически безопасной эмульсионной экстракции [1] в лабораторном экстракторе с механическим перемешивающим устройством, в фильтрационно-экстракционном модуле объемом 630 л и в кавитационном аппарате – дельта-роторе. Было показано, что эмульсионный метод экстракции растительного сырья в водно-щелочной среде не уступает традиционным методам извлечения низкомолекулярных компонентов и позволяет эффективно выделять как гидрофильные, так и гидрофобные соединения без использования органических растворителей.

Из полученных экстрактов была выделена сумма нейтральных компонентов, которую фракционировали методом адсорбционной колоночной хроматографии. Проанализировано содержание каротиноидов, полипренолов, фитостеринов, летучих терпеноидов.

Биологическая активность экстракта древесной зелени пихты, полученного эмульсионной технологией переработки растительного сырья, подтверждена многолетними испытаниями на сельскохозяйственных культурах [2]. Проведены фармакологические тесты индивидуальных компонентов экстракта. Показана низкая токсичность всех испытанных образцов, адаптогенная и гепатопротекторная активность полипренолов [3].

Проведенные исследования показали, что применение эмульсионной технологии переработки растительного сырья позволяет использовать полученные экстракты в сельском хозяйстве и в то же время решать экологические проблемы утилизации отходов лесозаготовок.

Компоненты экстрактивных веществ древесной зелени хвойных пород обладают высокой физиологической активностью и могут быть использованы в фармакологии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований отделения химии и наук о материалах РАН «Создание научных основ экологически безопасных и ресурсосберегающих химико-технологических процессов. Отработка процессов с получением опытных партий веществ и материалов».*

#### Список литературы

1. Патент № 2117487 (РФ). Эмульсионный способ выделения липидов / А.В. Кучин, Л.П. Карманова, А.А. Королева и др.
2. Хуршкainen Т.В., Кучин А.В. Лесохимия для инноваций в сельском хозяйстве // Известия Коми научного центра УрО РАН. 2011. №1. С. 17–23.
3. Карпова Е.М., Мазина Н.К., Кучин А.В. и др. Оценка фармакологических свойств и механизмов действия полипренолов из древесной зелени пихты по результатам многофакторного анализа // Известия Самарского научного центра РАН. 2008. Т. 2. С. 222–226.

# ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ В УСЛОВИЯХ ВЗРЫВНОГО ГИДРОЛИЗА ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ОБРАБОТКЕ НЕДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ

И.Н. Павлов

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

Современный этап развития технологий внутри целлюлозозависимых отраслей характеризуется тем, что применение уже существующих и развитие новых (инновационных) методов ведется с «оглядкой» на соблюдение принципов экологичности используемых методов. Поэтому приоритеты в технологии целлюлозосодержащих материалов состоят в развитии фундаментальных исследований, представляющих реальную научную основу для создания современных экологически безопасных технологий комплексной переработки возобновляемого растительного сырья и получения ценных производных целлюлозы [1]. Руководствуясь этими принципами, в ИПХЭТ СО РАН ведутся проекты по разработке новых инновационных методов выделения целлюлозы из нетрадиционных видов сырья (отходов растениеводства, соломы быстрорастущего возобновляемого сырья). Перспективным по отношению к данному сырью является использование сверхкритической флюидной технологии и технологии взрывного автогидролиза.

Метод взрывного автогидролиза, поначалу используемый как метод облагораживания древесного сырья, постепенно привлек свое внимание и стал внедряться как метод выделения из целлюлозосодержащего сырья (ЦСС) целлюлозы, используемой впоследствии в различных отраслях [2]. Сущность метода заключается в кратковременной обработке водяным паром в интервале температур 180–260 °С и давлениях насыщенного пара 1,2–3,4 МПа с последующим резким снижением давления до атмосферного. Определяющими параметрами взрывного автогидролиза являются температура, давление пара, время выдержки биомассы. Поскольку в условиях метода, давление высокое, то вода не вскипает, но если произвести резкий сброс давления, то вода моментально вскипает в каждой клетке растительного сырья. Происходит паровой взрыв и каждую частицу материала буквально разрывает. Вместо компактной массы выходит рыхлая целлюлозосодержащая масса, где целлюлоза уже частично отделена от лигнина. По результатам исследований отмечается, что при этих условиях ацетильные группы, частично содержащиеся в гемицеллюлозе, дезацетилируются с образованием уксусной кислоты, а при распаде сахаров генерируется муравьиная кислота. В этих условиях происходит гидролиз и деполимеризация лигноуглеводного комплекса биомассы ЦСС. Последующая обработка разбавленным водным раствором щелочи приводит к растворению лигнина и практически полной его экстракции. Данная технология в различных ее модификациях получила широкое промышленное распространение, в большинстве случаев взрывной автогидролиз реализуется как периодический процесс. В промышленных масштабах такой способ используют фирмы «Masonite» (США) «Iotech» (Канада), «Forintek» (Канада) (рис. 1).

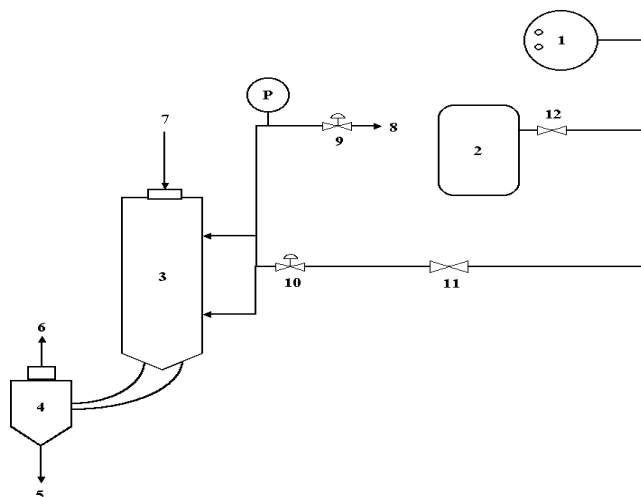


Рис. 1. Принципиальная схема установки взрывного автогидролиза древесной биомассы фирмы «Iotech»: 1 – бойлер; 2 – паронакопитель; 3 – реактор; 4 – циклон-приемник; 5 – выгрузка продукта; 6 – выход конденсата; 7 – подача древесной щепы или стружки; 8 – выход пара; 9, 10, 11, 12 – клапана

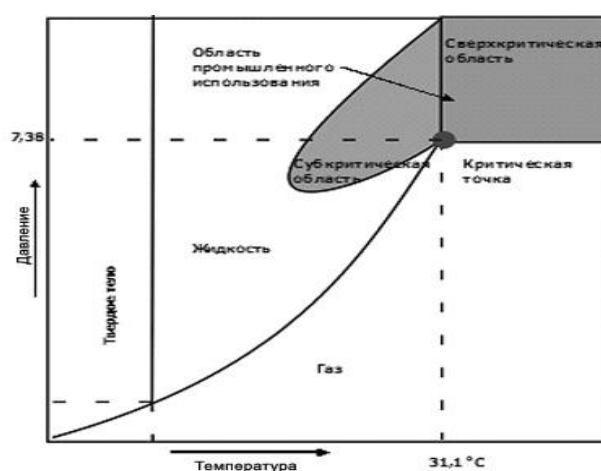


Рис. 2. Диаграмма состояния CO<sub>2</sub>

Достоинством метода взрывного автогидролиза является то, что полученный продукт легко можно разделить на отдельные условно чистые компоненты. Помимо рассмотренного эффекта использование технологии взрывного автогидролиза приводит к увеличению реакционной способности целлюлозы в 2–3 раза [3]. Причем с увеличением времени выдержки реакционная способность еще дополнительно возрастает. Модификации метода взрывного автогидролиза связаны с достижением условий более глубокой делигнификации и повышения его технологичности. Так, для сохранения высокой степени полимеризации выделяемой целлюлозы при одновременно глубокой степени деструкции лигнина при проведении взрывного автогидролиза применяют различные добавки. В качестве добавляемых веществ применяют  $H_2SO_4$ ,  $SO_2$ , кроме того, для создания повышенного давления используется поддув неконденсирующихся газов ( $CO_2$ ,  $N_2$  и др.) [4].

И в этом случае взрывной автогидролиз применительно к ЦСС можно рассматривать в качестве прототипа технологии сверхкритической флюидной экстракции (СКФ-экстракция). Сама по себе биокomпозиционная структура клеточных оболочек ЦСС является термодинамически неравновесной системой. В результате парового взрыва при расслоении компонентов внутренняя энергия системы понижается. Эти отмеченные процессы заметно активизируются в сверхкритических средах (СК-средах). Установлено, что обработка целлюлозной биомассы водой в сверхкритических условиях ( $T > 374\text{ }^\circ\text{C}$  и  $P > 22,1\text{ МПа}$ ) приводит к получению продуктов гидролиза, таких как глюкоза, в дальнейшем быстро разлагающихся из-за высокой температуры. Кроме воды для проведения превращений полимерных соединений используют метанол, этанол, ацетон,  $CO_2$  в сверхкритических условиях.

Наиболее широко используемой СК-средой в технологии экстракции является углекислый газ. СК- $CO_2$  от других СК-сред выгодно отличается ряд характеристик: относительно невысокие критические параметры (7,38 МПа и  $31,1\text{ }^\circ\text{C}$ ) (рис. 2) и высокая плотность ( $0,5\text{--}0,8\text{ г/см}^3$ ) в СК-состоянии.

Для полимерных материалов обработка в условиях СК-сред сопровождается набуханием и повышением доступности для действия реакционных сред, что указывает на успешность использования метода с целью увеличения реакционной способности целлюлозы. Отмечены различные подходы к реализации данной методики: проведение процесса в условиях статического и динамического методов, с использованием соразтворителя и декомпрессии в системе «исходное сырье – сверхкритический  $CO_2$ ». Применительно к целлюлозе метод взрывного автогидролиза (резкий сброс давления СКФ-среды) способствует разрыву поперечных сшивок в макромолекулах биополимера и увеличению реакционной способности последних [5]. Метод взрывного автогидролиза в СК-среде, например, использован для предварительной обработки ЦСС в условиях резкого сброса давления с уровня 80 МПа. Отмечено, что такое воздействие приводит к разрыхлению структуры, увеличению объема на 35% и значительной интенсификации процесса массоотдачи ценных компонентов. В работе [6] указывается на способность СК- $CO_2$  взаимодействовать с окклюзированной в древесных порах водой, в результате чего образуется высококонцентрированная угольная кислота, что способствует осуществлению кислотной активации и общему кислотному катализу окисления древесного лигнина. В данной работе проведена и оценена устойчивость лигноуглеводной матрицы в среде СК- $CO_2$ . Авторами установлено, что чистый СК- $CO_2$  не показал существенного воздействия на лигноуглеводную матрицу, что выражалось в отсутствие делигнифицирующего действия и удаления полисахаридов в диапазоне температур  $80\text{--}140\text{ }^\circ\text{C}$  и давлений 10–35 МПа при времени обработки 1 и 2 ч. Указывается на низкое извлечение лигнина в ходе обработок древесного вещества бинарными смесями СК- $CO_2$  и органических растворителей (этиловый и изопропиловый спирты, диоксан, ацетон, диметилформамид и диметилсульфоксид). Поэтому в качестве активного делигнифицирующего агента использован пероксид водорода. Применительно к технологии взрывного автогидролиза фирма «Surupulper» использовала установку, изображенную на рисунке 3. Отличием данной схемы по отношению к паровому автогидролизу является то, что этот процесс позволяет применять низкие температуры (до  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ), а система находится под давлением неконденсирующихся газов ( $CO_2$  или  $N_2$ ) в пределах 3,45–13,8 МПа [5].

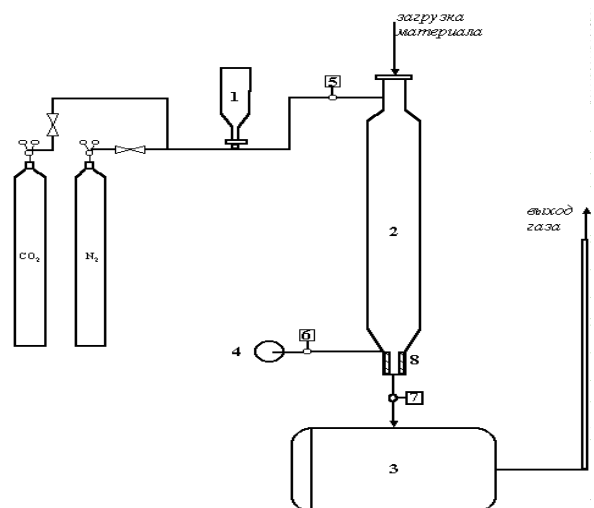


Рис. 3. Принципиальная схема установки взрывного автогидролиза древесной биомассы фирмы «Surupulper»: 1 – резервуар для газа; 2 – реактор; 3 – приемник; 4 – ввод пара; 5, 6, 7 – запорные клапана; 8 – разделительное сопло

По итогам проведенного анализа литературы очевидно, что сверхкритическая флюидная технология находит успешное применение в сочетании методикой взрывного автогидролиза при обработке древесного ЦСС. Поэтому актуально выполнение фундаментальных исследований в области СКФ-делигнификации с последующей декомпрессией в среде СК-СО<sub>2</sub> в отношении к недревесного ЦСС. Полученные результаты позволят разработать способ делигнификации недревесного сырья с применением СКФ-технологии взрывного автогидролиза.

### Список литературы

1. Боголицын К.Г. // Российский химический журнал. 2004. Т. XLVIII, №6. С. 105.
2. Гравитис Я.А. // Химия древесины. 1987. №5. С. 321.
3. Worthy W. // Chem. Eng. News. 1981. N7. Pp. 35–38, 40–42.
4. Puri V.P., Mamers H. // Biotechnol. and Bioengng. 1983. V. 25, N12. Pp. 1349–1361.
5. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н. Гумерова Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань, 2007. 336 с.
6. Иванхов А.Д. Окислительные превращения компонентов лигноуглеводной матрицы в среде сверхкритического диоксида углерода: автореф. дисс. ... канд. наук. Архангельск, 2011. 19 с.

### СПОСОБЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ОКРАШИВАЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ШЕЛУХИ ГРЕЧИХИ

**А.М. Заболотная, В.А. Реутов**

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

Огромное количество отходов растительного производства не находит применения в России. Так, например, при выращивании и последующей переработке гречихи образуется значительное количество отходов в виде соломы и плодовых оболочек (шелухи). В нашей стране эти отходы используются крайне неэффективно. Основными направлениями утилизации шелухи гречихи являются использование в качестве наполнителя для подушек, упаковки для фруктов и хрупких товаров, топлива для котельных установок, кормовой добавки. Большая же часть отходов сжигается на полях или не перерабатывается. Все это обуславливает необходимость использования многотоннажных отходов переработки растительного сельскохозяйственного сырья.

Согласно последним исследованиям, шелуха гречихи содержит ряд окрашенных и биологически активных веществ [1–7]. Кроме того, шелуха может быть использована как сырье для получения целлюлозы и минеральных концентратов, что позволяет говорить о возможности ее комплексной переработки.

В настоящее время во многих отраслях промышленности используются синтетические красители, которые имеют ряд преимуществ перед природными красителями. Однако синтетические красители не имеют пищевой ценности, их получение (и использование) зачастую связано с серьезным загрязнением окружающей среды, более того, многие синтетические красители негативно влияют на здоровье человека, и их применение запрещено в ряде стран мира. В противовес этому большинство природных красителей являются не только окрашивающими веществами, но и обладают биологической активностью, вследствие чего их можно использовать как лекарственные средства и биологически активные добавки.

Проводимые исследования показывают, что в гречневой шелухе содержатся ценные биологически активные и окрашивающие вещества, такие как полисахариды, полифенолы (в т.ч. флавоноиды, которые могут быть использованы для профилактики и лечения сердечнососудистых, желудочно-кишечных и других заболеваний [8]), аминокислоты, липиды и белково-полисахаридные комплексы, процесс выделения которых из отходов в большинстве случаев выгоднее их химического синтеза.

Литературные данные [1–7] и полученные нами результаты позволяют говорить о возможности создания технологии извлечения окрашивающих веществ, а также о целесообразности создания данной технологии. В существующих зарегистрированных технологиях [8–15] получения окрашивающих и биологически активных веществ из шелухи гречихи используются сложные экстрагенты на водной основе и сжиженный углекислый газ. Стоимость получающихся таким образом веществ зависит главным образом не от стоимости исходного сырья, а от стоимости экстрагента и стоимости его регенерации. Одним из путей решения данной проблемы является использование недорогих, более доступных, малокомпонентных реагентов и интенсификация процесса экстрагирования не за счет химических добавок, а за счет различных внешних активирующих воздействий на реакционную среду, содержащую шелуху и экстрагент.

Основные преимущества такого пути решения проблемы:

- экологическая чистота;
- возможность практически полной регенерации экстрагента;

– возможность осуществления первичной переработки отходов гречихи непосредственно на месте их возникновения;

– простота производимых операций и малая затратность производства.

Среди наиболее известных внешних активирующих воздействий [16] были выбраны:

– изменение степени измельчения сырья;

– изменение температуры;

– изменение интенсивности механического перемешивания;

– различные формы ультразвукового воздействия.

Кроме того, была исследована возможность совмещения двух или нескольких внешних активирующих воздействий.

Результаты, полученные при исследовании влияния степени измельчения шелухи на процесс извлечения, показывают, что степень измельчения материала (фракция – 700 мкм) оказывает значительное влияние на извлечение окрашивающих веществ, однако дальнейшее измельчение не дает настолько заметного изменения выхода продуктов экстрагирования. Значения относительной концентрации (относительного количества извлеченного вещества), а также их изменение в зависимости от количества повторных экстрагирований, представлены на рисунке 1.

Увеличение температуры, что вполне очевидно, улучшает выход окрашивающих веществ в раствор (рис. 2). Однако следует помнить, что при высокой температуре (>100 °C) возможно разрушение извлекаемых веществ.

Повышение интенсивности перемешивания, что также вполне очевидно, приводит к значительному увеличению выхода окрашивающих веществ из шелухи гречихи.

В тоже время, влияние ультразвукового воздействия на процесс экстрагирования окрашивающих веществ из шелухи гречихи не так однозначно (рис. 3). Использование как внешнего, так и внутреннего подведения ультразвукового сигнала к реакционной массе приводит к значительному увеличению выхода окрашивающих веществ по сравнению с неактивированными пробами. Однако этот выход не всегда превышает результаты, получаемые при интенсивном перемешивании, кроме того, был получен совершенно неожиданный результат – совмещение ультразвуковой обработки и интенсивного перемешивания не приводит к ожидаемому увеличению выхода экстрагируемых веществ, а наоборот – заметно снижает его.

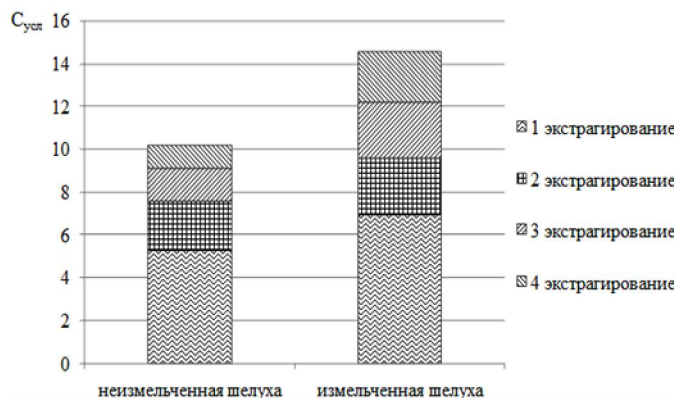


Рис. 1. Влияние измельчения шелухи гречихи на количество извлекаемых окрашивающих веществ ( $C_{отн}$ )

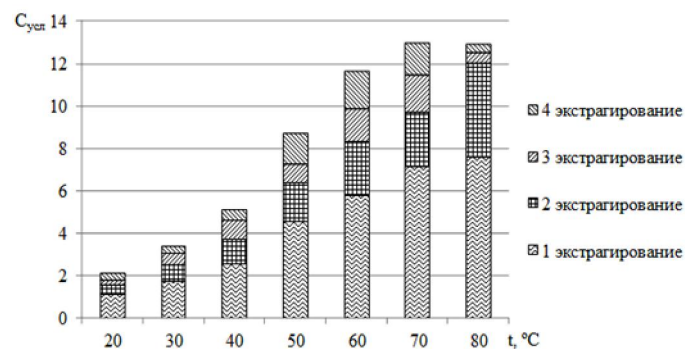


Рис. 2. Влияние температуры на количество извлекаемых окрашивающих веществ ( $C_{отн}$ )

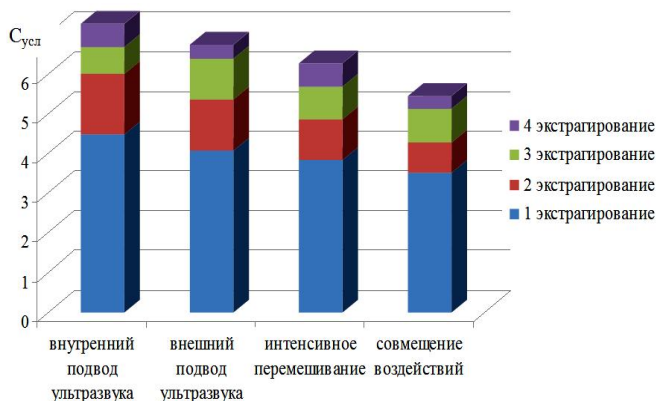


Рис. 3. Влияние ультразвукового воздействия на количество извлекаемых окрашивающих веществ ( $C_{отн}$ )

## Список литературы

1. Земнухова Л.А., Исая С.В., Шкорина Е.Д., Бусарова Н.Г., Кафанова Т.В. // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79, №3. С. 1554–1557.
2. Земнухова Л.А., Колзунова Л.Г., Шкорина Е.Д. // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80, №6. С. 1032–1036.
3. Земнухова Л.А., Суховерхов С.В., Шкорина Е.Д., Ковехова А.В., Томшич С.В. // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80, №12. С. 1972–1977.
4. Земнухова Л.А., Томшич С.В., Шкорина Е.Д., Клыков А.Г. // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77, №7. С. 1192–1196.
5. Коломиец Н.Э., Туева И.А., Мальцева О.А., Дмитрук С.Е., Калинин Г.И. // Химия растительного сырья. 2004. №4. С. 25–28.
6. Сергиенко В.И., Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Шкорина Е.Д., Василюк И.С. // Рос. хим. ж. 2004. Т. XLVIII. №3. С. 116–124.
7. Туева И.А., Дмитрук С.Е., Калинин Г.И., Сальникова Е.Н. // «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья»: матер. II всерос. конф. 2005. Кн. I. С. 344–348.
8. Патент №74630 (РФ). Линия производства красителя из лузги гречихи / 10.07.2008, БИ № 19.
9. Патент №2222995 (РФ). Способ получения биологически активных веществ из лузги гречихи / 10.02.2004.
10. Патент №2103373 (РФ). Способ получения дубителя / 27.01.2008.
11. Заявка на патент №94038111 (РФ). Способ получения красителя из отходов сельскохозяйственной продукции / 10.08.1996.
12. Патент №2100426 (РФ). Способ получения масла из лузги гречихи / 27.12.1997.
13. Патент №2215761 (РФ). Способ получения пигмента-красителя из растительного сырья / 10.06.2002.
14. Патент №2086588 (РФ). Способ получения пищевого красителя из лузги гречихи / 10.08.1997.
15. Заявка на патент №94030909 (РФ). Способ протравного крашения шерсти / 20.06.1996.
16. Extracting Bioactive Compounds for Food Product: Theory and Applications / Edited by M. Angela A. Meireles. – CRC Press, 2009. 464 p.

## ПРИМЕНЕНИЕ СВЧ-ЭНЕРГОПОДВОДА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КЕДРОВОГО МАСЛА ЭКСТРАКЦИЕЙ ЭТИЛОВЫМ СПИРТОМ

В.Г. Ширеторова

Байкальский институт природопользования СО РАН, ул.Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 (Россия),  
e-mail: vshiretorova@rambler.ru

Разработка научных основ комплексной переработки возобновляемого природного растительного сырья особенно актуальна для Байкальской природной территории, на которой действуют экологические ограничения (Закон о Байкале). Ряд ценных продуктов можно получить из семян сосны сибирской (*Pinus Sibirica* du Tour) – кедровых орехов. На территории Республики Бурятия площади промысловых кедровников составляют 1008,8 тыс. га с общими среднегодовыми запасами биологического урожая семян сосны сибирской 100 кг/га.

Основным продуктом, получаемым из семян сосны сибирской, является кедровое масло. Являясь натуральным пищевым продуктом растительного происхождения, кедровое масло не имеет противопоказаний к употреблению и применению, как в пищевых, так и в лечебно-профилактических целях.

В настоящее время кедровое масло выделяют, в основном, прессовым способом, не обеспечивающим полного обезжиривания семян. При этом использование высокого давления, интенсивная механическая и влаготепловая обработка неблагоприятно влияют на белковый и липидный комплексы и снижают биологическую ценность масла и жмыха. Экстракционный способ выделения растительных масел обеспечивает почти полное обезжиривание семян и дает продукт более высокого качества. Длительность процесса экстракции составляет 4–6 ч. Однако, применяемые в промышленной практике растворители (экстракционные бензины и гексан) являются токсичными, поэтому необходимо тщательное отделение их от масла и шрота.

Преимущество использования в качестве растворителя этилового спирта заключается в том, что он, хорошо растворяя масло при температурах до 120 °С, при охлаждении до 16–24 °С отслаивается от него [1]. Таким путем масло можно отделить от спирта в сравнительно чистом виде без теплового воздействия на мисцеллу. Пищевой спирт не имеет противопоказаний по использованию в пищевой, фармацевтической и парфюмерно-косметической промышленности. Однако при экстракции липидов из семян сосны сибирской этиловым спиртом в аппарате Сокслета извлечение липидов составляет 45–48% от абсолютно сухой массы ядра, что ниже, чем при использовании гексана (63–65%) [2].

Использование осциллирующего СВЧ-энергоподвода в процессах экстракции интенсифицирует процесс за счет наложения на концентрационную диффузию эффектов термодиффузии и бародиффузии. Установлено [3], что экстракция под воздействием электромагнитного поля сверхвысокой частоты (ЭМП СВЧ), позволяет увеличить выход извлекаемых компонентов по сравнению с классическими методами экстракции и отличается

простотой, быстротой и экономичностью. В работе [4] показано, что применение этилового спирта для экстракции позволяет достичь наибольшего эффекта от использования осциллирующего СВЧ-энергоподвода, что достигается при совмещении спектра частот аномальной дисперсии связанного с каркасом твердого вещества растворителя и сдвигом (или частичным сдвигом) спектра частот аномальной дисперсии чистого растворителя относительно спектра частот ЭМП СВЧ.

Цель настоящей работы – исследование экстракции липидов из ядер семян сосны сибирской этиловым спиртом в электромагнитном поле СВЧ-излучения и изучение состава полученного кедрового масла.

Для оценки влияния технологических параметров на выход липидов и оптимизации процесса экстракции были проведены факторные эксперименты по методу Протодяконова. Основными факторами, влияющими на процесс экстракции в ЭМП СВЧ, являются удельная мощность, определяемая из отношения колебательной мощности СВЧ-генератора к массе продукта, продолжительность и соотношение массы растворителя к массе измельченных ядер (гидромодуль).

Нагрев измельченного сырья в ЭМП СВЧ происходит достаточно быстро при этом температура внутренних слоев материала выше, чем внешних. Внутри обрабатываемого материала возникает градиент общего давления [4], что интенсифицирует циркуляционные потоки в капиллярах, при этом липиды высвобождаются из окружающих их оболочек (сферосом) и при дальнейшей экстракции хорошо растворяются в этиловом спирте. Использование СВЧ-экстракции значительно интенсифицирует массообмен и увеличивает выход липидов из растительного сырья за счет глубоких изменений в структуре его каркаса [5].

На основании данных факторного эксперимента выбраны оптимальные значения технологических параметров: удельная мощность излучения 0,18–0,20 кВтч/кг, продолжительность – 4–6 мин., гидромодуль 1,25–1,5. Выход кедрового масла составляет 62–64% от массы абсолютно сухого ядра.

Полученное кедровое масло светло-желтого цвета, прозрачно, обладает приятным нежным вкусом и слабым ароматом кедровых орехов.

Поскольку химический состав, физико-химические показатели, пищевая и биологическая ценность кедрового масла зависят от технологических схем, режимов и технических средств процесса его получения, было исследовано влияние СВЧ-экстракции спиртом этиловым на качество кедрового масла.

Были определены физико-химические показатели кедрового масла, полученного СВЧ-экстракцией этиловым спиртом, в сравнении с показателями масел, полученных традиционными способами. По сравнению с кедровым маслом, полученным экстракцией гексаном, исследуемое масло имеет более высокое значение йодного числа. Низкое значение кислотного числа также свидетельствует о более высоком качестве полученного кедрового масла. Такое различие в физико-химических показателях указанных масел, вероятно, объясняется кратковременностью нагрева при СВЧ-экстракции. Массовая доля нежировых примесей мала, т.к. при экстракции спиртом вместе с маслом извлекаются и вещества, сопутствующие жирам (фосфорсодержащие, красящие и другие), но при охлаждении мисцеллы в нижний, отстоявшийся, слой масла эти сопутствующие вещества не переходят и остаются в спирте. Сравнительный анализ с литературными данными свидетельствует о том, что полученное кедровое масло по всем нормируемым показателям соответствует пищевому растительному маслу.

Исследование фракционного состава полученного кедрового масла проводили методом тонкослойной хроматографии. Установлено, что 99% масла составляют триацилглицерины. Свободные жирные кислоты, фосфолипиды находятся в незначительных количествах.

Из сравнения жирнокислотного состава экстракционных масел был сделан вывод, что при СВЧ-экстракции этиловым спиртом кедровое масло в меньшей степени подвергается разрушительному действию температурной обработки вследствие значительного сокращения продолжительности экстракции, о чем свидетельствует более высокое количество ненасыщенных жирных кислот.

Данные химического анализа свидетельствуют о более высоком качестве кедрового масла, полученного СВЧ-экстракцией этиловым спиртом по сравнению с маслом, выделенным экстракцией гексаном традиционным способом. Масло, полученное холодным прессованием, содержит больше ненасыщенных кислот, чем в предлагаемом способе, однако, значительная часть этих жирных кислот остается в жмыхе. Таким образом, при прессовании не достигается полнота извлечения масла из сырья, а присутствие ненасыщенных кислот в шроте приводит к его быстрому прогорканию.

Результаты проведенных исследований показали, что СВЧ-экстракция липидов из семян сосны сибирской этиловым спиртом позволяет значительно интенсифицировать процесс экстракции и увеличить выход липидов. Данные химического анализа, газожидкостной и тонкослойной хроматографии свидетельствуют о высоком качестве полученного кедрового масла.

#### Список литературы

1. Щербаков В.Г. Технология получения растительных масел. М., 1992. С. 32–100.



2. Лебедева О.И., Рубчевская Л.П., Ушанова В.М., Репях С.М. Об экстракции липидных компонентов из семян сосны сибирской // Химия растительного сырья. 1998. №2. С. 25–29.
3. Oomah B. Dave, Liang Jun, Godfrey David. Microwave heating of grapeseed // J. Agr. And Food Chem. 1998. V. 46, N10. Pp. 4017–4021.
4. Гребенюк С.М., Губиев Ю.К., Назаров С.М., Щербинина О.Г. СВЧ-экстракция полезных веществ из растительного сырья // Известия вузов. Пищевая технология. 1987. №4. С. 77–80.
5. Рогов И.А., Некрутман С.В. Сверхвысокочастотный нагрев пищевых продуктов. М., 1986. 210 с.

## МЕТОД РАСЧЕТА ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ ИЗ ЧАСТИЦ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ, АДАПТИРОВАННЫЙ ДЛЯ ЭВМ

**С.Е. Орлов, А.А. Кухленко**

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

Процессы экстракции из растительного сырья занимают важное место в современной химической промышленности. В таких отраслях как пищевая, фармацевтическая и парфюмерная экстракция является неотъемлемым этапом многих производств. С точки зрения проектирования современных экстракторов, оптимизации существующих экстракционных установок и оценки времени проведения процесса представляют интерес научно обоснованные методики расчета процесса экстракции. Вместе с тем современная вычислительная техника позволяет автоматизировать вычисления и значительно сократить время на поиск оптимальных параметров при условии, что разрабатываемые математические модели будут адаптированы для их программной реализации. В связи с этим представляется актуальным разработка подобных моделей применительно к процессам экстракции из растительного материала.

Целью данного исследования – разработка и программная реализация математической модели процесса экстракции веществ из растительного сырья.

Частицы большинства растительных материалов имеют сложную пористую структуру. Поэтому рассмотрим процесс извлечения вещества из пористых сфер (рис. 1), как наиболее близкой аппроксимации реальных частиц растительного сырья.

Часть объема частицы, ограниченная радиусом  $r_0$ , содержит извлекаемое вещество в твердом состоянии и его насыщенный раствор в порах. В области от  $r_0$  до  $R$  извлекаемое вещество присутствует только в виде раствора. В процессе экстракции часть твердого извлекаемого вещества растворяется, в результате чего граница  $r_0$  смещается к центру частицы. Скорость движения этой границы в безразмерном виде описывается уравнением [1]:

$$\frac{d\varphi_0}{d\tau} = \gamma \left( \frac{\partial C^*}{\partial \varphi} \right)_{\varphi=\varphi_0}, \quad (1)$$

$$\text{где } \varphi = \frac{r}{R}; \quad \varphi_0 = \frac{r_0}{R}; \quad \tau = \frac{Dt}{R^2}; \quad C^* = \frac{C - C_1}{C_S - C_1};$$

$$\gamma = \frac{\rho_S(C_S - C_1)}{\rho_S \rho_a - \rho_T C_S}; \quad D - \text{коэффициент диффузии; } t - \text{время;}$$

$C=C(r)$  – концентрация в области  $r_0 < r < R$ ;  $C_S$  – концентрация насыщения;  $C_1$  – концентрация на поверхности частицы;  $\rho_S$  – плотность насыщенного раствора;  $\rho_T$  – плотность извлекаемого твердого вещества;  $\rho_a$  – масса извлекаемого вещества в единице порового объема частицы в области  $r_0 < r < R$ .

Аппроксимируя распределение концентраций внутри частицы зависимостью:

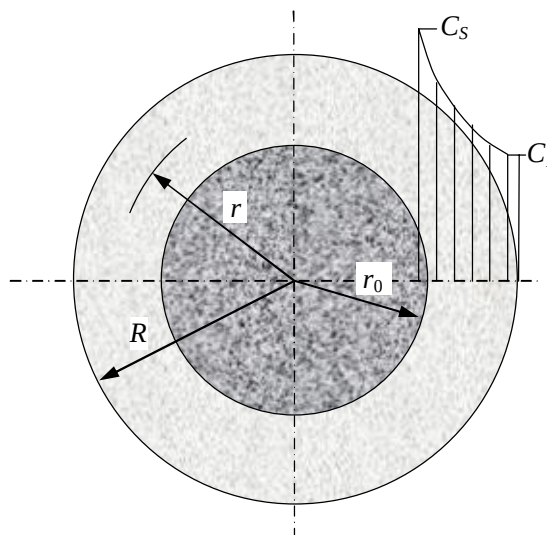


Рис. 1. Схематичное изображение пористой частицы

$$C^* = \eta \left( \frac{\frac{1}{\varphi} - 1}{\frac{1}{\varphi_0} - 1} \right) + (1 - \eta) \left( \frac{\frac{1}{\varphi} - 1}{\frac{1}{\varphi_0} - 1} \right)^2, \quad (2)$$

где  $\eta = 2 - \frac{6\varphi_0^2}{3(2 + \gamma(\nu - 1))\varphi_0^2 + \gamma}$ ,  $\nu$  – кинематическая вязкость раствора; выражение (1) преобразуется к виду:

$$\frac{d\varphi_0}{d\tau} = \gamma \frac{\eta - 2}{\varphi_0(1 - \varphi_0)}, \quad (3)$$

Зная распределение концентраций внутри частицы (2) и положение границы  $\varphi_0$ , можно определить долю неизвлеченного вещества:

$$\frac{M}{M_0} = \varphi_0^3 + \frac{C_1}{\rho_a} (1 - \varphi_0^3) + \frac{C_s - C_1}{\rho_a} \varphi_0 (1 - \varphi_0) \left( \varphi_0 + \frac{\eta}{2} \right). \quad (4)$$

С учетом внешнедиффузионного сопротивления концентрация на поверхности частицы отличается от концентрации в основном объеме экстрагента и определяется как:

$$C_1 = \frac{C_s \varphi_0 + \text{Bi} C_0 (1 - \varphi_0)}{\varphi_0 + \text{Bi} (1 - \varphi_0)}, \quad (5)$$

где  $C_0$  – концентрация вещества в основном объеме раствора;  $\text{Bi} = \beta \frac{R}{D}$  – критерий Био;  $\beta$  – коэффициент массоотдачи.

Совместно уравнения (3)–(5) позволяют рассчитать кинетику извлечения вещества из пористых сфер заданного размера  $R$ . Однако программная реализация разработанной математической модели в таком виде невозможна из-за наличия дифференциального уравнения (3). Поэтому требуется применение численных методов расчета.

Для численного решения полученной системы проводилась дискретизация по времени с фиксированным шагом  $\Delta t$ . На каждом шаге по времени пересчитывались концентрации  $C_0$  и  $C_1$ . Для решения дифференциального уравнения (3) применялся метод Рунге-Кутты четвертого порядка с начальным условием  $\varphi_0|_{t=0} = 1 - e$ , где  $e$  – положительное малое число, используемое для устранения неопределенности вида  $0/0$  в первой итерации. Величина  $e$  зависит от среды программирования и типов данных, используемых в расчетах. Так, например, для стандартных 64 битных чисел с плавающей точкой значение  $e$  может быть порядка  $10^{-12}$ .

Для учета полидисперсности сырья исходное распределение частиц по размерам разбивалось на отдельные фракции с фиксированным шагом  $\Delta R$ . Расчет кинетики экстракции необходимо проводить отдельно для каждой фракции по уравнению (4), а итоговая масса извлеченного вещества получается суммированием масс, выделяемых из всех фракций. Выбор величин  $\Delta t$  и  $\Delta R$  ограничивается сверху требуемой точностью, а снизу – временем, затрачиваемым на проведение расчетов.

Разработанная математическая модель была реализована на языке программирования C++. На рисунке 2 приведены графики, характеризующие влияние наиболее значимых факторов на кинетику процесса экстракции.

Как видно из рисунка 2, увеличение коэффициента диффузии приводит к повышению скорости экстракции, а рост концентрации насыщения повышает как скорость процесса, так и конечную концентрацию вещества в экстракте, что полностью согласуется с законом Фика.

Численное моделирование показало хорошую устойчивость модели в широком диапазоне значений входных величин. Полученные результаты согласуются с теоретическими представлениями о ходе процесса экстракции и не противоречат основным положениям о кинетике процесса.

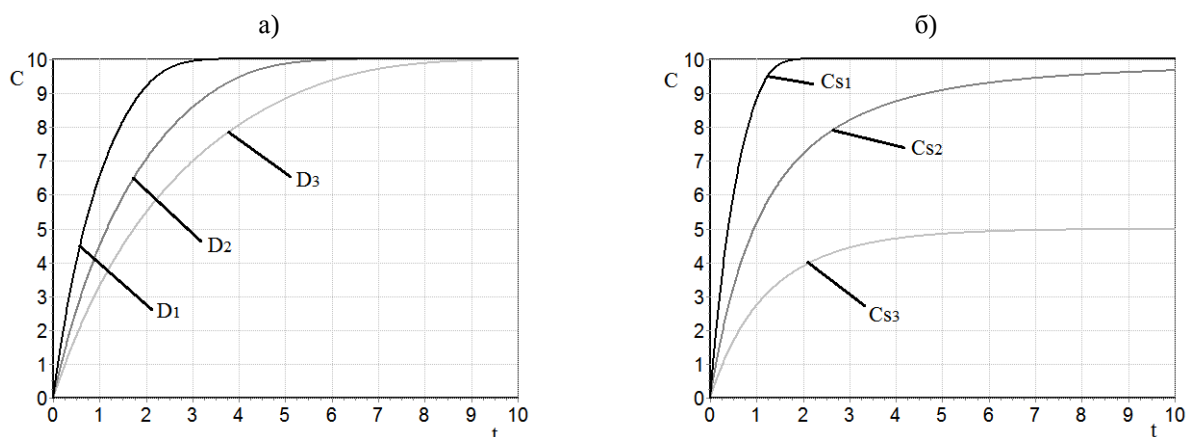


Рис. 2. Влияние коэффициента диффузии  $D$  (а) и концентрации насыщения  $C_s$  (б) на кинетику процесса экстракции ( $D_1 = 2 \cdot D_2 = 4 \cdot D_3$ ;  $C_{s1} = 2 \cdot C_{s2} = 4 \cdot C_{s3}$ ,  $C_{s2} = m_0/V$ ,  $m_0$  – общая масса экстрагируемого вещества,  $V$  – объем экстрагента)

### Список литературы

1. Островский Г.М., Абиев Р.Ш., Александров В.М. и др. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий. СПб., 2006, 2007. 916 с.

## МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ СЕРОТОНИНСОДЕРЖАЩИХ ПРЕПАРАТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Д.А. Рычков, О.И. Ломовский

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия)*

*Новосибирский государственный университет, Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail: rychkov.dennis@gmail.com*

Применение механохимических методов для получения препаратов, содержащих биологически активные вещества в качестве минорных компонентов, является перспективной разработкой в химической технологии. Механические нагрузки активируют некоторые химические реакции, что позволяет упростить и интенсифицировать многие технологические процессы. Получение порошковых препаратов, содержащих биологически активные вещества, существенно повышает срок их хранения. Сопряжение твердофазных методов обработки и растительного сырья в качестве исходного материала – новый вызов для процессов химической технологии.

Биогенный амин серотонин участвует во многих физиологических процессах в растениях и животных. Этот нейромедиатор обладает крайне широким спектром действия в организме человека и животных, в числе которых регуляция цикла «сон – бодрствование», чувствительность болевой системы организма, регуляция функций гладкой мускулатуры. Преимущественно серотонин получают синтетически, однако данный способ является дорогим и требует значительных затрат на очистку целевого продукта. Некоторые растения, такие как облепиха (*Hipporhae* L.) содержат в своем составе до 1% серотонина. В данной работе использовались неплодовые части растения, являющиеся возобновляемым ресурсом, не задействованным в традиционной химической технологии, основанной на использовании ягод облепихи.

Цель работы – поиск новых перспективных методов получения серотонинсодержащих препаратов, сравнение твердофазных и жидкофазных методов обработки растительного сырья кислотами. Большое внимание уделено изучению влияния механохимической активации на процесс экстракции серотонина из древесной дисперсии облепихи, оценка морфологических изменений исходного материала. В спектр задач данной работы входит поиск оптимальных режимов обработки исходного материала, оценка энергетических затрат, поиск оптимальных периодов сбора и подготовки растительного сырья. Сопоставление содержания серотонина в неплодовых частях облепихи и учета биомассы растения может служить прочным фундаментом для развития химической технологии получения твердофазных серотонинсодержащих препаратов.

В результате работы найдены новые методы получения твердофазных серотонинсодержащих препаратов, определены оптимальные составы и условия механохимической активации твердых смесей, в частности зависимость содержания серотонина в водном экстракте от силы ( $pK_{a1}$ ) кислоты. Показана возможность применения ряда органических кислот, в том числе целого ряда пищевых. Определены зависимости скорости экстракции серотонина в водную среду от режима механической активации. Изучено изменение морфологии частиц растительного сырья как следствие механохимической обработки, проведен фракционный анализ полученных образцов. Получены и проанализированы данные по целесообразности использования каждого из режимов механической активации, опираясь на энергетические затраты. Выявлены недостатки традиционных жидкофазных методов и показаны перспективы твердофазных. Определено процентное содержание в образцах различных сортов облепихи в различные периоды времени сбора, что в сочетании с данными о приросте биомассы в будущем определит сырьевую базу новой технологии.

Отсутствие растворителей на протяжении всего технологического процесса в ходе механохимической технологии позволяет значительно снизить стоимость получения препаратов, обогащенных серотонином, и повысить срок их хранения. Получение твердых порошковых препаратов, содержащих серотонин из неплодовых частей облепихи невозможно традиционными методами, основанными на выпаривании экстракта ввиду деградации биологически активных веществ. Новая технология, позволяет получать препараты, содержащие до 2,5% серотонина растительного происхождения.

## МИКРОМЕХАНИКА ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**А.Л. Бычков<sup>1,2</sup>, О.И. Ломовский<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия)*

<sup>2</sup>*НОЦ НГУ «Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии», Новосибирский государственный университет, Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 (Россия),  
e-mail: bychkov.a.l@gmail.com*

Направления, связанные с вторичным использованием в химической технологии возобновляемых и невос требованных видов сырья активно развиваются в последние годы [1–3]. В частности, в сфере получения биоэтанола происходит повсеместная замена пищевого сырья на непищевое [4]. Наиболее перспективными с этой точки зрения являются отходы сельскохозяйственного производства (солома злаковых, гроздь масличных пальм, подсолнечная шелуха) и растения, имеющие высокую скорость роста и обильную зеленую массу, например мискантус [5–7].

В отличие от хорошо изученных процессов переработки пищевого сырья (крахмал и низкомолекулярные сахара), задача переработки и утилизации растительного сырья осложняется многоуровневым структурированием исходного материала «органы – ткани – клеточные стенки – клетки». Известно, что тонкое измельчение сухого растительного сырья позволяет увеличивать скорость последующего ферментативного гидролиза полимеров, входящих в состав клеточных стенок. Основным фактором, ответственным за повышение реакционной способности, считают механическое разрушение тканей и клеток, аморфизацию кристаллических областей целлюлозы, уменьшение размеров частиц [8–11]. Сведения о более тонких структурных изменениях клеточных стенок, также отвечающих за наблюдаемые эффекты, носят отрывочный и несистемный характер.

Целью настоящей работы было проиллюстрировать изменения в морфологии лигноцеллюлозных материалов, протекающих при механической обработке с различным типом размалывающего действия.

В качестве механического активатора со свободным ударом мелющих тел был использован дезинтегратор Nossen 8255 (VEB Maschinen, Германия) со скоростью вращения диска 5000 об./мин. В качестве активатора с истирающе-раздавливающим действием использована роликовая мельница РМ-20 (разработка ИХТТМ СО РАН). Морфология обработанного в данном оборудовании лигноцеллюлозного материала была исследована при помощи сканирующего электронного микроскопа Hitachi Table-top (Япония) с предварительным нанесением проводящего слоя платины около 20 нм. Анализ размеров частиц проводился на гранулометре Микросайзер (Россия). Результаты представлены на рисунках 1, 2.

Как видно из рисунка 1а, порошок солому кукурузы, обработанной на дезинтеграторе со свободным ударом отличается неоднородностью состава. Наблюдаются частицы, с широким распределением по размерам, отвечающие различным тканям соломы кукурузы. Также отмечено, что дефрагментация крупных частиц преимущественно происходит путем продольного расслоения (рис. 1б).

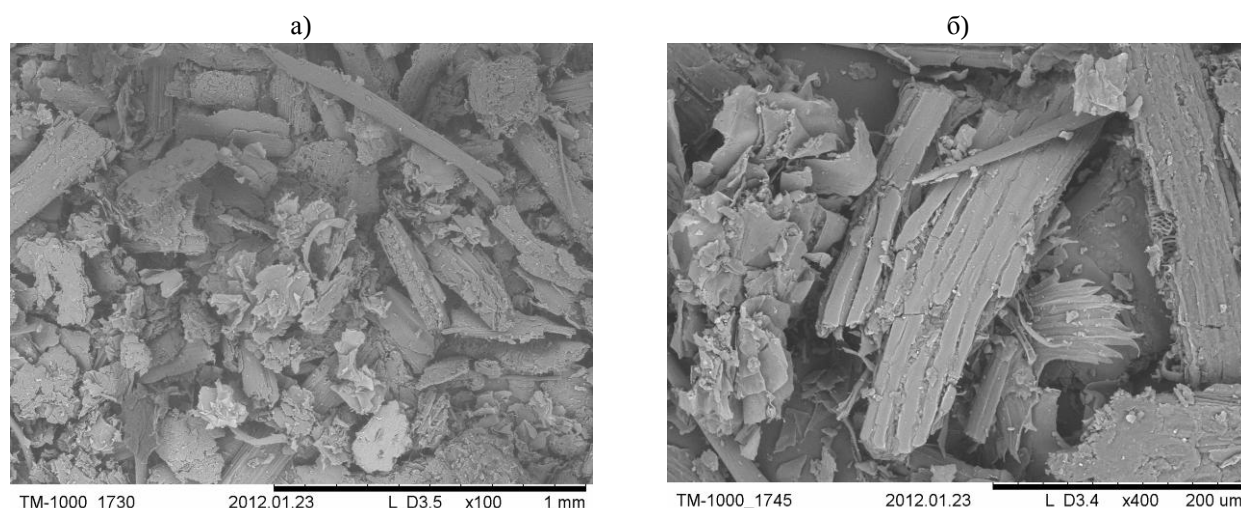


Рис. 1. Микрофотографии биомассы соломы кукурузы после механической обработки в дезинтеграторе

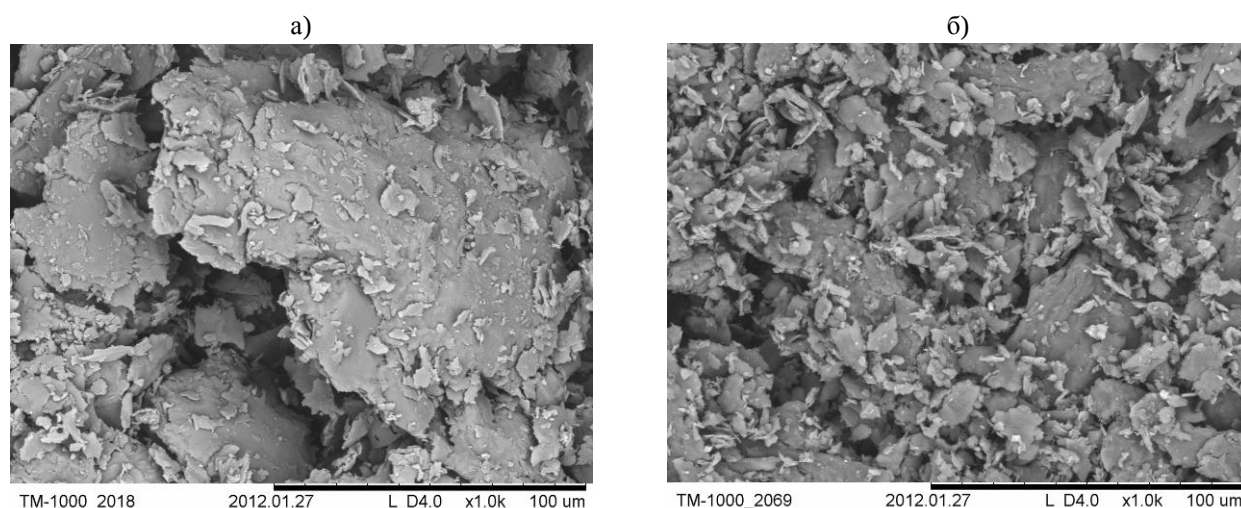


Рис. 2. Микрофотографии биомассы соломы кукурузы после механической обработки в роликовой мельнице: а – однократная обработка, б – трехкратная обработка

Морфология соломы частиц соломы кукурузы обработанной в активаторе с истирающе-раздавливающим действием заметно отличается от морфологии частиц после помола в дезинтеграторе. А именно, большую часть продукта (рис. 2а) составляют плотные и бестекстурные агрегаты тканей, спрессованные раздавливающим действием роликов. Средний размер частиц при этом уменьшается до некоторого предела, отвечающего среднему размеру агрегатов – 50–150 мкм. При дальнейшей обработке полученного продукта в тех же условиях (рис. 2б), агрегаты разбиваются на составные части с уменьшением среднего размера частиц (большая часть продукта меньше 50 мкм).

Таким образом, в работе показано, что механическая обработка соломы кукурузы в активаторах с различным измельчающим действием приводит к получению продуктов с различной морфологией. Изменения морфологии непосредственно связаны с различными микромеханическими путями измельчения материала и влияют на реакционную способность углеводных компонентов сырья в процессах последующей переработки.

### Список литературы

1. Stavitskaya S.S., Mironyuk T.I., Kartel N.T. Sorption characteristics of «Food Fibers» in secondary products of processing of vegetable raw materials // *Rus. J. Appl. Chem.* 2001. V. 74, N4. Pp. 592–595.
2. Efanov M.V., Zabelina A.V. Nitration of mechanically activated sunflower shells // *Chemistry of Natural Compounds.* 2002. V. 38, N6. Pp. 605–607.
3. Pershina L.A., Bazarnova N.G., Efanov M.V. Investigation of lignin transformations during esterification of mechanically activated aspen wood // *Chemistry of plant raw material.* 1999. N1. Pp. 107–111.
4. Galbe M., Zacchi G. A review of the production of ethanol from softwood // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2002. V. 59. Pp. 618–628.

5. Sørensen A., Teller P.J., Hilstrøm T., Ahring B.K. Hydrolysis of Miscanthus for bioethanol production using dilute acid presoaking combined with wet explosion pre-treatment and enzymatic treatment // *Bioresource Technology*. 2008. V. 99, N14. Pp. 6602–6607.
6. Ge X., Burner D.M., Xu J., Phillips G.C., Sivakumar G. Bioethanol production from dedicated energy crops and residues in Arkansas, USA // *Biotechnol. J.* 2011. V. 6. Pp. 66–73.
7. Lomovsky O.I., Lomovsky I.O. Mechanochemically Assisted Extraction. In: Lebovka NI, Vorobiev E, Chemat F (ed) *Enhancing Extraction Processes in the Food Industry*. Taylor & Francis, London. 2011. (in press).
8. Бычков А.Л., Королев К.Г., Рябчикова Е.И., Ломовский О.И. Изменения клеточной стенки при механической активации растительной и дрожжевой биомассы // *Химия растительного сырья*. 2010. №1. С. 49–56.
9. Golyazimova O.V., Politov A.A., Lomovski O.I. Mechanical activation of lignocellulose enzyme hydrolysis // *Chemistry of plant raw material*. 2009. V. 2. С. 59–63.
10. Taherzadeh M.J., Karimi K. Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review // *Int. J. Mol. Sci.* 2008. V. 9. Pp. 1621–1651
11. Gama F.M., Mota M. Enzymatic Hydrolysis of Cellulose (I): Relationship between Kinetics and Physico-Chemical Parameters // *Biocatalysis and Biotransformation*. 1997. V. 15, N3. Pp. 221–236.

## СПОСОБ ВЫДЕЛЕНИЯ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ИЗ ХВОЙНОЙ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ

**В.В. Мирошниченко**

*Красноярский государственный торгово-экономический институт, ул. Л. Прушинской, 2, 660075  
(Россия), e-mail: d3kv17@yandex.ru*

Проблема обеспечения всевозрастающих объемов производства промышленной продукции технологическим сырьем выгодно отличает древесное сырье перед другими природными сырьевыми источниками органических веществ. Особенностью древесного сырья является его быстрая естественная и непрерывная возобновляемость.

Древесная зелень, степень использования которой сейчас не превосходит 10%, оставаясь на лесной территории, захламляет лесосеку, создавая благоприятные условия для массового размножения насекомых-вредителей и обуславливает пожарную опасность. Поэтому в лесохимии необходимо делать акцент на развитие такого направления переработки практически не используемой древесной зелени как использование живых элементов дерева. В настоящее время интенсивно исследуется направление утилизации побочных продуктов и отходов производств химической переработки древесины, что позволит перейти к освоению малоотходной и безотходной технологии и, следовательно, значительно повысить комплексность переработки древесины и сократить выброс вредных веществ в окружающую среду.

Особо ценится древесная зелень хвойных пород, таких как пихта, сосна, ель. Хвойные эфирные масла используют как отдушки в мыловарении, парфюмерно-косметической промышленности и др., наибольшую ценность представляет пихтовое эфирное масло, применяемое для выработки медицинской камфары.

В настоящее время существует множество технологий переработки древесной зелени, одним из простых и надежных способов утилизации древесной зелени является отгонка из нее водным паром эфирного масла [1]. Оптимизация выделения эфирного масла до настоящего времени остается важной прикладной задачей, поэтому разрабатываются различные методы интенсификации, связанные с совершенствованием аппаратного оформления и оптимизацией технологических режимов.

Проведенные исследования с использованием микроволнового нагрева свидетельствуют о возможности существенного сокращения продолжительности отгонки хвойных эфирных масел с некоторым повышением их выхода и близкими с гидродистилляционными маслами характеристиками.

Микроволновая технология часто используется для интенсификации многих промышленных процессов: сушка пищевых продуктов, сушка и склеивание древесины, производство фарфоровых и фаянсовых изделий, строительство, разработка нефтяных месторождений и т.д. Нашли применение микроволновые технологии и в медицине и агропромышленном комплексе для обеззараживания и интенсификации роста растений. Доказано, что воздействие микроволновой энергии приводит к значительной интенсификации химических процессов как при преобразовании веществ, так и при проведении пробоподготовки в аналитической химии [2–6].

При изучении процесса отгонки эфирного масла из древесной зелени пихты сибирской и сосны кедровой методом гидродистилляции с использованием СВЧ нагрева установлено существенное ускорение процесса и повышение выхода продукта.

Сравнение полученных данных показало, что полученное с использованием СВЧ нагрева эфирное масло, имея некоторые отличия во фракционном составе, близко по показателям к традиционному гидродистилляционному. Показано также, что применение микроволнового нагрева при отгонке эфирных масел из древесной

зелени хвойных пород по сравнению с гидродистилляцией сокращает продолжительность выделения в 5–6 раз и увеличивает его выход на 15–20%.

При микробиологическом исследовании эфирных масел в их составе определяли содержание пяти групп микроорганизмов: мезофильные аэробные и факультативно-анаэробные микроорганизмы (КМАФА и М, КОЕ/г), дрожжи и плесневые грибы (КОЕ/г), бактерии семейства *Enterobacteriaceae* (кишечная палочка), бактерии видов *Staphylococcus aureus* (золотистый стафилококк) и *Pseudomonas aeruginosa* (синегнойная палочка). Сравнение полученных данных показало, что ни в одном из образцов содержание микроорганизмов не превышает значений, установленных нормативными документами.

Несмотря на практическое соответствие состава эфирных масел, полученных исследуемыми способами, в первом случае они существенно различаются [7]. Цитотоксичность эфирного масла древесной зелени пихты, выделенного при СВЧ нагреве, по отношению к нативному вирусу группы А (штамм H5N1), вдвое превышает действие гидродистилляционного масла. Еще эффективнее данный препарат, как показали опыты с культурой клеток МДСК, в качестве средства противовирусной защиты (8000 ед. против 520 ед.).

Результаты исследований свидетельствуют о перспективности внедрения данной технологии в производство хвойных эфирных масел. Она может быть использована самостоятельно и как отдельное звено технологической цепочки и представляется именно тем методом, который обеспечивает существенное ускорение процесса и повышение выхода целевого продукта при сохранении его качества.

### Список литературы

4. Степень Р.А., Репях С.М. Альтернативные пути переработки древесных отходов // Инновационный потенциал лесопромышленного комплекса Красноярского края. Лесосибирск, 2001. С. 116–121.
5. Калинин Л.Г. Микроволновые технологии в агропромышленном комплексе, промышленности и медицине // Микроволновые технологии в народном хозяйстве. Внедрение. Проблемы. Перспективы. 2000. Вып. 2–3. С. 11–15.
6. Рахманкулов Д.Л., Бикбулатов И.Х., Шулаев Н.С. и др. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов. М., 2003, 220 с.
7. Романова Н.Н., Гравис А.Г., Зык Н.В. Микроволновое облучение в органическом синтезе // Успехи химии. 2005. Т. 74, №11, С. 1059–1105.
8. Кубракова И.В. Микроволновое излучение в аналитической химии: возможности и перспективы использования // Успехи химии. 2002. Т. 71, №4. С. 240–327.
9. Рахманкулов Д.Л., Шавшукова С.Ю., Латыпова Ф.Н. Применение микроволнового излучения для ускорения процессов в химии и химической технологии // Достижения и перспективы химической науки. Казань, 2003. С. 406.
10. Патент 2370272 Способ получения биологически активного препарата из древесной зелени пихты сибирской / В.Н. Паршикова и др. / 20.10.2009.

## ВОЗМОЖНОСТИ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ РАФИНАЦИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ

**П.Б. Разговоров, А.В. Селявин, М.П. Разговорова**

*Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Ф. Энгельса, 7, Иваново, 153000 (Россия), e-mail: razgovorov@isuct.ru*

В последние годы объем выпускаемых в России растительных масел превысил 1 млн. т, при этом более 80% по валовому объему занимает подсолнечное масло. Оно вырабатывается на различных предприятиях средней полосы России, Поволжья и Краснодарского края. В то же время известно, что кукурузное, соевое и горчичное масла, благодаря наличию в их составе различных сопутствующих веществ – лецитинов, фосфолипидов, фитонцидов, свободных жирных кислот (СЖК) – в частности, эруковой – широко применяются в медицинской практике для получения биологически активных соединений, а также в качестве индивидуальных лечебных средств.

Обычно технология выделения различных сопутствующих веществ из растительных масел, называемая рафинацией, включает последовательные этапы химической обработки масла кислыми и щелочными агентами (как правило, растворами фосфорной кислоты и едкого натра) с последующей адсорбцией на кизельгуре, опоке или бентоните, вымораживанием с целью кристаллизации примесных восков; кроме того, она включает операции разделения фаз сепарированием или фильтрацией на соответствующем этапе. Однако ранее [1, 2] было установлено, что в отдельных случаях довольно сложный и трудоемкий процесс может быть упрощен за счет использования специально подобранных минеральных сорбентов – в частности, недорогого отечественного каолина, имеющего на своей поверхности активные центры различной природы [3]. При этом зачастую удается



исключить этапы химической обработки растительного масла и ограничиться введением в него сорбента при оптимальном соотношении фаз Т : Ж.

С целью расширения спектра недорогих сорбционных материалов, пригодных для комплексного выделения биологически активных ингредиентов растительных масел, в настоящей работе применяли природные глины различного химического состава, – голубую, зеленую, черную и розовую, выбор которых объясняется их доступностью на территории России и стран ближнего зарубежья и Европы – Украины, Болгарии, Черногории. Кроме того, была предпринята попытка связать эффективность выделения примесных веществ со спецификой химического состава глинистого материала.

Для оценки возможности выделения сопутствующих веществ из растительных масел (горчичного и кукурузного) использовали фотометрию, ИК и рК-спектроскопию, рентгенофазовый и дисперсионный анализ, химические методы исследования маслосодержащих сред, а также производили оценку удельной поверхности глинистых сорбентов методом сорбции азота.

Следовало ожидать, что сорбционные свойства указанных материалов, вводимых в растительные масла, будут находиться в корреляции с особенностями состояния их поверхности (границ излома структуры), а емкость катионного обмена – определяться размером частиц породообразующих минералов. Для определения фракционного состава природных сорбентов на приборе «ДРОН-3 М» снимали дифрактограммы при  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении, длине волны  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ , напряжении на трубке 40 кВ, силе тока 20 мА и скорости сканирования 1 град./мин. Выявлено, что голубая глина преимущественно включает  $\beta$ -кварц и монтмориллонит, черная глина – гидромусковит и  $\beta$ -кварц, а розовая – наряду с 70%  $\beta$ -кварца, содержит сапонит, каолинит и гидромусковит в равных пропорциях. Согласно данным, полученным на приборе Fritisch Particle Sizer 'analysette 22', почти 80% частиц черной глины имеют размер 0,5–5,0 мкм, тогда как число таких частиц для голубой глины меньше и составляет около 70%, а для розовой – лишь 60%. При этом было установлено, что последняя проявляет довольно высокую сорбционную способность в отношении кислых примесных ингредиентов нерафинированного горчичного масла (с исходным кислотным числом 0,98 мг КОН/г). Опыты проводили при комнатной температуре, продолжительность контакта составляла 1 ч; расход материала варьировали в диапазоне 1–20 г/кг масла. Так, при расходе всего 5 г розовой глины из 1 кг указанного масла выделяется 2,5 миллимолей активных окисляющих веществ – перекисных соединений (ПС) и 0,25 миллимолей СЖК, что, вероятно, следует связывать с включением в состав сорбента до 15% активного каолинита. Кроме того, динамика изменения кислотных и перекисных чисел горчичного масла во времени обработки показывает: для нерафинированных систем по истечении 6 ч контакта фаз «масло – сорбент» кислотное число масла удастся снизить вдвое по сравнению с обработкой в течение 1 ч, тогда как перекисное число за то же время снижается на 30–50%.

Выявлено также, что в отношении восков, попадающих в нерафинированное горчичное масло при извлечении из исходного растительного сырья, лучшими сорбционными свойствами обладает голубая глина; добавка ее в масло количестве 5 г/кг способна выделить до 0,25–0,30 г восков. Полученные данные согласуются с результатами квантово-химических расчетов систем «минеральный сорбент – воски»; при этом концевые гидроксильные группы на поверхности глинистого материала взаимодействуют с атомом кислорода карбонильной группы молекулы восков [1]. Расчетная длина водородных связей составляет 2,90–3,04  $\text{\AA}$ , а образование их подтверждается данными ИК-спектроскопических исследований суспензий глинистых материалов после контакта с маслом (область  $2500 \text{ см}^{-1}$ ).

Изменение свойств горчичного масла во времени обработки глинистыми материалами при повышении температуры до 70 °С показало: для выделения СЖК и ПС требуется, чтобы фазы контактировали не менее 1 ч. Отличительной особенностью данных по выделению ПС из нерафинированного горчичного масла является то, что рост температуры обработки масла от 20 до 70 °С влияет не только на динамику процесса, но обеспечивает также повышение степени извлечения указанных веществ. В частности, по истечении 1-часового контакта фаз при 70 °С на черной глине удастся выделить 30,9% ПС против 9,2% таковых при 20 °С, на розовой же глине при 70 °С – 35,5% против 17,8% ПС при комнатной температуре. Степень выделения ПС при 6-часовом контакте фаз и 70 °С увеличивается в 1,5–2 раза: до 40,8% на черной и соответственно до 50,0% – на розовой глине. Дополнительно нами фиксировались изменения перекисного и кислотного чисел укупоренного горчичного масла при хранении в течение 3 мес., после чего осуществлялось сопоставление с показателями, полученными при обработке масла глинистыми материалами. Выяснилось, что апробированные глинистые материалы могут служить в качестве антиоксидантов нерафинированного горчичного масла, однако эффективность их несколько различается. Так, сравниваемые показатели, полученные с использованием голубой глины, близки друг другу, тогда как для черной – различие составляет 13%, для зеленой и розовой глин – оценивается в 25%. В целом динамика изменения кислотного числа после обработки указанными минеральными добавками показывает, что сорт горчичного масла при хранении остается первым: кислотное число  $\leq 1,12 \text{ мг КОН/г}$ , что ниже так называемого «порогового значения» 1,5 мг КОН/г.



Другим интересным направлением является усовершенствование технологии комплексной рафинации растительных масел путем применения экструдированных сорбентов. В принципе, выделение биологически активных веществ из растительного масла может проводиться как периодическим способом на порошковом сорбенте, так и проточным методом, когда масло пропускают через слой гранулята с заданной объемной скоростью. В этой связи было установлено, что использование глинистых сорбентов в виде блоков сотовой структуры обеспечивает, по сравнению с периодическим способом рафинации, повышение на 40–60% величины внешней поверхности слоя (в единице реакционного объема) и снижение в несколько раз его гидравлического сопротивления. Преимущества данного способа переработки растительного масла сводятся к следующему: не требуется проводить обработку в отбельном аппарате; появляется возможность исключить операцию фильтрации фаз «масло – минеральный сорбент». Таким образом, повышается технологичность и удешевляется способ производства рафинированного масла в производственных условиях.

#### Список литературы

1. Разговоров П.Б. Научные основы создания композиционных материалов из технических и природных силикатов: автореф. дис. ... докт. техн. наук. Иваново, 2008. 32 с.
2. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Гордина Н.Е., Захаров О.Н. Сорбент на основе каолиновой глины для очистки подсолнечного масла // Химическая технология. 2011. № 3. С. 151–156.
3. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б. Физико-химические процессы, протекающие при введении каолиновых глин в растительные масла // Химия растительного сырья. 2010. №2. С. 159–164.

#### ПРИМЕНЕНИЕ ДИМЕРНЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

**А.В. Курзин, А.Н. Евдокимов, Ю.А. Савченко, А.Д. Трифонова**

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

Димерные жирные кислоты (ДЖК) – промышленно производимый продукт термической или каталитической димеризации высших жирных непредельных кислот или растительных масел. Одним из главных источников сырья для их синтеза являются жирные кислоты таллового масла – побочный продукт сульфатной варки целлюлозы. Немодифицированные ДЖК используются в составах некоторых красок, буровых растворах, присадках к топливам, смазкам и маслам, ингибиторов коррозии. Химическая модификация ДЖК возможна по нескольким путям. Один из них – трансформация карбоксильных групп с образованием солей, сложных эфиров, амидов, нитрилов и т.п.; другой путь – мягкое окисление двойных связей или их эпоксицирование с последующим получением различных производных (простых и сложных эфиров, аминов и др.). Однако на сегодняшний день среди всего ассортимента синтетической продукции, получаемой на основе ДЖК, ведущее место занимают полиамидные, полиэфирные и полиэфирамидные соединения, при этом доля поли(олиго)амидных смол достигает примерно 80%. Благодаря своим уникальным физико-механическим и физико-химическим свойствам амидные производные ДЖК широко применяются в составе различных видов покрытий и адгезивов (клеев-расплавов), в качестве отверждающих агентов эпоксидных соединений, а также пластифицирующих и модифицирующих добавок в полимерных материалах. Нами был использован промышленный образец ДЖК таллового масла – Unidyme 30 (производство компании «Аризона Кемикал» (Нидерланды)). Примерный кислотный состав ДЖК таллового масла торговой марки Unidyme: 10–13% – ациклические, 55% – циклические, 32% – ароматические кислоты. Нами были синтезированы производные вышеуказанных ДЖК: амиды на основе аминокислот (глицин, альфа-аланин, бета-фенилаланин), сложные эфиры на основе поливинилового спирта и некоторых углеводов (ксилит, D-глюкоза, сахароза, амилоза), а также простые эфиры (поли)этиленгликоля и (поли)глицерина. ДЖК таллового масла Unidyme 30 были также использованы нами в составах алкидных смол различных типов, в частности, вместо традиционно использующихся фталевых кислот.

## ПРОЦЕСС ЭКСТРАКТИВНОЙ АЦЕТОНО-БУТИЛОВОЙ ФЕРМЕНТАЦИИ

**В.И. Сушкова, С.В. Яроцкий, А.В. Сухоженко**

*Государственный научно-исследовательский институт генетики и селекции промышленных микроорганизмов, 1-й Дорожный проезд, 1, Москва, 117545 (Россия) e-mail: sushkovaval@mail.ru*

В производстве *n*-бутанола по типовой технологии с периодическим процессом ацетоно-бутиловой ферментации применяют разбавленные субстраты (концентрация условного крахмала 4,0–4,5%) и получают низкие концентрации *n*-бутанола (10–11 г/дм<sup>3</sup>) и суммы растворителей (15–22 г/л) в культуральной жидкости. Это ведет к высоким затратам пара в производстве *n*-биобутанола [1]. С целью интенсификации ацетоно-бутиловой ферментации нами была исследована возможность совмещения данного процесса с процессом экстракции продуктов биосинтеза рядом растворителей [2, 3].

Для определения количества *n*-бутанола и других компонентов в культуральной жидкости и органической фазе использовали метод газохроматографического анализа.

Экстракцию *n*-бутанола из модельных растворов (*n*-бутанол – 1,61–1,72; ацетон – 0,26–0,36; этанол – 0,45–0,49, масляная кислота – 0,04–0,48 мас.%; pH 5,0 и 9,0) осуществляли следующим образом: 48 см<sup>3</sup> модельного раствора – смешивали с 16 см<sup>3</sup> экстрагента при температуре  $t=20\pm 2$  °C в течение 1 ч, отстаивали в течение суток, центрифугировали.

Экстракцию при температуре  $60\pm 5$  °C проводили с использованием водяной бани с автоматическим поддержанием температуры в течение 1 ч, периодически перемешивали, отстаивали в течение 4 ч, центрифугировали.

С целью подбора экстрагента для выделения выше указанных веществ из водных модельных растворов были использованы следующие растворители: из углеводов вазелиновое масло, керосин, бензин, из эфиров дибутилфталат и из спиртов олеиловый спирт. По убыванию коэффициента распределения *n*-бутанола данные вещества можно расположить в следующем порядке: олеиловый спирт, дибутилфталат, бензин, керосин, вазелиновое масло.

При смешении водных модельных растворов с олеиловым спиртом при  $t=20\pm 2$  °C, pH 5,0 и последующим отстаиванием суспензии получено, что *n*-бутанол имеет высокий коэффициент распределения ( $K_p$ ) равный 2,6–2,8, масляная кислота – 0,64–0,70; ацетон – 0,22; этанол – 0,18.

Исследования влияния повышения pH до 9,0 при температуре  $t=20\pm 2$  °C на равновесную концентрацию *n*-бутанола в системе модельный раствор – олеиловый спирт показали, что коэффициент распределения увеличивается незначительно ( $K_p=2,9$ ).

При повышении температуры до  $t=60\pm 5$  °C при pH 5,0 и 9,0 в системе модельный раствор – олеиловый спирт концентрация *n*-бутанола в олеиловом спирте увеличилась ( $t=60\pm 5$  °C, pH 5,0 –  $K_p=3,1$ –3,5;  $t=60\pm 5$  °C, pH 9,0 –  $K_p=3,7$ –3,9).

Для экстрактивной ферментации были выбраны первые три растворителя: олеиловый спирт, дибутилфталат и бензин. Для ферментации использовали производственный штамм *Cl. acetobutylicum* №6, в качестве субстрата 5% суспензию ржаной муки, а для доливов стерильный 40 мас.% раствор глюкозы без макро- и микроэлементов. Условия ферментации: объем культуральной жидкости 55 см<sup>3</sup>, соотношение объема экстрагента к объему культуральной жидкости составлял 0,3; доза посевного материала бактерий *Clostridium acetobutylicum* 2–5 об. %, температура 37 °C, перемешивание 2 раза в сут.

Проведена экстрактивная ферментация с внесением на 1–2-е сутки ферментации олеилового спирта. Положительных результатов не наблюдалось.

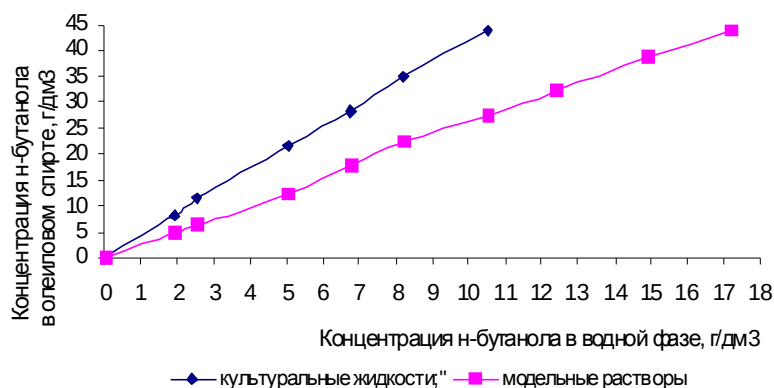
При внесении выбранных экстрагентов на 4-сутки ферментации получены положительные результаты. Время введения растворителя в каждом конкретном случае зависит от используемого штамма, его активности, состава питательного субстрата и экстрагента.

По результатам исследований сделан вывод, что из проверенных растворителей наиболее эффективным является олеиловый спирт.

В процессе экстрактивной ферментации, в режиме накопления *n*-бутанола в экстрагенте, достигнута концентрация *n*-бутанола в олеиловом спирте до 35 г/л (содержание *n*-бутанола в составе растворителей 93%) с выходом суммы растворителей 34,5–35,8% от сброженной глюкозы на уровне выходов при ферментации этого штамма без экстракции.

Использование процесса экстракции *n*-бутанола при ферментации позволяет вести процесс в одном биореакторе более длительное время, чем без него. В данном случае процесс экстрактивной ферментации длился 23 сут. Реализация непрерывного процесса ацетоно-бутиловой ферментации является одной из первоочередных задач при разработке более эффективной и теплоэнергосберегающей технологии получения *n*-бутанола. Это позволит не только накопить *n*-бутанол и повысить его концентрацию в экстрагенте, но и снизить удельный расход теплоэнергоресурсов. Расходы на стерилизацию ферментационного оборудования и трубопроводов от общего расхода теплоэнергоресурсов в производстве по традиционной технологии составляют около 55% [4].

Равновесные концентрации *n*-бутанола в водной и органической фазах при экстракции его из модельных растворов и культуральных жидкостей олеиловым спиртом впервые представлены на рисунке. Кривая с культуральными жидкостями построена на основании средних данных трех ее проб с экстрактивных ферментаций, модельных растворов – средних результатов двух экстракций.



Равновесные концентрации *n*-бутанола в системе водный раствор и олеиловый спирт

Из данных рисунка видно, что в системе культуральная жидкость – олеиловый спирт коэффициент распределения *n*-бутанола значительно выше по сравнению с модельными растворами и составляет 4,1–4,2.

Из приведенных данных следует, что в процессе экстрактивной ферментации при получении концентрации *n*-бутанола в олеиловом спирте 35–40 г/дм<sup>3</sup> остаточная концентрация его в культуральной жидкости составляет 8,3–9,8 г/дм<sup>3</sup>. Поэтому по завершении стадии сольвентогенеза с целью полного исчерпывания *n*-бутанола из культуральной жидкости требуется проведение второго этапа экстракции в противоточном экстракторе. Для достижения концентрации *n*-бутанола в олеиловом спирте 25–30 г/дм<sup>3</sup> и остаточной концентрации его в культуральной жидкости 0,2 г/дм<sup>3</sup> потребуется не менее 8–9 ступеней экстракции.

Общий расход олеилового спирта за два этапа экстракции составит 0,6–0,7 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> культуральной жидкости. Средняя концентрация *n*-бутанола в олеиловом спирте будет лежать в интервале 30–35 г/дм<sup>3</sup> [5].

При изучении процесса экстракции продуктов ацетоно-бутиловой ферментации олеиловым спиртом сделаны следующие выводы:

- в процессе экстрактивной ферментации со штаммом *Cl. acetobutylicum* №6 получен выход суммы производителей (34,5–35,8%) на уровне выходов при ферментации этого штамма без экстракции;
- коэффициент распределения *n*-бутанола при экстракции его из культуральной жидкости составляет 4,1–4,2;
- использование экстракции в процессе ферментации позволит осуществить непрерывную ферментацию и значительно экономить теплоэнергоресурсы при стерилизации ферментационного оборудования;
- при расходе олеилового спирта 0,6–0,7 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> культуральной жидкости и повышении концентрации *n*-бутанола в экстрагенте до 30–35 г/дм<sup>3</sup> позволит экономить теплоэнергоресурсы при ректификации;
- при повышении температуры экстракции коэффициент распределения *n*-бутанола увеличивается;
- основным недостаток данного растворителя – экстрагирует ацетон с низким коэффициентом распределения – 0,22;

– для реализации процесса ацетоно-бутиловой ферментации с экстракцией необходимо делать доливы питательного субстрата с концентрацией углеводов 30–40 мас.%, чтобы не было разбавления культуральной жидкости.

Для повышения эффективности экстрактивной ацетоно-бутиловой ферментации необходимо продолжить исследования в следующих направлениях:

- разработка теплоэнергосберегающего метода конверсии пентозан- и целлюлозосодержащего растительного сырья с получением водного концентрированного раствора углеводов;
- использование для экстрактивной ферментации более активных штаммов, например *Cl. acetobutylicum* ВКПМ В-10289 и ВКПМ В-10290;
- подбор растворителя для экстракции ацетона и проверка эффективности использования его в данном процессе.

### Список литературы

1. Логоткин И.С. Технология ацетонобутилового производства. М., 1958. 264 с.
2. Сушкова В.И., Яроцкий С.В. Эффективность методов выделения продуктов ацетоно-бутиловой ферментации // Химия растительного сырья. 2011. №3. С. 5–14.
3. Roffler S.R., Blacnh H.W., Wilke C.R. In-situ recovery of butanol during fermentation // Bioprocess Engineering. 1987. №2. С. 181–190.
4. Яроцкий С.В., Сушкова В.И., Синеокий С.П., Лукина Г.П. Экономический анализ производства биобутанола и перспективы его развития // Деп. в ВИНИТИ. 10.04.08. 2008. №308. 65 с.
5. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л., 1987. 575 с.

# МАСШТАБИРОВАНИЕ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА ТЕХНИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МИСКАНТУСА

Е.А. Скиба

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск,  
659322 (Россия), e-mail: ipcet@mail.ru, eas08988@mail.ru

Промежуточным продуктом в получении биотоплив из недревесного растительного сырья является химический или ферментативный гидролизат из данного вида лигноцеллюлозы. Ферментативный гидролиз целлюлозы позволяет проводить процесс в мягких условиях, исключает образование токсичных полупродуктов, а также гарантирует высокий выход сбраживаемых сахаров [1].

В ИПХЭТ СО РАН были проведены исследования ферментативного гидролиза технической целлюлозы мискантуса в ацетатном буфере, позднее – в водной среде в лабораторных объемах [2, 3]. Целью данной работы являлось исследование масштабированного гидролиза в новом аппарате – опытном ферментере авторской конструкции И.Н. Павлова, общим объемом 9 л.

В качестве субстрата использовалась техническая целлюлоза мискантуса (ТЦМ), полученная азотнокислым способом на опытном производстве с привлечением роторно-пульсационного аппарата в ИПХЭТ СО РАН [4]. Сухая техническая целлюлоза из мискантуса представляла собой порошок серого цвета, часть материала – в виде гранул неправильной формы. Физико-химические характеристики ТЦМ приведены в таблице 1.

Перед ферментацией ТЦМ была дополнительно измельчена до однородного порошка. Суспензия из сухой ТЦМ и дистиллированной воды при гидромодуле 1 : 12 загружалась в ферментер и перемешивалась в течение 12–24 ч, в ходе которого происходило набухание целлюлозы, усреднение массы и установление кислотности среды во всем объеме ферментера. Следует отметить, что применение большего гидромодуля сокращает время диспергирования целлюлозы, но дает более низкую концентрацию редуцирующих веществ (РВ) в конечном гидролизате [3]. Возможность применения меньшего гидромодуля ограничено высокой вязкостью суспензии и проблемами перемешивания мешалкой ферментера. Частота оборотов мешалки варьировалась в зависимости от вязкости суспензии и составляла от 800 до 400 об/мин. После корректировки активной кислотности (корректировка проводилась ортофосфорной кислотой и гидроксидом аммония) и стабилизации ее на уровне 4,7 ед. рН к субстрату добавляли ферментные препараты. Контроль над процессом ферментации осуществлялся отбором проб через каждые 12 ч с последующим определением РВ спектрофотометрическим методом в пересчете на глюкозу [2]. Продолжительность процесса ферментации составляла 6 сут. Затем суспензия фильтровалась под вакуумом, осадок взвешивался и направлялся на определения характеристик целлюлозы после ферментации (табл. 1).

Условия, схемы проведения и результаты ферментации приведены в таблице 2. Во всех случаях ферментативный гидролиз проводился в водной среде при температуре 50 °С. Варианты отличались способом внесения и видом ферментных препаратов. Были использованы отечественный ферментный препарат «Целлолюкс-А» и широко распространенные на рынке препараты датской компании «Novozymes»: «Брюзайм BGX» и «Рапидаза ЦР». Динамика накопления РВ в процессе ферментации отражена на рисунке.

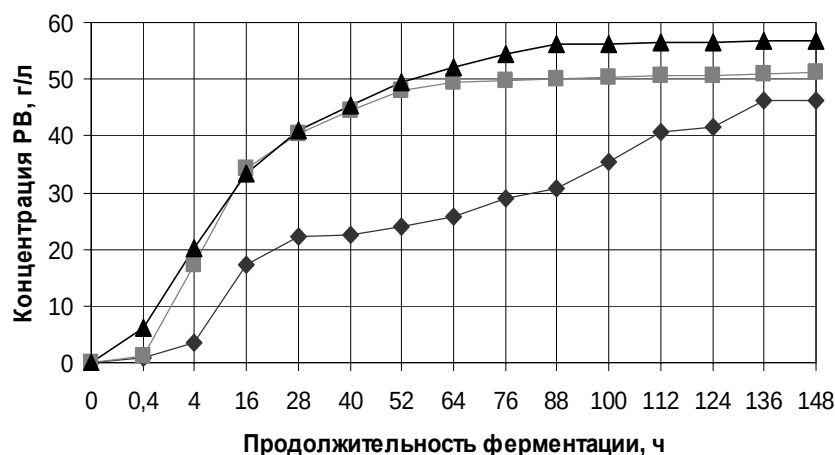
Как видно из представленных данных в таблице 2, наименьшая концентрация РВ в гидролизате наблюдается при ступенчатой ферментации препаратами «Брюзайм BGX» и «Целлолюкс-А», наибольшая – при одновременном внесении препаратов «Брюзайм BGX», «Целлолюкс-А» и «Рапидаза ЦР».

Таблица 1. Характеристики образцов технической целлюлозы до и после ферментации

| № опыта | Характеристика ТЦМ |                        |                     |                   |                        |                     |
|---------|--------------------|------------------------|---------------------|-------------------|------------------------|---------------------|
|         | до ферментации     |                        |                     | после ферментации |                        |                     |
|         | влажность, %       | зольность, % на а.с.с. | лигнин, % на а.с.с. | влажность, %      | зольность, % на а.с.с. | лигнин, % на а.с.с. |
| 1       | 9,0                | 4,5                    | 3,3                 | 7,2               | 6,3                    | 8,2                 |
| 2       | 9,0                | 4,5                    | 3,3                 | 3,4               | 8,4                    | 7,0                 |
| 3       | 7,2                | 4,2                    | 2,6                 | 4,6               | 6,7                    | 7,6                 |

Таблица 2. Условия, схемы проведения и результаты ферментации

| Показатель                                | Варианты проведения ферментации |                           |                                             |
|-------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------|---------------------------------------------|
|                                           | Опыт № 1                        | Опыт № 2                  | Опыт № 3                                    |
| Концентрация субстрата, г/л               | 83                              | 83                        | 83                                          |
| Ферментные препараты (0,04 г/г субстрата) | «Брюзайм BGX»,<br>«Целлолюкс-А» |                           | «Брюзайм BGX», «Целлолюкс-А», «Рапидаза ЦР» |
| Схема процесса ферментации                | ступенчатая ферментация         | одновременная ферментация |                                             |
| Концентрация РВ в гидролизате, г/л        | 46,2                            | 51,2                      | 56,7                                        |
| Выход РВ (от субстрата), %                | 55                              | 61                        | 68                                          |



Зависимость концентрации РВ  
от продолжительности ферментации

—♦— опыт №1 —■— опыт №2 —▲— опыт №3

При проведении опыта №1 в нулевой момент времени в суспензию ТЦМ был внесен ферментный препарат «Брюзайм BGX», через 72 ч ферментации был добавлен препарат «Целлолюкс-А». Максимальное накопление РВ при этом составило 46,2 г/л. Одновременное внесение этих же ферментных препаратов было осуществлено в опыте 2. При этом гидролиз целлюлозы в опыте №2 прошел через 64 ч, в то время как в ступенчатой ферментации – через 136 ч, то есть в 2 раза быстрее. Максимальная концентрация РВ в опыте №2 составила 51,2 г/л, то есть выход РВ (от субстрата) при одновременном внесении ферментных препаратов увеличился на 6% (61% против 55%). Оба препарата («Брюзайм BGX» и «Целлолюкс-А») производителями стандартизованы по целлюлазной, ксиланазной и  $\beta$ -глюканазной активностям. Тем не менее именно при совместном использовании они дали наилучший результат, что можно объяснить разной природой входящих в состав препаратов энзимов.

Самая высокая концентрация РВ получена в опыте №3, при одновременном добавлении ферментных препаратов «Брюзайм BGX», «Целлолюкс-А» и «Рапидаза ЦР» – 56,7 г/л. Выход РВ при использовании трех препаратов увеличился на 7% по сравнению с использованием двухкомпонентной энзимной композиции. Гидролиз прошел через 88 ч. Причем последние 24 ч ферментации и обеспечили повышение выхода РВ по сравнению с опытом №2, что можно связать с работой именно гемицеллюлазного комплекса препарата «Рапидаза ЦР».

Наблюдаемый при масштабировании ферментации неполный гидролиз во всех опытах аналогичен лабораторным ферментациям и может быть объяснен природой используемого субстрата. Зарубежными исследователями была высказана мысль, что волокно мискантуса характеризуется более высокой прочностью, чем, например, волокно тополя [5].

Сравнение характеристик целлюлозы до и после ферментации (табл. 1) показало, что зольность в целлюлозах после ферментации увеличивается в 1,5–1,9 раза, а массовая доля лигнина возрастает в 2,1–2,5 раза, что вполне закономерно, т.к. оба компонента не являются субстратами для используемых ферментов и концентрируются в твердой фазе.

По результатам проделанных работ можно сделать следующие выводы:

- 1) исследовано масштабирование ферментации технической целлюлозы мискантуса в ферментере авторской конструкции И.Н. Павлова;
- 2) установлено, что одновременное внесение ферментных препаратов «Брюзайм BGX», «Целлолюкс-А» в сравнении со ступенчатым позволяет сократить процесс ферментации в 2 раза и повышает выход РВ на 6 %;
- 3) показано, что для гидролиза технической целлюлозы мискантуса наиболее целесообразно применение ферментных препаратов «Брюзайм BGX», «Целлолюкс-А» и «Рапидаза ЦР» одновременно.

### Список литературы

1. Синицын А.П., Гусаков А.В., Черноглазов В.М. Биоконверсия лигноцеллюлозных материалов. М., 1995. 224 с.
2. Макарова Е.И., Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю. Использование мультисистемных композиций для гидролиза нетрадиционного целлюлозосодержащего сырья // Ползуновский вестник. 2010. №4-1. С. 192–198.
3. Макарова Е.И., Будаева В.В. Зависимость прироста глюкозы от концентрации субстрата при ферментации целлюлозы мискантуса // Альтернативные источники сырья и топлива: тезисы докладов III Международной научно-технической конференции «АИСТ – 2011». Минск, 2011. С. 50.
4. 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.
5. Miscanthus: For Energy and Fibre. By Michael B. Jones, Mary Walsh. Published by Earthscan, 2001. Pp. 144–145.

## БИОЭТАНОЛ ИЗ МИСКАНТУСА И ОТХОДОВ ЗЛАКОВ

**Е.А. Скиба, В.В. Будаева, Г.В. Сакович, В.Н. Золотухин, Е.И. Макарова, И.Н. Павлов**

*Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 (Россия), e-mail: ipcet@mail.ru, eas08988@mail.ru*

Разрабатываемая авторами схема получения этанола из недревесного сырья предполагает следующие этапы: получение технической целлюлозы (ТЦ) постадийной обработкой измельченного сырья разбавленной азотной кислотой и разбавленным раствором гидроксида натрия (так называемым азотнокислым способом [1]) или обработкой теми же реактивами в обратном порядке (так называемым комбинированным способом [2]), отжим и промывка до нейтральной реакции полученной ТЦ и направление ее во влажном состоянии на ферментативный гидролиз тройной смесью ферментных препаратов: «Брюзайм BGX», «Целлолюкс-А» и «Рапидаза ЦР» в количестве 0,04 г/г субстрата. Получение целлюлоз из мискантуса китайского, выращенного в России, и отходов злаков (в данном случае плодовых оболочек овса) было проведено на опытно-промышленной установке в ИПХЭТ СО РАН с использованием стандартного емкостного оборудования и инновационного оборудования роторно-пульсационного типа. Более подробно подходы к исследованию ферментативного гидролиза в лабораторных условиях описаны в работе [3] и результаты масштабирования ферментации в работе [4] настоящего сборника.

После ферментации гидролизат отфильтровывался под вакуумом, пастеризовался при температуре 100 °С без выдержки и направлялся на спиртовое брожение. Спиртовое брожение проводилось в анаэробных условиях при температуре 28 °С в течение 3 суток. В качестве продуцента использовался штамм *Saccharomyces cerevisiae* Y-1693, полученный из Всероссийской коллекции промышленных штаммов микроорганизмов. Он был выделен из ферментера Котласского ЦБК Архангельской области и использовался для производства этанола на гидролизатах древесины. Особенностью штамма является его устойчивость к вредным примесям гидролизатов.

Этанол из бражки выделен и сконцентрирован методом простой перегонки, дополнительной очистки не проводилось. Анализ выполнен по действующей нормативной документации на ГЖХ-анализ спирта [5], показатели качества опытных образцов, а также для сравнения спирта-сырца из пищевого сырья и технического спирта этилового приведены в таблице.

Описанным методом было получено два образца этанола. В одном случае сырьем являлась биомасса мискантуса китайского (М), выращенного в РФ, в другом – плодовые оболочки овса (ПОО).

В обоих образцах отсутствует метанол. Также ни в одном из опытных образцов не обнаружено компонентов, идентифицирующих этанол как непивной (показано отсутствие таких веществ, как этиловый эфир, ацетон, 2-бутанол, 2-бутанон, кротональдегид, 1-пентанол, 1-гексанол, бензиловый спирт, бензальдегид, 2-фенилэтанол) [5]. По массовой концентрации сивушного масла опытные образцы соответствуют требованиям к спирту-сырцу из пищевого сырья. Этанол из ТЦ ПОО по содержанию примесей близок к этиловому спирту-сырцу из мелассы, за исключением высокой массовой концентрации альдегидов. Для этанола из ТЦ М исключением являются показатели массовой концентрации эфиров и альдегидов. Однако, общее количество примесей в этаноле из ТЦ М несколько меньше, чем в этаноле из ТЦ ПОО (0,4 об.% против 0,6 об.%).

Поскольку представленные образцы спирта не подвергались никакой очистке, приведенные в таблице результаты анализа примесей спиртов из ТЦ М и ТЦ ПОО дают основания предположить, что после ректификации данных спиртов будет получен этанол высокого качества.

Объемная доля этанола и содержание примесей в этиловом спирте из пищевого и непивной сырья и опытных образцах

| Показатель                                                                                           | Этиловый спирт-сырец из пищевого сырья [6]                             |                        | Спирт этиловый технический [7] |                            | Опытные образцы этанола |                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|------------------------|--------------------------------|----------------------------|-------------------------|------------------|
|                                                                                                      | Спирт-сырец из всех видов сырья (за исключением мелассы), или их смеси | Спирт-сырец из мелассы | марки «А» ОКП 91 8213 1100     | марки «Б» ОКП 91 8213 1200 | Этанол из ТЦ М          | Этанол из ТЦ ПОО |
| Массовая концентрация альдегидов, в пересчете на безводный спирт, мг/дм <sup>3</sup> , не более      | 300                                                                    | 500                    | 200                            | 350                        | 891                     | 3615             |
| Массовая концентрация сивушного масла, в пересчете на безводный спирт, мг/дм <sup>3</sup> , не более | 5000                                                                   | 5000                   | 500                            | 1000                       | 1602                    | 1615             |
| Массовая концентрация эфиров, в пересчете на безводный спирт, мг/дм <sup>3</sup> , не более          | 500                                                                    | 700                    | 80                             | 180                        | 1142                    | 723              |
| Содержание метанола в пересчете на безводный спирт, об. %, не более                                  | 0,13                                                                   | –                      | 0,1                            | 0,1                        | 0,0002                  | 0,0002           |
| Объемная доля этанола, %, не менее                                                                   | 88                                                                     | 88                     | 95                             | 94                         | 27                      | 13               |

Такие высокие показатели качества полученных образцов этанола обусловлены глубокой подготовкой сырья и получением гидролизатов ферментативным путем в мягких условиях, что значительно сокращает количество вредных примесей, образующихся как в процессе гидролиза, так и в процессе спиртового брожения.

### Список литературы

1. 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.
2. Золотухин В.Н., Будаева В.В. Сравнительная характеристика целлюлоз, полученных щелочной делигнификацией из нетрадиционного сырья // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: матер. V всерос. конф. Барнаул, 2012. С. 75–77.
3. Макарова Е.А. Исследование ферментативного гидролиза технических целлюлоз мискантуса и плодовых оболочек овса // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: матер. V всерос. конф. Барнаул, 2012. С. 55–57.
4. Скиба Е.А. Масштабирование ферментативного гидролиза технической целлюлозы мискантуса // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: матер. V всерос. конф. Барнаул, 2012. С. 388–390.
5. ГОСТ Р 51786-2001. Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения подлинности. М., 2002. 8 с.
6. ГОСТ Р 52193-2003. Спирт этиловый-сырец из пищевого сырья. Технические условия. М., 2005. 4 с.
7. ГОСТ 17299-78. Спирт этиловый технический. Технические условия. М., 1978. 4 с.

## ПЕРСУЛЬФАТЫ КАК УНИВЕРСАЛЬНЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ЭФФЕКТИВНЫХ ФЕНОЛЬНЫХ ИНГИБИТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

**А.Ф. Гоготов, А.А. Левчук, Дам Тхи Тхань Хай, Л.В. Каницкая**

*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 (Россия)*

*Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет, ул. Лермонтова, 83, Иркутск, 664074 (Россия), e-mail: alfgoga@mail.ru*

Соли надсерной кислоты – персульфаты – являются весьма интересными реагентами в органической химии. Так, их применение в отношении фенолов имеет несколько приложений. В нейтральной среде персульфаты щелочных металлов в присутствии катализатора –  $\text{FeSO}_4$  – приводят к окислительному сочетанию (сшивке) фенолов. Эта реакция была использована, например, для количественной димеризации ванилина в синтезе дегидродиванилина. В щелочной среде персульфаты калия успешно применяются для гидроксирования фенолов, что известно как реакция Элбса.

При производстве ценных мономеров, таких как этилен и пропилен, практически неизбежен процесс образования нежелательных полимерных образований, которые помимо снижения выхода целевых продуктов, забивают решетки теплообменников, ухудшая при этом управляемость всего процесса ректификации пироконденсата. Одним из развитых методов борьбы с этим явлением является применение ингибиторов, среди которых доминируют соединения фенольного ряда. Среди продуктов переработки органического сырья наиболее распространены фракции коксохимических фенолов (КХФ), обладающие рядом преимуществ: они относительно дешевы и их достаточное количество. Однако они имеют и ряд недостатков, связанных с их водорастворимостью и плохими органолептическими свойствами. Ранее нами был разработан ряд сравнительно простых способов модификации КХФ, которые не только повышали ингибирующую активность данного класса фенолов, но и существенно улучшали их технологические свойства, устраняя присущие исходным фенолам недостатки. Наиболее эффективными вариантами химической модификации КХФ являются способы их переработки, исключаящие предварительное энергозатратное ректификационное разделение – либо методом фенолформальдегидной поликонденсации по новолачному типу, либо путем кислотной сшивки. Однако, поскольку фенолформальдегидная конденсация коксохимических фенолов осуществляется до достижения определенной вязкости смолы, часть фенолов (до 5%) остается в свободном несвязанном виде.

В развитие одностадийных методов модификации коксохимических фенолов (КХФ) нами разработан новый энергосберегающий способ получения эффективных фенольных ингибиторов полимеризации, заключающийся в обработке исходной фенольной смеси сырых коксохимических фенолов окислителем в присутствии катализатора – сульфата железа (II). В качестве окислителя использовались персульфаты щелочных металлов

(натрия, калия) или аммония. Процесс окисления фенолов персульфатом, как вариант модификации коксохимических фенолов, отличается простотой и низкой энергоемкостью и заключается в простом смешении фенолов с солью, растворенной в минимальном объеме воды. Процесс требует только перемешивания реакционной смеси и не требует нагрева. В процессе исследования описываемого процесса нами определены оптимальные соотношения компонентов. Реакция окислительной сшивки фенолов в указанных условиях протекает количественно. Реакционную смесь выдерживали в течение 1 ч. По завершении синтеза модифицированные таким образом фенолы растворяли в бутаноле или алкилацетатном растворителе (бутил- или амил-ацетате), применение которых для растворения ингибиторов, например, третбутилпирокатехина, в пиролизном производстве допустимо. Продукт окисления был исследован на ингибирующую активность на пирооконденсатах куба колонны К-27 установки ЭП-300 АЗП.

Наиболее эффективным оказался продукт, полученный при обработке КХФ персульфатом натрия (эффективность 82,5% при 0,04% масс. концентрации ингибитора), против персульфата калия и аммония (80,4 и 57,8, соответственно). На рисунке 1 представлена зависимость эффективности ингибирования от расхода окислителя (в данном случае персульфата натрия).

Как следует из рисунка 1, КХФ, обработанные 10 и 25%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , проявляют повышенную ингибирующую активность по сравнению с исходными фенолами и достигают уровня известного ингибитора ряда пространственно затрудненных фенолов – третбутилпирокатехина. Максимум эффективности полученного ингибитора приходится на расход в 0,030–0,040% в расчете на массу полупродуктов пиролиза. По своей структуре он представляет собой, по данным ЯМР, в основном продукт окислительного сочетания фенолов – *n,n'*-диоксидифенил, а также продукты *o,o'*- и *o,n'*-сочетания.

Таким образом, нами экспериментально разработан сравнительно простой одностадийный метод модификации коксохимических фенолов, позволяющий получить относительно дешевый и высокоэффективный фенольный ингибитор полимеризации при переработке пирооконденсатов, лишенный выявленных ранее недостатков – растворимости в воде, низкой ингибирующей активности и специфического острого запаха.

Вторым направлением эффективного применения персульфатов на примере калиевой соли оказалась обработка технического сульфатного лигнина, проведенная в щелочной среде.

Использование технических лигнинов, как гваяцилсодержащих полимеров, в качестве ингибиторов полимеризационных процессов оказалось малоперспективным.

С целью получения дополнительных пирокатехиновых структурных фрагментов в лигнине было предпринято окислительное гидрокселирование субстрата по реакции Элбса согласно схемы (рис. 2).

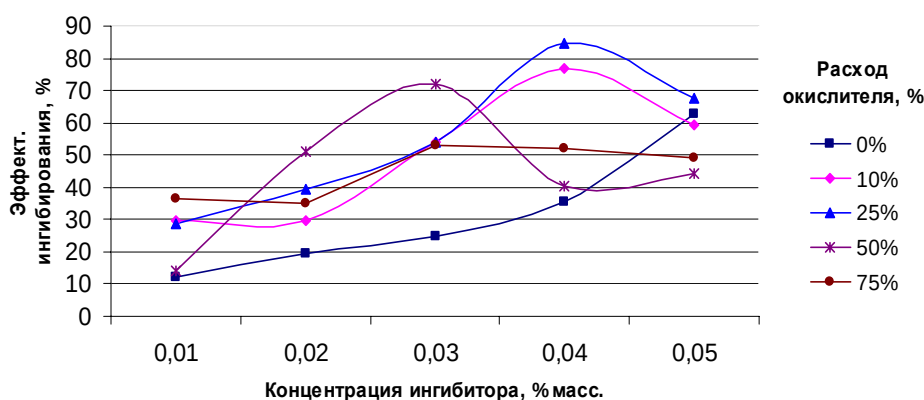


Рис. 1. Ингибирующая активность КХФ, окисленных персульфатом натрия

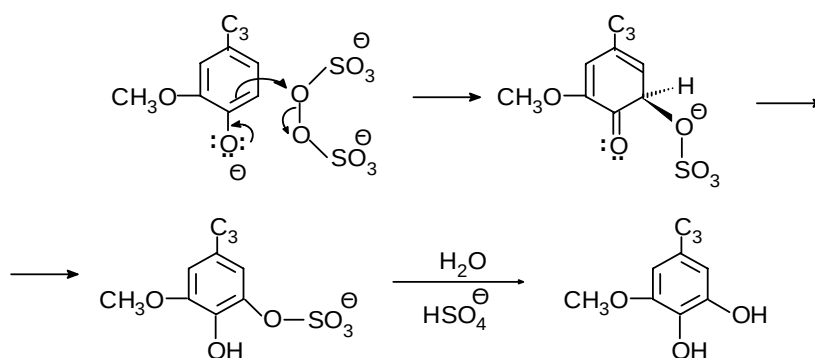
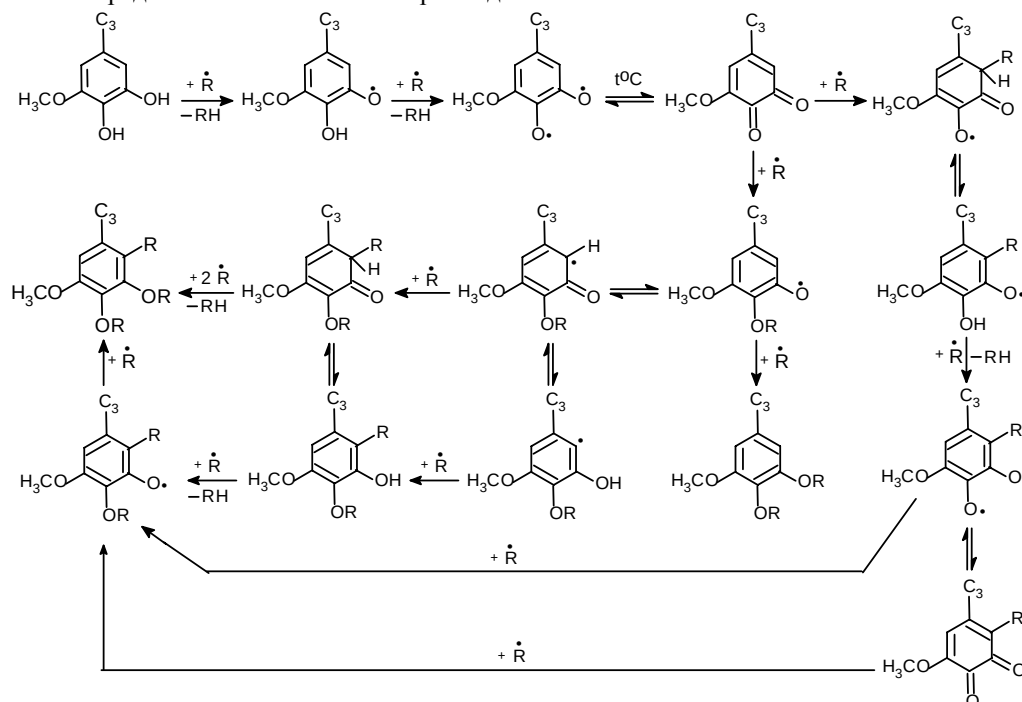


Рис. 2. Схема реакции лигнина с персульфатом калия в щелочной среде



Оптимальным мольным расходом  $K_2S_2O_8$  на окисление является 75% от расхода СЛ. При этом получен продукт (ОСЛ-опт) с наибольшей ингибирующей активностью. Его максимум эффективности составляет ~ 57% при расходе ингибитора 0,04% мас.

Известно, что одноатомные фенолы и их алкилпроизводные значительно уступают по ингибирующей активности двухатомным. Повышенное ингибирующее действие образца ОСЛ-опт в сравнении с исходным СЛ и ионолом можно объяснить тем, что при окислении лигнина персульфатом калия в щелочной среде получен продукт с высоким содержанием пирокатехиновых структур. Вероятный механизм ингибирования термополимеризации пироконденсата с участием ОСЛ-опт можно описать следующими превращениями, когда препарат окисленного (гидроксилированного) лигнина взаимодействует со свободными радикалами, образующимися при термообработке непредельных компонентов пироконденсата:



Таким образом, экспериментально установлено, что ингибирующую активность лигнина можно значительно повысить путем его химической модификации по 5-му свободному положению ароматического кольца ФПЕ лигнина при незамещенном фенольном гидроксильном. Путем обработки сульфатного лигнина персульфатом калия в щелочной среде разработан простой способ получения из СЛ эффективного ингибитора полимеризации для переработки пироконденсата. Необходимо добавить, что полученный препарат гидроксилированного лигнина (ОСЛ-опт) оказался наиболее эффективным из всех препаратов лигнина, полученных химической модификацией различными реагентами (табл.).

Другие производные лигнина – азолигнин (АзоСЛ), нитролигнин (нитроЛ), барбитуратлигнин (БЛ) и нитрозолигнин (НзСЛ) – очевидно, уступают продукту, полученному описываемым способом. Однако необходимо добавить, что сравниваемые продукты модификации – нитрозолигнин, нитролигнин, барбитуратлигнин и азолигнин – являются производными одноатомных фенолов в отличие от окислигнина.

Ингибирующая активность оптимальных продуктов модификации лигнина на кубовых продуктах колонн К-27/К-20 производства ЭП-300

| Ингибитор | Эффект ингибирования (%) при различных расходах ингибитора (% мас.) |         |         |         |         |
|-----------|---------------------------------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|
|           | 0,01                                                                | 0,02    | 0,03    | 0,04    | 0,05    |
| ОСЛ-опт   | 41 / 35                                                             | 53 / 47 | 61 / 53 | 64 / 54 | 59 / 53 |
| АзоСЛ     | 35 / 25                                                             | 43 / 33 | 53 / 38 | 55 / 37 | 54 / 35 |
| БЛ        | 32 / 24                                                             | 42 / 35 | 45 / 37 | 49 / 39 | 46 / 40 |
| НзСЛ      | 29 / 19                                                             | 38 / 25 | 43 / 31 | 46 / 34 | 45 / 33 |
| НитроЛ    | 34 / 28                                                             | 41 / 38 | 49 / 45 | 51 / 48 | 49 / 49 |

## АДСОРБЦИЯ КАТИОННОГО КРАСИТЕЛЯ ТОРФЯНЫМИ ЭНТЕРОСОРБЕНТАМИ

А.А. Иванов<sup>1</sup>, А.В. Савельева<sup>1</sup>, Н.В. Юдина<sup>1</sup>, В.Н. Буркова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 4, Томск 634021 (Россия),  
e-mail: ivanov@ipc.tsc.ru

<sup>2</sup>ООО «Биолит», пр. Академический, 3, Томск, 634021 (Россия)

В последнее время особую актуальность приобретают методы детоксикации с использованием сорбционных препаратов, что позволяет улучшить метаболизм эндотоксинов, ускорить их элиминацию, нормализовать обменные и иммунные процессы. К таким методам относится энтеросорбция. Энтеросорбция – метод, основанный на связывании и выведении из желудочно-кишечного тракта с лечебной и профилактической целью экзогенных и эндогенных токсинов, патогенных микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности. В медицинской и ветеринарной практике исследуются минеральные, углеродные и углеродминеральные энтеросорбенты [1, 2]. Высокую эффективность проявляют безопасные для живого организма энтеросорбенты из природного растительного сырья [3, 4].

Высокая степень обогащенности торфа биологически активными веществами и микроэлементами свидетельствуют о целесообразности и перспективности его применения в качестве сырья для изготовления высокоэффективных лекарственных препаратов, биологически активных добавок, косметических средств и т. д. [5]. Принимая во внимание актуальность проблемы разработки новых лекарственных средств и препаратов космецевтики на основе природного сырья, отличающихся низкой токсичностью и ограниченным спектром побочных явлений, можно рассматривать торф как дешевую и практически неограниченную сырьевую базу для их производства.

Цель данной работы – исследование адсорбционной способности верхового торфа по отношению к маркерному веществу при различных рН среды.

Эксперименты проводились на образцах малоразложившегося верхового сфагнового торфа Томской области. С использованием стандартных методик определены общетехнические свойства торфа – ботанический состав, степень разложения [6].

В данной работе проведено исследование влияния размера частиц торфа на его адсорбционную способность, для чего торф фракционировался по размеру частиц: > 1 мм; 1–0,5 мм; 0,5–0,2 мм; 0,2–0,1 мм; < 0,1 мм. При этом, из торфа предварительно удаляли липидов путем экстракции смесью растворителей, получая при этом биологически активный концентрат для разработки препаратов космецевтики.

Относительной количественной характеристикой функциональной активности сорбентов является адсорбционная способность (АС), определяемая по модельным веществам-маркерам [7]. В нашем случае использовался краситель метиленовый синий, имитирующий среднемолекулярные токсиканты, ответственные за развитие метаболического токсикоза и принятый в качестве маркера для большинства медицинских сорбентов. Адсорбцию проводили из модельного раствора с рН 4,7 и растворов, имитирующих в первом приближении физиологические среды: среду желудка с рН 2 и среду 12-перстной кишки с рН 7,5 [8]. Методика определения АС заключалась в измерении оптической плотности осветленного раствора с веществом-маркером после контакта его с навеской сырья в течение определенного времени [9].

В качестве эталонов использовали уголь активированный, полисорб и лактофильтрум. Уголь активированный представляет собой гидрофобный адсорбент, имеющий в своей структуре все типы пор; полисорб – полимерный, высокодисперсный кремния диоксид, имеющий непористую структуру; лактофильтрум – содержит 85% гидролизного лигнина и 15% лактулозы.

В таблице 1 приведена общая характеристика исследуемого торфа. Данный торф относится к верховому типу с преобладанием в его ботаническом составе мха *Sphagnum fuscum*. По своим характеристикам торф является среднекислым, малозольным, характеризуются невысокой степенью разложения и имеет исходную влажность 82%.

В таблице 2 приведены экспериментальные данные по сорбции вещества-маркера торфяными энтеросорбентами в сравнении с другими известными препаратами.

Из полученных данных видно, что при рН 4,7 максимальная АС наблюдалась у образцов обезжиренного торфа с размером частиц 0,2–0,1 мм, < 0,1 мм и у исходного, неэкстрагированного торфа. Однако все процессы взаимодействия энтеросорбентов и токсикантов проходят в желудке и отделах кишечника, имеющих, в первом случае, кислую среду (рН 2), в другом – слабощелочную (рН 7,5).

Таблица 1. Общетехническая характеристика торфа

| Тип торфа              | верховой                         |
|------------------------|----------------------------------|
| Ботанический состав, % | фускум – 70<br>магелланикум – 15 |
| Вид торфа              | сфагновый                        |
| Степень разложения, %  | 10                               |
| Зольность, %           | 5                                |
| Кислотность            | 4,7                              |

Таблица 2. Адсорбционная способность (АС) торфа и известных препаратов при различных рН среды

| Образец торфа (размер частиц)     | АС при рН 4,7, мг/г | АС при рН 2, мг/г | АС при рН 7,5, мг/г |
|-----------------------------------|---------------------|-------------------|---------------------|
| > 1 мм (без липидов)              | 47,5                | 77,5              | 20                  |
| 1–0,5 мм (без липидов)            | 90                  | 73,75             | 45                  |
| 0,5–0,2 мм (без липидов)          | 77,5                | 82,5              | 142,5               |
| 0,2–0,1 мм (без липидов)          | 130                 | 35                | 207,5               |
| < 0,1 мм (без липидов)            | 136,25              | 37,5              | 92,5                |
| Неэкстрагированный торф, > 1 мм   | 108,75              | 80                | 142,5               |
| Неэкстрагированный торф, < 0,1 мм | 96,25               | 50                | 220                 |
| Уголь активированный              | 55                  | 68,75             | 15                  |
| Лактофильтрум                     | 85                  | 60                | 72,5                |
| Полисорб                          | 102,5               | 140               | 245                 |

В модельном растворе с рН 2 наибольшая степень адсорбции маркера отмечена для препарата Полисорб (140 мг/г) и обезжиренного торфа с частицами 0,5–0,2 мм (82,5 мг/г).

При рН 7,5 АС также оказалась выше у препарата Полисорб (245 мг/г). Среди образцов торфа, в этом случае, максимальная АС наблюдалась у образцов неэкстрагированного торфа и у обезжиренного с частицами 0,2–0,1 и 0,5–0,2 мм.

В зависимости от выбранного значения рН (2 или 7,5) модельного раствора поверхность сорбента будет приобретать положительный или отрицательный заряд. Метиленовый синий относится к основным красителям и в модельных растворах находится в катионной, ионизированной форме, поэтому необходимо учитывать эффекты электростатического взаимодействия, которые либо облегчают, либо подавляют сорбцию [17]. При рН 2 наблюдается эффект электростатического отталкивания положительно заряженной поверхности сорбента и катионов маркера, что «притормаживает» диффузию катионов в пористую структуру, чем объясняется снижение степени сорбции маркера при рН 2 [18]. Аналогичное влияние на сорбцию метиленового синего в различных модельных средах оказывают ионы кальция и магния, которые присутствуют в биологических средах желудка и кишечника. При повышении рН поверхность сорбента приобретает отрицательный заряд и электростатическое притяжение между отрицательно заряженной поверхностью сорбента и катионами метиленового синего повышается, что облегчает сорбцию.

Таким образом, анализируя представленные данные по АС исследуемых образцов обезжиренного торфа, можно сделать вывод, что наиболее эффективным для применения и последующей доработки являются образцы торфа с размерами частиц 0,5–0,2 и 0,2–0,1 мм, которые имеет одновременно удовлетворительные показатели адсорбции во всем диапазоне рН. По сорбции среднемолекулярных токсикантов они превосходят известные препараты на основе угля и лигнина, а дальнейшая модификация их состава позволит добиться более высокой адсорбционной активности по отношению к токсикантам различной природы.

### Список литературы

1. Лукичев Б.Г., Цюра В.И., Панина И.Ю., Авизова Т.С. Энтеросорбция: под ред. Н.Я. Белякова. Л., 1991. 329 с.
2. Гаев П.А., Калев О.Ф., Коробкин А.В. Энтеросорбция как метод эфферентной терапии: учебное пособие. Челябинск, 2001. 56 с.
3. Эшер У.Дж., Девис Т.А., Клейн Э. Сорбенты и их клиническое применение: под ред. К. Джиордано. Киев, 1989. 398 с.
4. Николаев В.Г., Михайловский С.В., Николаева В.В. и др. Энтеросорбция: состояние вопроса и перспективы на будущее // Вестник проблем биологии и медицины. 2007. №4. С. 7–17.
5. Соколов Б.Н., Колесин В.Н., Ямпольский А.Л. и др. Торф в народном хозяйстве. М., 1988. 268 с.
6. ГОСТ 28245.2-89. Методы определения ботанического состава и степени разложения. Введен 01.07.90 М., 1989.
7. Решетников В.И. Оценка адсорбционной способности энтеросорбентов и их лекарственных форм // Химико-фармацевтический журнал. 2003. Т. 37, №5. С. 28–32.
8. Маркелов Д.А., Ницак О.В., Герашенко И.И. Сравнительное изучение адсорбционной активности медицинских сорбентов // Химико-фармацевтический журнал. 2008. Т. 42. №7. С. 30–33.
9. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. М., 1992. 32 с.

# ФОРМИРОВАНИЕ МАКРОСТРУКТУРЫ БУМАЖНОГО ЛИСТА

А.С. Смолин, Р.О. Шабиев, Е.С. Николаев

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

Макроструктура бумаги достаточно емкое понятие, характеризующее строением агрегированных элементов композиции бумаги и распределением этих агрегатов по поверхности и в объеме бумажного листа. Неравномерность макроструктуры самым непосредственным образом влияет практически на все эксплуатационные характеристики бумаги и картона. Общеизвестно, что недостаточная равномерность макроструктуры является основной причиной производства бумаги низкого качества [1] (табл. 1).

Непосредственная причина той или иной степени неравномерности макроструктуры – колебания массы  $1 \text{ м}^2$  бумаги на участках листа площадью несколько  $\text{мм}^2$ . Прямая оценка микроколебаний массы  $1 \text{ м}^2$  бумаги практически невозможна. Косвенная оценка неоднородности бумаги может быть основана на использовании различных видов излучений и оценки изменений их интенсивности при прохождении образца бумаги [2].

Неравномерность макроструктуры бумажного листа тесно связана с флокуляцией волокнистой системы. Флокуляция – процесс укрупнения частиц в дисперсных системах под влиянием молекулярных сил, в результате чего в бумажной массе происходит образование хлопьев и местное изменение концентрации. Интенсивность флокуляции определяется концентрацией волокнистой системы и геометрическими параметрами волокон – их фракционным составом по длине, диаметром, анизодиаметричностью. Если частота столкновений волокон определяется степенью дисперсности системы и ее концентрацией, то прочность полученных агрегатов волокон – силами коллоидно-химического характера [3].

Поскольку бумажная масса на основе растительных волокон представляет собой коллоидную систему, правомерно рассматривать степень ее агрегативной устойчивости. Мерой агрегативной устойчивости гидрофильных волокнистых систем является величина электрокинетического потенциала (ЭКП), зависящего от заряда поверхности волокна, а также наличие гидратных оболочек на волокнах, возникающих в результате их набухания в воде [4].

Процесс размола волокон влияет на ЭКП в сторону уменьшения и способствует развитию гидратации. Поэтому влияние размола на процесс флокуляции является неоднозначным. Для прогнозирования процесса флокуляции и, соответственно, неравномерности макроструктуры бумаги предложен ряд комплексных критериев, учитывающих параметры волокон, их концентрацию, а также электроповерхностные характеристики. К их числу следует отнести удельное водоудержание  $W_{уд}$ , физический смысл которого – количество воды, поглощенное волокном на единицу площади поперечного сечения. Расчет показывает, что  $W_{уд}$  прямо пропорционально произведению средневзвешенной длины волокна  $L$  на степень водоудержания  $WRV$  [5]

$$W_{уд} = L \cdot WRV \quad (1)$$

Другим критерием, определяющим тенденцию к структурообразованию и флокуляции, является линейный заряд  $I_3$ , то-есть величина  $\zeta$ -потенциала, отнесенная к длине волокна [5]:

$$I_3 = \frac{|\zeta|}{L} \quad (2)$$

Оба критерия объединяют параметры, относящиеся к дисперсности системы и ее поверхностным свойствам, и могут служить основанием для регулирования макроструктуры бумаги в процессе размола (табл. 2).

Таблица 1. Влияние флокуляции на технологические процессы и характеристики готовой продукции

| Влияет отрицательно                                                                                                                                                                                                                                      | Не влияет или влияет незначительно                                                                                                                               | Влияет положительно                                                                                                                                                                                          |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Прочность на разрыв, излом, продавливание.<br>Оптические свойства бумаги (непрозрачность, белизна).<br>Печатные свойства бумаги (гладкость, шероховатость).<br>Равномерность влажности, толщины.<br>Барьерные свойства.<br>Электроизоляционные свойства. | Проклейка бумаги и картона.<br>Сопротивление расслаиванию многослойного картона.<br>Сопротивление раздиранию.<br>Прочность поверхности (выщипывание, пылимость). | Удерживаемость компонентов бумажной массы.<br>Ускорение обезвоживания.<br>Уменьшение расходов тепла на сушку.<br>Прочность влажного бумажного полотна.<br>Снижение нагрузки на массоулавливающую аппаратуру. |

Следующей ступенью в изучении тенденции волокнистых гидросуспензий к структурообразованию и флокуляции является разработка концепции краудинг-критерия. Одинаковый краудинг-критерий  $N_c$  для волокнистых гидросуспензий означает равновозможную склонность этих систем к флокуляции. Краудинг-критерий может быть рассчитан по следующим формулам:

$$N_c = \frac{2}{3} C_v \left( \frac{L}{d} \right)^2 \quad (3)$$

$$N_c = \frac{5C_m L^2}{W} \quad (4)$$

где  $C_v$  – объемная концентрация волокон в суспензии, %;  $L$  – средневзвешенная длина волокна, м;  $d$  – диаметр волокна, м;  $C_m$  – массовая концентрация, %;  $W$  – показатель грубости волокна, кг/м.

Физический смысл краудинг-критерия  $N_c$  – количество волокон в объеме сферы с диаметром, равным длине волокна. Анализируя формулы 3 и 4, можно заметить, что  $N_c$  включает в себя как параметры геометрии волокна, так и концентрацию волокна в суспензии – важнейшие характеристики, имеющие исключительное влияние на тенденцию волокон к флокуляции [3].

Исходя из предложенных критериев практически невозможно сформулировать однозначно влияние процесса размола на флокуляцию и неравномерность макроструктуры бумажного листа, поскольку в процессе размола одновременно изменяются геометрия волокна, его набухание и  $\xi$ -потенциал. Теоретическое обоснование процесса флокуляции позволяет выделить роль основных технологических параметров, расположенных в порядке убывающего влияния на уровень флокуляции [2]: вид волокнистого материала; режим размола волокна; наличие различных химических реагентов; условия напуска и формования бумажного полотна.

Поскольку практически ни один вид бумаги и картона не производится без использования каких-либо химических вспомогательных веществ, представляет интерес изучение влияния некоторых добавок на формирование макроструктуры. Наиболее распространенной добавкой в настоящее время является катионный крахмал. На рисунке 1 показано влияние катионного крахмала (КК) с различной степенью замещения ( $C_3$ ) на  $\xi$ -потенциал волокон сульфатной хвойной и лиственной беленой целлюлозы. Как следует из рисунка 1,  $\xi$ -потенциал снижается при увеличении дозировки КК, а при высоких  $C_3$  происходит перезарядка волокон [6].

Таким образом, добавка катионных реагентов активно влияет на величину  $\xi$ -потенциала, что может усиливать флокуляцию. При этом следует учитывать, что, как правило, подобные реагенты (КК, катионный полиакриламид, поливиниламин, полиамидные смолы) являются высокополимерными продуктами, и помимо влияния на  $\xi$ -потенциал, они образуют дополнительные связи между волокнами. При достаточных дозировках эффект дополнительного межволоконного связеобразования в плане влияния на флокуляцию значительно ощутимее, чем изменения  $\xi$ -потенциала. На рисунке 2 показано влияние добавок поливиниламина на равномерность макроструктуры лабораторных отливок. С увеличением дозировок равномерность ухудшается, но начальная дозировка улучшает равномерность по сравнению с исходной точкой благодаря ускорению обезвоживания [7].

Пути к уменьшению флокуляции открывает свойство тексотропии волокнистых суспензий. При приложении сдвиговых усилий флокулы деформируются и распадаются, и достаточное воздействие может привести к значительному диспергированию бумажной массы. Именно в этом заключается одна из основных функций напускных устройств. Однако при снятии нагрузки бумажная масса вновь флокулирует. Такие условия возникают на сетке бумагоделательной машины, когда масса находится в состоянии покоя относительно сетки и не испытывает диспергирующих нагрузок. Процесс вторичной флокуляции происходит до тех пор, пока обезвоживание не повысит концентрацию волокнистого слоя до такого уровня, когда свободное перемещение волокон становится невозможным. Следовательно, замедленное обезвоживание усиливает неравномерность макроструктуры.

На рисунке 3 показано влияние степени помола на равномерность отливок. Образцы с более высокой степенью помола обезвоживаются медленнее, однако одновременно меняются параметры волокна, гидратация и  $\xi$ -потенциал. На рисунке 4 представлены результаты, когда обезвоживание искусственно замедлялось для одного и того же волокна. Видно явное усиление неравномерности при замедлении обезвоживания.

Таблица 2. Корреляционная оценка влияния некоторых параметров волокнистых систем на неравномерность макроструктуры бумаги

| Параметры волокнистых систем                                        | Степень вододержания, $W$ | Электрокинетический потенциал, $ \zeta $ | Средневзвешенная длина волокна, $L$ | Комплексный критерий, $ \zeta /L$ | Комплексный критерий, $WL$ |
|---------------------------------------------------------------------|---------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| Коэффициенты корреляции параметров и неравномерность макроструктуры | 0,26                      | -0,41                                    | 0,68                                | -0,78                             | 0,94                       |

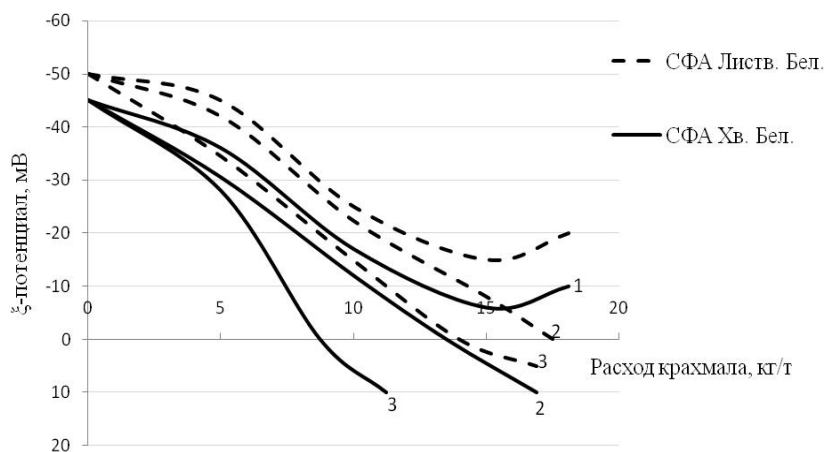


Рис. 1. Влияние КК на  $\xi$ -потенциал волокон: 1 – крахмал катионный  $C_3 = 0,015$ ; 2 – крахмал катионный  $C_3 = 0,035$ ; 3 – крахмал катионный  $C_3 = 0,05$

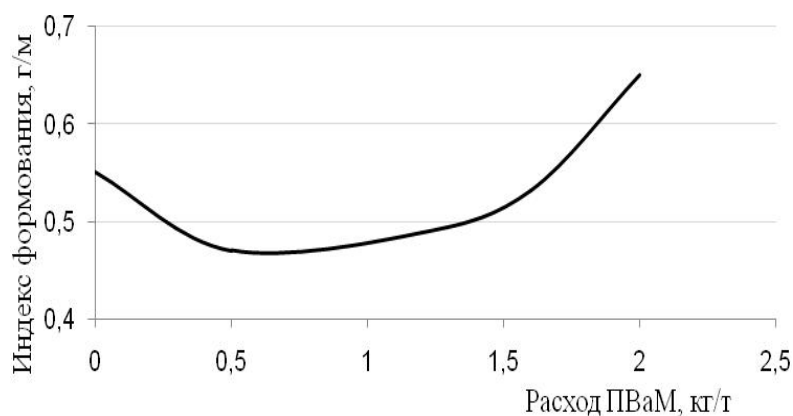


Рис. 2. Влияние добавок поливиниламина на равномерность макроструктуры листа

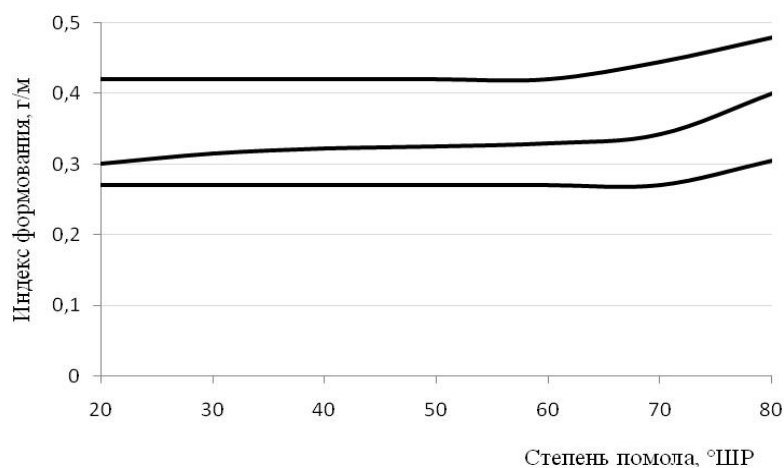


Рис. 3. Влияние размол на равномерность отливок: 1 – целлюлоза СФА белая (эвкалипт); 2 – целлюлоза СФА белая (береза); 3 – целлюлоза СФА белая (сосна)

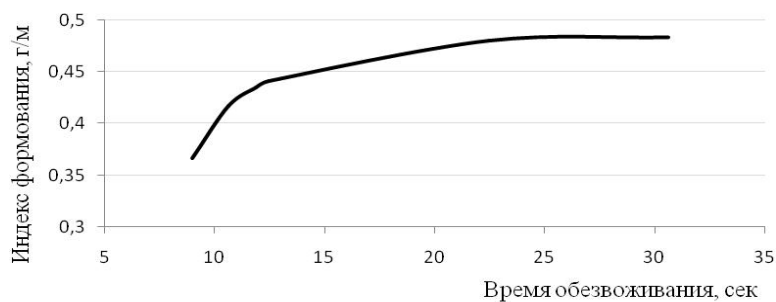


Рис. 4. Влияние времени обезвоживания на равномерность отливок (целлюлоза белая СФА белая сосна, 40° ШР)

Существует целый ряд технологических приемов, направленных на снижение флокуляции и улучшение макроструктуры бумаги. В числе таковых следует отметить разбавление бумажной массы, диспергирующее действие современных напускных устройств, многослойное формование, оптимальное дозирование химических реагентов [2]. Равномерность макроструктуры возрастает при использовании коротковолокнистых полуфабрикатов, в частности, листенной целлюлозы и древесной массы, при введении высокодисперсных наполнителей, при меловании бумаги и картона.

Таким образом, решение вопросов, связанных с формированием макроструктуры, открывает пути улучшения качества продукции и совершенствования основных процессов производства.

### Список литературы

1. Фляте Д.М. Свойства бумаги. Изд. 3, испр. и доп. М., 1986. 680 с.
2. Смолин А.С. Макроструктура бумаги – измерение, формирование, влияние // Целлюлоза, бумага, картон. 1999. №7-8. С. 26–27.
3. Смолин А.С., Шабиев Р.О., Николаев Е.С. Структурообразование в гидросуспензиях растительных волокон // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов: матер. I МНТК. Архангельск, 2011. С. 40–45.
4. Аксельрод Г.З., Смолин А.С. Технология формования бумаги и картона. М., 1984. 121 с.
5. Смолин А.С. Межволоконные связи и макроструктура бумаги и картона: дис. ... доктора техн. наук. СПб, 1999. С. 10–26.
6. Смолин А.С., Шабиев Р.О., Яркола П. Исследование дзета-потенциала и катионной потребности волокнистых полуфабрикатов // Химия растительного сырья. 2009. №1. С. 177–184.
7. Николаев Е.С., Каянто И., Смолин А.С., Зайцев Я.А. Изучение влияния процесса размолла на равномерность формования лабораторных отливок // Химия растительного сырья. 2011. №2. С. 169–176.

## СПОСОБНОСТЬ БУМАЖНОГО ПОЛОТНА К ОБЕЗВОЖИВАНИЮ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МЕХАНИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ

**М.А. Агеев, А.С. Шаклеин, А.С. Беляков, А.Я. Агеев**

*Уральский государственный лесотехнический университет, Сибирский тракт, 37, Екатеринбург, 620100 (Россия), e-mail: m-ageev@yandex.ru*

В основе технологии образования и упрочнения листа под действием разрежения и механических нагрузок лежат процессы фильтрации воды (и воздуха) и уплотнения слоя массы. Изучение процесса обезвоживания бумажного полотна на основе макроскопических факторов: пористости, коэффициента уплотнения, коэффициента фильтрации не позволяет изучить их влияния на формирующуюся структуру бумаги. В силу неоднородности бумажного полотна, поступающего в прессовую часть, истинные скорости фильтрации в порах бумажного полотна могут отличаться существенно от средней скорости фильтрации и между собой. Это может привести к перегруппировке отдельных волокон или фибрилл в зоны с большими размерами пор или избыточной деформации формы волокон, т.е. создавать в структуре бумажного полотна различные по величине напряжения. После выхода бумажного полотна из зоны прессования эти напряжения могут приводить к различной деформации бумажного полотна и искажению физико-механических показателей бумаги.

Таким образом, важно изучить капиллярную структуру бумажного полотна, поступающего в прессовую часть, определить размеры пор и истинную скорость фильтрации в порах. Это позволит оценить предельные нагрузки на бумажное полотно при обезвоживании в прессовой части бумагоделательной машины.

Бумажное полотно относится к капиллярно пористым коллоидным материалам. Для таких материалов существенными технологическими и структурными параметрами, определяющими их поведение в технологических процессах, является взаимодействие и формы связи влаги и твердых частиц, размер пор, капилляров и функции их распределения. До настоящего времени такой взгляд на процесс обезвоживания бумажного полотна практически не обсуждался. В работах И.Д. Кугушева, В.И. Бирюкова, Н.Е. Новикова обезвоживание бумажного полотна рассматривалось с точки зрения механики сплошных сред. При изучении процесса формования и обезвоживания бумажных масс ими исследовались факторы, характеризующие физическое состояние, свойства (помол, концентрация, пористость) и характер движения жидкости через слой бумажной массы (средняя скорость фильтрации). Перечисленные факторы носят чисто гидродинамический характер, и не учитывают коллоидно-химические факторы, такие как капиллярные явления, поверхностное натяжение, смачивание, функции распределения пор, и др.

Для оценки капиллярной структуры бумаги и напряжений, возникающих при обезвоживании, нами проведены исследования бумажной массы из 100% сульфатной целлюлозы (2 г а.с.в.) степень помола 55 °ШР на установке (рис. 1). При установке груза 2, происходило прессование испытуемого образца бумажной массы меж-

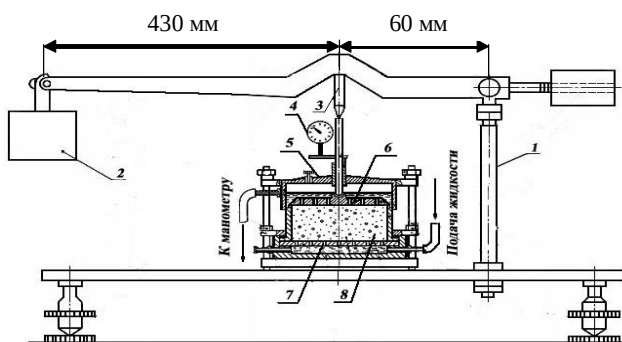
ду двумя перфорированными пластинами. Величину сжатия регистрировали индикатором с точностью 0,01 мм. Через отливку прокачивали изопропиловый спирт, отмечая давление, при котором на поверхности образуются первые пузырьки. Появление первых пузырьков изопропилового спирта на поверхности образца происходит над порами максимального размера. Затем давление снижали, и отмечали прекращение образования пузырьков.

Используя уравнение Жюрена  $p = 2\sigma \cos\theta/r$ , здесь  $r$  – радиус капилляра, м;  $\sigma$  – поверхностное натяжение на границе двух не смешивающихся жидкостей, изопропиловый спирт – вода  $\sigma = 21,7 \cdot 10^{-3}$ , н/м;  $p$  – давление, Па, вычислили максимальный радиус пор, в зависимости от давления. Результаты представлены в таблице.

Вычислив максимальные радиусы пор, построили зависимость (рис. 2) и дифференциальные кривые распределения пор образца по радиусам в координатах  $\Delta V/\Delta r = f(r)$  (рис. 3).

Таблица 1. Результаты исследований

| Давление на отливку, кПа | Влажность, % | Толщина образца, м·10 <sup>-3</sup> | Давление продавливаемой жидкости, кПа | Объем пор, м <sup>3</sup> /кг | Максимальный радиус пор, м·10 <sup>-6</sup> |
|--------------------------|--------------|-------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------|
| 0                        | 97,0         | 9,06                                | 0,55                                  | 0,97                          | 79,0                                        |
| 3                        | 95,3         | 7,22                                | 0,90                                  | 0,96                          | 48,0                                        |
| 8                        | 89,8         | 5,18                                | 2,30                                  | 0,95                          | 18,9                                        |
| 11                       | 89,3         | 4,9                                 | 2,76                                  | 0,95                          | 15,7                                        |
| 15                       | 88,8         | 4,68                                | 3,20                                  | 0,94                          | 13,6                                        |
| 23                       | 86,9         | 4,45                                | 4,43                                  | 0,94                          | 9,8                                         |
| 41                       | 85,1         | 4,15                                | 5,45                                  | 0,93                          | 8,0                                         |
| 85                       | 80,2         | 3,61                                | 11,60                                 | 0,92                          | 3,7                                         |
| 124                      | 73,1         | 2,98                                | 18,55                                 | 0,91                          | 2,3                                         |



А

Рис. 1 Устройство для мокрого прессования бумажного полотна: 1 – рычажный пресс, 2 – груз, 3 – конус пресса, 4 – индикатор, 5 – крышка, 6 – перфорированный штамп, 7 – фильтрующее сито, 8 – испытуемый образец.

Б

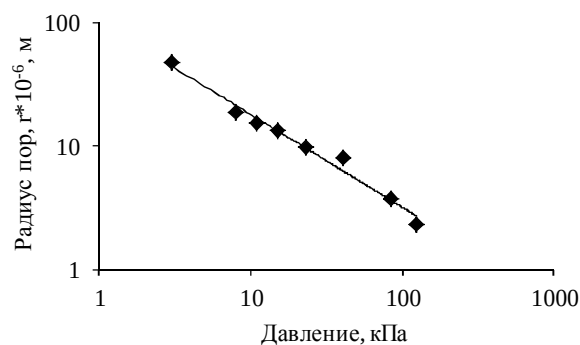
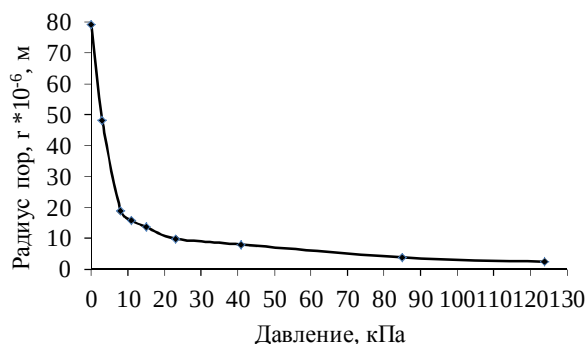


Рис. 2. Зависимость размера пор от давления (А) в логарифмических координатах (Б)

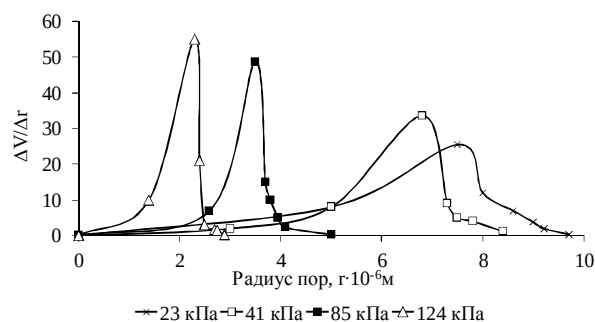
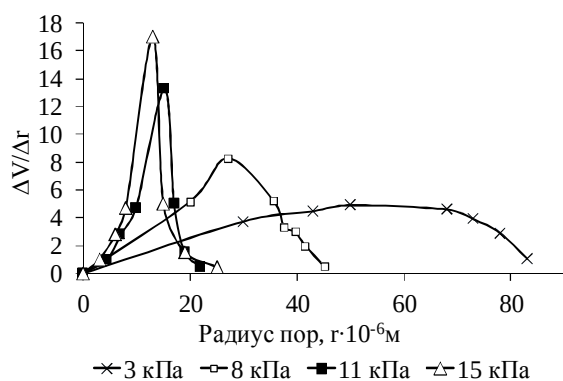


Рис. 3. Дифференциальные кривые распределения пор образца по радиусам



Анализ рисунка 3 показывает, что кривые на графике представляют собой нормальное распределение пор по радиусам. Видно, что с увеличением давления прессования разброс размеров пор уменьшается.

Так как мелкие поры не могут перерасти в крупные, то уплотнение отливки идет за счет уменьшения крупных пор. Бумажное полотно становится более однородным. По мере уменьшения радиуса пор, силы капиллярного давления в бумажном полотне увеличиваются. Т.к. силы капиллярного давления направлены против внешних сил, представляет интерес определить их величину и сравнить с внешней нагрузкой.

По мере удаления жидкости в порах и капиллярах структуры образуются микроменески, и возникает гидростатическое давление  $p_c = 2\sigma/r$ , здесь  $\sigma$  – поверхностное натяжение жидкости,  $r$  – радиус кривизны поверхности.

В соответствие с теорией М.М. Дубинина капиллярное давление становится значимым, при размерах капилляра меньше  $10^{-7}$  м.

Из рисунка 2 следует, что при внешнем давлении 0,05–0,2 МПа, радиус пор (капилляров) составляет  $10^{-6}$  м. Таким образом, максимальная сила капиллярного давления при нагрузке 124 кПа составляет 62,3 кПа и не препятствует обезвоживанию.

Используя график (рис. 2Б) можно определить максимальную величину внешней нагрузки, при которой обезвоживание прекратится из-за высокого сопротивления структуры (капиллярные силы становятся равными внешним силам).

### Выводы

1. В процессе прессования бумажного полотна улучшается его структура за счет перегруппировки структурных элементов в порах бумажного листа, что делает его более однородным.
2. Использование логарифмического графика  $\lg r = f(\lg P)$  позволяет теоретически предсказать максимальную величину внешней нагрузки, которая обеспечивает эффективное обезвоживание.

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ БУМАГИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

С.А. Константинова, А.Н. Коротков, С.Н. Никольский, А.О. Шевченко

*Государственный научный центр лесопромышленного комплекса, (Россия), e-mail: gncplpk@mail.ru*

Несмотря на то, что общий класс неорганических нанокomпозитов продолжает интенсивно развиваться, за последние несколько лет появились новые перспективные исследования композиционных составов с использованием нанобиополимеров растительного происхождения с уникальными эксплуатационными характеристиками (прежде всего прочностными) обладающих большим потребительским сегментом.

Композиты, важнейшим компонентом которых является целлюлоза или целлюлозосодержащие системы, представляют собой основной вид продукции целлюлозно-бумажной промышленности. Структурно-механические свойства этих материалов зависят от интенсивности межволоконных взаимодействий.

В бумажном листе из неразмолотых волокон силы связи между ними на 80% обусловлены силами трения и Ван-дер-Ваальса, 20% – водородными; из размолотых – в среднем 40 и 60% соответственно. Известно, что водородные силы связи возникают при сближении свободных гидроксильных групп, находящихся на поверхности целлюлозы. Величина водородных сил связи зависит от числа свободных гидроксильных групп, которая увеличивается по мере раскрытия внешней поверхности волокна. Поэтому на прочность связи волокон в листе оказывает влияние величина внешней поверхности целлюлозы.

Наноразмерные производные целлюлозы обладают, примерно 25% прочности углеродных нанотрубок и являются самым прочным природным наноматериалом, имеют огромную суммарную поверхность, создают четкую трехмерную архитектуру, а их потенциальная стоимость может быть в 10–100 меньше стоимости неорганических нанодобавок, что однозначно определяет их экономическое преимущество.

Согласно имеющимся в литературе данным, для модифицирования такой продукции целлюлозно-бумажной промышленности как, например, бумага и картон, в основном, предлагается использовать нанофибриллярную целлюлозу (НФЦ).

Поскольку эффект армирования наноразмерными добавками в значительной степени обусловлен площадью контакта наночастиц со структурными элементами композита, зависящей от их геометрических параметров и морфологии, различия в этих характеристиках синтезированных препаратов и НФЦ дают основание для исследования влияния введения нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) в состав таких композиционных материалов.

Принципиально задача направленного изменения свойств этих материалов может быть решена как введением наночастиц на заключительной стадии их получения путем обработки (пропитки) бумажных полотен, так и введением наночастиц в бумажную массу при формировании бумажного полотна.

С целью оценки эффективности первого варианта получения модифицированной бумаги было исследовано влияние на физико-механические характеристики трех видов бумаги (фильтровальной, газетной, писчей) введения НКЦ путем пропитки высушенных образцов бумаги разработанными дисперсными системами гелем 1 и гелем 2, частицы нанокристаллической целлюлозы геля 1 имели длину 100–500 нм, ширину 25–50 нм, геля 2 – длину 100–900 нм, ширину 25–120 нм. Согласно полученным данным, общий характер зависимости «напряжение-деформация» не изменяется. Однако математическая обработка полученных зависимостей, проведенная по программе testXpert® II, позволила выявить значительные изменения физико-механических характеристик модифицированной бумаги. При этом уровень этих изменений оказался зависящим от вида использованной дисперсии.

Согласно полученным данным, во всех случаях разрывное напряжение и модуль эластичности возросли в результате пропитки образцов, при этом удлинение осталось на прежнем уровне. При использовании геля 2 в зависимости от вида бумаги и направления волокон, возникающего при формировании бумажного полотна, увеличение разрывного усилия составляет от 5 до 15%, а модуля упругости – от 5 до 30%. Наибольший интерес представляет результат, полученный при модифицировании бумаги гелем 1: резко возросли механические характеристики бумаги в поперечном направлении: увеличение разрывного усилия составило 210, а модуля эластичности 137% соответственно. В продольном направлении увеличение этих показателей составило 86 и 55% соответственно. Основной причиной значительно большей эффективности армирования бумаги гелем 1 является, по-видимому, действие двух факторов – меньшей вязкости дисперсии, обеспечивающей более равномерное распределение наночастиц в межволоконном пространстве, и меньший их размер, облегчающий протекание диффузионных процессов.

Полученные данные показали перспективность использования НКЦ в качестве армирующего агента для таких целлюлозных композиционных материалов, как бумага и картон. Поэтому представляло интерес исследовать возможность изменения свойств этих материалов при введении в их состав НКЦ на стадии получения, а также исследовать влияние НКЦ на другие композиционные системы, используемые в условиях действующих промышленных производств и технологий целлюлозно-бумажной и смежных отраслей промышленности.

При производстве различных видов бумаги на высокоскоростных бумагоделательных машинах важной технической характеристикой является прочность свежеформованного бумажного полотна, от уровня которой зависит возможность его обрыва и, следовательно, производительность оборудования. Введение в бумажную массу наноцеллюлозы, частицы которой обладают огромной поверхностью, принципиально должно обеспечить, как уже указывалось, формирование с ее участием более прочной системы межволоконных связей по всему объему. При этом очевидно, что интенсивность таких связей и, как следствие, прочность влажного бумажного полотна должна изменяться при изменении как расстояния между волокнами, так и степени сольватации (гидратации) гидроксильных групп целлюлозы.

При этом очевидно, что интенсивность таких связей и, как следствие, прочность влажного бумажного полотна должна изменяться при изменении как расстояния между волокнами, так и степени сольватации (гидратации) гидроксильных групп целлюлозы.

Была исследована зависимость основных характеристик влажного бумажного полотна от типа и количества вводимой в бумажную массу наноцеллюлозы. Как известно, снижение влажности свежеформованного бумажного полотна приводит к повышению его прочности. Действительно, в принятых условиях основные прочностные характеристики (нагрузка, энергия разрыва) возрастают в 2–2,8 раза при повышении концентрации бумажной массы от 14 до 34%. Аналогичный характер и уровень (в 2,5–3 раза) имеет изменение этих характеристик и для бумажного полотна, содержащего добавки наноцеллюлозы. При этом, однако, полотна, сформованные из бумажной массы, содержащей добавки наноцеллюлозы, имеют на 23–50% более высокие абсолютные значения этих показателей, чем из бумажной массы, не содержащей наноцеллюлозы.

Графические зависимости энергии разрыва влажного бумажного полотна от содержания наноцеллюлозы в исследованном интервале ее концентраций в случае геля 1 имеют характер кривых, выходящих на плато. Максимальная прочность полотна для такой системы достигается при концентрации наноцеллюлозы 0,4–0,5% по сухому веществу. Возможной причиной этого может быть удаление в процессе формирования бумажного полотна менее прочно связанных частиц НЦ. В то же время, при введении добавок геля 2, частицы НЦ в котором имеют большие размеры, эта зависимость имеет практически линейный характер, и в этом случае максимальный уровень прочности достигается при содержании наноцеллюлозы 1%.

Представленные результаты позволяют расширить представления о формировании структурно-механических свойств бумаги в процессе ее производства и могут найти применение при выборе технологических параметров, оборудования и исходного сырья с целью управления качеством продукции.

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АРАБИНОГАЛАКТАНА – ПРОДУКТА КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ – ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ТАРОУПАКОВОЧНЫХ ВИДОВ БУМАГИ

А.Г. Кузнецов, Л.Г. Махотина, Ю.А. Князева, Э.Л. Аким

*Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, ул. Ивана Черных, 4, Санкт-Петербург (Россия), e-mail: anton.kuznetsov@hotmail.com*

К тароупаковочным видам бумаги предъявляются высокие требования по прочностным свойствам. Для обеспечения эффективного процесса работы бумагоделательных машин и высоких показатели качества готового материала в современном производстве при подготовке бумажной массы (в химии мокрой части) используется большое количество различных функциональных химикатов.

Для увеличения прочности в сухом состоянии используют катионный крахмал. Его получают из различных видов растительного сырья, используемого в пищевой промышленности, и в неурожайные годы наблюдаются перебои в поставках на предприятия целлюлозно-бумажной промышленности. Кроме того, катионный крахмал достаточно дорогой и его стоимость постоянно увеличивается.

Представленная работа посвящена изучению возможности использования арабиногалактана в качестве химиката, увеличивающего прочность бумаги в сухом состоянии.

Работа проводилась в рамках проекта «Разработка инновационной технологии комплексной переработки древесины лиственницы (с выводом на мировые рынки нового вида товарной целлюлозы)». Инициатор проекта – «Группа «Илим» совместно с «Санкт-Петербургским государственным технологическим университетом растительных полимеров». Проект осуществляется при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Минобрнауки России).

Арабиногалактан (гемицеллюлозы древесины лиственницы) – это смешанный полисахарид с высокой степенью разветвления. Основную макромолекулярную цепь арабиногалактана составляет галактоза, звенья которой связаны  $\beta$ -(1-3)-связями, а боковые звенья состоят из галактозы, арабинозы и небольшого количества глюкуроновой кислоты, связанных –  $\beta$ -(1-6)- и  $\beta$ -(1-3)-связями. Получают арабиногалактан в процессе биорефайнинга древесины лиственницы. Для России весьма актуальным является биорефайнинг древесины лиственницы, т.к. лиственница является основной хвойной породой в лесах Восточной Сибири и Дальнего Востока [1].

В данной работе для изготовления отливок бумаги использовали сульфатную небеленую хвойную целлюлозу. Массу размалывали в лабораторном ролле «Валлей» до 30 °ШР (ИСО 5264-1). Для внутримассной проклейки использовали канифольный клей (3,8 кг/т) и сульфат алюминия (4 кг/т). Для увеличения прочности в сухом состоянии использовали арабиногалактан в виде экстракта, полученный при проведении опытно-промышленной выработки сульфатной небеленой целлюлозы из 100% древесины лиственницы. Для сравнения использовали катионный крахмал со средней степенью замещения, используемый в настоящее время для увеличения прочности бумаги и картона в сухом состоянии.

Образцы бумаги 70 г/м<sup>2</sup> изготавливали на листоотливном аппарате типа Репид-Кетен (ИСО 5269-3). Для определения физико-механических и прочностных показателей использовали автоматическую горизонтальную разрывную машину и прибор для определения сопротивления раздиранию Эльмендорфа (ИСО 1924 и 1974, соответственно). Полученные данные представлены на рисунках 1–3.

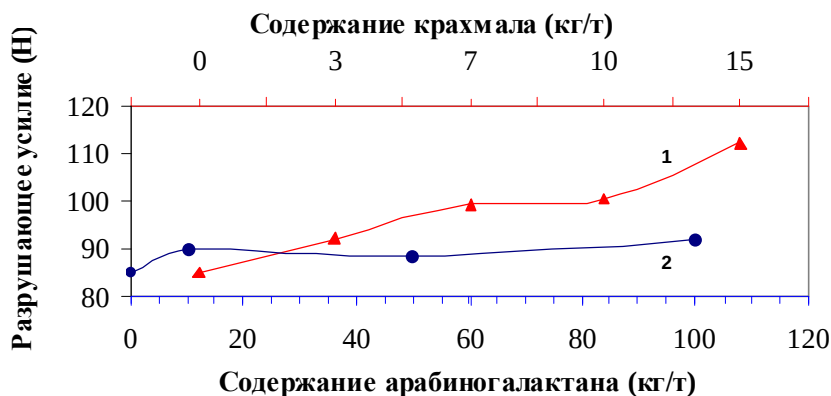


Рис. 1. Зависимость разрушающего усилия от расхода химикатов:  
1 – для крахмала; 2 – для арабиногалактана

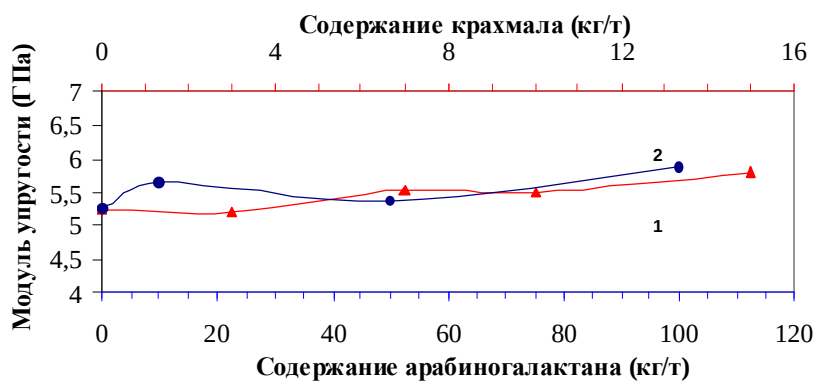


Рис. 2. Зависимость модуля упругости от расхода химикатов: 1 – для крахмала; 2 – для арабиногалактана

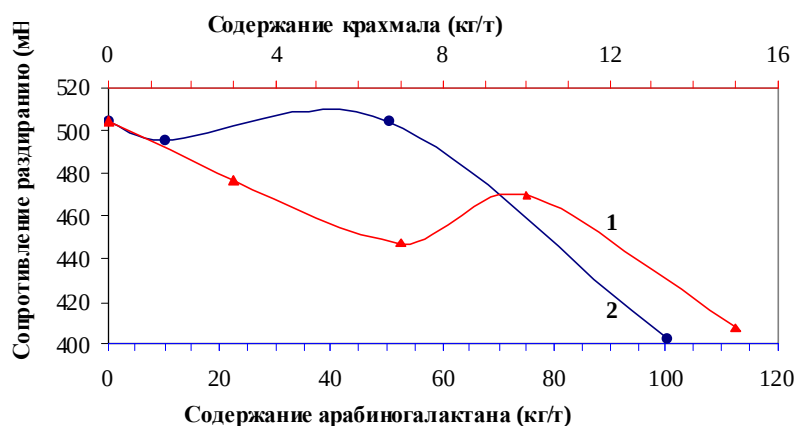


Рис. 3. Влияние расхода химикатов на сопротивление раздиранию: 1 – для крахмала; 2 – для арабиногалактана

Анализ полученных данных показал, что разрушающее усилие и разрывная длина, что и следовало ожидать, при введении катионного крахмала увеличиваются. Введение экстракта арабиногалактана не оказывает влияние на эти показатели даже при введении его в количестве 100 кг/т готовой продукции. Модуль упругости образцов, как с крахмалом, так и с арабиногалактаном увеличивается незначительно в равной степени. Сопротивление раздиранию уменьшается лишь при введении арабиногалактана более 50 кг/т.

Такой характер влияния арабиногалактана на физико-механические и прочностные свойства образцов бумаги, вероятно, связан с особенностями структуры его макромолекул, которые имеют высокую степень разветвления. Для таких полимеров более характерно внутримолекулярное взаимодействие, чем межмолекулярное взаимодействие. В результате макромолекулы арабиногалактана существуют в очень компактной форме. Этим объясняется и низкая вязкость растворов арабиногалактана [2].

В нашем случае, компактная конформация макромолекул приводит к их низкой реакционной способности, что значительно уменьшает степень взаимодействия с волокнами целлюлозы и возможность образования дополнительных водородных связей в процессе сушки бумаги. Кроме того, крахмал, имеющий катионные группы, лучше удерживается на поверхности волокна, чем арабиногалактан. Однако рост модуля упругости показывает, что введение арабиногалактана в композицию бумаги, увеличивает ее жесткость, что свидетельствует о, вероятно, частичном удержании арабиногалактана на волокнах целлюлозы, несмотря на его анионный характер.

Для характеристики способности арабиногалактана к удержанию на волокнах целлюлозы исследовали дзета-потенциал целлюлозной массы. Определяли его с помощью анализатора дзета-потенциала Mutek SZP-06 (типа *Magendans*) методом измерения потенциала протекания без определения поверхностной проводимости.

Наблюдаемый дзета-потенциал характеризует сложный комплекс величин, включающий наряду с перепадом потенциала аномальную вязкость и диэлектрическую постоянную двойного электрического слоя [3].

Исследование (рис. 4) показало значительный рост дзета-потенциала при увеличении расхода катионного крахмала до 15 кг/т (с -120 мВ до перезарядки системы), что свидетельствует о высокой степени удержания катионного крахмала на целлюлозных волокнах, и незначительный рост дзета-потенциала (с -120 мВ до -103 мВ) при увеличении расхода арабиногалактана до 100 кг/т, что подтверждает наше предположение о малой степени удержания арабиногалактана на волокнах целлюлозы.

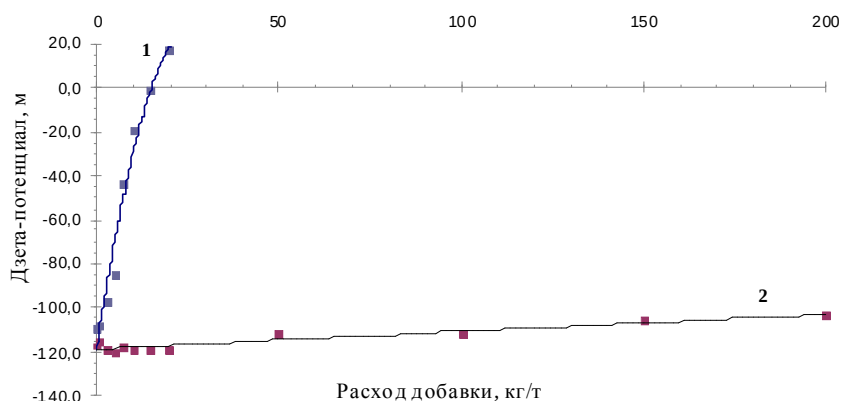


Рис. 4. Влияние расхода химикатов на дзета-потенциал целлюлозного волокна: 1 – катионного крахмала; 2 – арабиногалактана

Приведенные данные позволяют сделать вывод, что использование арабиногалактана с расходом 50–100 кг/т не приводит к снижению прочностных свойств.

Исследование впитываемости при одностороннем смачивании показало, что использование арабиногалактана не оказывает влияние на степень проклейки.

**Выводы.** В результате проведенных исследований показана возможность использования арабиногалактана 50–100 кг/т готовой продукции без снижения физико-механических и прочностных свойств бумаги при одновременной экономии целлюлозного волокна.

#### Список литературы

1. Антонова Г.Ф. Исследование фракционного состава полисахарида арабиногалактана древесины лиственницы сибирской // *Химия древесины*. 1997. №4. С. 97–100.
2. Антонова Г.Ф., Усов А.И. Структура арабиногалактана древесины лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.) // *Биоорганическая химия*. 1984. Т. 10, №12. С. 1664–1669.
3. Смолин А.С., Шабиев Р.О., Яркола П. Исследование дзета-потенциала и катионной потребности волокнистых полуфабрикатов // *Химия растительного сырья*. 2009. №1. С. 177–184.

### ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СРЕДСТВ В ТЕХНОЛОГИИ РЕЦИКЛИНГА ТАРНОГО КАРТОНА ИЗ МАКУЛАТУРЫ

**И.Н. Ковернинский<sup>1</sup>, Д.А. Дулькин<sup>1</sup>, С.Ю. Кожевников<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ООО «Управляющая компания "Объединенные Бумажные Фабрики"», б/п «Румянцево», стр. 1, блок А, 4 подъезд, офис 901А, Ленинский район, Московская обл., 142784 (Россия), e-mail: kovern@list.ru

<sup>2</sup>ООО «СКИФ Спешиал Кемикалз», Восточная промзона, стр. 7, Дзержинск, Нижегородская обл. 606000 (Россия), e-mail: skif.special.chemicals@gmail.com

В данной статье рассматривается тема повышения эффективности химических средств в рециклинге тарного картона из макулатурного сырья. Термин «тарный картон» в современном понимании обобщает название двух конструкционных материалов для производства гофрированного картона – бумаги для гофрирования (флютинг) и картона для плоских слоев гофрированного картона (лайнер). В случае производства материалов из макулатурного сырья – они называются «флютинг» и «тест-лайнер».

Здесь, под рециклингом понимается общий технологический цикл – от получения вторичного волокна из макулатуры, до получения флютинга или тест-лайнера на бумагоделательной машине (далее БДМ). Общий цикл имеет четко выраженные стадии. Первая – это подготовка бумажной массы, а вторая – формование (отлив) листа на БДМ. Обе стадии протекают с активным участием разнофункциональных химических средств.

Современная «химия бумаги» – это система управления свойствами и качеством бумаги, основанная на научных закономерностях целевого взаимодействия растительного волокна с моно – и полифункциональными химическими реагентами. Использование химических функциональных средств в производстве бумаги и картона к настоящему времени, по сравнению с другими технологическими приемами повышения эффективности

работы бумаго- и картоноделательных машин и качества продукции, приобрело приоритетный характер. Связано это, прежде всего, с постоянным совершенствованием известных и появлением новых функциональных химических средств, их высоким уровнем функциональных эффектов, относительно низкой затратной составляющей на единицу эффективности влияния на те или иные показатели, а также легкостью реализации технологий применения химикатов.

По мнению авторов, одной из существующих проблем современной химии бумаги, является проблема эффективного управления анионно-катионным балансом бумажной массы. Эта проблема возникла как следствие освоения технологии бумаги и картона в нейтральной и слабощелочной среде. Видимые неоспоримые преимущества новой технологии обусловили проблему, так называемой, «катионной потребности» водноволокнистой системы бумагоделательного процесса.

Общепризнано [1], что поверхность волокна в водной среде приобретает отрицательный заряд, т.е. водноволокнистая система обладает электроотрицательным потенциалом. Такие факторы, как полидисперсность массы, размол, наполнение, биодеструкция волокна, замкнутость оборотной воды для бумажной массы из первичного волокна, те же факторы, плюс большой спектр растворенных и взвешенных частиц для бумажной массы из макулатурного волокна, обуславливают присутствие в названных массах существенных долей мелкодисперсных взвешенных и коллоидных частиц. Они, как и волокна, несут отрицательный заряд, но в отличие от волокна, характеризуются значительно более развитой удельной поверхностью, способной адсорбировать весомую часть катионных продуктов. Эти частицы, по существу, адсорбенты катионных химикатов, относятся к неизбежным, но нежелательным ингредиентам бумажной массы и объединяются под термином «анионные загрязнения».

Таким образом, анионно-катионный баланс бумажной массы управляется соотношением отрицательных и положительных потенциалов компонентов бумажной массы. На рисунке представлена примерная схема компонентов анионно-катионного баланса бумажной массы [2].

Приведенная схема, содержит перечень всех компонентов массы, возможных к применению в технологии бумаги и картона. Но, в современных вариантах, бумажная масса всегда содержит анионные ингредиенты – волокно и анионные загрязнения, катионные ингредиенты – катионные полимеры и/или катионные мономеры и олигомеры.

В современной нейтральной технологии, исключившей из массы катионные формы сульфата алюминия, отсутствуют коагулянты подобной катионного потенциала и диапазона действия, а новые катионные клеи, крахмалы, упрочняющие смолы, имея другую целевую функцию и соответствующие низкие расходы (0,1–10 кг/т), не могут полноценно компенсировать потребность массы в катионных ингредиентах. И, учитывая высокую адсорбционную активность анионных загрязнений, данные катионные продукты превалирующе расходуются на их нейтрализацию в ущерб прямому функциональному назначению. Таким образом, фактор катионной потребности ведет к малоэффективному использованию целевых катионных продуктов, обуславливает их перерасход и снижение экономических показателей производства.

Второй проблемой «химии бумаги» является отставание научного и технологического сопровождения применения химикатов для достижения наилучшей и стабильной эффективности.

Причины:

- а) природные свойства главных компонентов бумажной массы – волокна и воды;
- б) свойства и назначение полимерных анионных и катионных химических средств;
- в) недостаточность теоретических знаний об, отличающихся большим разнообразием и сложностью, физико-химических и химических процессов с участием всех компонентов бумажной массы.

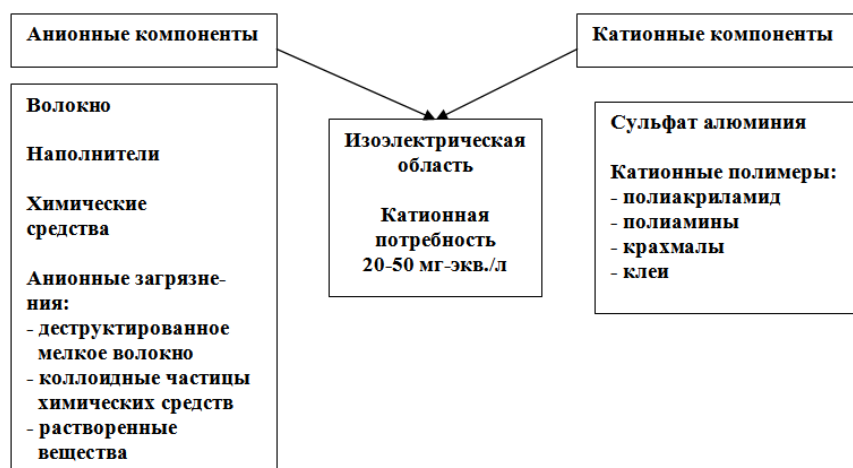


Схема компонентов анионно-катионного баланса бумажной массы



Основой технологии бумаги являются физико-химические процессы взаимодействия волокна и воды, приводящие к образованию межволоконных связей и стереоструктуры листа. Водноволокнистая система является самопроизвольно структурированной. Структурная организация системы начинается с момента внесения волокна в воду, т.е. с создания системы «волокно-вода», и, претерпевая специфические изменения в последовательных процессах технологии, воплощается в бумажном или картонном листе. Специфические изменения системы протекают под целенаправленным воздействием конкретного процесса технологии – сортирование, размол, аккумулялирование, очистка, разбавление и т.д. Но, для движущегося технологического потока в целом характерным явлением остается последовательное «структурирование-разрушение» водно-волокнистой системы.

Радикальным образом изменившиеся условия «нейтральной» технологии по сравнению с «кислой», оказались в сильной степени зависимыми от влияния «структурирования-разрушения» на эффективность химикатов.

Фактическим подтверждением тому является условие подачи большинства функциональных средств как можно ближе к выходу массы на формующее устройство (БПУ, перед смесительным насосом, перед узлоловителем, перед напорным ящиком). Особенно актуально это условие для гидрофобизаторов (АКД, АСА), флокулянтов, фиксаторов, смол для упрочнения бумаги в сухом и влажном состоянии. Подача химикатов на более ранних стадиях (композиционный и машинный бассейны) сопряжена с дефлокулирующими, десорбционными и др. отрицательными эффектами в потоке бумажной массы через технологическое оборудование. Созданные эффективные структуры волокна с химическими средствами в различной степени деструктурируются и впоследствии не достигают требуемого восстановления.

Таки образом, функциональные свойства химических средств в нейтральной технологии наиболее эффективны в отсутствие деструктирующего действия гидродинамики потока массы, а такие условия обеспечиваются точкой их подачи в массу. И, как уже указывалось, это точки вблизи формующей части машины.

С другой стороны, чем ближе точка подачи химикатов к формующей зоне, тем меньше время их контакта с волокном и тем проблематичнее обеспечить развитие и завершение целевых процессов: флокуляции, проклейки, упрочнения и др.

Еще одним важным аспектом применения химических средств является очередность их подачи в массу. Необходимость применения ряда химикатов, требует вполне определенной очередности подачи. Рекомендуемые фирмами точки подачи обоснованы, так как, следуя им, в целом достигаются положительные результаты.

#### **Список литературы**

1. Фляте Д.М. Бумагообразующие свойства волокнистых материалов. М., 1990. 136 с.
2. Смолин А.С. Химия бумаги и картона в условиях современного производства // Химия в ЦБП: сб. тр. ГОУ ВПО ГТУРП, СПб, 2008. С. 3–6.

### **ПРИМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ГОФРИРОВАННОГО КАРТОНА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СТАТИЧЕСКИХ НАГРУЗОК**

**Л.Р. Мусина, М.Ф. Галиханов**

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса, 68,  
Казань, 420015 (Россия), e-mail: L.musina@yandex.ru*

Несмотря на большое разнообразие упаковочных материалов, тара из гофрированного картона является в настоящее время самой распространенной упаковкой, используемой для широкого ассортимента продукции. Одними из самых важных требований к современной упаковке из гофрокартона являются высокие прочностные и барьерные характеристики, совокупность которых обуславливает ее разностороннее применение.

На сегодняшний день эксплуатация ящиков из гофрированного картона зачастую происходит в условиях повышенной влажности. При этом следует заметить, что например увеличение влажности гофрированного картона до 15–17% приводит к снижению жесткости в 2,5 раза [1]. Чувствительность к изменению влажности окружающей среды зависит и от применяемого сырья при создании гофрированного картона (картона для плоских слоев гофрированного картона и бумаги для гофрирования). Повышенная гидрофильность у сырья, изготовленного из макулатуры обычно выше, чем у первичных полуфабрикатов.

На сегодняшний день используются различные способы повышения прочности гофрированного картона при высокой влажности: проклейка в массе, поверхностная обработка клеевыми или парафиновыми композициями, пропитка термоотверждающимися смолами, дублирование гофрированного слоя синтетическими клеевыми дисперсиями и др. Однако, несмотря на положительные результаты научно-исследовательских работ, производство упрочненных видов гофрированного картона до настоящего времени не освоено [2]. Одним из

вариантов повышения влагопрочности гофрокартона является создание композиции на основе целлюлозно-бумажного материала и полимерного покрытия, а также применение процесса электретиrowания в получении многофункционального упаковочного материала [3, 4].

Цель настоящей работы – исследование свойств гофрированного картона с поверхностной обработкой полиолефинами, а также изучение влияния электретного эффекта на прочностные характеристики материала в процессе воздействия статических нагрузок.

В качестве объектов исследования был выбран гофрокартон марки Т 25 (ГОСТ Р 52901-2007) и пленка из сополимер этилена с винилацетатом (СЭВА). Для получения прочного адгезионного соединения полимера с поверхностью гофрированного картона образцы помещали в термошкаф при температуре 145 °С. С целью установления влияния электретиrowания на прочностные показатели бумажного материала образцы гофрированного картона после нанесения полимерного покрытия охлаждали в поле отрицательного коронного разряда для перевода их в электретное состояние. Испытание гофрокартона на сопротивление торцевому сжатию проводилось согласно ГОСТ 20683-97. Данное испытание является лабораторным способом прогнозирования изменения прочности гофроящика под воздействием содержимого и способности к штабелированию.

По данным таблицы, в которой представлены результаты испытаний, ясно видна эффективность применения покрытия из сополимер этилена с винилацетатом для гофрированного картона в целях повышения показателей его качества.

Результаты испытаний на сопротивление торцевому сжатию для гофрированного картона с поверхностной обработкой сополимером этилена с винилацетатом

| Вид образца                                     | Сопротивление торцевому сжатию, кН/м |
|-------------------------------------------------|--------------------------------------|
| Гофрированный картон без покрытия               | 5,69                                 |
| Электретный ламинированный гофрированный картон | 5,85                                 |

Как видно из таблицы, нанесение полимерного покрытия с последующим электретиrowанием приводит к увеличению прочности на 3%. Материал, в составе которого имеется дополнительный слой превосходит свой аналог без этого слоя. Однако, основной фактор прочного сцепления полимерной пленки с картоном обеспечивается за счет механической адгезии, т.е. затекания в поры картона, целлюлозы полимера, находящегося в вязкотекучем состоянии, с последующем его отверждением. При этом происходит уменьшение степени свободы и гибкости волокон и фибрилл, ограничение увлажнения волокон и достижения повышенного значения пластификации волокон, а также приводит к более сильному механическому сцеплению волокон. На жесткость любого волокнистого материала большое влияние оказывает молекулярная ориентация волокон. При воздействии электрического поля в диэлектрике происходит преимущественная ориентация полярных структурных элементов. При воздействии электрического поля происходит ориентация макромолекул СЭВА, которое влечет повышение степени кристаллизации полимера.

Интерес представляют результаты аналогичных испытаний с другими видами термопластичных полимеров. Так для образцов гофрокартона с поверхностной обработкой полиэтиленовым покрытием и последующим электретиrowанием прирост показателя составил 13% [3], а с полипропиленовым покрытием – 10% [4]. Данные результаты позволяют выявить следующую закономерность: с увеличением толщины полимерного покрытия (толщина полиэтиленовой пленки составляла – 10 мкм, пленка из полипропилена – 23 мкм, пленка из сополимер этилена с винилацетатом – 90 мкм) уменьшается адгезия между полимером и основой и, как следствие ограничение влияния на показатели механической прочности. Также, фактором определяющим степень адгезии является повышенное значение вязкости полипропилена по сравнению с полиэтиленом.

Таким образом, поверхностная обработка гофрированного картона полимерным покрытием позволяет увеличить стойкость упаковочного материала к воздействию влаги и повышает значения механических характеристик. Создание гофрированного картона с повышенным уровнем барьерных и прочностных характеристик, а также применение процесса электретиrowания позволяет применять полученный материал для выпуска не только транспортной, но и самой разнообразной потребительской упаковки, с сохранением качества и потребительских свойств упаковываемого продукта.

### Список литературы

1. Исаев Б. Жесткость ящиков из гофрированного картона // Тара и упаковка. 2008. № 1. С. 35–37.
2. Данилевский В., Жбанова А. Технологии производства упрочненного картона // Тара и упаковка. 2004. №6. С. 10–12.
3. Мусина Л.Р., Галиханов М.Ф. Практические решения повышения физико-механических и барьерных свойств целлюлозно-бумажного материала с применением полимерного покрытия // Вестник Казанского технологического университета. 2011. №2. С. 86–90.
4. Мусина Л.Р., Галиханов М.Ф. Комплексные решения в использовании барьерных материалов на основе гофрокартона // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов: матер. I межд. науч.-техн. конф. 2011. 317 с.



# ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ НА ПРОЧНОСТЬ ТАРНОГО КАРТОНА ИЗ МАКУЛАТУРЫ

С.Ю. Кожевников

ООО «СКИФ Спешиал Кемикалз», Восточная промзона, стр.7, Дзержинск, Нижегородская обл., 606000 (Россия), e-mail: skif.special.chemicals@gmail.com

Среди технологических факторов прочности тарного картона, конечная влажность листа имеет определяющее значение. Как конструкционные элементы тарного гофрированного картона, флютинг и тест-лайнер, производятся с определенной влажностью (нормы ТУ или ГОСТ) [1]. Она находится в интервале 6–7%. Снижение и повышение влажности за указанные пределы не желательно, так как и снижение и повышение резко отрицательно сказывается на механической прочности тарного картона. А, именно, для этого вида продукции, производимого из макулатурного сырья, влажность имеет особое значение. Особенность связана с технологией переработки флютинга и тест-лайнера в гофрокартон, которая имеет стадии увлажнения и сушки. Как будет рассмотрено ниже, сочетание процессов «увлажнение-сушка», ведет к потере прочности гофрокартона.

**Структура бумаги.** К настоящему времени сложились следующие основные представления о бумаге [2].

а) бумага представляет собой трехмерный физический материал пористой структуры, образованный волокон, с развитой сложной геометрией капилляров и пор. Схема и микрофотография структуры бумаги представлена на рисунке 1.

б) капиллярно-пористая структура бумаги создается из волокна, посредством межволоконного связеобразования, процесс и результат которого определяет основные свойства бумаги.

в) в создании структуры бумаги и придании свойств участвуют четыре типа связи. Типы связи и их примерный вклад в прочность структуры листа бумаги или картона приводятся в таблице.

Каждый тип связи вносит определенную долю в прочность структуры листа. Принимая во внимание, что соотношение между типами связи зависит от вида и степени разработки поверхности волокна, а также разницу в силе типов связи и условия их образования, совокупный вклад сил в механическую прочность листа для каждого вида бумаги и картона колеблется в широких пределах. Можно привести тому пример. В отливках бумаги из хорошо размолотой целлюлозы водородная связь обеспечивает около 75% прочности от всех типов связей между волокнами, в то время как в отливках бумаги из той же целлюлозы без размола она составляет только 20%. Очевидно, что показатели прочности для бумаги из неразмолотой целлюлозы будут несопоставимо меньшими.

**Роль влажности в технологии.** Рассмотренные основные аспекты структуры бумаги и соотношения в ней типов связи, позволяют перейти к оценке роли влажности в развитии прочности листа. Эту роль можно хорошо представить, анализируя графики на рисунке 2.

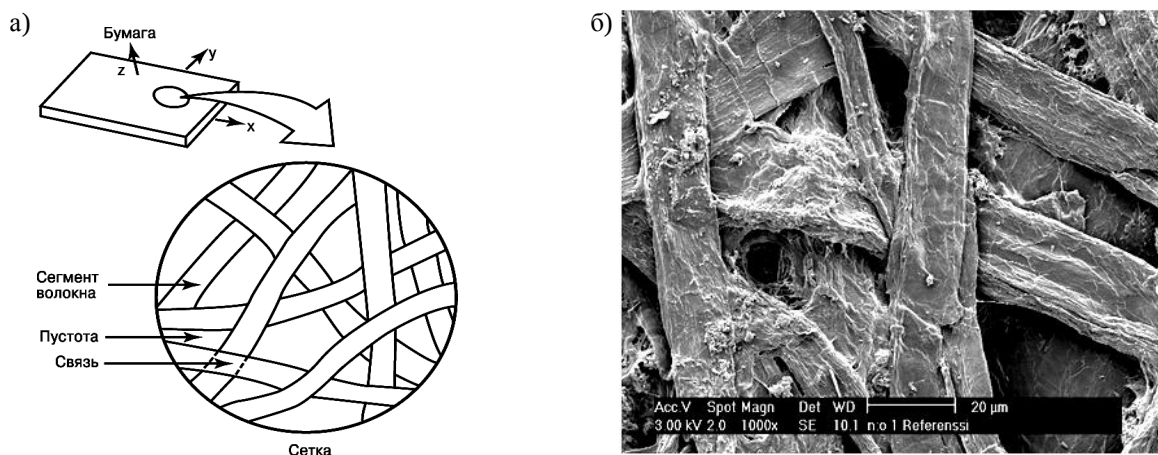


Рис. 1. Схема структуры «а» и реальная структура бумаги «б»: показаны сегменты волокна, межволоконные контакты (связи) и пустоты

Распределение сил связи в бумажном листе для различного волокна

| Тип связи                                  | Волокно (стандартный размол для отливок, 60 °ШР), доля связи, % |     |    |    |    |
|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----|----|----|----|
|                                            | ЦВВ                                                             | ЦНВ | ММ | ПЦ | ДМ |
| Водородная                                 | 75                                                              | 70  | 50 | 43 | 35 |
| Ван-дер-Ваальса                            | 10                                                              | 8   | 15 | 5  | 5  |
| Механического зацепления и трения          | 12                                                              | 20  | 33 | 50 | 58 |
| Капиллярные (поверхностное натяжение воды) | 3                                                               | 2   | 2  | 2  | 2  |

Примечание. ЦВВ – целлюлоза высокого выхода; ЦНВ – целлюлоза нормального выхода; ММ – макулатурная масса; ПЦ – полуцеллюлоза; ДМ – древесная масса

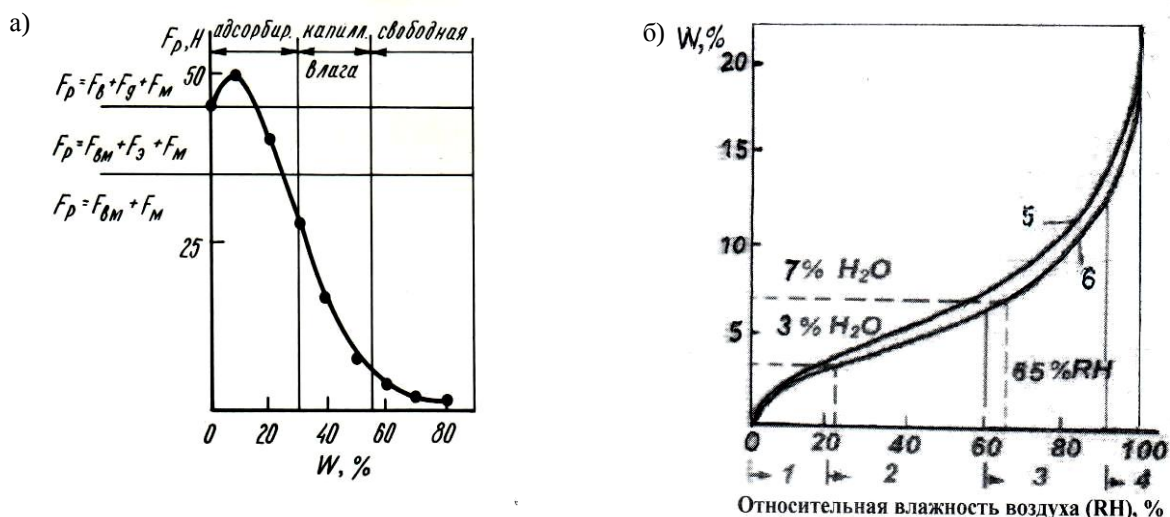


Рис. 2. Зависимость прочности бумаги от влажности «а», и гистерезис сорбции – десорбции водяного пара «б»

Прочность бумаги и картона, прежде всего, определяется его влажностью (рис. 2а). Главным фактором межволоконной связи на всех стадиях обезвоживания бумажной массы остается прослойка воды в местах контактов волокон. Обезвоживание бумажной массы от 0,5–1,0% концентрации до воздушно сухого состояния (влажность 6–8% и межволоконная гидратная прослойка, примерно 0,8–1,0 нм.), сопровождается нарастанием прочности. Наиболее интенсивно упрочняется бумага на стадиях удаления капиллярной и адсорбированной влаги. В зоне влажности 80–25% преобладают самые слабые силы межволоконной связи через водяные мостики –  $F_{BM}$  и силы механического переплетения (трения) –  $F_M$ . В зоне 25–10% действуют силы электростатического взаимодействия –  $F_{\varepsilon}$ , которые заменяют силы  $F_{BM}$  и силы  $F_{\varepsilon}$ . В зоне влажности от 10 до 0% (100%-ной сухости) действуют силы  $F_B$ ,  $F_{\varepsilon}$  и  $F_M$ .

На графике (рис. 2а), наглядно представлено характерное свойство бумаги – практически симметричное снижение прочности бумаги на 20% и при удалении оставшихся 8–10% влаги, и при увлажнении бумаги на те же 8–10%. Данные графика позволяют количественно оценить потерю прочности бумагой. На каждый 1% снижения или увеличения влажности от зоны 8–10%, прочность снижается на 2%.

На графике (рис. 2б), представлен гистерезис сорбции-десорбции водяного пара волокном целлюлозы, в зависимости от относительной влажности воздуха. Нижняя кривая (6) отражает поглощение влаги, а верхняя (5) – ее удаление. Из графиков видно, что повышение влажности воздуха сопровождается увеличением поглощения влаги целлюлозой. Отметим характерные точки: 20%-ная влажность воздуха обуславливает повышение содержания влаги до 3%, которой достаточно для образования мономолекулярного гидратного слоя на поверхности целлюлозы; относительная влажность 65% создает на поверхности волокна полимолекулярный гидратный слой (влажность возрастает до 7–8%); при повышении влажности более 65%, волокна начинают набухать, а достижение влажности воздуха 90% и выше вызывает конденсацию паров воды в капиллярах и порах, их заполнение водой.

Удаление влаги сушкой описывается нисходящей кривой, аналогичной восходящей ветви увлажнения. Характерным явлением остается расположение изотермы десорбции над изотермой адсорбции, которое говорит о наличии некоторого количества специфически удерживаемой волокном трудноудаляемой воды. Например, при 65%-ной влажности воздуха, поглощается 7% воды, а при удалении в этих же условиях, в волокне остается 9% воды.

Не вдаваясь в сложный механизм явления гистерезиса, обратим внимание на его практическое проявление. Оно имеет место в технологии переработки флутинга и тест-лайнера в гофрокартон. Увлажнение их паром перед гофрированием и склеиванием с последующей сушкой гофрокартона, очевидно, должно проявиться в повышенном содержании влаги в нем, по сравнению с поступившими на переработку флутингом и тест-лайнером. А повышение влажности обуславливает снижение механической прочности гофрокартона, зависимость (рис. 2а), что имеет место в реальном производстве.

### Список литературы

1. Бумага для гофрирования ГОСТ 7377-85. М., 1985. 10 с.
2. Кожевников С.Ю., Ковернинский И.Н. Химия и технологии СКИФ для бумаги. М., 2010. 91 с.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛА НА ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ВТОРИЧНЫХ ВОЛОКОН

А.А. Остапенко<sup>1</sup>, В.Н. Мороз<sup>2</sup>, С.Ю. Кожевников<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Приватное акционерное общество «Институт бумаги», ул. Кутузова, 18/7, Киев, 01133 (Украина),  
e-mail: alya20072007@ukr.net

<sup>2</sup>Украинская ассоциация производителей гофрокартона, ул. Кутузова, 18/7, Киев, 01133 (Украина),  
e-mail: uacbm@nbi.com.ua

<sup>3</sup>ООО «СКИФ Спешиал Кемикалз», Восточная промзона, стр.7, Дзержинск, Нижегородская обл.,  
606000 (Россия) e-mail: skif.special.chemicals@gmail.com

В связи с тенденцией повышения содержания вторичного волокна в композиции бумаги для гофрирования проблема повышения качества данной продукции становится все острее. Поэтому поиск новых химических вспомогательных веществ является актуальной задачей. Современные тенденции использования композиций с высоким содержанием вторичных волокон создают различные отрицательные проблемы в бумажном производстве [1]. Одна из возможностей влияния на эти проблемы – контроль плотности заряда волокнистой массы [2].

Электрические заряды на поверхности волокон оказывают заметное воздействие, как на процесс производства бумаги, так и на качество продукции. Этот важный показатель почти всегда не учитывают как источник влияния на различные показатели [3]. Однако баланс поверхностных зарядов в системе БДМ способен оказывать непосредственное влияние на характеристики удерживающих химических вспомогательных веществ. Низкое или переменное удержание мелких частиц вещества в процессе формирования бумаги может привести к возникновению и других проблем. Заряд может повлиять на скорость обезвоживания, эффективность проклейки и контроль отложения.

Взаимодействия между отрицательно заряженными волокнами, мелочью и положительно заряженными частицами химических вспомогательных веществ исследовали на макулатурной массе марки МС-5Б.

Изучалось количественное влияние катионных химических вспомогательных веществ «Ультраз DS-150» и «Ультраз 200» на электрокинетические показатели ( $\zeta$ -потенциал) вторичного волокна с тем, чтобы установить их влияние на процесс обезвоживания и физико-механические показатели продукции. Химикаты производятся ООО «СКИФ Спешиал Кемикалз», Россия.

На рисунках 1 и 2 представлены графики влияния  $\zeta$ -потенциала на скорость обезвоживания массы для исследуемых химикатов, а в таблице – на качество бумаги.

Из рисунков 1 и 2 видно, что добавки химикатов к массе повышают  $\zeta$ -потенциал волокна, вплоть до изоэлектрической области («Ультраз DS-150») и даже перезаряжают волокно («Ультраз 200»). Повышение  $\zeta$ -потенциала волокна сопровождается усилением обезвоживания массы. Наиболее быстро обезвоживается масса при расходе «Ультраз DS-150» 0,6% от а.с. массы волокна и при расходе «Ультраз 200» – 0,4% от массы а.с. волокна.

При этих же расходах химикатов, наблюдается и самый высокий прирост физико-механических показателей бумаги (табл.).

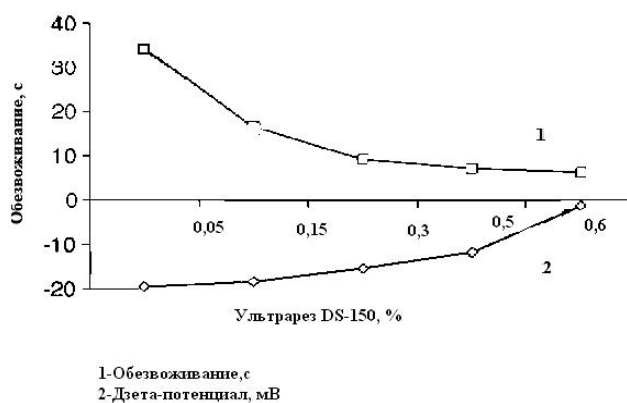


Рис. 1. Изменение  $\zeta$ -потенциала и скорости обезвоживания массы в зависимости от расхода «Ультраз DS-150»

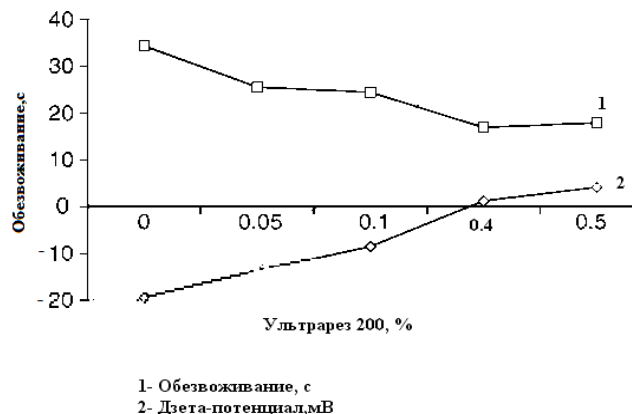


Рис. 2. Изменение  $\zeta$ -потенциала и скорости обезвоживания массы в зависимости от расхода Ультраз 200

## Зависимость физико-механических показателей бумаги от расхода химикатов

| Вариант                     | Расход химиката, % | Абсолютное сопротивление продавливанию, кПа / % повышения показателя | Разрушающие усилие при сжатии кольца, Н/% повышения показателя | Сопротивление торцевому сжатию гофрированного образца бумаги, кН/м / % повышения показателя | Сопротивление плоскостному сжатию гофрированного образца бумаги, Н/% повышения показателя |
|-----------------------------|--------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| Макулатура марки МС-5Б-100% | –                  | 391,42                                                               | 201                                                            | 1,76                                                                                        | 203                                                                                       |
| Ультразвук DS-150           | 0,4                | 501,39 / 22                                                          | 237 / 15,00                                                    | 2,26 / 22                                                                                   | 204 / 0,5                                                                                 |
| Ультразвук DS-150           | 0,6                | 509,58 / 23                                                          | 245 / 17,90                                                    | 2,36 / 25,40                                                                                | 271 / 25,0                                                                                |
| Ультразвук DS-150           | 0,8                | 534,66 / 26                                                          | 240 / 16,20                                                    | 2,34 / 24,70                                                                                | 260 / 22,0                                                                                |
| Ультразвук 200              | 0,4                | 553 / 29                                                             | 223 / 9,80                                                     | 2,53 / 30,43                                                                                | 231 / 12,0                                                                                |
| Ультразвук 200              | 0,8                | 489,66 / 20                                                          | 221 / 9,10                                                     | 2,21 / 20,36                                                                                | 227 / 10,6                                                                                |

### Выводы

1. Исследования показали зависимость  $\zeta$ -потенциала вторичных волокон от вида и количества катионного химиката, в свою очередь, влияющего на скорость обезвоживания и физико-механические показатели бумаги.

2. Уровень качественных показателей бумажной массы и бумаги может прогнозироваться значениями  $\zeta$ -потенциала.

### Список литературы

1. Кулешов А.В., Смолин А.С. Бумагообразующие свойства вторичных растительных волокон // Химия растительного сырья. 2008. №2. С. 109–111.
2. Brouwer P.H. The relationship between zeta potential and ionic demand and how it affects wet-end retention // Tappi Journal. 1991. N1.
3. Hubbe M.A., Chen J., Heitmann J.A. Measurement and impact of charge: a practical guide // Solutions. 2004. Pp. 48–49.

## МИНЕРАЛЬНЫЕ ДОБАВКИ В МАССУ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА БУМАГИ И КАРТОНА ИЗ МАКУЛАТУРЫ

**М.М. Евсеев, А.А. Макаренко**

ОАО «Украинский научно-исследовательский институт бумаги», ул. Кутузова, 18/7, г. Киев, 01133 (Украина), e-mail: uacbm@nbi.com.ua

Системный анализ влияния минеральных веществ при небольших расходах в массу на физико-механические свойства бумаги (картона) из макулатуры, указывает новизну, актуальность и практическую пользу данной темы.

Целью исследований, кратко изложенных в этой статье, было установление влияния минеральных пигментов на качественные показатели макулатурных видов бумаги и картона и разработка технологии производства продукции с повышенными качественными характеристиками. При этом, минеральные добавки являются фактором улучшения показателей качества тарных видов бумаги и картона на основе макулатуры.

Для исследований было выбрано сырье – макулатура марки МС-5Б по ДСТУ 3500-97 основной волокнистый компонент в производстве тароупаковочных видов бумаги (картона) и минеральные пигменты – каолин, умбра, охра, силевит, сапонит, цеолит согласно ТУ У 25398506.006-2004 и другой действующей нормативной документации. В качестве коагулянта во время исследований использовали гидроксихлорид алюминия «Полвак» согласно ТУ У 24.1-19155069-010-2002.

Если рассматривать целлюлозную волокнистую суспензию, и, в частности, из вторичного волокна, как систему органического характера, которая имеет реакционно-активные функциональные группы способные взаимодействовать с минеральными пигментами, то необходимо учитывать ее состав и свойства. Пигменты по своей природе содержат функциональные группы, которые способны вступать в реакционные связи с поверхностными гидроксильными группами волокна. Очевидно, что содержание во вторичном волокнистом сырье минеральных наполнителей, добавок клея и других химических веществ будет значительно усложнять образование адсорбционных связей всей системы в целом. Основные технологические стадии приготовления волокнистой суспензии способствуют разделению и фибриллированию волокон, которое значительно увеличивает их удельную поверхность и объем свободных функциональных групп. Современная теория размола показывает, что межмолекулярное взаимодействие целлюлозных волокон осуществляется за счет водородной связи по механизму

«гидроксил-гидроксил». Именно поэтому при введении минеральных наполнителей, если они не образуют связей с волокном, прочность бумаги снижается из-за уменьшения сил связи при разъединении волокон, особенно при увеличении их содержания. Если добавки образуют дополнительные связи между волокнами за счет своих функциональных групп, то они положительно влияют на улучшение структуры волокнистой системы при формировании полотна бумаги.

Результаты лабораторных исследований влияния пигментов на технологические характеристики макулатурной массы и физико-механические показатели бумаги для гофрирования приведены в таблице 1.

Таблица 1. Показатели макулатурной массы и образцов бумаги с разным содержанием пигмента (умбра/сапонит)

| Наименование показателей                                                                | Значение показателей                     |           |           |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
|                                                                                         | Расход пигмента, % от массы а.с. волокна |           |           |           |
|                                                                                         | 0                                        | 0,1       | 0,2       | 0,3       |
| Водоотдача, с                                                                           | 47                                       | 47        | 46        | 45        |
| СДВ, дг                                                                                 | 73                                       | 73        | 70        | 68        |
| Масса 1 м <sup>2</sup> , г                                                              | 138                                      | 140       | 140       | 143       |
| Толщина, мм                                                                             | 0,27                                     | 0,29      | 0,29      | 0,28      |
| Удельное сопротивление разрыву, кН/м                                                    | 5,6                                      | 6,7/6,8   | 6,9/7,2   | 5,8/6,0   |
| Абсолютное сопротивление продавливанию, кПа                                             | 340                                      | 376/388   | 386/396   | 374/390   |
| Прочность на излом при многократных перегибах, ч.д.п.                                   | 601                                      | 728/720   | 658/680   | 586/620   |
| Поверхностная впитываемость воды, г/м <sup>2</sup> , (Кобб <sub>30</sub> )              | 254                                      | 269       | 267       | 265       |
| Сопротивление плоскостному сжатию гофрированного образца бумаги (СМТ <sub>30</sub> ), Н | 199                                      | 219/228   | 215/220   | 214/220   |
| Сопротивление торцевому сжатию гофрированного образца бумаги (ССТ), кН/м                | 1,49                                     | 1,69/1,75 | 1,65/1,76 | 1,56/1,62 |

Учитывая наличие во вторичном волокнистом сырье минеральных наполнителей, добавок клея и других химических веществ для проведения «чистого» эксперимента автором проведены исследования влияния минеральных пигментов на качественные показатели образцов бумаги, волокнистым сырьем, для которого служило целлюлозное волокно. Как пигменты были исследованы: каолин, умбра, сапонит и цеолит. Результаты испытаний образцов, которые получены из целлюлозной массы, имеющей разную степень помола целлюлозы (20, 32 и 45 °ШР), с содержанием ряда пигментов подтверждают теорию адсорбционного взаимодействия пигментов с функциональными группами целлюлозы. Если при 20 °ШР повышение прочности образцов незначительное, то при более высокой степени фибриллирования волокна этот эффект явно выражен и достигает (10–30)%. Использование флокулянта (Полвак) повышает как степень удержания волокна и наполнителя (показатель зольности), так и показатели механической прочности образцов (табл. 2). Результаты работы показывают, что вид пигмента, флокулянт и степень помола волокна имеют определяющее влияние на качество бумаги. Установлено, что введение пигментов при их низких расходах (0,2–0,5% от массы а.с.в.) положительно влияет на качество картонно-бумажной продукции.

Изучено влияние степени помола волокна (°ШР) на степень удержания пигментов. Установлено, что при повышении степени помола от 20 до 60 °ШР содержание наполнителя в бумажном полотне (зольность бумаги) увеличивается, а степень его удержания повышается от 40 до 80%, что согласовывается с современной теорией наполнения.

Установлено выборочное влияние на бумагообразующие свойства вторичного волокна, оптимальные расходы пигмента и уровень механических показателей бумаги и картона. Разработана математическая модель процесса, которая дает возможность прогнозировать оптимальные режимы технологии производства продукции с повышенными качественными характеристиками. Научная новизна исследования подтверждена получением двух патентов на способ получения бумаги с пигментом.

Полученные результаты работы показывают, что минеральные добавки оказывают определенное на структуру, механические показатели, качество формирования и удержания волокна в полотне бумаги. При этом прослеживается наличие общей широкой тенденции улучшения технологии производства и прогнозирования качества продукции в направлении:

- повышение механической прочности бумаги;
- улучшение санитарно-гигиеничного качества волокнистой системы и продукции;
- снижение отходов мелкого волокна со сбросами оборотной воды;
- экономия волокнистого сырья;
- снижение нагрузки на окружающую среду при сбросах излишков воды.

Таблица 2. Физико-механические показатели бумаги для гофрирования с добавками различных минеральных пигментов флокулянта «Полвак»

| Название показателя                                       | Композиционный состав |                |                       |               |                  |               |               |              |            |               |                  |               |                   |               |              |               |               |                |
|-----------------------------------------------------------|-----------------------|----------------|-----------------------|---------------|------------------|---------------|---------------|--------------|------------|---------------|------------------|---------------|-------------------|---------------|--------------|---------------|---------------|----------------|
|                                                           | 20 °ШР                |                |                       |               |                  |               |               | 32 °ШР       |            |               |                  |               |                   |               |              |               |               |                |
|                                                           | Без пигмента          | 0,2% умбры (У) | 0,2% У + 0,5% Полвака | 0,3% У + 1% П | 0,2% цеолита (Ц) | 0,2% Ц + 1% П | 0,3% Ц + 1% П | Без пигмента | 0,2% умбры | 0,2% У + 1% П | 0,2% каолина (К) | 0,2% К + 1% П | 0,2% сапонита (С) | 0,2% С + 1% П | 0,2% цеолита | 0,2% Ц + 1% П | 0,3% Ц + 1% П | 1% Полвака (П) |
| Масса 1 м <sup>2</sup> , г                                | 103 288               | 103,4 362      | 103,4 388             | 103,8 357     | 105,6 183        | 101,2 259     | 102,7 245     | 107,1 342    | 107,2 356  | 102,7 363     | 107,3 344        | 104,1 343     | 109,6 380         | 104,9 397     | 107,1 383    | 108,4 423     | 103,1 452     | 105 304        |
| Абсолютное сопротивление продавливанию, кПа               |                       |                |                       |               |                  |               |               |              |            |               |                  |               |                   |               |              |               |               |                |
| Удельное сопротивление разрыву, кН/м                      | 4,0                   | 4,7            | 5,2                   | 4,2           | 3,5              | 3,5           | 3,7           | 4,2          | 4,3        | 4,8           | 4,1              | 4,1           | 4,1               | 4,4           | 4,5          | 5,5           | 5,6           | 4,2            |
| Сопротивлен плоскостному сжатию гофрированного образца, Н | 141                   | 147,9          | 234,3                 | 234,4         | 136,9            | 133,9         | 108,1         | 160,3        | 163,5      | 165,3         | 164,2            | 161,6         | 172,7             | 167,2         | 177,8        | 205,5         | 209,2         | 167,5          |
| Сопротивлен торцевому сжатию гофрированного образца, кН/м | 1,32                  | 1,37           | 1,14                  | 1,40          | 1,30             | 1,13          | 1,02          | 1,38         | 1,16       | 1,45          | 1,31             | 1,51          | 1,25              | 1,40          | 1,47         | 1,53          | 1,54          | 1,20           |
| Сопротивлен излому, ч.д.п.                                | 817                   | 2196           | 701                   | 3584          | 192              | 166           | 249           | 1494         | 1635       | 1535          | 1824             | 1750          | 1193              | 2061          | 1295         | 1676          | 823           | 933            |
| Массовая доля золы, %                                     | 0,4                   | 0,4            | 1,3                   | -             | 0,6              | 1,4           | 1,9           | 0,6          | 0,6        | 1,7           | 0,5              | 2,8           | 0,6               | 1,7           | 0,4          | 1,6           | 1,6           | 1,5            |

## СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗМОЛА ВОЛОКНИСТЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ И ОБОРУДОВАНИЯ В ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Ю.Д. Алашкевич

*Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049  
(Россия), e-mail: mapt@sibstu.kts.ru*

Как известно, в технологии целлюлозно-бумажного производства определяющая роль отводится процессам размол волокнистых полуфабрикатов. Это объясняется тем, что от параметров процесса размол зависит: качество готовой продукции, производительность оборудования и, в значительной мере, энергетические затраты.

Из существующих способов процесса размол волокнистых полуфабрикатов в целлюлозно-бумажном производстве подавляющую роль продолжает играть ножевой размол. В меньшей мере, для этих целей можно встретить оборудование безножевого размол и машины с использованием инерционных тел. Последние способы размол, как правило, применяются в производстве специфических видов готовой продукции. Использование способов размол, отличных от ножевого, направлено на совершенствование данного процесса. Вместе с тем, ножевой размол волокнистых материалов в целлюлозно-бумажном производстве также требует постоянного совершенствования, что в значительной мере сказывается на производственных показателях.

Для целенаправленного совершенствования процессов ножевого размол необходим аргументированный подход к построению рисунка ножевой гарнитуры дисковой мельницы, в основе которого лежит математическое решение при построении единичного ножа [1]. При построении рисунка гарнитуры получена аналитическая зависимость радиуса окружности статора и ротора, проходящих через точку скрещивания ножей.

Для активного влияния на процессы совершенствования конструкции ножевых размольных машин, в научных исследованиях были выявлены и определены:

1. Скоростные характеристики движения точек контакта ножей гарнитуры при размол волокнистых полуфабрикатов.
2. Силовые параметры процесса размол при скрещивании ножей и их перекрытии.
3. Коэффициент использования длины режущих кромок ножей [2].

Уточнены технологические параметры процесса размол в ножевых размалывающих машинах, такие как секундная режущая длина, размалывающая поверхность. Истинное значение технологических параметров оказалось возможным получить с использованием вновь разработанного технологического параметра «Циклическая элементарная длина» [3].

Вышеуказанные исследования по разработкам принципов построения рисунка ножевых гарнитур позволили получить патенты [4–8].

Комплексные исследования по проектированию и эксплуатации гарнитур дисковых мельниц позволяют прогнозировать применение определенной их конструкции при подготовке волокнистых полуфабрикатов для заданного вида готовой продукции [9].

Безножевой размол волокнистых материалов, в отличие от ножевого, имеет определенные достоинства, связанные с качественными показателями процесса размол, и не менее существенные недостатки по энергетическим затратам на данный процесс.

Исследования процесса безножевого размол проводились на установке «струя – преграда» [10]. Задача исследований заключалась в снижении энергетических затрат на процесс размол до уровня ножевых машин, с сохранением качественных характеристик размол. Эту задачу нам удалось решить с помощью регулирования конструктивных, технологических и энергосиловых параметров процесса размол. К таким параметрам относятся: скорость истечения волокнистой суспензии; вид преграды; концентрация волокнистой суспензии; конструкция приемного устройства (подвижная и неподвижная преграда); разработка и использование комбинированного способа размол; конструктивные особенности приемного устройства при комбинированном размол (угол установки приемных элементов подвижной преграды относительно набегающей струи; частота контактов струи с приемными элементами подвижной преграды и другие).

По результатам разработок получен патент на установку комбинированного способа размол волокнистых материалов, обеспечивающего в одном корпусе совмещение ножевого и безножевого воздействия на волокно. Это дает возможность регулирования доли того или иного воздействия при обеспечении максимальных показателей по качеству помола и производительности установки, с минимально возможными энергетическими затратами, сопоставимыми с ножевым способом размол [11–13].

Интересные исследования коллектива сотрудников кафедры «Машины и аппараты промышленных технологий» Сибирского государственного технологического университета проводятся в области процесса размола волокнистых полуфабрикатов за счет воздействия инерционных тел. На конструкцию установки получен патент [14]. В работе изучен и определен механизм воздействия на волокно при его размоле. Для решения поставленной задачи: разработана математическая модель процесса размола с использованием инерционных тел; выявлен характер силового воздействия на волокно при воздействии инерционных тел; определены основные технологические параметры процесса размола с учетом конструктивных особенностей инерционных тел.

Особенностью предложенного способа размола явилось значительное повышение качественных показателей процесса размола [15]. Для эффективного вмешательства в регулирование процесса размола волокнистых полуфабрикатов низкой концентрации необходимо выяснить, оценить гидродинамические явления при течении волокнистых суспензий в рабочих зонах размольных машин. Базовой реологической особенностью течения волокнистых суспензий является их вязкость, которая позволяет судить о внутренних гидродинамических силах, действующих в потоке.

Исследуя влияние коэффициента динамической вязкости на процесс размола волокнистых полуфабрикатов, коллективом сотрудников кафедры получены следующие основные результаты:

- Впервые предложен новый способ определения коэффициента динамической вязкости волокнистых суспензий с использованием разработанного вискозиметра, принцип работы которого основан на истечении волокнистых суспензий из цилиндра под постоянным давлением, контроле времени истечения и применении закона вязкости Ньютона.

- Впервые для определения влияния основных факторов процесса размола (скорость суспензии, температура, концентрация, степень помола по шкале Шоппер-Риглера) на коэффициент динамической вязкости волокнистых суспензий предложены уравнения регрессии.

- Получен комплексный параметр процесса размола волокнистых полуфабрикатов, представляющий взаимосвязь коэффициента динамической вязкости волокнистых суспензий с их физическим состоянием, качественными показателями процесса размола, прочностными характеристиками готовых изделий (отливок).

- На основании теоретических и экспериментальных исследований впервые установлено влияние коэффициента динамической вязкости суспензии на бумагообразующие, физико-механические и энергосиловые показатели размола, что позволяет влиять на механизм процесса размола волокнистых полуфабрикатов [16–19].

### Список литературы

1. Алашкевич Ю.Д., Пахарь Д.В., Ковалев В.И. Особенности построения единичного ножа криволинейной формы гарнитуры дисковых мельниц // Химия растительного сырья. 2008. №2. С. 129–134.
2. Алашкевич Ю.Д., Ковалев В.И., Набиева А.А. Построение секторной гарнитуры ножевых размалывающих машин // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: матер. IV всерос. конф. Барнаул, 2009. С. 221–223.
3. Алашкевич Ю.Д., Набиева А.А., Ковалев В.И. Анализ формирования технологических параметров ножевых размалывающих гарнитур // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: матер. IV всерос. конф. Барнаул, 2009. С. 230–232.
4. Патент №2365695 (РФ) Размалывающая гарнитура / Ю.Д. Алашкевич, В.И. Ковалев, Д.В. Пахарь, Е.Е. Нестеров / 2009.
5. Патент №2365694 (РФ) Размалывающая гарнитура дисковой мельницы / Ю.Д. Алашкевич, В.И. Ковалев, Д.В. Пахарь / 2009.
6. Патент №2409719 (РФ) Размалывающая гарнитура для дисковой мельницы / Ю.Д. Алашкевич, В.И. Ковалев, В.П. Барановский, В.Г. Васютин / 2011.
7. Патент №2425716 (РФ) Размалывающая гарнитура для дисковой мельницы / Ю.Д. Алашкевич, В.И. Ковалев, А.А. Ерофеева / 2011.
8. Патент №2424853 (РФ) Размалывающая гарнитура дисковой мельницы / Ю.Д. Алашкевич, В.И. Ковалев, И.А. Воронин, В.Н. Щербаков / 2011.
9. Алашкевич Ю.Д., Дирацуян А.А., Ковалев В.И. Ножевой размол волокнистых полуфабрикатов. LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co KG Dudweiler Landstr. Saarbrücken, Deutschland. 2011.
10. Алашкевич Ю.Д., Решетова Н.С., Невзоров А.И., Барановский А.П. Гидродинамические явления при безножевой обработке волокнистых материалов. Красноярск, 2004.
11. Патент №2196859 (РФ) Установка для измельчения волокнистого материала / Ю.Д. Алашкевич, В.И. Ковалев, В.М. Ширенин, А.И. Невзоров / 20.01.2003.
12. Патент №2242284 (РФ) Установка для размола волокнистого материала / Ю.Д. Алашкевич, В.И. Ковалев, В.Г. Васютин, Е.Е. Нестеров / 20.12.2004.
13. Патент №2225258 (РФ) Устройство для измельчения волокнистого материала / Ю.Д. Алашкевич, В.И. Ковалев, В.М. Ширенин / 10.03.2004, БИ №7.
14. Патент №2399706 (РФ) Центробежный размалывающий аппарат / Ю.Д. Алашкевич, В.И. Ковалев, И.А. Воронин, В.Г. Васютин / 2010.
15. Воронин И.А., Алашкевич Ю.Д., Дирацуян А.А., Решетова Н.С. Размол волокнистых материалов в установке с инерционным движением размольных тел // Химия растительного сырья. 2011. №1. С. 183–188.
16. Алашкевич Ю.Д., Ерофеева А.А., Ковалев В.И., Невзоров А.И. Влияние скоростных характеристик потока волокнистых суспензий на касательные напряжения внутреннего трения // Химия растительного сырья. 2010. №3. С. 181–188.



17. Алашкевич Ю.Д., Ерофеева А.А., Ковалев В.И., Решетова Н.С. Определение коэффициента динамической вязкости волокнистых суспензий // Химия растительного сырья. 2010. №4. С. 177–182.
18. Алашкевич Ю.Д., Ерофеева А.А., Ковалев В.И. Моделирование скоростных характеристик волокнистой суспензии с заданной вязкостью в безножевой размольной установке типа струя – преграда / Нестационарные, энерго- и ресурсосберегающие процессы и оборудование в химической, nano- и биотехнологии – НЭРПО-2011: Материалы конференции. М., 2011. С. 274–279.
19. Патент №2441217 (РФ) Способ измерения вязкости неньютоновских жидкостей / Ю.Д. Алашкевич, В.И. Ковалев, А.А. Ерофеева / 28.10.2010.

## **ИНТЕНСИФИКАЦИЯ БЕЗНОЖЕВОГО РАЗМОЛА ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Р.А. Марченко, Ю.Д. Алашкевич**

*Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049  
(Россия), e-mail: r.a.marchenko@mail.ru*

Анализ работы дисковых мельниц с ножевой размалывающей гарнитурой показывает, что трудно ожидать существенного снижения энергоемкости процесса размола за счет конструктивных или технологических изменений в машинах подобного типа. Дальнейшее развитие размалывающих машин связано с применением новых принципов воздействия на волокна, более совершенных в отношении качества обработки и энергоемкости, в сравнении с ножевыми машинами.

Качество обработки волокна в ножевых размалывающих машинах может быть достигнуто только при устранении основного недостатка ножевого размола – рубящего воздействия на волокна, приводящего к нарушению их целостности, к большому количеству изломов и обрывов, к невозможности сохранения их природной длины.

В лаборатории кафедры «Машины и аппараты промышленных технологий» «Сибирского государственного технологического университета» под руководством профессора Алашкевича Ю.Д. разработана установка для измельчения волокнистого материала, позволяющая повысить качество измельчения за счет дозированного сочетания гидродинамической и механической обработок, что выгодно отличает ее от известных решений [1].

При изучении механизма воздействия на волокнистые материалы в аппаратах типа «струя-преграда» в работах предшествующих исследователей установлен ряд факторов, влияющих на интенсивность обработки: расстояние от насадки до преграды, скорость струи, концентрация и другие [2]. Найдены оптимальные параметры работы аппаратов данного типа, которые могут привести к значительному снижению энергозатрат на разمول.

Возможность дальнейшего повышения качества обработки и производительности данной установки связано с необходимостью интенсификации гидродинамического воздействия на обрабатываемый материал.

Теоретическая и экспериментальная оценка сил, возникающих при лобовом ударе струи о преграду, а также касательных напряжений сдвига при растекании жидкости по преграде и при истечении ее из насадки, показала, что эти силы недостаточны для разрушения волокон. В результате были сделаны предположения о возможной разработке волокнистых материалов в комбинированной размольной установке за счет кавитационных явлений, возникающих при контакте струи с преградой [2].

Явление кавитации заключается в образовании разрывов сплошности пузырьков, в некоторых участках потока движущейся капельной жидкости. Разрывы возникают в тех участках потока, где в результате перераспределения давления, обусловленного движением жидкости значительное местное понижение давления.

Струя на протяжении своего полета имеет периодически повторяющиеся участки с различными скоростными характеристиками, то есть струя пульсирует. При контакте пульсирующей струи с преградой она вызывает колебания преграды двух видов: собственные колебания преграды и ультразвуковые, вследствие распространения волн напряжений в материале преграды. Частота ультразвуковых колебаний в преграде зависит от скорости набегающей струи (частоты пульсации струи), скорости распространения напряжений в различных материалах и геометрических размеров преграды.

Ультразвуковые колебания поверхности преграды обуславливают эффект кавитации в тонком растекающемся слое жидкости по преграде. При схлопывании пузырька жидкости у границы преграды развиваются значительные давления. Импульс сил этих давлений и является основным фактором разрушающим волокна находящиеся в слое жидкости вблизи с поверхностью преграды [2].

Для подтверждения эффекта кавитации, автором [2] была произведена фотосъемка места контакта струи с преградой. В месте контакта струи суспензии с преградой на фотографии наблюдалось кавитационное облако, что по мнению исследователей свидетельствует о наличии эффекта кавитации. Для окончательного подтверждения кавитационных явлений, были проведены исследования в результате которых было доказано, что при

контакте струи суспензии с преградой выделяется атомарный кислород, который с молекулами воды образует перекись водорода  $H_2O_2$ , что вызывает обесцвечивание раствора  $KMnO_4$ .

На интенсивность ультразвуковой кавитации оказывает существенное влияние характер движения струи и процесс контакта этой струи с преградой. Механизм воздействия на волокно при контакте струи с преградой зависит от многих факторов, в числе которых немаловажную роль играет частота контактов струи с преградой, зависящая от диаметра турбины, частоты ее вращения и числа лопастей на турбине.

В лаборатории кафедры «Машины и аппараты промышленных технологий» проводятся исследования по изучению механизма размола волокнистых материалов с использованием подвижной преграды в виде вращающейся турбины с определенным количеством лопастей. Одной из задач ставилось исследовать влияние количества лопастей на процесс размола небеленой целлюлозы концентрацией 2%. В качестве подвижной преграды использовалась турбина с различным количеством лопастей, рисунок 1. Работа проводилась при скорости истечения струи суспензии 115,4 м/с, диаметре насадки 0,002 м, расстоянии от насадки до преграды 0,1 м и диаметре турбины в месте контакта струи с преградой 0,31 м.

Для проведения сравнительного анализа на рисунке 2 представлены результаты исследований размола в установке «струя – преграда» при различном числе лопастей. На графике представлена зависимость влияния числа лопастей турбины на время обработки массы до градуса помола 50 ШР.

Как видно из графика, с увеличением числа лопастей турбины наблюдается снижение времени обработки волокнистой суспензии до определенного момента, а затем оно увеличивается. На наш взгляд это объясняется тем, что с увеличением количества лопастей повышается число оборотов турбины, и как следствие, возрастает количество контактов струи суспензии с преградой, что в свою очередь повышает кавитационный эффект и сокращает время размола. Однако при увеличении числа лопастей свыше 24-х происходит перекрывание их друг другом, что приводит к затоплению струи, и как следствие величина силы удара струи о преграду сводится к минимуму, что резко снижает прирост градуса помола.

Исследования показали что, при увеличении числа лопастей до 24-х количество контактов струи суспензии с лопастями растет до 62, а затем наблюдается снижение вследствие перекрывания лопастей друг другом и затопления струи (рис. 3).

В результате экспериментальных исследований выяснилось, что наибольший прирост градуса помола за более короткий промежуток времени и меньший расход электроэнергии наблюдается при использовании турбины с 24-мя лопастями.

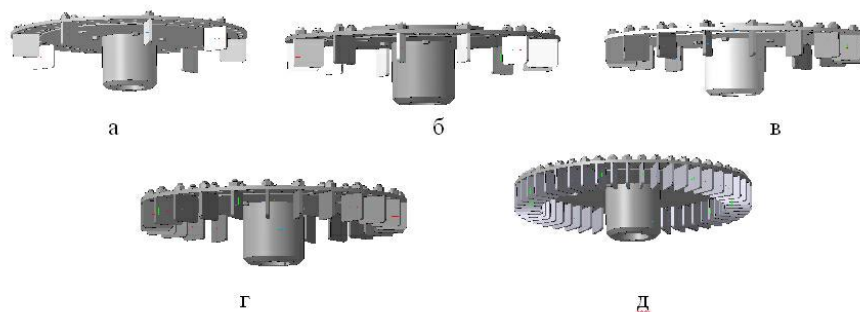


Рис. 1. Рабочее колесо турбины с различным количеством лопастей. а – 8 лопастей; б – 12 лопастей; в – 16 лопастей; г – 24 лопасти; д – 48 лопастей

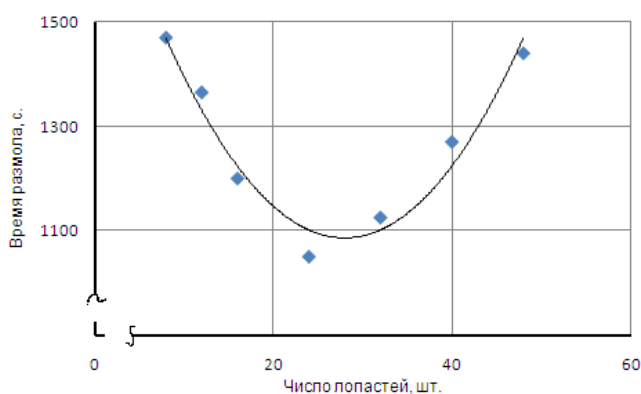


Рис. 2. Зависимость продолжительности обработки волокнистой суспензии от числа лопастей турбины

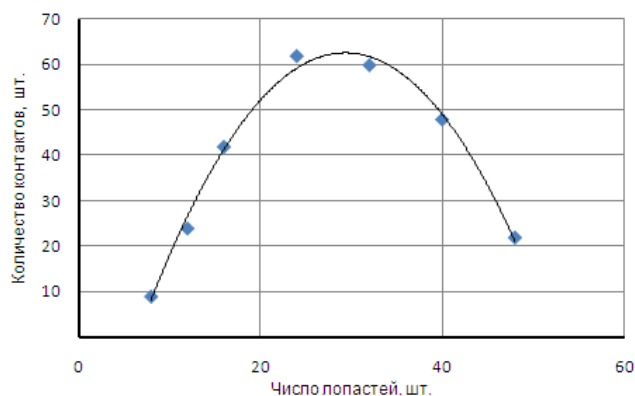


Рис. 3. Зависимость количества контактов струи с подвижной преградой от числа лопастей турбины

Таким образом при безножевом размоле на установке типа «струя-преграда» с использованием подвижной преграды присутствует эффект кавитации. Для увеличения воздействия этого эффекта необходимо регулировать скорость истечения струи суспензии из сопла на преграду, расстояние от насадки до преграды и количество контактов струи с элементами подвижной преграды.

#### Список литературы

1. А.с. 1559026 (СССР). Установка для измельчения волокнистого материала / А.Г. Лахно, В.Г. Васютин, Ю.Д. Алашкевич, Н.А. Войнов, С.М. Репях / 1990.
2. Алашкевич Ю.Д. и др. Гидродинамические явления при безножевой обработке волокнистых материалов. Красноярск, 2004. 80 с.

### РАЗМОЛ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАДИАЛЬНОЙ КОНСТРУКЦИИ НОЖЕВОЙ ГАРНИТУРЫ

**В.А. Кожухов, Н.Ю. Кожухова, Ю.Д. Алашкевич**

*Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: vkozhukhov@mail.ru*

Способность волокнистого материала в процессе размола противостоять внешним воздействиям и не разрушаться зависит от условий приложения нагрузки.

Попав в зону размола, волокна подвергаются интенсивному трению, расщеплению, рубке и расчесыванию. При этом увеличивается фибриляция, набухание и, следовательно, гидратация волокон с максимальным сохранением их длины [2]. Такой обработке волокон способствует усиление эффекта размола за счет ударного действия ножей о массу.

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].

Радиальное исполнение гарнитуры характеризуется тем, что все режущие и нережущие кромки ножей ротора и статора пересекаются в центре диска [1]. Углы наклона режущих кромок ножей ротора и статора к радиусу, эксцентриситеты их относительно центра вращения, а также углы скрещивания равны нулю. Особенности данного исполнения является то, что: в процессе работы векторы окружной скорости и окружного усилия, развиваемые режущей кромкой единичного ножа ротора, имеют, по отношению к ней, нормальное направление, т.е. перпендикулярны; мгновенный ударный контакт волокнистых наслоек, нависших на режущие кромки ножей ротора с волокнистыми наслойками, нависшими на режущие кромки ножей статора происходит одновременно по всей их длине.

Такое исполнение позволяет, в момент контакта фасок ножей вращающегося ротора с фасками ножей неподвижного статора, обеспечить захват ими достаточного количества волокнистого материала и дальнейшее принудительное протягивание его между их рабочими поверхностями. При этом на материал оказывается силовое воздействие в виде сложной деформации сжатия и сдвига, возникающей в процессе динамического контакта сближающихся фасок. Характерной особенностью данного процесса является то, что нормальная составляющая окружного усилия, развиваемого диском ротора, распределяется по площади их соприкосновения. За счет этого величины удельного давления, воздействующие на волокнистые наслойки, в данной гарнитуре имеют меньшие значения по сравнению с известными. Поэтому, в момент динамического контакта фасок ножей ротора и статора, на нависшие на них волокнистые наслойки оказывается более мягкое воздействие. Преобладает большая доля касательных напряжений, при одновременном усилении фибриллирующего эффекта.

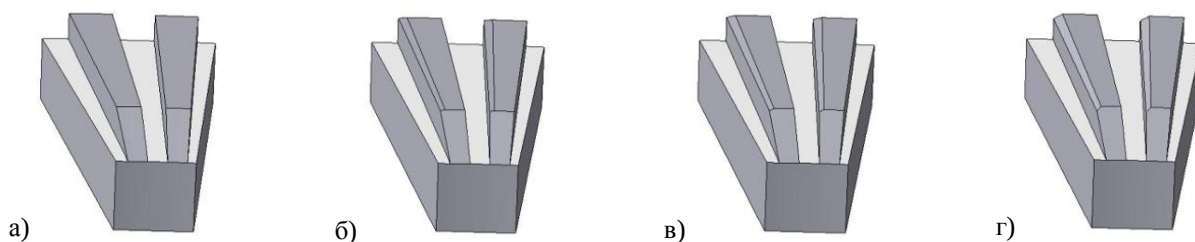


Рис. 1. Элементы ножевых гарнитур для размола волокнистых полуфабрикатов с радиальным расположением ножей. а – без скоса фаски, б – со скосом 5°, в – со скосом 15°, г – со скосом 30°

Также, за счет того, что боковые стороны фасок сходятся в центре кольца, ширина фасок, в пределах длины ножей, возрастает в направлении от входной окружной кромки к периферийной, а удельное давление, на поверхности сопряженных фасок ножей ротора и статора, уменьшается. Этому способствует и то, что окружное усилие, развиваемое ротором, на периферии меньше, чем на входе [3].

Для экспериментального подтверждения теоретических исследований, в лаборатории кафедры «Машин и аппаратов промышленных технологий» СибГТУ была проведена серия опытов на полупромышленной дисковой мельнице при оптимальных параметрах: концентрация массы 2%, скорость вращения ротора 2000 об/мин, межножевой зазор 0,3 мм.

Как видно из рисунка 2, качественные зависимости прироста степени помола носят идентичный характер. Вместе с тем, для гарнитур без скоса кромки и для гарнитур с наличием фасок под углом  $5^\circ$  и  $15^\circ$  количественные зависимости прироста градуса помола отличаются друг от друга незначительно. Что же касается гарнитуры со скосом кромки под углом  $30^\circ$ , наблюдается более интенсивный прирост степени помола за этот же промежуток времени. При этом для гарнитуры со скосом кромок  $30^\circ$  наблюдается значительно меньший прирост температуры волокнистой суспензии и более низкие затраты энергии.

На рисунке 3 показано распределение фракционного состава волокна при размоле полуфабриката на различных конструкциях размольных гарнитур.

Содержание крупной фракции волокна в зависимости от градуса помола, представленные на рисунке 3, показывает, что в целом, разработанная масса является длинноволокнистой, исключение составляет размол на гарнитуре со скосом фаски  $30^\circ$ , что подтверждается наличием интенсивного размола с эффектом рубки (рис. 2).

На рисунке 4 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  $15^\circ$  величина разрывной длины значительно выше, чем для гарнитуры имеющей скос кромок  $30^\circ$ . Вместе с тем разница в количественных значениях разрывной длины для гарнитур не имеющих фаски и гарнитур имеющих фаску  $5^\circ$  и  $15^\circ$  мало отличаются друг от друга. Это объясняется тем, что, как указывалось ранее для этой конструкции гарнитуры наблюдается интенсивная рубка с малой фибрилляцией, отсюда и малое содержание крупной фракции волокнистой суспензии согласно рисунку 3.

**Выводы.** 1. Ударное воздействие, которое удалось создать в дисковой мельнице, при размоле на радиальной ножевой гарнитуре с различным скосом фасок позволяет получить качественную, длинноволокнистую массу, однако вместе с этим следует отметить, что увеличение скоса фаски до  $30^\circ$  приводит к интенсивной рубке и низкой фибрилляции волокнистой массы.

2. Исследованиями подтверждается повышение физико-механических характеристик бумажных отливок при использовании гарнитуры без скоса фаски и с углами скоса  $5^\circ$  и  $15^\circ$  в сравнении с гарнитурой, имеющей скос фаски  $30^\circ$ .

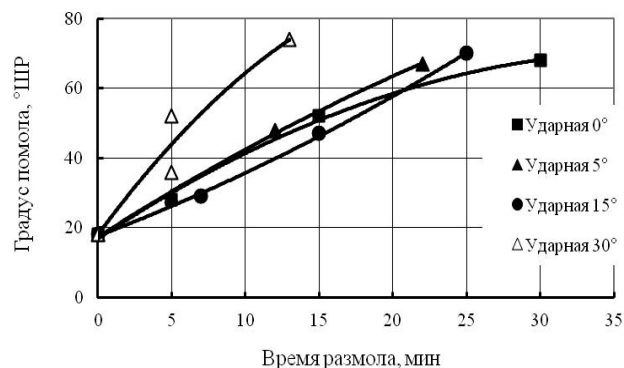


Рис. 2. Зависимость прироста степени помола от времени размола

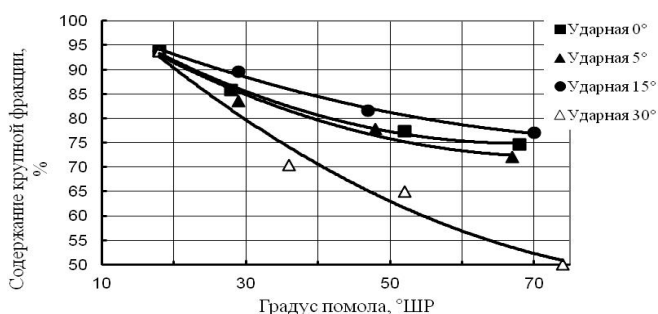


Рис. 3. Зависимость содержания крупной фракции от градуса помола

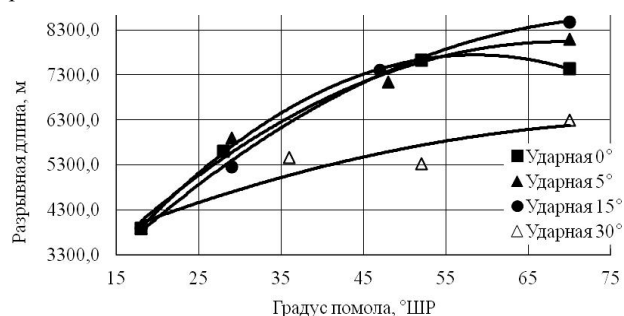


Рис. 4. Зависимость разрывной длины от градуса помола

## 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.
2. Легоцкий С.С., Гончаров В.Н. Размалывающее оборудование и подготовка бумажной массы. М., 1990. 224 с.
3. Ковалев В.И. Размол волокнистых полуфабрикатов при различном характере построения рисунка ножевой гарнитуры: дис. ... канд. техн. наук. Красноярск, 2007. 209 с.

## РАСЧЕТ ОБЪЕМА, СУСПЕНЗИИ ПРИХОДЯЩЕЙСЯ НА ПРИЕМНОЕ УСТРОЙСТВО ПОДВИЖНОЙ ПРЕГРАДЫ БЕЗНОЖЕВОЙ РАЗМОЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

**Р.А. Марченко, Ю.Д. Алашкевич**

*Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049  
(Россия), e-mail: r.a.marchenko@mail.ru*

В лаборатории кафедры «Машины и аппараты промышленных технологий» Сибирского государственного технологического университета проводятся исследования по изучению механизма размола волокнистых материалов с использованием комбинированной установки типа «струя – преграда».

Учитывая, что данная установка включает в себя два способа размола (ножевой и безножевой), мы имеем возможность регулировать долю воздействия того или иного способа, и таким образом обеспечивать необходимое качество обработки волокна [1]. Для выделения безножевого способа размола воздействие ножевой гарнитуры в установке можно исключить двумя способами.

С этой целью ротор ножевой гарнитуры установки оставляют неподвижным, и размол массы представляет собой безножевой способ с неподвижной преградой. Для того чтобы проводить безножевой размол с подвижной преградой, устанавливается максимальный зазор между ножами ротора и статора, (0,001 м) таким образом, ножевая часть мельницы не влияет на интенсивность размола.

Процесс размола волокнистых материалов в безножевой установке «струя – преграда» зависит от многих факторов, среди которых определяющими являются: характер взаимодействия струи с преградой, скорость истечения струи, форма и характер преграды, расстояние от насадки до преграды, форма насадки, ее диаметр и др.

Известно, что бумага полученная из волокнистых материалов, предварительно подвергшихся размолу безножевым способом, оказывается значительно прочнее, нежели бумага, из волокон полученных ножевым размоллом [1]. При имеющихся положительных особенностях такого рода аппаратов, все они имеют существенный недостаток, не позволяющий им найти широкое использование в промышленности. Этим недостатком является большой расход электроэнергии, который на порядок и более превосходит традиционные ножевые способы размола. Основной причиной такого положения является недостаточная изученность механизма разработки волокон в этих аппаратах и невозможность в связи с этим оптимизации процесса.

Из количественного анализа силовых воздействий на волокно при обработке волокнистой массы в безножевой установке, среди которых усилия от касательных напряжений сдвига, при протекании суспензии через отверстие насадки, силы лобового удара струи о преграду и силы растекания суспензии по преграде недостаточны для разрушения волокна. Тем не менее разрушение волокон при обработке в такого рода установках происходит. Основным разрушающим эффектом при этом по нашему представлению является эффект кавитации, возникающий в момент контакта струи жидкости с преградой [1]. Этот эффект, на наш взгляд, зависит от характера движения струи и процесса контакта этой струи с преградой. Механизм воздействия на волокно при контакте струи с преградой зависит от многих факторов, в числе которых немаловажную роль играет частота контактов струи суспензии с преградой, зависящая от диаметра турбины, частоты ее вращения и числа лопастей на турбине.

Рассмотрим движение лопасти относительно струи. Для этого предполагаем, что струю оставляем неподвижной, а ось рабочего колеса перемещаем параллельно оси струи со скоростью  $c$  [2].

Вращение рабочего колеса с угловой скоростью  $\omega$  и прямолинейно-поступательное перемещение его оси со скоростью  $c$  соответствуют качению без скольжения образующего круга, соосного с рабочим колесом, радиусом

$$a = \frac{c}{\omega}, \quad (1)$$

по горизонтальной плоскости со скоростью оси –  $c$ . При этом любая точка внутри этого круга описывает укороченную циклоиду (или трохоиду). Но все точки рабочего колеса и, следовательно, лопасти находятся внутри образующего круга. Действительно, диаметр рабочего колеса заведомо меньше диаметра образующего круга:

$$D_1 < 2 \cdot a. \quad (2)$$

Так как всегда  $c > u$ , а из (1)  $c = \omega \cdot a$  и  $u = \omega \cdot D_1/2$ , то есть любая точка лопасти рабочего колеса описывает в рассматриваемом относительном движении укороченную трохоиду.

Рассмотрим траектории сходственных точек двух смежных лопастей. Пусть точка  $k$  будет точкой входной кромки одной из лопастей, а точка  $n$  – сходственной точкой соседней лопасти, вступающей в зону действия струи раньше первой. Тогда траектория точки  $k$  определится уравнением

$$x_k = a \cdot t - r_k \cdot \sin t; \quad y_k = r_k \cdot \cos t, \quad (3)$$

а точки  $n$  — уравнением

$$\left. \begin{aligned} x_n &= a \cdot (t' + \Delta t_n) - r_n \cdot \sin t' \\ y_n &= r_n \cdot \cos t' \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Так как  $n$  и  $k$  сходственные точки,  $r_n = r_k$  и, эти точки принадлежат соседним лопастям,  $\Delta t_n = 2 \cdot \pi / z$ , где  $z$  — число лопастей рабочего колеса.

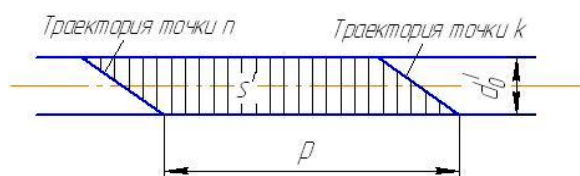
Следовательно,

$$\begin{aligned} x_k &= a \cdot t - r_k \cdot \sin t; \quad y_k = r_k \cdot \cos t; \\ x_n &= a \cdot (t + \Delta t_n) - r_n \cdot \sin t = 2 \cdot \pi \cdot a / z + a \cdot t - r_k \cdot \sin t = x_k + 2 \cdot \pi \cdot a / z; \\ y_n &= r_n \cdot \cos t = r_k \cdot \cos t = y_k. \end{aligned}$$

Таким образом, траектория точки  $n$  смещена относительно траектории точки  $k$  по оси абсцисс (рис. 1) на величину

$$\Delta x_n = 2 \cdot \pi \cdot a / z = p. \quad (5)$$

Рис. 1. Отрезки траекторий двух сходственных точек соседних лопастей, приходящиеся на зону действия струи при входе лопасти в струю



Назовем величину  $p$  приведенным шагом рабочего колеса, а величину

$$\Delta t_w = 2 \cdot \pi / z \quad (6)$$

угловым шагом. Тогда

$$p = \Delta t_w \cdot a$$

Отрезки траекторий точек  $k$  и  $n$ , приходящиеся на зону действия струи при входе лопасти в струю (рис. 1), ограничивают продольное сечение участка струи, подлежащего использованию на второй лопасти (на рисунке заштриховано) [2]. Площадь этого сечения

$$S' = p \cdot d'_o.$$

где  $d'_o$  — ширина продольного сечения струи, зависящая от диаметра струи  $d_o$  и расстояния от плоскости сечения до оси струи  $b'$ :

$$d_o^I = 2 \sqrt{\left(\frac{d_o^I}{2}\right)^2 - (b^I)^2} \quad (7)$$

Эта зависимость очевидна из рассмотрения схемы поперечного сечения струи (рис. 2).

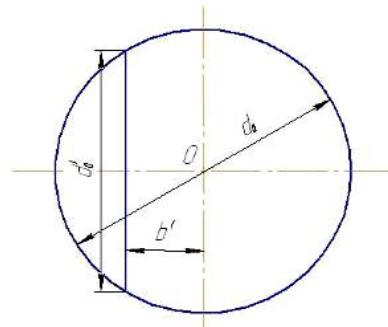


Рис. 2. Схема поперечного сечения напорной струи

Смещая плоскость продольного сечения параллельно самой себе, т. е. изменяя величину  $b'$  (но не выходя за пределы струи), будем иметь сечения струи различной ширины  $d_o'$  и, следовательно, различной площади  $S'$ . Приведенный шаг  $p$  в соответствии с формулой (6) одинаков для всех продольных сечений и, следовательно, для всего участка струи, подлежащего использованию на второй лопасти. Объем этого участка

$$V' = \frac{\rho \cdot \pi \cdot d_o^2}{4} \cdot p \quad (8)$$

Подставляя сюда значение  $p$  по формуле (6), получим следующее выражение для объема участка струи, подлежащего использованию одной лопастью:

$$V' = \frac{2 \cdot \pi^2 \cdot a}{4 \cdot z} \cdot d_o^2 = \frac{4,93}{z} \cdot a \cdot d_o^2 \quad (9)$$

Зная скорость истечения струи и угловую скорость рабочего колеса при различном количестве лопастей, можно определить объем струи, приходящейся на одну лопасть при различном количестве контактов (рис. 3).

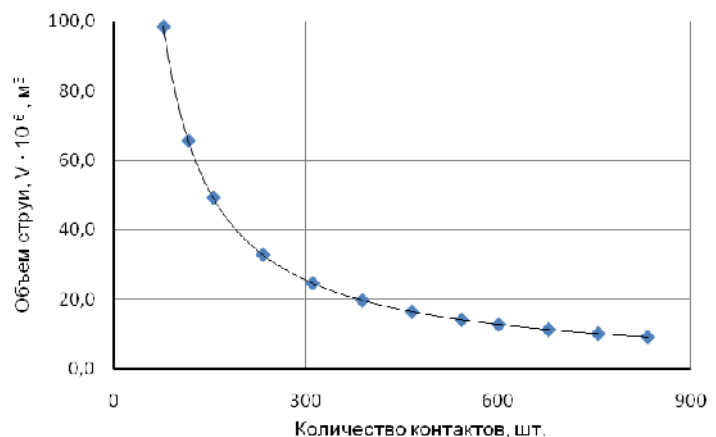


Рис. 3. Зависимость объема струи, приходящейся на одну лопасть при различном количестве контактов

Таким образом, с увеличением количества контактов происходит снижение объема струи приходящейся на одну лопасть, поскольку при большой частоте ротора турбины происходит перекрытие лопастями друг друга.

### Список литературы

1. Алашкевич Ю.Д. и др. Гидродинамические явления при безножевой обработке волокнистых материалов. Красноярск, 2004. 80 с.
2. Эдель Ю.У. Ковшовые гидротурбины. Л., 1980. 285 с.

# РЕГРЕССИОННЫЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА РАЗМОЛА ВОЛОКНИСТОЙ МАССЫ В УСТАНОВКЕ С ИНЕРЦИОННЫМ ДВИЖЕНИЕМ РАБОЧИХ ТЕЛ

**И.А. Воронин, Ю.Д. Алашкевич**

*Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: ivan\_voronin@list.ru*

В лаборатории кафедры «Машины и аппараты промышленных технологий» ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный технологический университет» проводятся исследования процесса размола на установке с инерционным движением рабочих тел. Размол волокнистого материала в таком аппарате производится путем перекачивания инерционного тела по внутренней стенке размольного барабана под действием центробежной силы и силы трения скольжения, возникающей при вращении размольного барабана вокруг центрального вала и собственной оси [1].

Волокна обрабатываются между двумя рабочими поверхностями. Первая поверхность представляет собой инерционное тело, имеющие на боковой поверхности соответствующий зубчатый профиль, вторая – стенка барабана, имеющая наклонную накатку – насечку.

На экспериментальную установку получен патент на изобретение РФ [2].

Целью экспериментальных исследований является получение математических моделей, описывающих исследуемый объект, т.е. отыскание зависимости каждой из выходных величин объекта от варьируемых факторов. С помощью разработанных математических моделей можно определить интересующие характеристики объекта, результаты влияния на него тех или иных факторов, оптимальные режимы функционирования и способы управления объектом.

Важным этапом экспериментальных исследований является планирование эксперимента. Планирование эксперимента – это постановка и реализация опытов по некоторой заранее составленной схеме, обладающей некоторыми оптимальными свойствами. При этом необходимо обеспечить минимальное количество опытов; одновременное варьирование всеми факторами, определяющими протекание процесса, по специальным алгоритмам, правильную обработку и интерпретирование результатов эксперимента [3, 4].

В данной работе был использован метод математического планирования с целью получения математического описания процесса размола в установке с инерционным движением рабочих тел.

Для получения регрессионных зависимостей входных параметров от параметров процесса размола нами был спланирован и реализован план второго порядка Бокса-Бенкина. Выбор плана определяется следующими достоинствами:

- для его реализации требуется сравнительное небольшое число опытов;
- коэффициенты регрессии вычисляются по простым формулам, независимо друг от друга и с одинаковыми минимальными дисперсиями;
- полученное уравнение регрессии дает одинаковую погрешность выходного параметра на одном и том же расстоянии от центра эксперимента не зависимо от сочетания входных факторов [5].

Таблица 1. Матрица планирования эксперимента по плану Бокса-Бенкина

| № опыта | $X_1$ | $X_2$ | $X_3$ |
|---------|-------|-------|-------|
| 1       | 0     | 0     | 0     |
| 2       | -1    | -1    | 0     |
| 3       | 1     | -1    | 0     |
| 4       | -1    | 1     | 0     |
| 5       | 1     | 1     | 0     |
| 6       | -1    | 0     | -1    |
| 7       | 1     | 0     | -1    |
| 8       | 0     | 0     | 0     |
| 9       | -1    | 0     | 1     |
| 10      | 1     | 0     | 1     |
| 11      | 0     | -1    | -1    |
| 12      | 0     | 1     | -1    |
| 13      | 0     | -1    | 1     |
| 14      | 0     | 1     | 1     |
| 15      | 0     | 0     | 0     |

При помощи пакета программы STATGRAPHICS® Plus Version 5.0 [4] построена матрица планирования эксперимента, реализованная по плану Бокса-Бенкина, представленная в таблице 1.

На основании литературных источников и теоретических расчетов были выявлены основные технологические и конструктивные параметры размольной установки, оказывающие наибольшее влияние на процесс размола, качественные показатели целлюлозного волокна, а также физико-механические характеристики готовых отливок. Входные и выходные параметры представлены в таблице 2.

Уравнение регрессии для трехфакторного эксперимента, реализованного по плану Бокса-Бенкина в общем виде примет вид

$$Y=A_0+A \cdot X_1+B \cdot X_2+C \cdot X_3+AA \cdot (X_1)^2+AB \cdot X_1 \cdot X_2+AC \cdot X_1 \cdot X_3+BB \cdot (X_2)^2+BC \cdot X_2 \cdot X_3+CC \cdot X_3^2 \quad (1)$$

Значимость коэффициентов регрессии была проведена по известной методике с помощью t-критерия Стьюдента, адекватность полученных математических моделей была определена с помощью F-критерия Фишера.



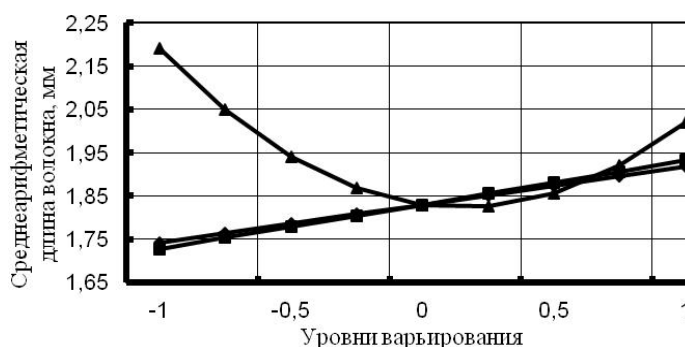
Таблица 2. Параметры многофакторного эксперимента.

| Параметры                                                                           | Обозначения |                 |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------|-----------------|
|                                                                                     | Натуральное | Нормализованное |
| Входные параметры (управляемые факторы)                                             |             |                 |
| Скорость вращения инерционного тела, $c^{-1}$                                       | $v$         | $X_1$           |
| Концентрация массы, %                                                               | $c$         | $X_2$           |
| Угол установки ножей на инерционном теле, град                                      | $\alpha$    | $X_3$           |
| Выходные параметры (контролируемые факторы)                                         |             |                 |
| Изменение бумагообразующих показателей волокнистой массы при размоле                |             |                 |
| Среднеарифметическая длина волокна, мм                                              | $L_a$       | $Y_1$           |
| Межволоконные силы связи, Па                                                        | $\sigma$    | $Y_2$           |
| Изменение физико-механических свойств готовых отливок при размоле волокнистой массы |             |                 |
| Разрывная длина, м                                                                  | $L$         | $Y_3$           |
| Сопrotивление излому (число двойных перегибов), ч. дв. пер                          | $U$         | $Y_4$           |
| Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/т                                             | $T$         | $Y_5$           |

Ниже приведена разработанная математическая модель с нормализованными обозначениями факторов:  
*Среднеарифметическая длина волокна при 60 °ШР:*

$$Y_1 = 1,65 + 0,0713 \cdot x_1 + 0,0875 \cdot x_2 - 0,0588 \cdot x_3 - 0,0525 \cdot x_1^2 + 0,1975 \cdot x_3^2 \quad (2)$$

Рассмотрим влияние технологических параметров на длину волокна при градусе помола 60 °ШР (рис.).



Влияние технологических параметров на длину волокна при градусе помола 60 °ШР.  $x_1$  – частота вращения инерционных тел, об./мин;  $x_2$  – концентрация волокнистой суспензии, %;  $x_3$  – угол установки ножей на инерционном теле, град.

Из формы поверхности отклика (см. рис.) видно, что в той или иной степени все управляемые факторы оказывают влияние на изменение длины волокна в процессе размола волокнистой суспензии. Однако наибольшее влияние на длину волокна оказывает угол установки ножей на инерционном теле и концентрация волокнистой суспензии.

**Выводы.** В качестве основного метода получения математического описания процесса размола в размольной установке с инерционным движением рабочих тел нами был принят активный многофакторный эксперимент. А в качестве плана многофакторного эксперимента был выбран план второго порядка Бокса-Бенкина, который, по нашему мнению, наилучшим образом подходит для описания сложного исследуемого процесса.

Представлены математические модели для всех исследуемых факторов с нормализованными обозначениями факторов. Все разработанные и представленные математические модели проверены и оценены на адекватность.

### Список литературы

1. Воронин И.А., Алашкевич Ю.Д. Особенности предварительной обработки волокнистых полуфабрикатов нетрадиционным способом // Энергосберегающие процессы и аппараты в пищевых и химических производствах: сб. ст. междунар. науч.-техн. интернет-конф. Воронеж, 2001. С. 35–38.
2. Патент №2314381 (РФ). Центробежный размалывающий аппарат / Ю.Д. Алашкевич, В.И. Ковалев, И.А. Воронин, В. Г. Васютин / 20.09.2009. БИ № 26.
3. Пижурин А.А. Основы научных исследований: учебник для вуза. М., 2005. 305 с.
4. Матыгулина В.Н. Подготовка древесноволокнистых полуфабрикатов в производстве древесноволокнистых плит сухим способом : дис. ... канд. техн. наук. Красноярск, 2007. 156 с.
5. Пен Р.З., Менчер Э.М. Статистические методы в бумажной промышленности. М., 1978. 120 с.

# УТОЧНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА РАЗМОЛА ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ В НОЖЕВЫХ РАЗМАЛЫВАЮЩИХ МАШИНАХ

А.А. Дирацуян<sup>1</sup>, Е.Е. Нестеров<sup>2</sup>, Ю.Д. Алашкевич<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: anna\_diracuyn@mail.ru

<sup>2</sup>Красноярский государственный аграрный университет, ул. Мира, 90, Красноярск, 660049 (Россия)

Основные технологические параметры процесса размола влияют на качественные показатели готовой продукции и энергосиловые характеристики процесса размола. Уточнение технологических параметров процесса размола позволит осуществлять рациональное использование электроэнергии и сырьевой базы.

В размалывающих машинах существенным параметром, формирующим значимую технологическую величину секундной режущей длины, является количество точек пересечения режущих кромок ножей ротора с ножами статора. На количество точек пересечения влияют конструктивные особенности рисунка ножевой гарнитуры дисковых мельниц, такие как ширина ножа, ширина ячейки и угол установки ножей. Каждая точка пересечения формирует поверхность размола в виде ромба [1], а при нулевом угле скрещивания в виде прямоугольника.

Баланс между параметрами секундной режущей длиной и поверхностью размола, позволит достичь более эффективного воздействия на волокно, с точки зрения фибриллирования. В ряде работ по данному направлению исследователи пытаются увеличить значение секундной режущей длины путем увеличения количества ножей гарнитуры, за счет уменьшения их ширины и угла установки. Это приводит к увеличению числа точек пересечения режущих кромок ножей.

Ранее было доказано [2], что отношение величины секундной режущей длины к количеству точек пересечения (формируемых за один оборот ротора относительно статора), позволяет ввести в расчет новый технологический параметр «циклическая элементарная длина,  $L_{\omega,эл}$ , м», который более объективно, чем параметр секундная режущая длина, характеризует механизм воздействия ножевой гарнитуры на волокно.

$$L_{\omega,эл} = \frac{L_s \cdot 60}{n \cdot t \cdot \left( \frac{2\pi}{\psi} \right)}, \text{ м} \quad (1)$$

где  $2\pi/\psi$  – количество секторов на диск;  $\psi$  – угол при вершине сектора, град;  $n$  – частота вращения ротора, об/мин;  $t$  – количество точек пересечения, в пределах одного сектора;  $L_s$  – секундно-режущая длина (определяемая по программе в среде Matlab), м/с [3].

Циклическая элементарная длина позволяет найти баланс между значениями секундной режущей длины и поверхности размола, характеризующих рубку и фибриллирование волокна. Установлено, что с увеличением циклической элементарной длины ножевой гарнитуры качественные показатели процесса размола повышаются и происходит уменьшение коэффициента укорочения волокна, а увеличение количества точек контакта приведет к уменьшению величины циклической элементарной длины, что может снизить качество помола.

Представленные выше выводы были впервые сформулированы для дисковых мельниц с секторной ножевой гарнитурой с прямолинейными параллельными ножами постоянной ширины [1]. Далее провели анализ технологических параметров процесса размола волокнистых материалов в центробежно-размольных установках (ЦРА) с планетарным движением инерционных тел различного профиля и при получении древесноволокнистого полуфабриката на рафинере Ц-230.

Конструктивные особенности установок (ЦРА) с планетарной системой движения размольных тел и рафинера позволили упростить формулу (1) определения циклической элементарной длины.

В ЦРА размол волокнистого материала производится путем перекачивания инерционного тела по внутренней стенке размольного стакана под действием центробежной силы, возникающей при вращении размольного стакана вокруг центрального вала и собственной оси. Волокна обрабатываются между двумя рабочими поверхностями инерционными телами, имеющими на боковой поверхности соответствующий зубчатый профиль и внутренней поверхностью стаканов имеющей наклонную накатку – насечку.

Для исследования технологических показателей размольной установки ЦРА была поставлена задача оценки влияния углов скрещивания режущих кромок инерционного тела и насечки.

Вычисление и анализ значений циклической элементарной длины для ЦРА проводили для конструктивных параметров инерционных тел имеющих различный профиль. Были изготовлены инерционные тела с различными углами установки ножей по отношению к горизонту 33, 55, 90, 135°, что при фиксированном угле наклона насечки барабана 55°, позволило получить угол скрещивания равный 22, 0, 35, 80°.

Для этого пришлось преобразовать имеющуюся формулу циклической элементарной длины полученной для дисковых мельниц для соответствующей установки.

Циклическая элементарная длина ЦРА определяется по следующей формуле (2):

$$L_{\omega, \text{эл.}} = \frac{L_s \cdot 60}{n \cdot t}, \text{ м} \quad (2)$$

где  $t$  – количество контактов режущих кромок инерционного тела и насечки барабана, шт.  $L_s$  – секундная режущая длина, м/с;  $n$  – частота вращения ротора, об/мин.

Секундная режущая длина определялась по традиционной формуле [4].

Угол скрещивания режущих кромок  $0^\circ$ , позволяет повысить значение циклической элементарной длины за счет уменьшения количества контактов режущих кромок при заметном повышении секундной режущей длины.

Далее произвели анализ технологических параметров размола щепы при получении древесноволокнистого полуфабриката на рафинере Ц-230 [5].

При производстве ДВП мокрым способом соответствующих ГОСТ 4598-86 качественные характеристики древесноволокнистой массы и физико-механических свойств готовой плиты зависят от конструктивных особенностей размалывающих органов установки рафинера Ц-230. Особенностью процесса получения древесноволокнистого полуфабриката в рафинере Ц-230 является размол технологической щепы при высокой концентрации (более 40%). Ротор в виде крестовины имеет четыре кармана для размещения древесной массы, статор имеет форму цилиндра с гребенчатыми планками по образующей цилиндра, профиль планок имеет ножи, пересечение режущих поверхностей кромок крестовины происходит по всей длине ножа статора. Угол скрещивания режущих кромок составляет  $0^\circ$  в результате поверхность размола будет иметь форму прямоугольника, точка пересечения режущих кромок сливается в линию, направленную по плоскости расположения ножей, что соответствует одному контакту, поэтому в этом случае показатель циклической элементарной длины имеет максимальное значение.

Ввиду вышесказанного был произведен расчет циклической элементарной длины для рафинера рассматриваемой конструкции по формуле (2), с уточнением того, что  $t$  – количество контактов режущих кромок крестовины ротора с режущими крошками гребенчатых планок статора.

Для повышения эффективности размола на установке рафинер Ц-230 необходимо увеличить значение показателя циклической элементарной длины. Это возможно за счет увеличения количества ножей на гребенчатых планках и количества граней крестовины размалывающей установки, при этом количество контактов ножей ротора с ножами статора должно остаться прежним. После того как на каждой гребенчатой планке был добавлен нож, циклическая элементарная длина увеличилась.

С целью подтверждения вышеизложенных теоретических предположений был изготовлен комплект гребенчатых планок статора с большим числом ножей и реализован эксперимент с установленными оптимальными технологическими и конструктивными параметрами процесса размола в одну ступень на рафинер Ц-230, что обеспечило более высокое качество древесной массы и физико-механических свойств плиты при всех прочих равных условиях. Увеличились: степень помола массы с 19 до 24 ДС, фракционный показатель качества с 34 до 36 г, прочность плиты с 38 до 42 МПа, а также плотность плиты с 854 до 880 кг/м<sup>3</sup>.

Как показали исследования процесса размола выводы, представляемые для дисковых мельниц, остаются справедливыми и для установки с инерционным движением размольных тел [5], и при получении древесноволокнистого полуфабриката на рафинере Ц-230.

Теоретические исследования технологических параметров процесса размола волокнистых материалов позволили спроектировать новые размольные тела и установку одноступенчатого размола древесноволокнистых полуфабрикатов. Спроектированные эффективные установки позволили получить высокое качество готовой продукции при снижении энергозатрат по сравнению с ранее эксплуатируемыми машинами.

### Список литературы

1. Набиева А.А. Оценка влияния и совершенствование основных технологических параметров ножевых размалывающих машин : дис. ...канд. техн. наук. Красноярск, 2004. 182 с.
2. Нестеров Е.Е., Дирацун А.А., Кожухов В.А., Алашкевич Ю.Д. Универсализация расчета технологических параметров ножевых гарнитур размалывающих машин // Молодые ученые в решении актуальных проблем науки: Всероссийская НПК. Красноярск, 2011. Т. II. С. 36–38.
3. Заявка №2009613683 (РФ). Численный метод определения секундной режущей длины секторной ножевой гарнитуры дисковых мельниц с параллельными прямолинейными ножами постоянной ширины / А.А. Набиева, Е.Е. Нестеров, Ю.Д. Алашкевич, Д.С. Карпенко // 10.07.2009.
4. Легоцкий С.С., Гончаров В.Н. Размалывающее оборудование и подготовка бумажной массы. М., 1990. 24 с.
5. Зырянов М.А., Чистова Н.Г., Дирацун А.А. Влияние конструктивных параметров процесса размола щепы в одну ступень на качественные характеристики древесноволокнистого полуфабриката и готовой плиты // Химия растительного сырья. 2011. №4. С. 305–309.

# ВЛИЯНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ ВОЛОКНИСТЫХ СУСПЕНЗИЙ НА КАЧЕСТВЕННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА БЕЗНОЖЕВОГО РАЗМОЛА

А.А. Ерофеева, Ю.Д. Алашкевич

Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: annakrasnoyarsk@rambler.ru

Процесс размола связан с перемещением больших масс волокнистых суспензий в рабочих органах размалывающих машин, что сказывается как на самом процессе размола, так и на энергозатратах при перемещении волокнистой суспензии. В связи с этим, эффективность размольного оборудования может быть обеспечена на основе знания гидродинамических процессов, происходящих при взаимодействии рабочих органов размольного оборудования с волокнистой суспензией. При течении волокнистых суспензий, базовой реологической особенностью является их вязкость, которая позволяет судить о внутренних силах, действующих в потоке.

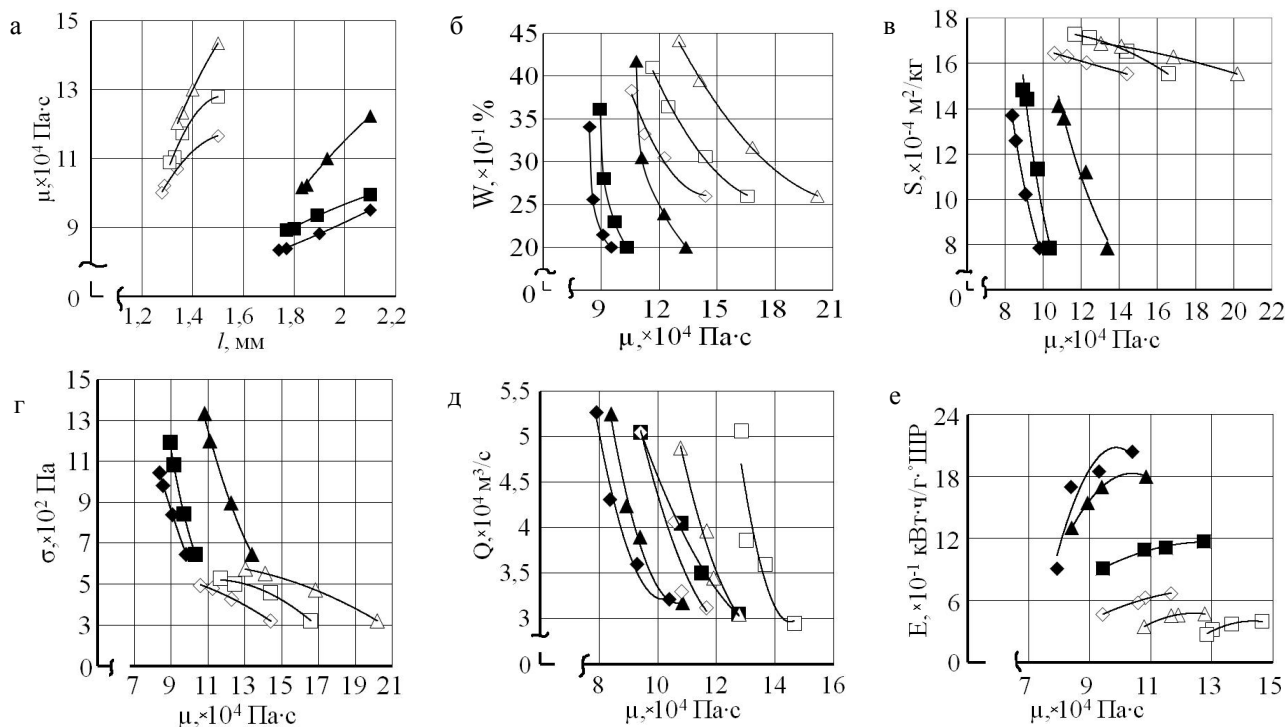
Для того чтобы наиболее полно судить о направлении процесса размола (в сторону поперечного укорочения волокон или в направлении продольного их фибриллирования), необходимо контролировать бумагообразующие свойства волокнистой массы и физико-механические показатели отливок.

Вышеизложенное определяет необходимость проведения исследовательских работ, посвященных созданию новых способов определения коэффициента динамической вязкости волокнистых суспензий и выявлению зависимости процесса размола волокнистых полуфабрикатов от коэффициента динамической вязкости [1].

Принцип определения коэффициента динамической вязкости волокнистых суспензий с использованием вискозиметра заключается в определении разности скоростей истечения исследуемых жидкостей и контроля времени их истечения, а также применения зависимости И. Ньютона [2].

Для проведения исследования качественных показателей процесса размола была использована экспериментальная безножевая размольная установка типа «струя – преграда» [3–6].

Экспериментальные данные по изучению влияния коэффициента динамической вязкости волокнистых суспензий на бумагообразующие свойства и физико-механические показатели готовых отливок получены на основании результатов обработки бисульфитной небеленой целлюлозы и макулатуры марки МС – 1А концентраций 0,5; 1,0; и 1,5%, при скорости истечения струи из насадки от  $\approx 150$  до  $\approx 188$  м/с, при температуре 35 °С и приросте степени помола до 70° ШР (рис.).



Целлюлоза: ■ –  $t = 25$  °С, ▲ –  $t = 35$  °С, ◆ –  $t = 45$  °С; Макулатура: □ –  $t = 25$  °С, Δ –  $t = 35$  °С, ◇ –  $t = 45$  °С

Зависимость бумагообразующих свойств (а – в), физико-механических показателей готовых отливок (г) и энергосиловых параметров (д, е) от коэффициента динамической вязкости волокнистых суспензий

Графики, представленные на рисунках а–г, показали, что с уменьшением значений коэффициента динамической вязкости волокнистых суспензий наблюдается рост показателей качества помола бумажной массы и физико-механических характеристик бумажных отливок. Автор работы [7] объясняет это тем, что при размол волокон подвергаются воздействию гидродинамических сил, приводящих к протеканию сложных физико-химических процессов в структуре волокон. В результате, происходит некоторое укорочение волокон, поверхностное расщепление и расчесывание в продольном направлении фибриллярной структуры, 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. В результате увеличивается удельная поверхность волокон. В свою очередь, в процессе размол происходит более упорядоченное ориентирование волокон в потоке, что соответствует лучшему развитию внешней удельной поверхности за счет лучшего проникновения молекул воды в межфибрилярное пространство. Экспериментальные исследования по изучению влияния коэффициента динамической вязкости волокнистых суспензий на энергосиловые параметры показали, что изменение вязкости отражается как на производительности размольной установки, так и на удельном расходе электроэнергии. Из рисунка д следует, что с уменьшением коэффициента динамической вязкости волокнистых суспензий производительность размольной установки увеличивается. В тоже время, уменьшение коэффициента динамической вязкости суспензии приводит к снижению удельного расхода электроэнергии (рис. е), причем для целлюлозы эта тенденция выше, в сравнении с макулатурой [8].

Анализируя графические зависимости, можно отметить, что коэффициент динамической вязкости волокнистых суспензий, качественные характеристики бумагообразующих и физико-механических свойств, затраты электроэнергии на размол, а также производительность размольной установки зависят от одних и тех же факторов.

### Список литературы

1. Ерофеева А.А. Безножевой размол волокнистых полуфабрикатов с учетом реологических особенностей суспензий : автореф. дис. ... канд. техн. наук. Красноярск, 2012. 19 с.
2. Патент №2441217 (РФ). Способ измерения вязкости неньютоновских жидкостей / Ю.Д. Алашкевич, В.И. Ковалев, А.А. Ерофеева / 27.01.2012, БИ. №3.
3. Патент №2196859 (РФ). Установка для измельчения волокнистого материала / Ю.Д. Алашкевич, В.И. Ковалев, В.М. Ширенин, А.И. Невзоров / 20.01.2003, БИ №2.
4. Патент №2209264 (РФ). Установка для измельчения волокнистого материала / Ю.Д. Алашкевич, В.И. Ковалев, В.М. Ширенин / 27.07.2003, БИ. №21.
5. Патент №2363792 (РФ). Установка для измельчения волокнистого материала / Ю.Д. Алашкевич, В.И. Ковалев, А.И. Невзоров, Р.А. Марченко / 10.08.2009, БИ. №22. 8 с.
6. Решение о выдаче патента на изобретение на заявку 2010126437/13 (037670) (РФ). Установка для измельчения волокнистого материала / Ю.Д. Алашкевич, В.И. Ковалев, А.А. Ерофеева / 28.06.2010.
7. Ковалев В.И. Размол волокнистых полуфабрикатов при различном характере построения рисунка ножевой гарнитуры : автореф. дис. ... канд. техн. наук. Красноярск, 2007. 22 с.
8. Ерофеева А.А. Безножевой размол волокнистых полуфабрикатов с учетом реологических особенностей суспензий : дис. ... канд. техн. наук. Красноярск, 2012. 135 с.

### ЭФФЕКТ ПРОСКАЛЬЗЫВАНИЯ РЕЖУЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НОЖЕВЫХ МАШИН

**В.И. Ковалев, Ю.Д. Алашкевич**

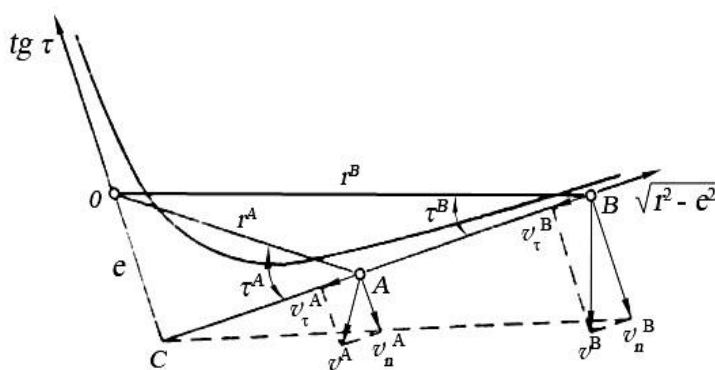
*Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049  
(Россия), e-mail: mapt@sibstu.kts.ru*

**Введение.** Известно, что окружная скорость вращающегося рабочего элемента раскладывается на нормальную и касательную составляющие, что характерно и для дисковых мельниц. В процессе поиска авторами была выявлена аналогия в работе ножевых размалывающих машин и ножниц. Был проведен сопоставительный анализ их работы.

**Графоаналитический эксперимент (см. рисунок).** При разложении окружной скорости  $v$  произвольной точки  $A$  режущей кромки  $CB$  ножниц, вращающейся относительно центра  $O$ , на составляющие  $v_n$  и  $v_\tau$ , их соотношение можно определить из зависимости [1]

$$\operatorname{tg} \tau = \frac{v_{\tau}}{v_n}, \quad (1)$$

где:  $\tau$  – угол между прямой режущей кромкой  $CB$  и радиусом  $r$ , м;  $v_n$  – нормальная составляющая окружной скорости  $v$ , м/с;  $v_{\tau}$  – касательная составляющая окружной скорости  $v$ , м/с.



Соотношение касательной и нормальной составляющих окружной скорости прямого лезвия ножиц, при движении вдоль него от центра  $O$  к периферии

В работе В.П. Горячкина [1] характер изменения угла  $\tau$ , при движении точки  $A$  пресечения режущей кромки  $CB$  с кромкой второго лезвия (на рисунке 1 не изображено), представлен аналитически

$$\operatorname{tg} \tau = \frac{e}{\sqrt{r^{A^2} - e^2}}, \quad (2)$$

где  $e$  – эксцентриситет режущей кромки  $CB$  относительно центра  $O$ , м;  $r^A$  – расстояние от центра  $O$  до произвольной точки  $A$ .

Приравняв правые части (1) и (2), получим

$$\frac{v_{\tau}}{v_n} = \frac{e}{\sqrt{r^{A^2} - e^2}}. \quad (3)$$

При движении от центра вращения  $O$  к периферии, проекции скорости  $v$  на вращающуюся режущую кромку  $CB$  равны ее касательной составляющей  $v_{\tau}$  и постоянны по величине во всех точках этой кромки [1]. Известно, что при радиальном исполнении имеет место преобладание рубящего и режущего воздействия на массу со стороны режущих кромок ножей ротора и статора [2–4]. Можно предположить, что причиной этого служит превалирование нормальных составляющих  $v_n$  и полное отсутствие касательных –  $v_{\tau}$ . Соответственно, превалирование касательных составляющих над нормальными, т. е. при  $v_{\tau} > v_n$ , по – видимому, должно приводить к преобладанию расчесывающего и фибриллирующего эффекта. В связи с этим становится актуальной задача введения нового технологического параметра, который бы показывал долю касательной составляющей –  $v_{\tau}$  (окружной скорости –  $v$  произвольной точки  $A$  режущей кромки  $CB$  ножа ротора) относительно нормальной –  $v_n$ . Применительно к ножницам, данный параметр был выражен В.П. Горячкиным через соотношения (1), (2) (3) и назван коэффициентом скольжения [1]

$$f = \operatorname{tg} \tau = \frac{v_{\tau}}{v_n} = \frac{e}{\sqrt{r^{A^2} - e^2}}. \quad (4)$$

Из рисунка видно, что:

- графически соотношение (4) представляет собой равностороннюю гиперболу, построенную в координатах  $\operatorname{tg} \tau$  и  $v_{\tau}$  [1];
- прослеживается тенденция уменьшения коэффициента скольжения  $f$  при движении от центра  $O$  к периферии. [1].

**Обсуждение результатов** Таким образом, на основе проведенного анализа, можно утверждать, что:

- скольжение вращающейся режущей кромки лезвия ножниц, имеет место в любой точке ее скрещивания с режущей кромкой второго лезвия (условно принимаемого за неподвижное) по всей его длине;
- в ножевых размалывающих машинах по аналогии с ножницами отношение касательной и нормальной составляющих окружной скорости произвольной точки режущей кромки ножа ротора можно также принять за коэффициент скольжения;
- предложенная методика расчета величины коэффициента скольжения, применительно к ножевым размалывающим машинам, на данный момент аналога в целлюлозно-бумажной промышленности не имеет;
- величина коэффициента скольжения имеет тенденцию к уменьшению по мере удаления от оси вращения;
- величина коэффициента скольжения имеет тенденцию к возрастанию по мере увеличения значения угла наклона режущей кромки к радиусу внутренней окружной кромки, проведенному из центра диска в точку их пересечения.

**Выводы.** Результаты проведенного анализа могут служить предпосылками к решению ряда задач, имеющих место при проектировании, изготовлении, эксплуатации новых типов гарнитур и связанных с необходимостью:

- выяснения причины, по которой резание тела прямым движением требует очень значительного усилия, в то время как такой же эффект может быть достигнут при слабом давлении, но со скользящим движением;
- нахождения математических зависимостей для определения *коэффициента скольжения* в произвольной точке сопряжения режущих кромок единичных ножей ротора и статора;
- разработки методики определения средней величины коэффициента скольжения, при самых различных рисунках сопряжения ножевых размалывающих поверхностей дисков ротора и статора.

### Список литературы

1. Горячкин В.П. Собрание сочинений: в 3 т. М., 1968. Т. 3. С. 384.
2. Алашкевич Ю.Д. Основы теории гидродинамической обработки волокнистых материалов в размольных машинах : дис. ... докт. техн. наук. Красноярск, 1986. 170 с.
3. Легоцкий С.С. Размалывающее оборудование и подготовка бумажной массы. М., С. 222.
4. Киселев С.С., Пашинский В.Ф. Эксплуатация и ремонт дисковых и конических мельниц. М., 1979. 208 с.

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПОЛУЧЕНИЯ ДВП СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

**А.В. Антонов, Н.А. Петрушева, Ю.Д. Алашкевич, А.П. Чижов**

*Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049  
(Россия), e-mail: mapt@sibstu.kts.ru*

Древесноволокнистые плиты (ДВП) находят широкое применение в строительстве, производстве мебели, тары, столярных и других изделий и конструкций, защищенных от увлажнения. Это прекрасный материал для облицовки и звукоизоляции стен, полов и потолков жилых зданий, утепления кровель, акустической отделки специальных помещений. Однако наряду с достоинствами ДВП имеют и недостатки. Они обладают высоким водопоглощением (до 18% в сутки), отличаются значительной гигроскопичностью (до 15% в нормальных условиях), при изменении влажности окружающей среды меняют свои размеры, в них могут развиваться древоразрушающие грибы, плиты легче воспламеняются, чем обычная древесина. С целью увеличения водо-, био- и огнестойкости ДВП применяют специальные добавки. Очень важно, чтобы при придании названных свойств ДВП такие показатели, как прочность, плотность, разбухание, водопоглощение соответствовали ГОСТ.

Целью работы являлось построение математической модели получения древесноволокнистых плит со специальными свойствами.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- выбор уровней и интервалов варьирования управляемых факторов;
- определение влияния процесса подготовки волокнистого полуфабриката на прочностные свойства древесноволокнистых плит с вермикулитом;
- получение математической модели объекта.

В качестве управляемых параметров экспериментальных исследований были выбраны:

1) для первой ступени размола – износ сегментов  $L/h$ ;

– зазор между дисками  $z$ , мм;

– скорость оборотов нижнего шнека  $n$ , мин<sup>-1</sup>;

– массовая доля вермикулита в древесноволокнистой композиции  $\omega_в$ , % к а.с.в.;

2) для второй ступени размола – износ сегментов  $L/h$ ;

– зазор между дисками  $z$ , мм;

– концентрация древесноволокнистой массы  $c$ , %;

– массовая доля вермикулита в древесноволокнистой композиции  $\omega_6$ , % к а.с.в.

Контролируемые параметры для многофакторного экспериментов были выбраны следующие:

– потеря массы образца  $\Delta m$ , %;

– время достижения максимальной температуры газообразных продуктов горения  $\tau$ , мин;

– прочность древесноволокнистых плит  $\sigma_{изг}$ , МПа.

Значения уровней и интервалы варьирования факторов представлены в таблицах 1, 2. Верхний, нижний и основной уровни варьирования фактора  $L/h$  соответствуют 90-, 10-, и 50-% износу сегментов гарнитуры размалывающих машин.

К неконтролируемым факторам эксперимента относились не указанные выше геометрические и физико-механические характеристики процесса.

Целью проведения многофакторного эксперимента являлось установление зависимости прочности и горючих свойств трудновоспламеняемых древесноволокнистых плит, изготовленных с добавлением вермикулита от конструктивных и технологических параметров размольных машин.

В результате обработки экспериментальных данных получены уравнения, описывающие необходимые зависимости. Все приведенные ниже математические зависимости представляют собой уравнения регрессии с натуральными обозначениями факторов.

Для дефибратора:

$$\Delta m = 114,19 - 1,55 L/h - 71,4 z - 0,6 n - 1,66 \omega_6 + 0,08 L/h^2 + 0,01 \omega_6^2 + 6,5 L/h z + 0,02 n \omega_6; \quad (1)$$

$$\tau = 22,18 + 0,8 L/h - 49,5 z - 10,8 n + 1,6 \omega_6 + 0,01 L/h^2 - 6 z^2 + 0,32 n^2 - 0,03 \omega_6^2 + 0,95 L/h z - 0,1 L/h n + 0,01 L/h \omega_6 + 0,15 z n - 0,02 n \omega_6; \quad (2)$$

$$\sigma_{изг} = 28,2 + 0,08 L/h + 31,7 z - 1,6 n + 0,07 \omega_6 + 16 z^2 - 0,04 n^2 + 1,9 L/h z - 2,35 z \omega_6 + 0,012 n \omega_6; \quad (3)$$

Анализ уравнений (1, 2) показывает, что наибольшее влияние и на потерю массы образца, и на время достижения максимальной температуры газообразных продуктов горения оказывает варьирование зазора между размалывающими дисками. На наш взгляд это связано с влиянием зазора на степень разработанности древесноволокнистой массы, что, в свою очередь, влияет на способность вермикулита удерживаться в плите. Вторым по влиянию фактором является массовая доля вермикулита в композиции, естественно, что чем больше содержание негорючего компонента в готовой плите, тем ниже показатель потери массы образца после отжига. Анализируя уравнение (3), можно видеть, что для показателя прочности ДВП большое значение будет иметь величина зазора между размалывающими дисками и число оборотов нижнего шнека размольного агрегата, так как достижение максимальных значений прочности возможно лишь при определенной степени разработанности древесноволокнистой массы, что требует увеличения продолжительности размола.

Таблица 1. Уровни и интервалы варьирования факторов для дефибратора

| Наименование фактора                                          | Уровни фактора |        |          | Интервал варьирования |
|---------------------------------------------------------------|----------------|--------|----------|-----------------------|
|                                                               | верхний        | нижний | основной |                       |
| Износ сегментов $L/h$                                         | 10             | 2      | 6        | 4                     |
| Зазор между дисками $z$ , мм                                  | 0,15           | 0,05   | 0,1      | 0,05                  |
| Скорость оборотов нижнего шнека $n$ , об/мин                  | 15,4           | 12     | 13,7     | 1,7                   |
| Массовая доля вспученного вермикулита $\omega_6$ , % к а.с.в. | 50             | 10     | 30       | 20                    |

Таблица 2. Уровни и интервалы варьирования факторов для рафинатора

| Наименование фактора                                          | Уровни фактора |        |          | Интервал варьирования |
|---------------------------------------------------------------|----------------|--------|----------|-----------------------|
|                                                               | верхний        | нижний | основной |                       |
| Износ сегментов $L/h$                                         | 10             | 2      | 6        | 4                     |
| Зазор между дисками $z$ , мм                                  | 0,15           | 0,05   | 0,1      | 0,05                  |
| Концентрация древесноволокнистой массы $c$ , %                | 3,5            | 2,5    | 3        | 0,5                   |
| Массовая доля вспученного вермикулита $\omega_6$ , % к а.с.в. | 50             | 10     | 30       | 20                    |



Для рафинатора:

$$\Delta m = 56,46 - 1,44L/h + 12,3z - 73,8c - 0,97 \omega_g + 0,11 L/h^2 - 12,4c^2 + 0,01\omega_g^2 + 2,65L/h z + 0,01L/h \omega_g - 36zc + 0,3z \omega_g + 0,14 c \omega_g; \quad (4)$$

$$\tau = 4,39 + 0,49 L/h - 0,6 z + 4,3 c + 0,11 \omega_g + 0,013 L/h^2 + 0,003 \omega_g^2 - 0,315 L/h c - 0,08 c \omega_g; \quad (5)$$

$$\sigma_{изз} = 45,05 + 0,58 L/h - 36z + 5,82c - 0,27\omega_g - 60z^2 + 0,92c^2 + 0,002\omega_g^2 - 1,6 L/h z + 0,21 L/h c - 0,01L/h \omega_g + 0,52 z \omega_g - 0,01c \omega_g; \quad (6)$$

Анализ математических зависимостей (4, 5) показывает, что наибольшее влияние на параметры горючести древесноволокнистой плиты с вермикулитом оказывает концентрация массы перед рафинатором, второй по оказываемому влиянию – зазор между дисками рафинатора. Повышение концентрации массы перед рафинатором способствует улучшению показателей горючести древесноволокнистых плит. На наш взгляд это связано с влиянием концентрации древесноволокнистой массы при размоле на качество готовой продукции. При низкой концентрации рафинатор работает в режиме перекачки массы, т. е. в режиме насоса. Наблюдается ухудшение фракционного показателя качества древесного волокна, увеличивается количество перерубленных волокон, плита получается более рыхлая, что способствует распространению огня в плите. Соответственно повышение концентрации массы перед рафинатором благоприятно воздействует на качество получаемого полуфабриката, его волокна хорошо фибриллированы, зерна вермикулита имеют возможность равномерно распределиться по всему объему плиты, препятствуя распространению пламени, вследствие чего показатель потери массы образца снижается, а время достижения максимальной температуры газообразных продуктов горения увеличивается.

Анализ уравнения (6) показал, что наибольшее влияние на прочность древесноволокнистых плит с вермикулитом оказывает зазор между размалывающими дисками – с увеличением зазора от 0,05 до 0,1 мм прочность возрастает, при дальнейшем увеличении зазора до 0,15 мм значения прочности постепенно снижаются. Характер этого влияния несколько меняется в зависимости от износа сегментов гарнитуры – при износе 10% увеличение зазора от 0,05 до 0,1 мм способствует более резкому увеличению прочности плит, при износе 50 и 90% изменения прочности носят более плавный характер.

Представленные в работе уравнения, адекватно описывающие исследуемые процессы подготовки древесноволокнистых материалов, на наш взгляд, позволяют прогнозировать получение качественной древесноволокнистой массы в зависимости от установленных режимов процесса размола; при известных значениях конструктивных и технологических параметров размалывающих установок и, варьируя значения массовой доли вспученного вермикулита в древесноволокнистой композиции, не только определять физико-механические показатели твердых древесноволокнистых плит, но и понизить группу горючести плит, изготовленных из нее, по ГОСТ 12.1.044-89 «Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения» до уровня трудновоспламеняемых.

## ОБОСНОВАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВЕРМИКУЛИТА В ПРОИЗВОДСТВЕ ДВП СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

**А.В. Антонов, Н.А. Петрушева, Ю.Д. Алашкевич, А.П. Чижов**

*Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049  
(Россия), e-mail: mapt@sibstu.kts.ru*

Важнейшей задачей в лесной индустрии сегодня является комплексное и рациональное использование заготавливаемой и перерабатываемой древесины. В связи с этим все больше уделяется внимания увеличению темпов развития производства плитных материалов. Известно, что на отечественном и зарубежном рынке востребованы древесноволокнистые плиты (ДВП) со специальными свойствами: повышенной водостойкостью, био- и огнестойкостью, с высокими прочностными характеристиками, экологически безопасные и отвечающие современным требованиям эстетики и дизайна [1].

Широкое использование древесноволокнистых плит в различных областях строительства и транспорта все более сдерживается их горючестью. По показателям пожарной опасности древесноволокнистые плиты относятся к категории Г4, то есть к полностью сгораемым материалам [1, 2]. В настоящее время разработано несколько

способов снижения горючести ДВП. Огнезащитная обработка готовых плит получила распространение благодаря простоте организации работ. Она не связана с необходимостью изменения технологического процесса изготовления плит и может осуществляться потребителями. Вместе с тем поверхностная обработка плит – низкопроизводительная и трудоемкая операция [2]. Пропитка плит из-за отрицательного влияния на прочность и формостабильность плит применяется весьма ограничено [3]. Огнезащита плит в процессе изготовления является наиболее перспективным направлением [2]. Патенты США, Австралии и других стран предусматривают галогенирование древесных волокон, основанное на реакции галогенов с лигнином. С 1962 года известна технология изготовления огнезащищенных плит мокрым способом, разработанная Всесоюзным научно-исследовательским институтом целлюлозно-бумажной промышленности (ВНИИБ). Плиты получили название «Рамолит» [4]. Однако обладали низкой прочностью, водопоглощение техническими условиями не регламентировалось и выбранные в качестве антипирена добавки оказались малоэффективными [2], в связи с чем производство плит было свернуто.

По мнению А.А. Леоновича, наиболее благоприятные возможности для введения в волокно различных водорастворимых огнезащитных добавок создаются при изготовлении плит сухим способом. В Лесотехнической академии им. С.М. Кирова [4] были установлены основные условия получения огнезащищенных древесноволокнистых плит, основанные на участии огнезащитного состава в образовании межволоконных связей. Однако древесноволокнистые плиты, произведенные сухим способом, в связи с особенностями производства, требуют применения различных смол и таким образом, по экологичности не могут удовлетворять требованиям современных стандартов. В связи с этим, на наш взгляд, необходим поиск новых способов, составов и методов снижения горючести древесноволокнистых плит.

В 1972 году в Центральном научно-исследовательском институте фанеры (ЦНИАФ) была разработана технология изготовления огнезащищенных древесностружечных плит (ДСтП) с использованием вермикулита. Было установлено, что размер частиц вермикулита влияет на огнезащитные свойства покрытия. С увеличением их размера требуемое для огнезащиты весовое количество вермикулита повышается. При использовании смеси фракций вермикулита оптимален расход 1 кг на 1 м<sup>2</sup> защищаемой поверхности [5].

В то же время нет никаких сообщений о том, что когда-либо предпринимались попытки снизить пожарную опасность древесноволокнистых плит с использованием вермикулитового концентрата или вспученного вермикулита. На наш взгляд, это направление является перспективным с точки зрения снижения пожарной опасности древесноволокнистых плит. Как было отмечено ранее, зерновой состав вермикулита оказывает влияние на огнезащитные свойства ДСтП [5]. В связи с этим верно было бы предположить, что при получении ДВП из древесноволокнистой композиции с добавлением вермикулита, необходимо будет использовать минерал определенного зернового состава, а также древесное волокно особой степени разработанности.

Для оценки возможности использования вспученного вермикулита в качестве добавки в основную древесноволокнистую композицию при производстве древесноволокнистых плит мокрым способом был спланирован и проведен однофакторный эксперимент. Цель эксперимента – определить влияние массовой доли вспученного вермикулита различного зернового состава в древесноволокнистой композиции на физико-механические характеристики и показатели горючести древесноволокнистых плит. Эксперимент осуществлялся в два этапа. На первом этапе исследований была спланирована и проведена серия однофакторных экспериментов по определению зависимости потери массы образца ( $\Delta m$ , %) и времени достижения максимальной температуры газообразных продуктов горения ( $\tau$ , мин), а также прочности ( $\sigma_{изг}$ , МПа) ДВП от массовой доли вспученного вермикулита ( $\omega_g$ , %) с мелким размером зерен. Для проведения второго раздела однофакторного эксперимента по определению зависимости тех же качественных характеристик ДВП от зернового состава вермикулита ( $Fr_g$ , мм) значение величины массовой доли минерала принимаем  $\omega_g = 25\%$ .

После обработки результатов эксперимента в пакете программ STATISTIKA 5.0 были получены регрессионные уравнения. Для более наглядного представления о зависимостях по полученным уравнениям были построены графики (рисунки 1–4).

Как видно из представленных графиков (рисунки 1, 2), с увеличением массовой доли вермикулита в плите показатели пожарной опасности улучшаются, значения же физико-механических показателей несколько ухудшаются. Например, при значении  $\omega_g = 10\%$  время достижения максимальной температуры газообразных продуктов горения  $\tau = 1,92$  мин, потеря массы образца составит  $\Delta m = 88\%$ , величина прочности при изгибе  $\sigma_{изг} = 41$  МПа. При увеличении массовой доли до  $\omega_g = 25\%$  величины примут следующие значения: время достижения максимальной температуры газообразных продуктов горения увеличится до  $\tau = 4,14$  мин и далее с ростом массовой доли будет расти; потеря массы образца снизится до  $\Delta m = 69\%$ , то есть по ГОСТ 12.1.044-89 полученные плиты уже не являются полностью сгораемыми и их можно отнести к группе трудновоспламеняемых; при этом величина прочности при изгибе составит  $\sigma_{изг} = 39,3$  МПа. Увеличение же значения массовой доли до  $\omega_g = 30\%$  приводит к ухудшению прочности ДВП до значений, недопустимых ГОСТ 4598-86.

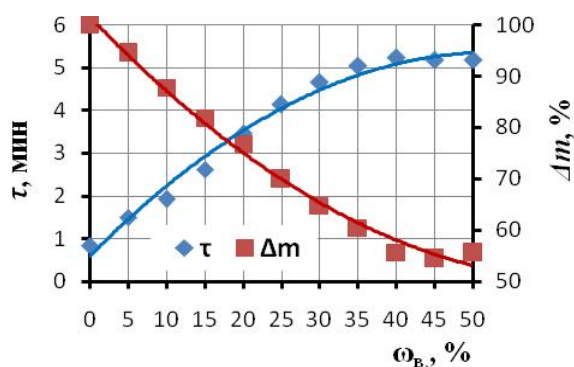


Рис. 1. Зависимости показателей горючести ДВП от массовой доли вермикулита в древесноволокнистой композиции

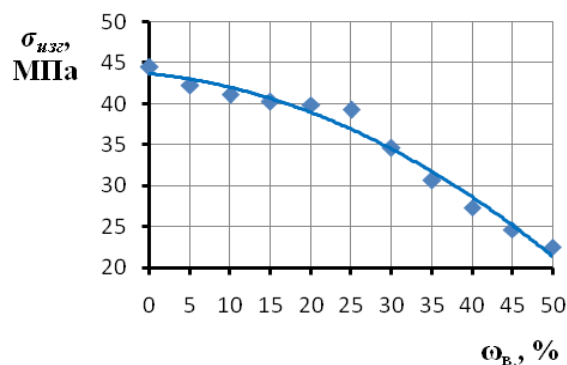


Рис. 2. Зависимости предела прочности ДВП от массовой доли вермикулита в древесноволокнистой композиции

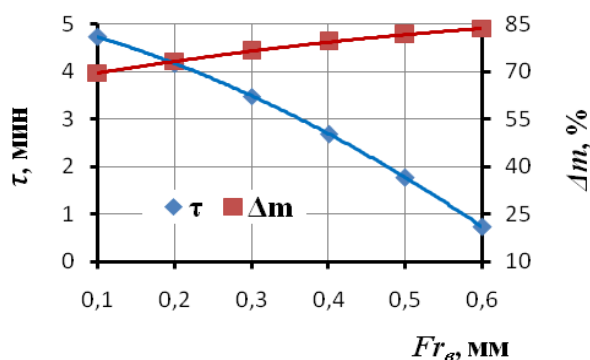


Рис. 3. Зависимости показателей горючести ДВП от зернового состава вермикулита

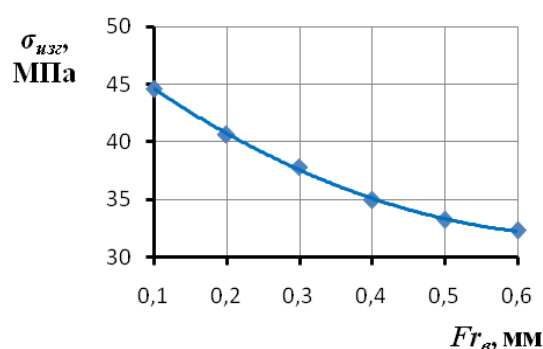


Рис. 4. Зависимости предела прочности ДВП от зернового состава вермикулита

Анализ графических зависимостей на рисунках 3, 4 показал следующее. Во-первых, увеличение зернового состава вермикулита крайне отрицательно сказывается на значениях времени достижения максимальной температуры газообразных продуктов горения, при одном и том же значении массовой доли  $\omega_v = 25\%$  увеличение размеров частиц вводимого минерала на 0,1 мм снижает величину  $\tau$  на 13%, а увеличение размеров от 0,1 мм до 0,6 мм ухудшает значения времени достижения максимальной температуры газообразных продуктов горения почти в 4 раза. Во-вторых, величина потери массы образца также ухудшается при увеличении размеров частиц вермикулита. При этом значения прочности плиты также ухудшаются.

На наш взгляд, это объясняется неравномерным распределением сравнительно крупных частиц минерала в объеме плиты. Крупные зерна минерала попадают между армирующими структуру плиты волокнами, не образуя с ними адгезионных связей [6]; скопление частиц минерала между слоями ДВП снижает ее прочность. Неравномерно распределенные в массе плиты частицы минерала также не могут обеспечить защиту волокон от воздействия пламени. В то же время мелкие частицы минерала — с размером от 0,1 мм и менее — достаточно равномерно распределяются по всему объему древесноволокнистой плиты, в процессе прессования как бы внедряются в волокно, тем самым не нарушая структуру ДВП, что объясняет удовлетворительные значения прочности с одновременным снижением пожарной опасности готовых плит.

Таким образом, по результатам исследований можно сделать вывод о том, что использование вспученного вермикулита в производстве ДВП мокрым способом позволяет снизить пожарную опасность плит до уровня трудногорючих.

### Список литературы

1. Леонович А.А. Технология древесных плит: прогрессивные решения: учеб. пособие. СПб., 2005. 208 с.
2. Леонович А.А. Огнезащита древесины и древесных материалов: учеб. пособие. СПб., 1994. 148 с.
3. Шапиро А.Д., Демченко Н.С. Способы придания древесноволокнистым плитам огнезащитных свойств. М., 1962. 56 с.
4. А.с. №195626 (СССР) Способ изготовления твердых древесноволокнистых плит / Н.Я. Солечник, А.А. Леонович / 1967. БИ №10.
5. Забродкин А.Г., Хитрова Л.И., Соломатин Н.С. Получение трудносгораемых древесностружечных плит // Новое в технике и технологии древесностружечных плит. М., 1972. С. 72–76
6. Чистова Н.Г. Переработка древесных отходов а технологическом процессе производства древесноволокнистых плит: дис. ... докт. техн. наук. Красноярск, 2010. 414 с.

## ПЛИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ, ПОДВЕРГНУТОГО ГИДРОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

**И.Б. Катраков, А.Н. Хардыкайнен, А.В. Сопин, С.С. Сонин**

*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656047 (Россия),  
e-mail: katrokov@chem.asu.ru*

Получение плитных материалов без синтетических связующих, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками, актуально на сегодняшний день. Одной из технологий получения таких материалов является получение пресс-масс с помощью гидротермической обработки (ГТО), в ходе которой происходит разрушение структуры клеточной стенки растительных волокон, изменение содержания компонентов древесины и количество в них реакционноспособных функциональных групп, способных при горячем формовании образовывать новые лигноуглеводные комплексы.

Целью работы является получение плитных материалов на основе пресс-масс древесины сосны и соломы овса, полученные ГТО в нейтральной среде и установление влияния на физико-механические свойства готовых изделий условий проведения предобработки и прессования.

Обработку проводили с гидромодулем так, чтобы оставалось минимальное количество сточных вод. В этом случае все моно- и олигосахариды, образованные при гидролизе, адсорбируются на поверхности обработанных опилок. После обработки часть сырья высушивалась для дальнейшего прессования, а часть промывалась горячей дистиллированной водой, высушивалась до воздушно сухого состояния и анализировалась на компонентный состав.

В процессе ГТО происходит изменение всего химического состава древесины. При 160 °С и продолжительности воздействия 90 мин содержание целлюлозы увеличивается на 8,5%, лигнина – на 8,7%, легкогидролизуемых полисахаридов (ЛПП) – уменьшается на 17,5%, а трудногидролизуемых полисахаридов (ТПП) – увеличилось на 7,4%. Основными реакциями процесса предобработки являются конкурирующие процессы – гидролиза и конденсации.

Установлено, что в процессе гидротермической обработки соломы овса более значительно происходит изменение всего химического состава. При 160 °С и продолжительности воздействия 90 мин содержание целлюлозы увеличивается на 16,2%, лигнина – на 9,5%, ЛПП – уменьшается на 23,1%; ТПП – увеличивается на 14,0%.

При увеличении длительности ГТО древесины сосны гидрофобность получаемых плитных материалов повышается. Но в большей степени оказывает влияние на этот параметр температура обработки. Так при варке с температурой 160 °С после 50 мин обработки значительных изменений в водопоглощении и разбухании не наблюдается. Показатель прочности при увеличении температуры и длительности ГТО древесины сосны возрастает. В максимуме он увеличивается с 21,3 до 39,4 МПа, то есть практически в два раза. Но после 60 мин предобработки исходного материала показатели прочности получаемых плит перестают увеличиваться, а в случае обработки при 160 °С даже уменьшаются, что связано, вероятно, с уменьшением молекулярной массы полимерных компонентов древесины.

Впервые были получены плитные материалы без связующих из соломы овса, подвергнутых гидротермической обработке. Плитные материалы имеют высокую прочность на изгиб 36,9 МПа, что удовлетворяет требованиям евростандарта для ДВП. Наилучшие показатели водопоглощения и разбухания по толщине достигаются при продолжительности обработки 90 мин и температуре 160 °С. Разбухание по толщине за 24 ч составляет 31,7%, что также удовлетворяет требованиям евростандарта для ДВП.

Прочность, водопоглощение и водоразбухание плитных материалов зависят от содержания лигнина и гемицеллюлоз. Содержание ЛПП положительно сказывается на прочности и отрицательно на водопоглощении и разбухании по толщине.

Таким образом, нами показана возможность изготовления плитных материалов с заданными свойствами в зависимости от природы растительного материала, продолжительности воздействия ГТО без катализаторов и условий горячего формования для получения экологически чистых продуктов.

## КОЛОННА С ВЫСОКОЙ РАЗДЕЛЯЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ НА ОСНОВЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

**А.Н. Войнов, О.П. Жукова, Н.А. Войнов**

*Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049  
(Россия), e-mail: voynov@siberianet.ru*

Ректификация широко используется в лесохимической промышленности при получении талового масла, скипидара и других ценных продуктов; в биотехнологии – при получении этанола, биополимера, биотоплива и т.д., а также при восстановлении экстракционных растворов в процессах извлечения биологически активных веществ из растительного сырья.

В основном разделению подлежат многокомпонентные смеси, как правило, азеотропные, имеющие близкую температуру кипения, что обуславливает использование многоступенчатых ректификационных колонн для их обработки. Высокий расход теплоносителей, низкая разделяющая способность контактных ступеней, большие габариты и металлоемкость колонн, существенные потери продуктов переработки из-за недостаточно полного разделения смесей, вследствие несовершенства оборудования, а также проблемы, связанные с достижением вакуума из-за высокого сопротивления, требуют совершенствования способа ректификации и поиска новых эффективных контактных устройств.

Наибольший интерес для конструирования контактных ступеней с низким гидравлическим сопротивлением, высокой разделяющей способностью представляют пленочные аппараты, в которых жидкость стекает в виде тонкого слоя по поверхности вертикальных труб или горизонтальных пластин. Колонна с гравитационно стекающей пленкой жидкости по поверхности вертикально установленных труб имеет [1] перепад давления 17–30 мм. вод. ст. на 1 м длины, а высота единиц переноса составляет 200–300 мм. Однако, проблемы связанные с потерей устойчивого стекания пленки жидкости по поверхности вертикальных труб и сравнительно большие расходы пара в сравнении с расходом жидкости требуют доработки и совершенствования пленочных трубчатых аппаратов.

Наименьшим сопротивлением обладают пленочные контактные ступени, на которых слой жидкости (питание или флегма) перемещается по поверхности горизонтально установленных пластин (тарелок), однако их эффективность не превышает  $E_y = 0,1$ . Для интенсификации процесса ректификации в слое жидкости, размещенном на таких тарелках, был разработан и реализован способ термической ректификации [2]. Высокая эффективность разделения многокомпонентной смеси при низком гидравлическом сопротивлении обеспечивается путем получения на каждой тарелке дополнительного пара из флегмы, размещенной на пластинах, обладающего высокой концентрацией легко летучих компонентов. Кроме того, за счет обеспечения на поверхности горизонтально установленных пластин фракционной конденсации, при которой из поднимающегося пара в конденсат отводится высококипящий компонент в большем количестве, чем легкокипящий, увеличивается эффективность разделения при низких потерях напора 1–2 мм. вод. ст. на контактную ступень.

Технический результат рассматриваемого способа заключается:

- в организации неоднократного испарения части дополнительной флегмы до ее смешения со стекающей жидкостью теплом поднимающегося пара на ступени;
- в укреплении легко летучим компонентом поднимающегося пара за счет создания эффекта фракционной конденсации на ступенях колонны;
- в поддержании температуры охлаждаемой поверхности и температуры конденсируемого пара в заданном соотношении;
- в обеспечении определенной величины тепловой нагрузки на охлаждаемую поверхность;
- в организации движения части паров поднимающегося пара в поперечном направлении относительно движения основного потока поднимающегося пара.

Данный процесс ректификации был реализован в колонне диаметром 0,2 м, с 25 тарелками и межтарельчатым расстоянием 70 мм (рис.).

Согласно полученным данным, эффективность контактных ступеней составила 0,8–1,6, что на порядок выше, чем в случае применения таких тарелок при традиционной адиабатной ректификации. Общее сопротивление колонны не превысило 50 мм. вод. ст. Контактные ступени наиболее эффективны при разделении смесей, у которых тангенс угла наклона равновесной кривой  $m < 5$ .

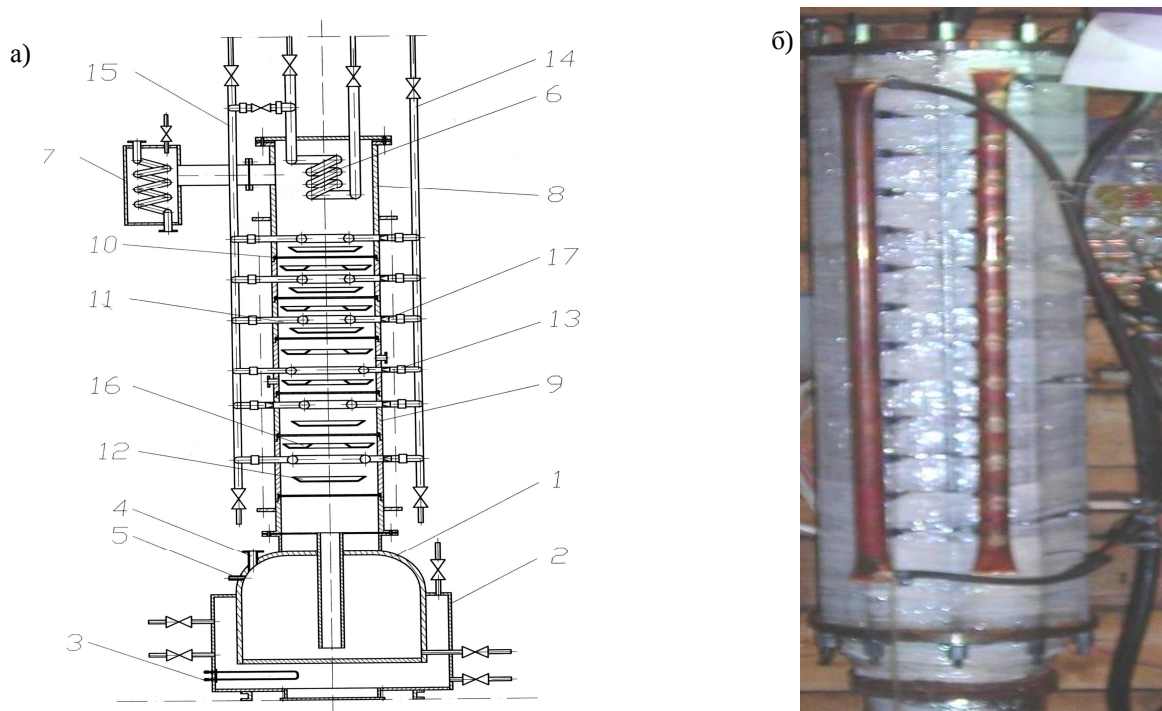


Рис. 1. Ректификационная колонна для адиабатной ректификации: а) схема: 1 – куб; 2 – рубашка; 3 – электронагреватель; 4, 5 – штуцера; 6, 7 – конденсаторы; 8 – колонна; 9 – царга; 10, 12, 16 – контактные пластины; 11, 17 – дефлегматоры; 13 – дросселирующая вставка; 14, 15 – трубопроводы; б) внешний вид

Разработанная колонна работоспособна, с высокой эффективностью при достаточно низком флегмовом числе 1–2,5. При этом на порядок снижена удерживающая способность контактных ступеней по жидкости, что обеспечивает высокую степень очистки и небольшие потери обрабатываемого продукта. Образование флегмы на каждой ступени улучшает гидродинамическую обстановку, снижает сопротивление из-за уменьшения скорости по высоте аппарата и снижает потери тепла. Одним из преимуществ разработанной колонны является ее хороший отклик на подачу охлаждающей воды и возможность тонкого разделения.

#### Список литературы

1. Олевский В.М., Ручинский В.А., Кашников А.М., Чернышов В.И. Пленочная тепло- и массообменная аппаратура (Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии): под ред. В.М. Олевского. М., 1988. 240 с.
2. Патент №2437698 (РФ). Способ ректификации / Войнов Н.А., Паньков В.А., Войнов А.Н. / 27.12.2011. БИ. №36.

### ВИХРЕВЫЕ КОНТАКТНЫЕ СТУПЕНИ РЕКТИФИКАЦИОННЫХ КОЛОНН

**Н.А. Войнов, С.А. Ледник, О.П. Жукова**

*Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049  
(Россия), e-mail: voynov@siberianet.ru*

Известно достаточно большое количество контактных устройств вихревых ступеней тепломассообменных аппаратов, которые можно разделить на пленочные с восходящей и нисходящей пленкой жидкости; вихревые с ленточными и осевыми завихрителями; вихревые с тангенциальными завихрителями.

Прямоточно-вихревые контактные устройства достаточно широко апробированы в промышленности, их расчет представлен в работе [1]. Однако, несмотря на высокую производительность по газу (пару), они металлоемки, имеют недостаточно высокую производительность по жидкости, образуют на ступени застойные зоны, которые приводят к потере работоспособности устройств, вследствие забивания каналов для ввода жидкости [2]. Пленочные ректификационные аппараты с нисходящей пленкой широко представлены в известной монографии [3]. Основным недостатком таких устройств является их большая металлоемкость и неустойчивое стекание пленки жидкости по поверхности труб.

Контактные вихревые ступени с лопастными завихрителями в большей степени апробированы как сепарационные устройства для отделения капель жидкости от пара, однако, использование их в качестве тарелок рек-

тификационных колонн вряд ли оправдано по причине оголения каналов для выхода пара и тем самым образование проскока пара.

Для создания вихревых контактных ступеней с большими нагрузками по жидкости и пару наиболее предпочтительно использование тангенциальных завихрителей [4, 5], которые позволяют обеспечить высокие нагрузки по жидкости и газу и исключить образование застойных зон на ступени.

Разработанные авторами вихревые ступени с тангенциальными завихрителями представлены на рисунке 1. По способу ввода пара в завихритель устройства можно разделить на ступени с центральным вводом, рис.1а, периферийным вводом (рис. 1б) и комбинированные (рис. 1в).

При работе контактной ступени (рис. 1а) струи газа внедряются в жидкость, на ступени обеспечивая интенсивный массообмен. При достаточно высоких скоростях газа, за счет инерционной силы, происходит выдавливание слоя жидкости к периферии с образованием полости. Работа вихревой контактной ступени представленной на рисунке 1б подобна работе вихревой камеры. На этой ступени струи газа при любых расходах газа внедряется во вращающийся газо-жидкостный слой, который перемещается в газовый патрубок, а оттуда поступает в сепарационные отверстия и отводится в переточные устройства.

Указанные ступени апробировались с завихрителями, представленными в таблице.

Величина коэффициента сопротивления сухих контактных ступеней рисунок 2, составила  $\zeta = 1,2-1,8$ . Наименьшим сопротивлением обладает контактная ступень с завихрителем типа V8.

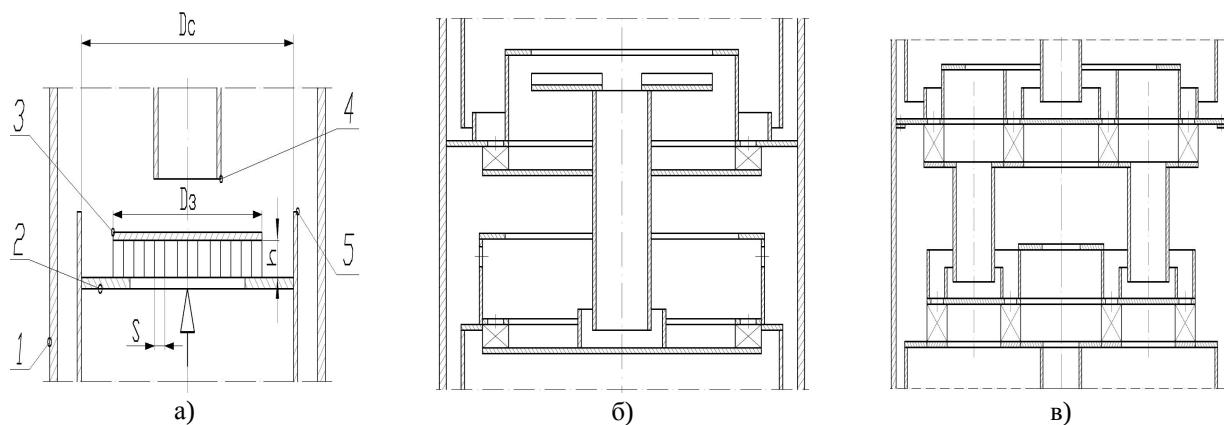


Рис. 1. Вихревые контактные ступени. а) – центральный ввод пара; б) – периферийный ввод пара; в) – комбинированный ввод пара

#### Конструкции исследованных завихрителей

| Конструкции завихрителей | Характеристики                                                                                                                               | Тип        |
|--------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
|                          | $h = 7 \text{ мм}; s = 4,5 \text{ мм}; n = 8 \text{ шт. } D_3 = 120 \text{ мм}$                                                              | Vk8        |
|                          | $h = 5 \text{ мм}; s = 10 \text{ мм}; n = 8 \text{ шт.}$<br>$h = 10 \text{ мм}; s = 10 \text{ мм}; n = 8 \text{ шт. } D_3 = 110 \text{ мм};$ | V10<br>B10 |
|                          | $h = 12 \text{ мм}; s = 2,5 \text{ мм}; n = 8 \text{ шт. } D_3 = 110 \text{ мм};$                                                            | V8         |

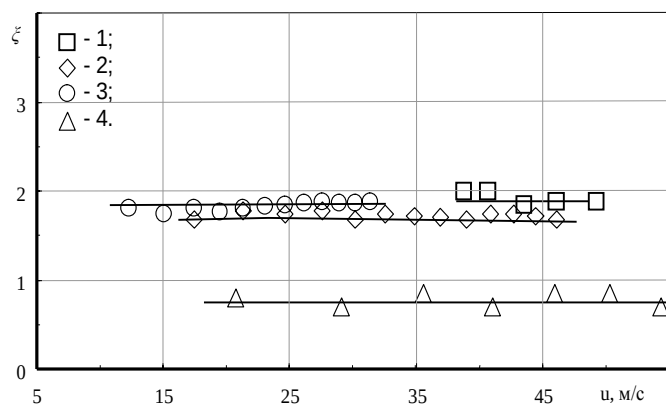


Рис. 2. Зависимость коэффициента гидравлического сопротивления сухой контактной ступени от скорости газа в каналах завихрителя. Экспериментальные точки (1–4): 1 – Vк8, 2 – V10; 3 – B10; 4 – V8

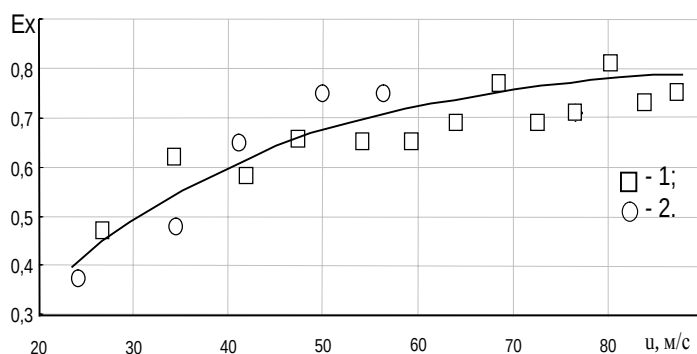


Рис. 3. Зависимость эффективности контактной вихревой ступени от скорости газа в каналах завихрителя при высоте столба жидкости  $H = 60$  мм. Экспериментальные точки (1–2): 1 – ступень V8; 2 – Vк8

Эффективность контактной ступени по Мерфри для исследованных ступеней составила 0,4–0,8 (рис. 3), в зависимости от высоты столба жидкости на ступени и скорости газа в каналах завихрителя.

Как показали исследования, разработанные вихревые контактные ступени с тангенциальными завихрителями обладают высокой эффективностью, производительностью по газу и жидкости и могут быть рекомендованы в качестве использования их в исчерпывающих колоннах.

#### Список литературы

1. Николаев Н.А. Эффективность процессов ректификации и абсорбции в многоступенчатых аппаратах с прямоточно-вихревыми контактными устройствами. Казань, 2011. 116 с.
2. Войнов Н.А., Воронин С.М., Жукова О.П., Ледник С.А. Результаты внедрения и исследования контактных ступеней бражных колонн // Известия вузов. Лесной журнал. 2011. №4. С. 93–98.
3. Олевский В.М., Ручинский В.А., Кашников А.М., Чернышов В.И. Пленочная тепло- и массообменная аппаратура (Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии): под ред. В.М. Олевского. М., 1988. 240 с.
4. Овчинников А.А. Динамика двухфазных закрученных турбулентных течений в вихревых сепараторах. Казань, 2005. 288 с.
5. Войнов Н.А., Жукова О.П., Николаев Н.А. Гидродинамика вихревой ступени с тангенциальными завихрителями // ТОХТ. 2010. Т. 44, №2. С. 225–232

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА СКОРЛУПЫ МАНЬЧЖУРСКОГО ОРЕХА МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ГАЗОВОЙ И ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В.П. Киселёв, А.А. Ефремов, Н.В. Кеменев, М.Б. Бугаенко

Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия),  
e-mail: AEfremov@sfu-kras.ru

**Введение.** При переработке маньчжурского ореха в пищевых и медицинских целях образуется скорлупа маньчжурского ореха (СМО) в количестве 81–85% от массы самого ореха, представляющая собой отход природного растительного происхождения. Химический анализ данного вида сырья показал, что скорлупа состоит



из негидролизующего в 72% серной кислоте остатка (лигнина) в количестве 54,3% и целлюлозы в количестве 35,4%. Учитывая тот факт, что СМО является исходным сырьем для получения активированного угля, представляло интерес исследовать продукты пиролиза СМО в инертной атмосфере как в [1–3].

**Экспериментальная часть.** Пиролиз СМО проводили в интервале температур 200–450 °С в течение 2–3 ч до полного выделения жидких продуктов (навеска 450 г). Хроматографический анализ пиролизной воды и отстойной смолы пиролиза (ОСП) осуществляли с использованием газового и жидкостного хромато-масс-спектрометра фирмы Agilent Technologies 7890 и Agilent Technologies 1200 с масс-спектрометрическим детектором Agilent Technologies 5975 С и 6410 соответственно аналогично [4–5]. Электронные спектры спиртовых растворов смолы в УФ-области фиксировали на спектрофотометре Shimadzu UV-1700 в 10 мм кювете.

**Обсуждение результатов.** В таблице 1 представлен выход основных продуктов пиролиза СМО при различных температурах процесса.

Газохроматографический анализ пиролизной воды показал наличие в ней органических продуктов ароматического характера (табл. 2).

ОСП представляет собой, вероятнее всего, смесь олигомерных ароматических соединений, для которых характерно поглощения в области 268 нм (рис. 1). Более детальный хроматографический анализ ОСП методом ВЭЖХ (колонок Zorbax Eclipse XDB-C18, 150 мм × 4,6 мм, элюент ацетонитрил+вода в градиентном режиме 10–100%, детектор – диодная матрица) показал наличие в ней более 30 индивидуальных соединений с временами удерживания от 7 до 30 мин (рис. 2).

Все соединения, приведенные на хроматограмме, имеют ароматический характер, так как для них характерно интенсивное поглощение в области 250–280 нм.

Наличие в ОСП фенольных соединений предопределяет их использование в качестве ингибиторов окислительных процессов, имеющих место при эксплуатации асфальтобетонных дорожных покрытий.

Действительно, суммарное содержание антиоксидантов в ОСП, определенное нами с использованием хроматографа Цвет-Яуза-01А аналогично [6–7] показал, что 2% раствор ОСП содержит 904,4 мг/л антиоксидантов в пересчете на кверцетин. То есть, суммарное содержание антиоксидантов, в качестве которых в данном случае выступают фенольные соединения, составляет 45,2 г/л чистой смолы.

Таблица 1. Выход продуктов пиролиза скорлупы маньчжурских орехов (% масс. от а.с.н.)

| Продукты пиролиза                 | Температура пиролиза, °С |      |       |       |       |
|-----------------------------------|--------------------------|------|-------|-------|-------|
|                                   | 100                      | 200  | 400   | 450   | 500   |
| Твердый остаток (древесный уголь) | 100                      | 93,3 | 29,06 | 27,28 | 26,60 |
| Надсмольная пиролизная вода       | -                        | 4,8  | 38,58 | 38,60 | 33,24 |
| Отстойная смола пиролиза (ОСП)    | -                        | -    | 6,46  | 8,06  | 5,92  |
| Газы пиролиза*                    | -                        | 1,9  | 25,90 | 26,06 | 34,24 |

\*Газы пиролиза представлены CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>.

Таблица 2. Состав органических продуктов надсмольной воды пиролиза СМО при 450 °С

| Номер п/п | Время удерживания, мин | Компонент                         | Содержание, % от суммы органических веществ |
|-----------|------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------------|
| 1         | 4,71                   | Фурфуроловый спирт                | 4,06                                        |
| 2         | 7,22                   | 3-метил-2-циклопентанон           | 1,37                                        |
| 3         | 7,87                   | Фенол                             | 3,89                                        |
| 4         | 8,33                   | 1-октен-3-ол                      | 4,05                                        |
| 5         | 9,42                   | Октадеканаль                      | 1,98                                        |
| 6         | 10,13                  | 2-метилфенол                      | 0,88                                        |
| 7         | 10,94                  | 4-метоксифенол                    | 10,94                                       |
| 8         | 11,16                  | 2-метоксифенол                    | 10,97                                       |
| 9         | 13,93                  | п-метил-анизол                    | 10,90                                       |
| 10        | 14,49                  | 2-метокси-4-метилфенол            | 3,77                                        |
| 11        | 14,64                  | 4-метокси-2-метилфенол            | 7,88                                        |
| 12        | 15,41                  | 1,2-бензендиол                    | 8,24                                        |
| 13        | 17,25                  | 3-метил-1,2-бензендиол            | 3,43                                        |
| 14        | 17,42                  | 2-метокси-бензенэтанол            | 2,11                                        |
| 15        | 17,51                  | 4-этил-2-метоксифенол             | 3,95                                        |
| 16        | 18,52                  | 4-метил-1,2-бензендиол            | 5,13                                        |
| 17        | 18,63                  | 2-метокси-4-винилфенол            | 4,02                                        |
| 18        | 19,95                  | 2,6-диметоксифенол                | 2,04                                        |
| 19        | 21,39                  | 4-этил-1,3-бензендиол             | 1,93                                        |
| 20        | 21,61                  | 4-гидрокси-3-метокси-бензальдегид | 1,77                                        |
| 21        | 22,97                  | 2-метокси-4-(1-пропенил)фенол     | 2,88                                        |

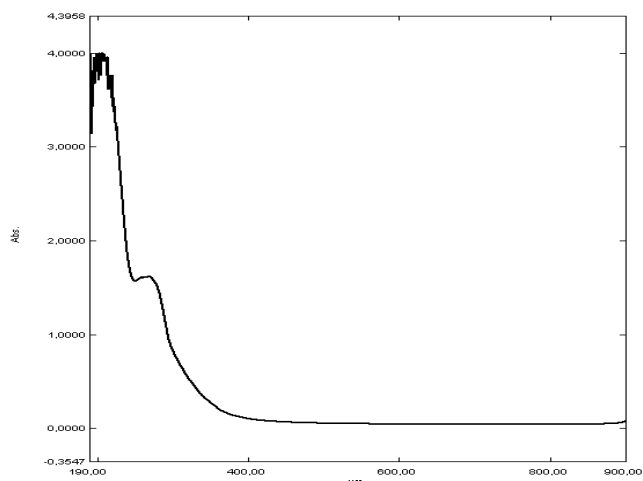


Рис. 1. Электронный спектр спиртового раствора отстойной смолы пиролиза СМО, полученной при 450 °С (концентрация ~0,05%)

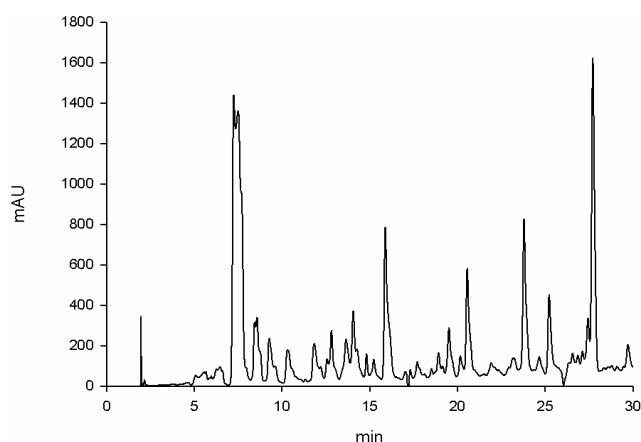


Рис. 2. Хромотограмма спиртового раствора ОСП СМО, полученная методом ВЭЖХ на Agilent Technologies 1200 с УФ-детектором с длиной волны 270 нм

Таким образом, полученная ОСП СМО представляет собой ингредиент, обладающий уникальнейшими антиоксидантными свойствами, что позволяет использовать ее в качестве эффективного стабилизатора термоокислительного и светоозонового старения различных материалов, в том числе и дорожных покрытий.

#### Список литературы

1. Оффан К.Б., Петров В.С., Ефремов А.А. Закономерности пиролиза скорлупы кедровых орехов с образованием древесного угля в интервале температур 200–500 °С // Химия растительного сырья. 1999. №2. С. 61–64.
2. Оффан, К.Б., Петров В.С., Ефремов А.А. Продукты термokatалитического окисления скорлупы кедрового ореха // Химия растительного сырья. 2001. №4. С. 35–37.
3. Ефремов А.А., Оффан К.Б., Киселёв В.П. Исследование состава жидких и газообразных продуктов пиролиза скорлупы кедровых орехов // Химия растительного сырья. 2002. №3. С. 43–47.
4. Ефремов А.А., Струкова Е.Г., Нарчуганов А.Н. Компонентный состав эфирного масла лапки хвойных Сибирского региона по данным хромато-масс-спектрометрии // Вестник СФУ. Химия. 2009. №4. С. 335–350.
5. Назмутдинова Е.Е., Краснов Е.А., Струкова Е.Г., Ефремов А.А., Белянин М.Л. Определение посторонних примесей в субстанции диборнола методом ВЭЖХ // Журнал СФУ. Химия. 2010. №3. С. 260–267.
6. Яшин А.Я., Яшин Я.И. Новый прибор для определения антиоксидантной активности пищевых продуктов, биологически активных добавок, растительных лекарственных экстрактов и напитков // Приборы и автоматизация. 2004. №11. С. 45–48.
7. Яшин, А.Я. Инжекционно-проточная система с амперометрическим детектором для селективного определения антиоксидантов в пищевых продуктах и напитках // Российский химический журнал. 2008. Т. LII. №2. С. 130–135.

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА СКОРЛУПЫ МАНЬЧЖУРСКИХ ОРЕХОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ДОРОЖНО-СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**В.П. Киселёв, А.А. Ефремов, Н.В. Кеменев, М.Б. Бугаенко**

*Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия),  
e-mail: AEfremov@sfu-kras.ru*

Ранее нами было показано, что пиролиз скорлупы маньчжурского ореха приводит к образованию жидких органических продуктов в основном ароматического характера – в водорастворимых продуктах присутствуют соединения фенольного типа, а отстойная смола пиролиза представляет собой олигомерные фенольные фрагменты. Это позволяет использовать жидкие продукты пиролиза в качестве модификаторов различных материалов, в частности дорожно-строительных.

Оценку термостабильности композиционных вяжущих, полученных с использованием антиоксидантов и отстойной смолы пиролиза скорлупы маньчжурского ореха (ОСП СМО) проводили по изменению температуры размягчения и потере массы после прогрева в статических условиях по ГОСТ 18180-72 (прогрев 5 ч при 163 °С) и в динамических условиях по методу RTFOT в соответствии с требованиями EN 12607-2-TN13303 (75 мин при температуре 163 °С в тонком слое при подаче воздуха). Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Устойчивость к термоокислительной деструкции битума с добавками ОСП скорлупы маньчжурских орехов

| Образец                    | Температура размягчения до испытания | Изменение температуры размягчения, $\Delta T$ p, °С* |                             | Потеря массы после прогрева, % масс.           |                           |
|----------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------------------|---------------------------|
|                            |                                      | испытание в статических условиях по ГОСТ 18180       | испытание по методу RTFOT** | испытание в статических условиях по ГОСТ 18180 | испытание по методу RTFOT |
| Битум                      | 46,5                                 | 52,0                                                 | 54,5                        | 2,32                                           | 3,76                      |
| Битум с 1,0% масс. ОСП СМО | 46,0                                 | 49,0                                                 | 52,0                        | 1,82                                           | 3,05                      |
| Битум с 2,5% масс. ОСП СМО | 45,5                                 | 48,0                                                 | 50,5                        | 1,78                                           | 2,86                      |
| Битум с 5,0% масс. ОСП СМО | 45,0                                 | 48,5                                                 | 51,0                        | 1,76                                           | 2,93                      |

\* По ГОСТ 22245-90  $\Delta T$  p, °С не должна превышать 6; \*\* в соответствии с требованиями EN 12607-2-TN13303.

Как показывают данные таблицы 1, присутствие в композиционном вяжущем фенольных соединений ОСП СМО существенно повышает устойчивость материала к старению и это влияние проявляется до содержания смолы в вяжущем 5% масс. (уменьшается разница в температурах размягчения до испытания и после). Как показали проведенные исследования зависимости основных физико-механических свойств (пенетрации при 25 °С [1], температуры размягчения по КиШ [2]) битумных композиций увеличение концентрации ОСП более 5% масс. приводит к пластификации и разжижению битума, что нежелательно. Аналогичные данные были получены нами ранее [3] для композиций со смолой пиролиза скорлупы кедровых орехов.

Поскольку содержащиеся в надсмольной воде водорастворимые органические продукты представлены также нейтральными веществами, кислотами и фенольными соединениями, имеющими активные функциональные группы, надсмольную воду целесообразно использовать для химической активации минеральных компонентов асфальтобетона.

На основе обработанного надсмольной водой щебня и песка были приготовлены мелкозернистые асфальтобетонные смеси типа Б марки II следующего состава, % от массы: щебень из основных пород – 36; песок природный – 52; минеральный порошок из доломита – 12, битум или композиционное вяжущее – 7,0%.

Результаты испытаний асфальтобетона, полученного на исходном минеральном материале и минеральном материале, обработанном надсмольной водой с последующим высушиванием (табл. 2) показывают, что полученный асфальтобетон по основным показателям превосходит требования нормативных документов, действующих на территории Российской Федерации (ГОСТ 9128-97).

Обработка щебня из осадочных карбонатных пород, песка и минерального порошка надсмольной водой с последующим высушиванием при 110 °С, по-видимому, увеличивает количество кислородосодержащих функциональных групп в поверхностном слое пористого каменного материала. Это оказывает положительное влияние на сцепление зерен инертных материалов в асфальтобетонной смеси, способствует значительному увеличению прочности на сжатие при 20 и 50 °С асфальтобетона, повышает его водостойкость. Для оценки качества асфальтобетонных смесей, приготовленных на композиционном вяжущем, содержащим в качестве модификаторов промышленные антиоксиданты: ионол, диафен ФП, АН 25, а также ОСП СМО были приготовлены и проанализированы образцы смесей. Состав смесей приведен выше. Результаты анализа асфальтобетонных смесей с добавками ОСП СМО и антиоксидантов приведены в таблице 3. Как видно из таблицы 3, асфальтобетонные смеси, полученные на композиционных вяжущих с содержанием промышленных антиоксидантов 1% масс. превосходят асфальтобетонную смесь на исходном битуме по всем показателям. У асфальтобетонной смеси на исходном битуме (образец 1) не соответствует требованиям ГОСТ 9128-97 только показатель – коэффициент длительной водостойкости, определяемый при водонасыщении образца асфальтобетонной смеси в течении 14 суток. При 5%-ном содержании в композиционном вяжущем АН 25, ионола и диафена ФП асфальтобетонные смеси (образцы №3, 5, 7) также по данному показателю выходят за пределы ГОСТ 9128-97. Следует отметить, что хотя это изменение незначительное, не больше 4%, необходимо применять в составах асфальтобетонных смесях, предназначенных для верхних слоев дорожных покрытий, композиционные вяжущие с содержанием промышленных антиоксидантов 1–3% масс. Асфальтобетонные смеси на композиционном вяжущем с использованием ОСП СМО (образцы 8–12) также превосходят по показателям аналогичные показатели стандартной асфальтобетонной смеси. Наилучшие показатели соответствуют содержанию смолы в вяжущем в количестве 1,5–2,0% масс. Снижение коэффициента длительной водостойкости до 0,71 наблюдается только при содержании ОСП СМО 8,0% масс. Это свидетельствует о более эффективном воздействии смолы на формирование плотной структуры асфальтобетона.

Таблица 2. Физико-механические свойства асфальтобетонных смесей щебней из основных пород на активированном надсмольной водой пиролиза скорлупы маньчжурских орехов, песке и минеральном порошке

| Номер образца | Щебень из осадочных карбонатных пород, природный песок, известняковый порошок | Предел прочности при сжатии сухих образцов, МПа |                    |                   | Коэффициенты водостойкости |                  |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------|-------------------|----------------------------|------------------|
|               |                                                                               | R <sub>20</sub> °C                              | R <sub>50</sub> °C | R <sub>0</sub> °C | K <sub>в</sub>             | K <sub>вдл</sub> |
| 1             | Необработанные                                                                | 3,00                                            | 1,40               | 6,40              | 0,90                       | 0,72             |
| 2             | Обработка пиролизной водой с последующим высушиванием                         | 4,35                                            | 1,58               | 6,25              | 1,15                       | 0,95             |

Таблица 3. Физико-механические показатели асфальтобетонных смесей с использованием битума, модифицированного природными и синтетическими антиоксидантами

| Номер образца | Состав композиционного вяжущего для приготовления асфальтобетона* | Предел прочности при сжатии сухих образцов, МПа |                    |                   | Коэффициенты водостойкости |                  |
|---------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------|-------------------|----------------------------|------------------|
|               |                                                                   | R <sub>20</sub> °C                              | R <sub>50</sub> °C | R <sub>0</sub> °C | K <sub>в</sub>             | K <sub>вдл</sub> |
| 1             | Битум БНД90/130                                                   | 3,00                                            | 1,40               | 6,40              | 0,90                       | 0,72             |
| 2             | Битум+1,0% диафена ФП                                             | 4,00                                            | 1,51               | 5,82              | 0,95                       | 0,80             |
| 3             | Битум +5,0% диафена ФП                                            | 3,10                                            | 1,35               | 5,41              | 0,92                       | 0,74             |
| 4             | Битум +1,0% АН 25                                                 | 3,60                                            | 1,30               | 5,50              | 0,97                       | 0,78             |
| 5             | Битум+5,0% АН 25                                                  | 3,20                                            | 1,10               | 4,60              | 0,85                       | 0,73             |
| 6             | Битум+1,0% ионола                                                 | 3,80                                            | 1,68               | 6,30              | 1,05                       | 0,79             |
| 7             | Битум+5,0% ионола                                                 | 3,25                                            | 0,98               | 5,20              | 0,86                       | 0,73             |
| 8             | Битум+0,5% ОСП-СМО                                                | 3,26                                            | 1,34               | 5,71              | 0,92                       | 0,79             |
| 9             | Битум+1,0% ОСП-СМО                                                | 3,56                                            | 1,58               | 5,52              | 0,99                       | 0,83             |
| 10            | Битум+1,5% ОСП-СМО                                                | 3,70                                            | 1,60               | 5,45              | 1,08                       | 0,84             |
| 11            | Битум+2,0% ОСП-СМО                                                | 4,10                                            | 1,80               | 5,64              | 1,13                       | 0,85             |
| 12            | Битум+5,0% ОСП-СМО                                                | 3,90                                            | 1,3                | 5,83              | 0,95                       | 0,80             |
| 13            | Битум+8,0% ОСП-СМО                                                | 3,20                                            | 1,05               | 5,91              | 0,85                       | 0,71             |

\*Содержание вяжущего во всех образцах – 7,0% масс. (сверх 100).

Таким образом, отстойную смолу пиролиза скорлупы маньчжурских орехов, образующуюся в качестве отхода при получении активированного угля, можно использовать в качестве модификатора битума в производстве дорожных асфальтобетонных смесей. Водонерастворимая смола пиролиза повышает устойчивость асфальтобетонных смесей к термоокислительной деструкции и способствует образованию плотной низкопористой структуры асфальта. Водорастворимые органические соединения надсмольной воды пиролиза ОСП СМО можно рекомендовать для поверхностной обработки минеральной части асфальтобетона.

### Список литературы

1. ГОСТ 11502-82. Битумы нефтяные: Метод определения глубины проникания иглы.
2. ГОСТ 11506-73. Битумы нефтяные: Метод определения температуры размягчения по «кольцу и шару».
3. Киселёв В.П., Ефремов А.А., Толстихин К.Б. Модификация поверхностного натяжения дорожных битумов смолами пиролиза растительного сырья // Химия растительного сырья. 2002. №3. С. 5–12.

## ТЕКСТУРА ПОВЕРХНОСТИ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

**Е.Л. Плехова, Ю.О. Лесишина, А.Ф. Дмитрук**

*Донецкий национальный университет экономики и торговли им. М. Туган-Барановского,  
ул. Щорса, 31, Донецк, 83050 (Украина), e-mail: lamedd@mail.ru*

Области использования углеродных сорбентов постоянно расширяются. Преимущество их в том, что пористые углеродные материалы (ПУМ) выделяются среди других многообразием источников исходного сырья. В последние годы в качестве альтернативы традиционному сырью, все чаще используют различные органические отходы, а так же растительное сырье, образующееся в процессе фотосинтеза. Однако растительное сырье очень разнообразно по своему составу и строению, что, в свою очередь, обуславливает многообразие свойств получаемых материалов. Проблема изучения, а также прогнозирования свойств ПУМ из различного растительного сырья является актуальной и перспективной.

Пористые углеродные материалы (ПУМ) с различным содержанием минеральной составляющей (ПУМ<sub>0</sub>, ПУМ<sub>(НСI)</sub>, ПУМ<sub>Ц</sub>) получали карбонизацией растительного сырья (опавшей листвы; листвы, обработанной соля-

ной кислотой, и целлюлозы) при температуре 200 °С в течение 30 мин, полученный карбонизат охлаждали до комнатной температуры и выдерживали в условиях импульсного температурного удара при 600 °С 15 мин. Зольность полученных сорбентов составила 12,5, 6,00 и 0,05%, соответственно. Органическая часть образцов ПУМ\_0 и ПУМ\_(HCl) по содержанию углерода, водорода и кислорода различается в пределах ошибки. ПУМ\_Ц существенно отличается значительным содержанием углерода и малым содержанием кислорода и водорода. С увеличением доли углерода и уменьшением зольности в ПУМ, наблюдается рост величины удельной поверхности (от 174 до 294 м<sup>2</sup>/г).

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследована поверхностная структура ПУМ. На фотографиях, представленных на рисунке 1, обнаружено сходство в структуре исходного растительного сырья и полученных ПУМ. На фотографии образца ПУМ\_0 видны макропоры с диаметром 100–200 нм. На поверхности сохранившихся клеточных оболочек в ПУМ\_0 присутствуют кристаллы минералов с размерами 0,5–2 мкм. Различные макропоры и кристаллы минералов в образцах ПУМ\_(HCl) и ПУМ\_Ц не обнаружены.

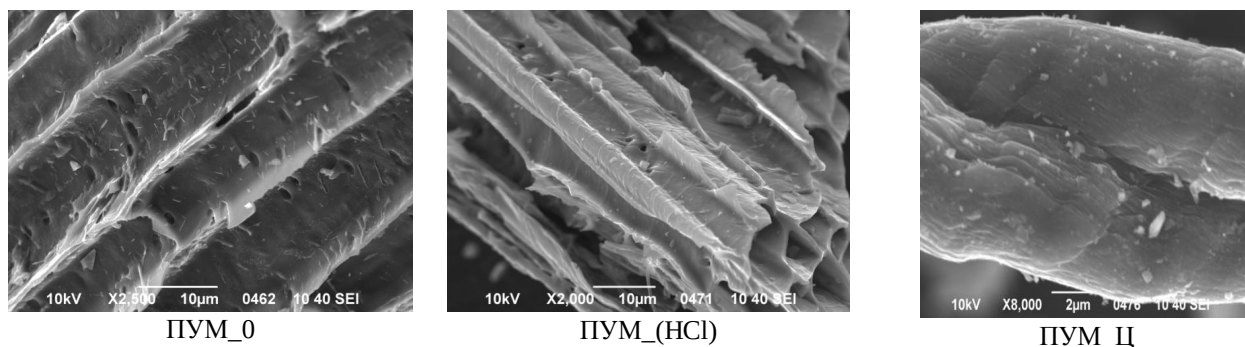


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ образцов ПУМ

Определено распределение объема пор образцов по отношению к их размерам. Распределение микропор по размерам рассчитывали, используя DFT и ВЈН методы. Образец ПУМ\_Ц в диапазоне размера пор 2–5 нм демонстрирует значительное увеличение объема пор от 0,015 до 0,060 см<sup>3</sup>/г увеличение объема пор в области 15–50 нм достигает 0,08 см<sup>3</sup>/г. Для образца ПУМ\_0 в диапазоне 2–50 нм объем пор на порядок ниже – 0,007 см<sup>3</sup>/г. Так, было установлено, что ПУМ\_Ц является наиболее микропористым – около 70% объема пор. Меньшее число микропор содержит образец ПУМ\_0–54%. В ПУМ\_НCl микропорами занято около 15% поверхности. Изучены изотермы адсорбции йода, фенола и *o*-нитроанилина из водных растворов на указанных ПУМ. Установлено, что изотермы адсорбции подчиняются уравнению Ленгмюра. Показано, что максимальная заполненность монослоя ( $A_0$ ) зависит как от величины удельной поверхности сорбента  $S_{уд}$  (м<sup>2</sup>/г), так и от посадочной площади молекулы  $S_{mol}$  (нм<sup>2</sup>) (рис. 2) и подчиняется уравнению:

$$\ln A_0 = 3,504 - 6,58 \cdot S_{mol} + 0,0032 \cdot S_{уд}.$$

Таким образом, можно предположить, что в случае молекулярной адсорбции механизм взаимодействия молекул сорбатов с поверхностью сорбентов во всех случаях близок. Проведенные *ab initio* расчеты взаимодействия молекул фенола и *o*-нитроанилина с графеновой поверхностью сорбентов подтверждают этот вывод. Показано, что это взаимодействие во всех случаях имеет дисперсионную природу.

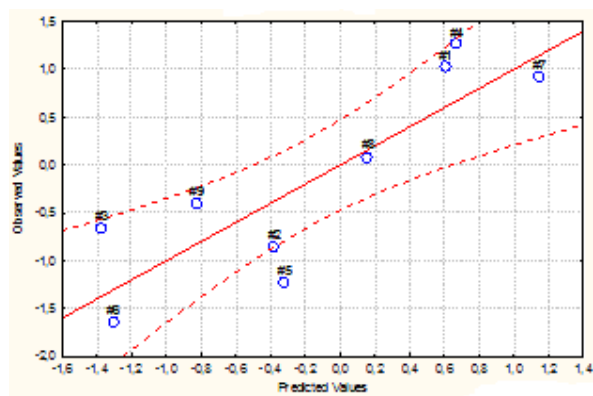


Рис. 2. Зависимость максимальной заполненности монослоя от величины удельной поверхности сорбента и от посадочной площади молекулы

## КИНЕТИКА СУШКИ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО КВАЗИСТАЦИОНАРНОГО МЕТОДА

**Г.И. Ефремов, Н. Ф. Тарчигина, В.А. Батов, О.Е. Харичев**

*Московский государственный открытый университет, ул. Павла Корчагина, 22, Москва, 107996  
(Россия), e-mail: efremov\_german@mail.ru*

Стадия сушки – важнейшая, часто заключительная операция в переработке биоматериалов. Расчет сушки часто осложняется их усадкой в процессе переработки. Цель данной работы состоит в том, чтобы подтвердить, что предложенный в [1] модифицированный квазистационарный метод (МКМ) может использоваться для точного описания кинетики сушки различных дисперсных биоматериалов. В качестве примера рассмотрена сушка зерна, нарезки моркови, яблок, картофеля и сельдерея при различных температурах сушильного агента.

Система дифференциальных уравнений для тепло- и массообмена в общем случае, может быть решена только численно [1]. Поэтому ряд авторов пытаются использовать для описания внутреннего тепло- и массообмена эмпирические модели. В качестве примера эмпирической модели кинетики приведем наиболее часто используемую временную зависимость для безразмерного отношения влагосодержаний [2]

$$MR = \frac{w - w^*}{w_0 - w^*} = \exp(-K \tau^C t^D). \quad (1)$$

Очевидный недостаток этой модели состоит в том, что коэффициенты  $K$ ,  $C$  и  $D$  справедливы только для данного материала в исследованном диапазоне изменения параметров. Экстраполяция на другие материалы и условия работы приводит к значительным ошибкам в расчетах. Другим ограничением является то, что для получения точной регрессионной модели (1) необходимо иметь значительное число экспериментальных точек, верно отражающих ее траекторию. Кроме того, многие эмпирические модели, включая и уравнение (1), не дают значение безразмерного влагосодержания равное единице для нулевого значения времени ( $\tau = 0$ ), т.е. не отражают физику процесса.

Ряд недостатков эмпирических моделей могут быть устранены при использовании полуэмпирических моделей. Примером такой зависимости служит разработанный нами модифицированный квазистационарный метод (МКМ) [1], полученный на основе решения уравнений диффузии и тепломассообмена, позволяющий находить уточняющие коэффициенты на основании минимума опытных данных. Метод МКМ не только упрощает расчеты процесса, но и позволяет выявить предельные случаи кинетики сушки. Квазистационарный метод применительно к химической кинетике описан в монографии Левеншпиля [3] и как метод равнодоступной поверхности был в дальнейшем использован Франком-Каменецким [4]. Согласно квазистационарному методу принимается, что вся поверхность материала является равнодоступной в диффузионном отношении. Это, в частности, реализуется при диффузии в изотропной среде для материалов с изотропными свойствами. Квазистационарный метод объединяет результаты интегрирования уравнения диффузии с простым граничным условием (постоянная концентрация на поверхности материала) с кинетикой химической реакции первого порядка. При разработке метода принято, что гетерогенная химическая реакция и диффузия веществ к поверхности являются двумя стадиями общего кинетического процесса. Таким образом, сущность метода заключается в том, что скорость химической реакции равна скорости диффузии реагирующих веществ. Метод применим только для химических реакций первого порядка.

Этот метод может быть использован для упрощенного описания макрокинетики нестационарного массопереноса дисперсных материалов. Для процесса десорбции влаги из капиллярно-пористого материала мы имеем две стадии процесса – десорбция влаги с поверхности пористого тела и диффузия ее в объеме сплошной среды. При десорбции в соответствии с методом равнодоступной поверхности концентрация на поверхности, примем ее равной разности текущей и равновесной концентраций  $w - w^*$ , должна быть меньше, чем концентрация в объеме материала  $w_0 - w$ . Для квазистационарной кинетики десорбции, можно записать условие равенства диффузионного потока  $J$  по уравнению массопроводности и десорбции с поверхности материала по Генри. Поток пропорционален разности текущей  $w$  и равновесной  $w^*$  концентраций, где  $k$  – кинетический коэффициент, тогда

$$J = \beta(w_0 - w) = k(w - w^*). \quad (2)$$

Решая уравнения (2) относительно безразмерного комплекса концентраций  $MR$ , получим

$$MR = \frac{\beta}{k + \beta} = \frac{1}{1 + k / \beta}. \quad (3)$$

Выражение для диффузионного потока может быть также представлено в общем виде

$$J = K(w_0 - w^*). \quad (4)$$

Здесь  $K$  – общий кинетический коэффициент, с учетом (3) он равен

$$K = k \cdot MR = \frac{k\beta}{k + \beta}, \quad (5)$$

или

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k} + \frac{1}{\beta}. \quad (6)$$

Выражение (6) имеет смысл того, что общее сопротивление процесса  $1/K$  равно сумме диффузионного  $1/\beta$  и кинетического  $1/k$  сопротивлений. Если  $k \gg \beta$ , то  $K \cong \beta$  и, сравнивая зависимости (3) и (5),  $w \cong w^*$ , а  $\tau \rightarrow \infty$  (процесс протекает в диффузионной области). Если  $k \ll \beta$ , то  $K \cong k$  и, сравнивая зависимости (3) и (5),  $w \cong w_0$ , а  $\tau \rightarrow 0$  (процесс протекает в кинетической области).

В работе [4] показано, что при использовании решений уравнения диффузии для процесса сушки, необходимо использовать постоянное граничное условие, что хорошо отражает экспериментально измеренные значения коэффициента массоотдачи. Решение уравнения диффузии с постоянным граничным условием имеет вид [1]

$$\frac{w}{w_0} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2 \cdot D \tau}\right). \quad (7)$$

Для нахождения диффузионного потока по этому решению необходимо выполнить его дифференцирование

$$J = -D \frac{\partial w}{\partial x} \Big|_{x=0} = \sqrt{\frac{D}{\pi \tau}} \cdot (w_0 - w). \quad (8)$$

При сравнении полученного выражения с (2) видим, что для молекулярной диффузии коэффициент массоотдачи, входящий в уравнения (2) – (6) равен

$$\beta = \sqrt{D / (\pi \tau)}. \quad (9)$$

Недостатком полученных уравнений является то, что неизвестными являются 2 параметра: кинетический коэффициент  $k$  и коэффициент массоотдачи  $\beta$  (либо коэффициент диффузии  $D$ ). Кроме того, уравнения применимы только для молекулярной диффузии. Эти недостатки устраняются при использовании предложенного нами модифицированного квазистационарного метода (МКМ) [1]. Вводя характеристическое время  $\sigma$ , как это было сделано нами ранее [1]  $\sigma = D / (\pi k^2)$ , получим для молекулярного массопереноса

$$MR = \frac{1}{1 + \sqrt{\tau / \sigma}}. \quad (10)$$

Этот параметр постоянен в течение всего процесса сушки. Достоинство уравнения (10) в том, что оно объединяет в одном параметре  $\sigma$  два неизвестных коэффициента  $k$  и  $D$  и тогда уравнение (10) легко решается относительно времени процесса

$$\tau = \sigma (MR - 1)^2. \quad (11)$$

В то время как зависимости (9) – (11) применимы только для молекулярной диффузии, для описания конвективной диффузии предложена [1] безразмерная степенная зависимость вида

$$MR = \frac{1}{1 + (\tau / \sigma)^m}, \quad (12)$$

где показатель степени  $m$  зависит от скорости движения среды относительно обрабатываемого материала. Как показал эксперимент, показатель степени  $m$  учитывает также и наличие периода прогрева материала для объемных материалов. Необходимо отметить также, что выражение (12) является обобщающим уравнением кинетики для лимитирования внутренней задачи. Числовые значения коэффициентов  $m$  и  $\sigma$  находятся экспериментально.

Из уравнения (12) получим зависимость для времени при конвективной диффузии

$$\tau = \sigma(MR - 1)^{\frac{1}{m}}. \quad (13)$$

Дифференцируя уравнение (12) по времени, получим выражение для скорости процесса

$$N = -\frac{dw}{d\tau} = \frac{m(w_0 - w^*)(\tau / \sigma)^{m-1}}{\sigma[1 + (\tau / \sigma)^m]^2}. \quad (14)$$

Усадка материала оказывает значительное влияние на процесс сушки. Это особенно характерно для биоматериалов. Уравнение процесса сушки (12), получено по МКМ в отсутствии усадки, т.е. при условии сохранении постоянного объема материала в процессе сушки ( $V = \text{Const}$ ). В соответствии с этим, расчет изменения плотности материала при сушке без изменения его объема может быть выполнен по выражению текущего влагосодержания  $w$  из соотношения

$$w = \frac{M - M_c}{M_c} = \frac{\rho}{\rho_c} - 1, \quad (15)$$

где  $\rho$  и  $\rho_c$  – текущая плотность материала и плотность абсолютно сухого материала при постоянном объеме. Очевидно, что в этом случае зависимости влагосодержания и текущей плотности (12) от времени, имеют аналогичный вид, и плотность материала, как и влагосодержание уменьшается во времени сушки.

Обычно полную усадку материала замеряют в конце процесса сушки. Соответственно плотность материала в конце сушки при сохранении постоянного объема из уравнения (15) может быть записана как

$$\frac{\rho_k}{\rho_c} = w_k + 1. \quad (16)$$

При реальной сушке многие биоматериалы дают усадку от их первоначального объема. Реальная конечная плотность материала при усадке  $\rho_y$  определяется аналогично уравнению (17) по реальному конечному влагосодержанию  $w_y$  (объем материала уменьшился) следующим образом:

$$\frac{\rho_y}{\rho_c} = (w_y + 1). \quad (17)$$

Если, например, объем материала по сравнению с сушкой при постоянном объеме  $V$  уменьшился до реального конечного  $V_y$  в 2 раза ( $V/V_y = 2$ ), то реальная конечная плотность  $\rho_y$  возрастет ( $\rho_y/\rho_k=2$ ) также в 2 раза (в общем случае ( $k_y = \rho_y/\rho_k$ ), т.е. в  $k_y$  раз). Таким образом, реальная плотность  $\rho_y$  может быть в общем случае в  $k_y$  раз больше плотности при постоянном объеме  $\rho_k$ . Из уравнений (16) и (17) получим соотношение

$$(w_y + 1) = k_y(w_k + 1). \quad (18)$$

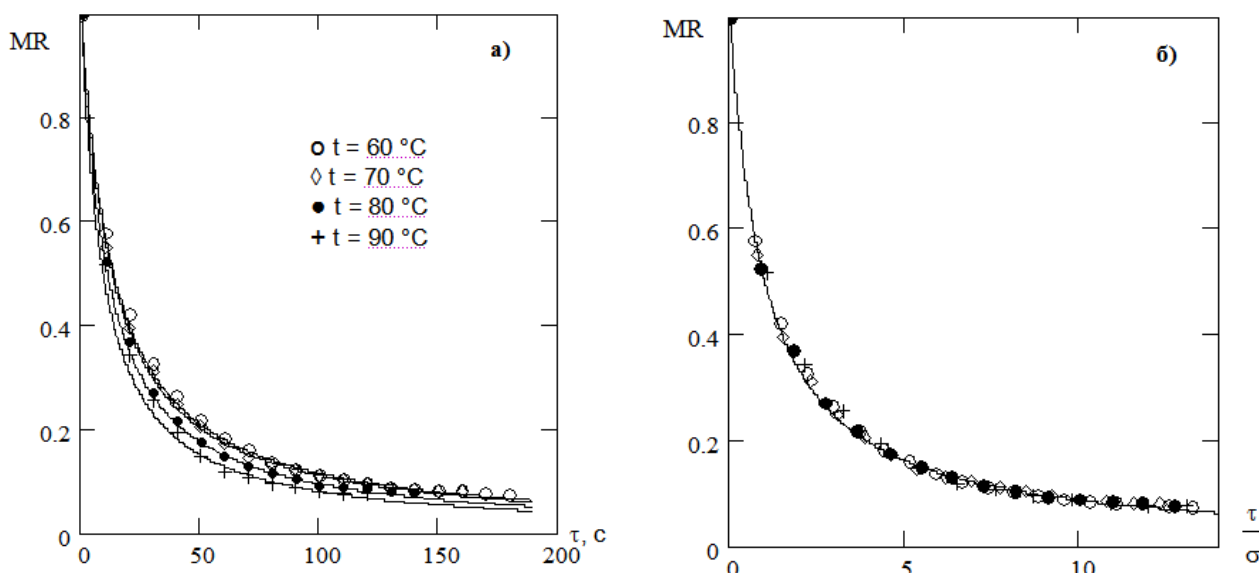
Так, если реальное конечное влагосодержание  $w_y = 0,02$  и  $k_y = 2$ , то по зависимости (18) получим  $w_k = -0,49$ . Если усадка отсутствует ( $k_y = 1$ ), то согласно (18)  $w_k = w_y$ . Следовательно, при наличии усадки всегда  $w_y > w_k$  и последняя величина может быть даже отрицательной, как в данном случае, а числовое значение  $w_k$  по уравнению МКМ (для постоянного объема) количественно отражает степень усадки. Таким образом, для описания кинетики сушки в общем случае (при наличии усадки) необходимо определять из эксперимента уже три параметра:  $m$ ,  $\sigma$  и  $w_k$ . А степень усадки  $k_y$  можно рассчитать по зависимости (18).



В качестве примера применения уравнений МКМ для описания кинетики сушки дисперсных биоматериалов рассмотрим конвективную сушку в фонтанирующем слое нарезки моркови (кубы со стороной 10 мм) при различных температурах сушильного агента [5].

Все кривые на рисунке *a* построены при этом значении параметра  $m = 1,6$  и при  $w_k = -0,6$  (принята средняя усадка для всех опытов). Отрицательное значение параметра  $w_k$  свидетельствует о наличии значительной усадки в процессе сушки. Для расчета характеристического времени при обработке опытных данных методом НК получена линейная зависимость его от температуры ( $t$ , °C)

$$\sigma = 26,3 - 0,19 \cdot t \text{ (с)}. \quad (19)$$



Кинетика сушки моркови при различных температурах: а – зависимости безразмерного влагосодержания от времени для четырех температур, б – обобщенная зависимость от безразмерного времени сушки

Как следует из рисунка *a*, согласование расчета с опытными данными достаточно хорошее. Коэффициент корреляции Пирсона составил 0,9994. Полученные кривые сушки хорошо описывали экспериментальные данные по сушке моркови при различной температуре сушильного воздуха. При анализе кривых кинетики и скорости сушки видно, что период постоянной скорости сушки практически отсутствует.

На рисунке 1б представлена обобщенная зависимость безразмерного влагосодержания от безразмерного времени сушки по уравнению (12) для тех же данных, что и на рисунке *a*. Согласование расчета с опытными данными здесь также хорошее. С учетом зависимости (19) может быть построена пространственная кинетика сушки моркови. Таким образом, МКМ можно рекомендовать для описания кинетики сушки биоматериалов, причем точность описания кинетики достаточно высокая.

Следует отметить, что зависимость (12) может быть линеаризована путем логарифмирования. При этом параметры сушки легко находятся как тангенс угла наклона и отрезок, отсекаемый на оси ординат. Аналогичные расчеты и графики были выполнены для сушки пшеницы, сельдерея, нарезки яблок и картофеля.

### Список литературы

1. Ефремов Г.И. Макрокинетика процессов переноса. М., 2001, 289 с.
2. Gawrzynski Z., Glaser R. Drying in a pulsed-fluid bed with relocated gas stream // Drying Technology. 1996. V. 14, N5. Pp. 1121–1172.
3. Levenspiel O. Chemical reaction engineering. New York-London, 1965. 612 p.
4. Франк -Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., 1987, 490 с.
5. Ефремов Г.И., Марковски М., Бялобзевски И. Макрокинетика процессов сушки. М., 2009. 335 с.

## ГЛЮТЕН В СОСТАВЕ КОМПЛЕКСНОГО ХЛЕБОПЕКАРНОГО УЛУЧШИТЕЛЯ

А.Е. Скворцова, Н.В. Степычева

*Ивановский государственный химико-технологический университет, пр.Ф. Энгельса, 7, Иваново, 153000 (Россия), e-mail: olyoka1@mail.ru*

В последние годы в хлебопекарной промышленности России значительно расширилась практика использования глютена – сухой пшеничной клейковины (СПК). Ее растущее потребление обусловлено необходимостью корректировки хлебопекарных свойств пшеничной муки с пониженным содержанием клейковины, со слабой клейковиной. Применение СПК очень удобно, так как не вызывает необходимости использования каких-либо специальных приемов и режимов, и поэтому целесообразно при всех способах тестоприготовления. При этом СПК обладает свойствами, которые позволяют создавать стабильную структуру теста, повышать растяжимость клейковинного каркаса, увеличивать газодерживающую способность теста, улучшать физико-химические и органолептические показатели качества хлебобулочных изделий. Изменения белково-протеиназного комплекса муки путем введения СПК значительным образом сказываются и на сроках сохранения свежести хлеба. По этой причине одним из компонентов комплексного хлебопекарного улучшителя для увеличения сроков хранения хлеба в данной работе была выбрана СПК. Кроме того в состав комплексного улучшителя вошли моноглицерид дистиллированный и ферментный препарат с преобладающей ксиланазной активностью.

Пшеничный глютен ТУ 9189-005-00932117-06 вносили в муку перед замесом теста в количестве до 10% от ее массы. Как показали исследования, при внесении СПК в максимальной дозировке сопротивление деформации сжатия уменьшается на 20 ед. прибора ИДК, что свидетельствует об укреплении клейковины муки. Вероятно, это связано с преобладанием в составе СПК глютеиновой фракции, которая, в отличие от глиадиновой фракции, при замесе теста образует плотную упругую массу, тем самым положительно влияя на структурно-механические свойства клейковины муки. Также СПК позволяет увеличить сроки сохранения свежести готовых изделий, снизить крошковатость мякиша, увеличить выход готовых изделий на 2–7%.

Для определения эффективности совместного действия компонентов комплексного улучшителя, а также для определения оптимального состава композиции была проведена серия опытов с реализацией симплекс-центрированных планов Шеффе с последующим графическим отображением предполагаемого эффекта в виде диаграмм «состав – свойство». В качестве варьируемых факторов были выбраны дозировки моноглицерида, ферментного препарата и СПК. Функцией отклика являлись показатели, характеризующие свежесть хлеба, – крошковатость и сжимаемость. Проведена серия опорных экспериментов, в которых значения функции откликов определены при различных фиксированных соотношениях компонентов. Было выбрано оптимальное соотношение компонентов в составе разрабатываемой композиции.

На заключительном этапе исследований были проведены пробные производственные выпечки. Использование СПК в составе комплексного улучшителя позволяет стабилизировать качество муки и получить хлебобулочные изделия, отвечающие требованиям стандарта по физико-химическим и органолептическим показателям, а также существенно продлить сроки хранения изделий.

### СИНТЕЗ ПОРИСТЫХ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ

С.И. Цыганова, Г.Н. Бондаренко, О.Ю. Фетисова, В.Ф. Каргин

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

За последние годы в области разработки материалов с магнитными свойствами происходят революционные изменения, связанные с созданием эффективных методов получения и стабилизации магнитных частиц нанометровых размеров, которые представляют особый интерес в электронике, биомедицине, катализе и других областях [1]. В то же время установилась тенденция широкого использования магнитных пористых материалов в качестве сорбентов для сбора нефти с поверхности воды, осадителей металлов, включая извлечение благородных металлов в золотодобывающей промышленности [2].

В настоящей работе приводится исследование процесса синтеза магнитного материала с высокой пористостью из модифицированного растительного сырья. В ранних работах [3, 4] было показано, что химическая активация КОН,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или  $\text{ZnCl}_2$  растительного сырья приводит к образованию высокопористого продукта, а добавление магнетита или солей железа в сырье придает материалу магнитные свойства и невысокую пористость [5]. Сочетание нескольких реагентов в процессе химической активации, на наш взгляд, может позволить синтезировать материал, обладающий не только высокой пористостью, но магнитными свойствами.

В качестве исходного сырья использовали измельченную древесину березы (ДБ) фракцией менее 0,5 мм. Модифицирование опилок проводили путем пропитки водным раствором хлорида железа, а также смесью хлоридов железа и цинка. Массовое соотношение компонентов в образце ДБ: $\text{FeCl}_3$  составляло 1 : 1, а в ДБ: $\text{FeCl}_3$ : $\text{ZnCl}_2$  – 1 : 0,5 : 0,5. Полученные смеси сушили при температуре 102–105 °С в течение 2–3 сут. до прекращения изменения массы и формовали в таблетки, которые подвергали термообработке в токе аргона при скорости нагрева 10 °С/мин в интервале температур 200–800 °С и выдержке при конечной температуре 30 мин. Получаемый твердый продукт (ТП) промывался водой в течение 1,5 ч при температуре 60 °С до нейтральной среды.

Проведенный анализ поведения исследуемых образцов в поле постоянного магнита показал, что все твердые продукты притягивались магнитом, а таблетки содержащие два реагента оказались более прочными, чем таблетки, содержащие только  $\text{FeCl}_3$ .

На рисунке 1 приведены величины удельной поверхности (УД) исследуемых образцов, карбонизованных при температурах 400 и 800 °С. Как видно, удельная поверхность твердого продукта из опилок, модифицированных  $\text{FeCl}_3$ , более чем в две раза ниже, чем УД продукта, полученного из ДБ с добавками  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{ZnCl}_2$ . Причем, образец ДБ- $\text{FeCl}_3$ - $\text{ZnCl}_2$  обработанный при 400 °С, имеет наибольшую удельную поверхность.

Приведенные снимки морфологии поверхности данных образцов (рис. 2) указывают на их заметные отличия в зависимости от температуры нагрева. Низкотемпературные образцы частично сохраняют структуру древесины, на поверхности которых находятся мелкодисперсные светлые частички, обогащенные металлом (Fe и/или Zn).

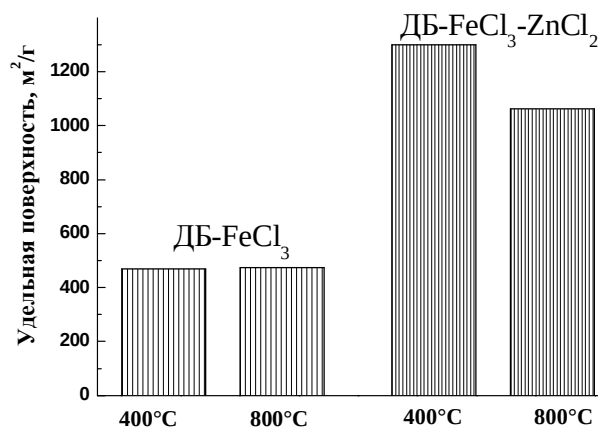


Рис. 1. Удельные поверхности продуктов, полученных из ДБ- $\text{FeCl}_3$  и ДБ- $\text{FeCl}_3$ - $\text{ZnCl}_2$  при температурах 400 и 800 °С

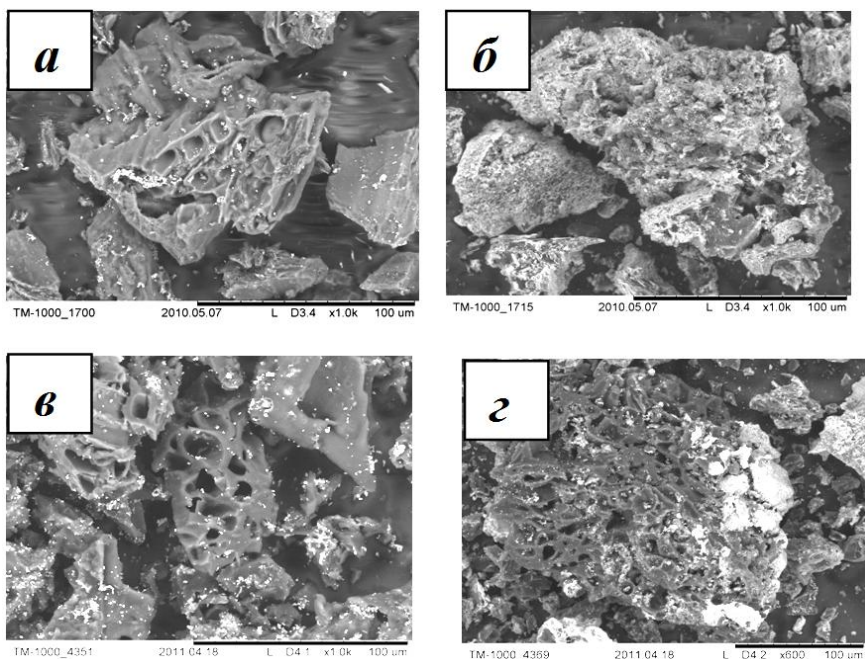


Рис. 2. Микрофотографии твердых продуктов, полученных из ДБ- $\text{FeCl}_3$  (а, б) и ДБ- $\text{FeCl}_3$ - $\text{ZnCl}_2$  (в, г) при температурах 400 (а, в) и 800 °C (б, г)

Высокотемпературные же образцы представляют собой спекшуюся пористую массу, неравномерно покрытую светлыми металлсодержащими чешуйками.

Дифференциальный термический анализ образцов, представленный на рисунке 3, указывает, что основная потеря массы образцов происходит в двух температурных областях.

Для образца ДБ- $\text{FeCl}_3$  максимальные скорости потери массы наблюдаются при температурах 157 и 662 °C, а для ДБ- $\text{FeCl}_3$ - $\text{ZnCl}_2$  – 182 и 648 °C, т.е. добавка хлорида цинка в образец приводит к смещению низкотемпературного пика кривой ДТГ вправо, а высокотемпературного пика влево. Кроме того, интенсивное разложение ДБ- $\text{FeCl}_3$  сопровождается заметными эндотермическими эффектами; в то время как при нагревании ДБ- $\text{FeCl}_3$ - $\text{ZnCl}_2$  наблюдается заметный эндоэффект лишь в низкотемпературной области. Более того, при карбонизации последнего наблюдается экзотермический эффект, максимум которого приходится на температуры 380–400 °C – температурной области образования ТП с наибольшей удельной поверхностью (рис. 1). Можно предположить, что высокие удельные поверхности, наблюдаемые в ТП из ДБ- $\text{FeCl}_3$ - $\text{ZnCl}_2$  могут быть вызваны интенсивным протеканием процессов синтеза.

Рентгеноспектральный анализ показал, что все образцы содержат фазу со структурой магнетита (рис. 4). Причем, интенсивность полос кристаллической фазы в ТП из ДБ- $\text{FeCl}_3$ , полученных при 400 °C и 800 °C, примерно одинакова. Интенсивность же пиков в низкотемпературном ТП из ДБ- $\text{FeCl}_3$ - $\text{ZnCl}_2$  в два раза больше, а в высокотемпературном в два раза меньше, чем интенсивность полос ТП из ДБ- $\text{FeCl}_3$ . Определенный параметр решетки ТП из ДБ- $\text{FeCl}_3$ - $\text{ZnCl}_2$ , полученного при 400 °C, составляет 8,405 Å и соответствует магнетиту  $(\text{Zn}_{0,29}\text{Fe}_{0,71})\text{Fe}_2\text{O}_4$ , в котором железо частично замещено цинком. Размер же ячейки образца, полученного при 800 °C (8,374 Å) меньше, чем в чистом магнетите  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (8,394 Å) и феррите цинка  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (8,441 Å) и близок к размеру ячейки магнетита (8,357 Å).

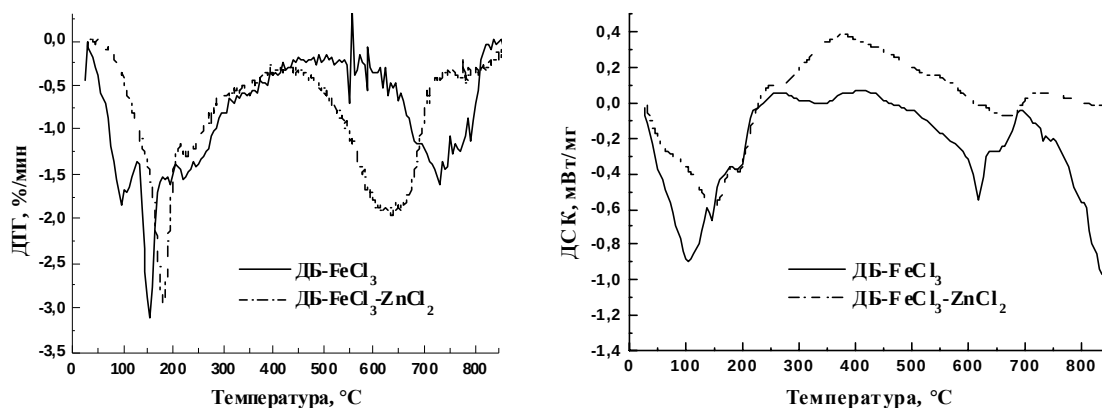


Рис. 3. Дифференциально-термический анализ образцов ДБ- $\text{FeCl}_3$  и ДБ- $\text{FeCl}_3$ - $\text{ZnCl}_2$  (среда – аргон, скорость нагрева – 10 °C/мин)

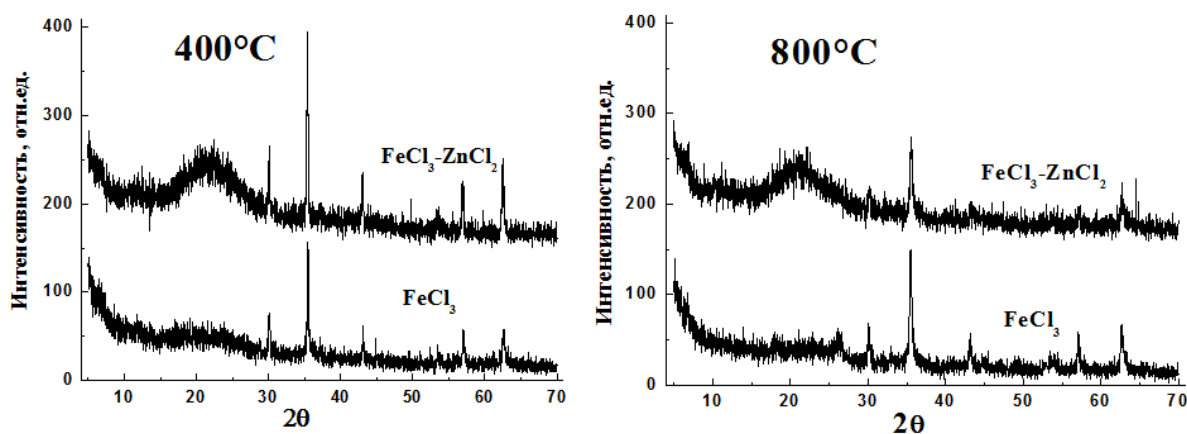


Рис. 4. Рентгенодифрактограммы твердых продуктов, полученных из ДБ-FeCl<sub>3</sub> и ДБ-FeCl<sub>3</sub>-ZnCl<sub>2</sub> при температурах 400 и 800 °С

Можно предположить, что кристаллическая фаза в высокотемпературном ТП из ДБ-FeCl<sub>3</sub>-ZnCl<sub>2</sub>, в основном, представляет собой смесь магнетита и маггемита, не содержащую цинк, т.е. в процессе высокотемпературного пиролиза происходит термохимическое превращение композита с удалением цинксодержащих соединений и соответственно уменьшение кристаллической фазы из ТП.

Таким образом, наилучшее сочетание пористости и магнитных свойств получаемого материала наблюдается при использовании опилок, модифицированных хлоридами железа и цинка. Наибольшая его удельная поверхность (1350 м<sup>2</sup>/г) наблюдается при карбонизации модифицированной древесины до 400 °С – в температурной области экзотермических эффектов и образования магнетита (Zn<sub>0,29</sub>Fe<sub>0,71</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

#### Список литературы

1. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. // Успехи химии. 2005. №74. С. 539–574.
2. Меретуков М.А. Активные угли и цианистый процесс. М., 2007. 288 с.
3. Цыганова С.И., Королькова И.В., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. // Химия растительного сырья. 2010. №1. С. 57–62.
4. Цыганова С.И., Мельников А.Н., Королькова И.В., Кузнецов Б.Н. // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80, вып. 6. С. 943–946.
5. Pat. 101502789 (China) Jie Q., Xing W.; Jun Z.; Zhang T., Yang M. / 2009.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ СОРБЕНТОВ В КАЧЕСТВЕ МАТРИЦ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ РТУТИ (II)

А.В. Колташева, А.А. Сторожева, Т.И. Маслакова, А.В. Вураско, И.Г. Первова, Э.В. Мертин

Уральский государственный лесотехнический университет, Сибирский тракт, 37, Екатеринбург,  
620100 (Россия), e-mail: unnamedknight@yahoo.com

Эффективные и сравнительно недорогие сорбенты из растительных отходов сельского хозяйства, функциональные группировки которых способны удерживать ионы металлов на поверхности носителя, могут быть успешно использованы в качестве твердофазных матриц – носителей для разработки полуквантитативных визуальных тест-методов анализа качества окружающей среды.

В докладе систематизированы сведения о разработке экспресс-систем анализа с визуальным детектированием, сочетающих сорбционное концентрирование микропримесей с их определением на поверхности носителя с помощью высокоокрашенных дифенилпиримидинил- и бензоксазолформазанов. Основа сорбционного материала представляет собой бумажные отливки, полученные на основе технической целлюлозы из отходов переработки шелухи риса (ОШР) и из отходов переработки композиции (К), составленной из шелухи риса и соломы овса в соотношении 50 : 50.

Для получения модифицированных целлюлозосодержащих сорбентов (ЦСС) использован метод иммобилизации органического реагента на целлюлозу в статических условиях методом переменных концентраций этанольных растворов формазанов. Установлено, что равновесие в исследуемой системе для всех концентраций зависит от строения формазанов и достигается в течение 20–30 мин с начала контакта при сорбции бензоксазол- и пиримидилформазанов соответственно.

Максимальное количество ( $a_{\text{макс}}$ ) закрепленных формазановых группировок также определяется строением формаза и составом исходной целлюлозной композиции. Так, при сорбции 1-фенилсодержащих формаза на ОШР  $a_{\text{макс}}$  находится в пределах 0,19–0,25 мкг/г для пиримидинил- и бензоксазолилформаза, соответственно, в то время как на матрицу из композиции (К) данные реагенты не сорбируются. Величина  $a_{\text{макс}}$  при сорбции на те же носители 1-(4-карбоксифенил)производных формаза составляет 0,45–0,58 мкг/г. Изотермы сорбции данных формаза на ЦСС имеют S-образный вид, который может быть обусловлен механизмом ионного обмена за счет электростатических взаимодействий в системе «матрица – этанольный раствор формаза».

Благодаря высокому содержанию карбоксильных групп (89,8%) на ЦСС из шелухи риса и овса иммобилизованные формаза прочно удерживаются и при контакте с водными растворами солей ртути образуют глубококкрашенные комплексные соединения ( $\Delta\lambda=80\text{--}180$  нм). Показана принципиальная возможность тест-определения ртути (II) с использованием 1-(*p*-карбоксифенил)-3-метил-5-(4,6-дифенилпиримидинил)- и 1-(4-карбоксифенил)-3-изопропил-5-(бензоксазол-2-ил)формаза в сточных и природных водах в пределах 0,1–45,5 мг/л. Нижняя граница определяемых содержаний ртути (II) составляет 0,05 мг/л

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №11-03-00181-а.*

## ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ИОНОВ $\text{Cu(II)}$ И $\text{Ni(II)}$ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЛЬНЯНЫМ ВОЛОКНОМ

**Т.Е. Никифорова, В.А. Козлов, О.И. Одинцова, Н.А. Ефимов, А.В. Знаткова**

*Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Ф. Энгельса, 7, Иваново  
(Россия), e-mail: nikiforova@isuct.ru*

Целлюлозосодержащие материалы широко используются при создании лекарственных препаратов пролонгированного действия, полимеров различного функционального назначения и БАД. Интерес к биосорбентам полисахаридной природы вызван тем, что они представляют собой вторичные ресурсы агропромышленного комплекса, получаемые на основе возобновляемого сырья – древесины, льна, хлопка, и характеризуются широкой доступностью и низкой стоимостью. Сравнительно неплохие равновесно – кинетические характеристики делают их применение крайне перспективным при создании ресурсосберегающих технологических процессов, связанных с разработкой сорбционных методов очистки водных растворов различной природы, в том числе пищевых систем, от ионов тяжелых металлов.

Целью настоящей работы явилось установление особенностей сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Ni(II)}$  из водных растворов  $\text{CuSO}_4$  /  $\text{NiSO}_4$  льняным волокном.

В качестве сорбента было выбрано короткое льняное волокно, представляющее собой вторичный продукт переработки льняной промышленности. Сорбент подвергался предварительной активации разбавленным раствором  $\text{NaOH}$  (концентрацией 0,5 г/л). В работе были использованы:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  квалификации «х.ч.».

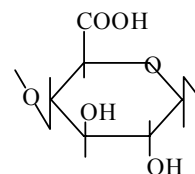
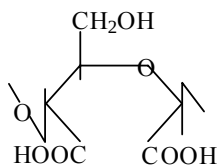
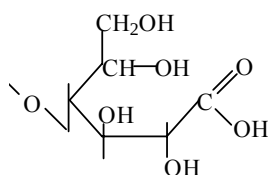
Количество карбоксильных групп сорбента определяли классическим методом, основанным на взаимодействии кислотных групп с ацетатом кальция и титриметрическом определении выделившейся уксусной кислоты. Изучение процесса сорбции ионов меди и никеля проводили в статических условиях из водных растворов сульфатов металлов при перемешивании и термостатировании при 293 К. Кинетику сорбции исследовали методом ограниченного объема раствора. Концентрации ионов металлов в растворе до ( $C_0$ ) и после сорбции ( $C_p$ ) определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе «Сатурн». Текущую и равновесную сорбционную емкость рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{(C_0 - C_p)}{m} \cdot V,$$

где  $V$  – объем раствора,  $m$  – масса сорбента.

Карбоксильные группы могут образовываться в льняном волокне в процессе его подготовки за счет окисления С-Н связи концевых звеньев глюкозы с полуацетальным гидроксидом и при спиртовых гидроксидлах при 2, 3 и 6 атомах углерода пиранозного цикла в качестве концевых и боковых групп.





При этом образуются  $\alpha$ -гидроксикарбоновые или  $\alpha$ -алкоксикарбоновые кислоты, в  $\alpha$ -положении которых находятся группы  $-\text{OH}$  или  $-\text{OR}$ :  $\text{R}-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$  или  $\text{R}-\text{CH}(\text{OR})-\text{COOH}$ . Кроме того, наличие  $\text{COOH}$ -групп в льняном волокне может быть обусловлено присутствием пектиновых веществ.

При выборе сорбента и условий сорбции важную роль играют равновесно-кинетические характеристики. Величина карбоксильной кислотности сорбента, определенная методом потенциометрического титрования, составила 0,54 мэкв/г, что свидетельствует о недостаточно высоких сорбционных возможностях льняного волокна. Время установления сорбционного равновесия в гетерофазной системе водный раствор сульфата металла – целлюлозосодержащий биополимер было определено из кинетических кривых сорбции катионов  $\text{Cu}(\text{II})$  и  $\text{Ni}(\text{II})$  и составило 10 мин. Быстрое время установления равновесия обусловлено сравнительно высокоразвитой поверхностью сорбента со значительной долей аморфной структуры и высокой гидрофильностью полисахаридных звеньев.

Для оценки сорбционной способности льняного волокна были сняты изотермы адсорбции / десорбции азота на приборе Quantochrome NOVA 1200e, которые позволили определить величину удельной поверхности сорбента, средний диаметр пор и общий объем пор. Установлено, что удельная поверхность сорбента достигает  $15,9 \text{ м}^2/\text{г}$ , что хорошо коррелирует с удельной поверхностью ряда других целлюлозосодержащих материалов (солома пшеницы –  $10 \text{ м}^2/\text{г}$ , шелуха гречихи –  $11 \text{ м}^2/\text{г}$ , лузга подсолнечника –  $20 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Довольно развитая для целлюлозосодержащих материалов поверхность свидетельствует о перспективности использования льняного волокна для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов различной природы, в том числе, пищевых систем.

Для определения предельной сорбционной емкости сорбента были получены изотермы сорбции ионов  $\text{Cu}(\text{II})$  и  $\text{Ni}(\text{II})$  из водных растворов их сульфатов. При описании экспериментальных изотерм сорбции ионов тяжелых металлов целлюлозными сорбентами наиболее часто в литературе используют модель сорбции Лэнгмюра. Известно, однако, что модель Лэнгмюра справедлива для мономолекулярной адсорбции, протекающей на адсорбенте с энергетически эквивалентными адсорбционными центрами. Реальная же поверхность целлюлозного сорбента такими свойствами не обладает. В случае сорбентов с неоднородной поверхностью при обработке экспериментальных данных широко используется эмпирическое уравнение Фрейндлиха: В последнее время сорбцию различных веществ (неполярных, полярных и ионогенных соединений) на микропористых сорбентах, в том числе, на сорбентах целлюлозной природы, описывают с позиций теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ). Согласно литературным данным, большая часть внутреннего пространства целлюлозного волокна приходится на поры диаметром 3 нм, поэтому такие сорбенты можно отнести к твердым адсорбентам с развитой микропористой структурой. В настоящей работе было определено, что средний диаметр пор льняного волокна составляет 3,2 нм. Согласно литературным данным, свободный объем хлопкового волокна достигает  $0,13\text{--}0,26 \text{ см}^3/\text{г}$ , что и обеспечивает относительно высокую сорбционную способность целлюлозосодержащих сорбентов. В случае льняного волокна экспериментально определенный общий объем пор оказался несколько меньше и составил  $0,09 \text{ см}^3/\text{г}$ .

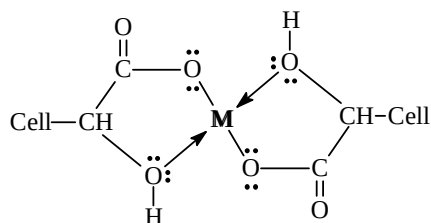
В ряде работ понятие «микропористый адсорбент» рассматривается как тело, весь объем порового пространства которого, есть объем эффективно действующего адсорбционного поля. Это позволяет применить ТОЗМ для описания сорбционного равновесия к гетерогенной системе водный раствор соли металла – целлюлозный сорбент, согласно которому фиксация растворенного вещества происходит не только на внутренней поверхности пор, но и в объеме внутрипорового пространства. ТОЗМ устанавливает зависимость между степенью заполнения объема адсорбционного пространства и дифференциальной молярной работой адсорбции.

При сравнении результатов обработки экспериментальных изотерм по моделям Лэнгмюра и ТОЗМ установлено, что обе модели достаточно хорошо описывают процесс, однако линеаризация изотерм сорбции по разным моделям дает заметно отличающиеся величины предельной сорбции ионов металлов: значения  $A_\infty$ , определенные по ТОЗМ, в несколько раз выше, чем соответствующие значения  $A_\infty$ , полученные при обработке по модели Лэнгмюра. Как свидетельствуют литературные данные, предельная сорбционная емкость немодифицированных целлюлозных сорбентов не превышает 1 моль/кг. Это согласуется с данными, полученными при обработке изотерм с привлечением модели адсорбции Лэнгмюра (значения  $A_\infty$  для ионов меди и никеля составили 0,75 и 0,69 моль/кг соответственно), а также с содержанием карбоксильных групп в сорбенте (0,54 м-экв/г). При

использовании модели ТОЗМ получены гораздо более высокие значения  $A_{\text{с}}$ : 2,05 моль/кг для ионов меди и 3,49 моль/кг для ионов никеля.

Разнообразие механизмов сорбции и моделей, описывающих распределение веществ между фазами, во многом определяется многообразием природы межмолекулярных взаимодействий. Переход ионов металлов из водной фазы в фазу сорбента наиболее вероятно происходит при наличии катионообменных слабокислотных центров сорбции,  $-\text{COOH}$  групп, или нейтральных групп ( $-\text{OH}$ ,  $\text{RO}-$ ), которые являются более сильными электронодоторами, чем  $\text{H}_2\text{O}$ ? и способны образовывать нейтральные сольватоконплексы по механизму донорно-акцепторного взаимодействия с катионами металлов, выступающих в роли апротонных кислот. Участие в связывании ионов металлов нейтральными сорбционными центрами (молекулярная сорбция), наряду с карбоксильными группами (ионный обмен), может объяснить тот факт, что предельная сорбционная емкость может несколько превышать количество карбоксильных групп в целлюлозных сорбентах.

Поскольку гидроксильные ( $-\text{OH}$ ) и алкоксильные ( $\text{RO}-$ ) группы могут находиться в  $\alpha$ -положении по отношению к карбоксильной группе, можно предположить их совместное участие в хемосорбции солей металлов с образованием сольватоконплексных структур хелатного типа.



Выявленные сорбционные возможности по отношению к ионам металлов и низкая себестоимость предлагаемого сорбента на основе льняного волокна позволяют рекомендовать его использовать для решения разнообразных технологических задач, одной из которых является очистка вин и коньяков от солей поливалентных металлов (кальций, магний, медь, свинец, олово и др.), присутствие которых приводит к появлению пороков и болезней вина, а при хранении – к порче и помутнению винопродукции. К достоинствам такого сорбента, наряду с эффективностью при низких концентрациях растворенных солей, относится его безопасность, то есть экологическая чистота и биологическая инертность по отношению к очищаемым средам.

Установленные закономерности сорбции ионов металлов в совокупности с природными антибактериальными свойствами льняного субстрата открывают широкие горизонты также для создания новых композиционных биоцидных материалов медицинского и технического назначения.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ КОРЫ ЛИСТВЕННИЦЫ В СОРБЦИИ ФЕНОЛА И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

А.О. Еремина, В.В. Головина, Н.В. Чесноков, Б.Н. Кузнецов, А.В. Рудковский

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

Красноярский край располагает уникальными лесными запасами: покрытая лесами площадь составляет 46% от всей территории края. В последние десятилетия большое внимание уделяется поиску путей полного и рационального использования всей органической массы дерева, в том числе и окорки различных пород древесины. Окорка хвойных пород древесины составляет от 10 до 15% от всей массы дерева. В настоящее время древесные отходы складывают в отвалы или сжигают, что приводит к значительному загрязнению окружающей среды.

Вышеуказанные отходы могут служить полноценным сырьем для получения достаточно дешевых углеродных сорбентов [1–3]. Отличительными особенностями древесных сорбентов являются стойкость в кислой и щелочной средах, низкая природная зольность, достаточно высокая адсорбционная активность в процессах очистки водных сред от неорганических и органических примесей.

В настоящей работе изучена адсорбция фенола, а также адсорбция палладия и хрома из водных растворов на углеродном сорбенте, полученном из коры лиственницы сибирской. Кору лиственницы сибирской отбирали в окрестностях Красноярска (использовали кору свежесрубленных деревьев на высоте не менее 1 м от комля). Кору высушивали до воздушно сухого состояния, измельчали, отбирали класс крупности от 0,5 до 5,0 мм.



Кору подвергали пиролизу и последующей парогазовой активации в реакторе со стационарным слоем. Реактор выполнен из нержавеющей стали, имеет внутренний диаметр 43 мм, длину 500 мм. Пиролиз коры проводили в токе азота с подъемом температуры до 650°C и выдержкой в течение 0,5 ч. Активацию карбонизованной коры (без предварительного охлаждения реактора) проводили при температуре 800°C в течение 0,5 ч при подаче смеси водяного пара (50 об.%) и кислорода (1 об.%, остальное – азот). Сорбент из коры лиственницы имел следующие свойства: влажность 7,2%; зольность 8,8%; насыпная плотность 110 кг/м<sup>3</sup>; объем пор 1,4 см<sup>3</sup>/г; адсорбционная активность по йоду 51,1%; pH водной вытяжки 8,0.

На рисунках 1–5 приведены изотермы адсорбции фенола, палладия, хрома на сорбенте из коры лиственницы сибирской, а также некоторые технологические показатели процесса адсорбции: удельный расход сорбента для адсорбции фенола, адсорбция палладия и степень его извлечения из водных растворов в зависимости от его исходной концентрации.

Изотермы существенно различаются по величинам адсорбции при одинаковой равновесной концентрации. Изотермы адсорбции фенола и хрома могут быть отнесены ко II типу по классификации БЭТ [4] (это свидетельствует о полимолекулярной адсорбции), изотерма адсорбции палладия – типичная изотерма Лэнгмюра и может быть описана теорией мономолекулярной адсорбции.

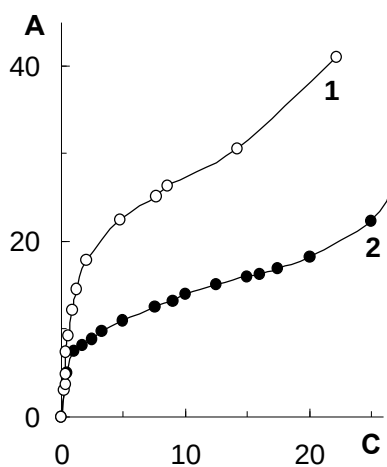


Рис. 1. Изотермы адсорбции фенола (А, мг/г) на сорбенте из коры лиственницы сибирской (1) и активном угле БАУ-А (2); С – равновесная концентрация фенола, мг/л; то же для рис. 2

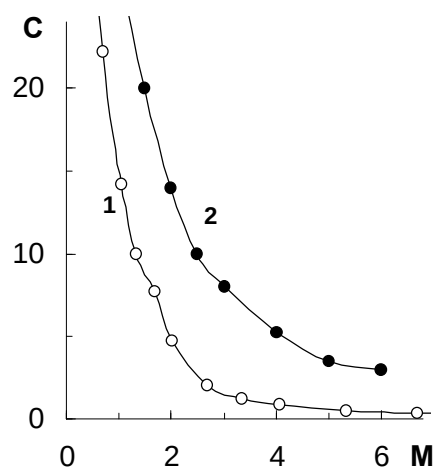


Рис. 2. Влияние удельного расхода сорбентов (М, кг/м<sup>3</sup>) на равновесную концентрацию фенола в растворе

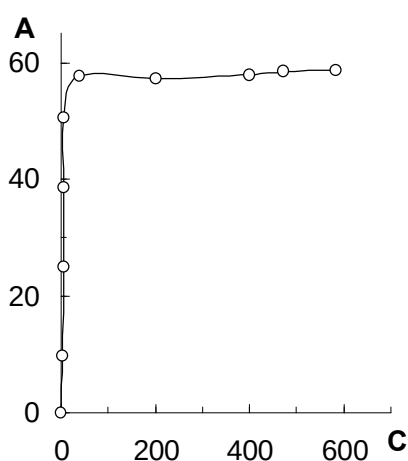


Рис. 3. Изотерма адсорбции палладия (А, мг/г) на сорбенте из коры лиственницы сибирской; С – равновесная концентрация, мг/л

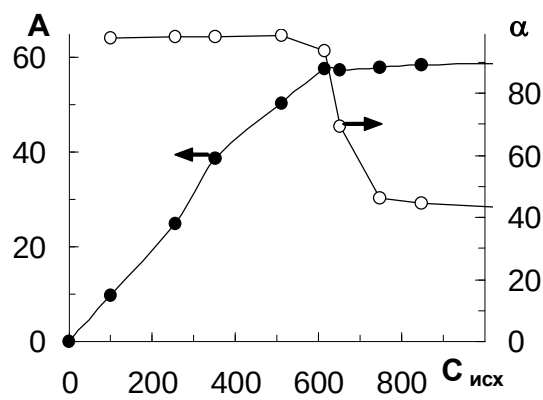


Рис. 4. Влияние исходной концентрации палладия в растворе (С<sub>исх</sub>, мг/л) на адсорбцию палладия (А, мг/г) и степень его извлечения (α, %) на сорбенте из коры лиственницы сибирской

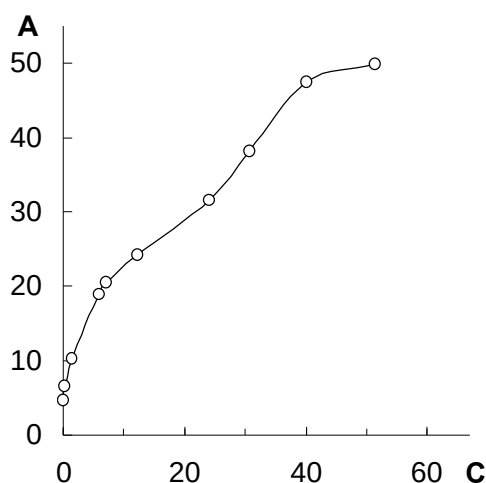


Рис. 5. Изотерма адсорбции (А, мг/г) хрома из водных растворов на сорбенте из коры лиственницы сибирской; С – равновесная концентрация хрома, мг/л

Необходимость третьей ступени требует серьезного экономического обоснования, так как введение каждой ступени (т.е. монтаж новых аэраторов-отстойников) сопровождается прямо пропорциональным ростом стоимости очистных сооружений.

#### Удельный расход сорбентов при многоступенчатой схеме адсорбции фенола

| Адсорбент           | Удельный расход сорбентов (кг/м <sup>3</sup> ) при числе ступеней |                                            |                                                            |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
|                     | 1<br>(50 мг/л → 0,1 мг/л)                                         | 2<br>(50 мг/л → 5 мг/л; 5 мг/л → 0,1 мг/л) | 3 (50 мг/л → 20 мг/л; 20 мг/л → 5 мг/л; 5 мг/л → 0,1 мг/л) |
| из коры лиственницы | 9,60                                                              | 2,94                                       | 2,40                                                       |
| БАУ-А               | 41,58                                                             | 8,17                                       | 5,38                                                       |

Изучено влияние исходной концентрации палладия в растворе на его адсорбцию на сорбенте из коры лиственницы сибирской (рис. 4) и степень извлечения палладия из водных сред. Зависимость степени извлечения палладия на сорбенте от исходной концентрации описывается полиномиальным уравнением второй степени при высокой величине достоверности ( $R^2=0,98-0,99$ ). Степень извлечения палладия из водных сред за одну стадию адсорбции составила 44–97%. Проведена десорбция палладия горячим раствором (50 °С) 1 н.  $\text{HNO}_3$ . Степень извлечения адсорбированного палладия составила 98%.

Установлено, что сорбент из коры лиственницы сибирской может быть использован для адсорбционного извлечения палладия из водных растворов. Однако этот сорбент отличается достаточно низкой механической прочностью (50–55%). Поэтому использование полученного сорбента целесообразно не более чем в 2 циклах адсорбции / десорбции, что экономически оправдано из-за его достаточно низкой себестоимости.

Изотерма адсорбции хрома (VI) построена в области пониженного образования поликонденсированных соединений хрома в водном растворе. При использовании исходных растворов хрома с более высокой концентрацией изотермы могут иметь более сложный для идентификации характер. В области высоких концентраций хром может присутствовать не только в виде бихромат- и хромат-ионов, но и в виде поликонденсированных соединений хрома [5].

Максимальная адсорбция ионов хрома (VI) на сорбенте из коры лиственницы сибирской составила 49–52 мг/г. Это выше, чем при использовании сорбентов из лигнина (39–41 мг/г) и промышленного активного угля БАУ-А (40–46 мг/г).

Таким образом, сорбент из коры лиственницы сибирской может быть использован с более высокой эффективностью, чем промышленный активный уголь БАУ-А, при очистке водных растворов от неорганических и органических примесей.

#### Список литературы

1. Кузнецов Б.Н. Химическая переработка ископаемых углей и древесины. Красноярск, 1999. 200 с.
2. Богданович Н.И., Черноусов Ю.И. Сорбенты для очистки сточных вод ЦБП на основе отходов переработки древесины: Обзор. информ. М., 1989. 44 с.
3. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л., 1982. 168 с.
4. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М., 1984. 592 с.
5. Воропанова Л.А., Рубановская С.Г. // Химическая промышленность. 1998. №1. С. 22–24.

# АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ОПИЛОК ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ

А.О. Еремина, И.П. Иванов, Н.М. Микова, В.В. Головина, Н.В. Чесноков

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

При заготовке и переработке древесины образуется значительное количество древесных отходов. К их числу относят щепу, стружки, опилки и др. Указанные виды некондиционного древесного сырья существенно загрязняют окружающую среду. Это и многолетние отвалы древесных отходов, из-за которых из хозяйственного оборота исключаются огромные территории; это и пожароопасность этих отвалов в летний период; это и разложение древесных отходов при длительном хранении с выделением углекислого газа, фенольных соединений и других веществ, обладающих токсичными и мутагенными свойствами и т.д.

Одним из направлений утилизации древесных отходов является их термическая переработка в пористые углеродные материалы (ПУМ) экологического назначения [1, 2], которые могут использоваться для очистки из водных и газообразных выбросов промышленных предприятий.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния условий карбонизации опилок древесины березы на адсорбционные свойства полученных ПУМ по отношению к парам летучих углеводородов на примере бензола, а также возможности использования ПУМ для очистки газообразных выбросов промышленных предприятий.

Для получения ПУМ использовали опилки древесины березы с размером частиц 1–2 мм. Исходное сырье подвергали предварительной карбонизации в проточном горизонтальном реакторе в потоке инертного газа - аргона при температуре 300–700 °С при скорости нагрева 2 и 20°/мин. Далее проводили активацию КОН (при соотношении 1 : 3) при температуре 800 °С, скорости нагрева 10°/мин, изотермической выдержке в течение 1 ч. Условия карбонизации и некоторые свойства полученных ПУМ приведены в таблице 1.

Для оценки активности ПУМ применяли хроматографический метод определения изотерм адсорбции бензола [3, 4]. Измерения проводили на хроматографе ЛХМ-80 с детектором по теплопроводности и стальной U-образной колонкой длиной 10 см и диаметром 0,4 см; газ-носитель – гелий (скорость газового потока 40 мл/мин) при температуре 100 °С.

На рисунке 1 приведены изотермы адсорбции паров бензола на ПУМ, полученных из опилок древесины березы. Для сравнения приведена изотерма адсорбции паров бензола на промышленном активном угле АГ-3. Для создания сопоставимых условий активный уголь АГ-3 перед загрузкой в колонку был измельчен до класса крупности менее 0,5 мм. Промышленный активный уголь АГ-3 имеет насыпную плотность 450 г/дм<sup>3</sup>; суммарный объем пор 0,90 см<sup>3</sup>/г и объем микропор 0,26 см<sup>3</sup>/г.

Представленные изотермы адсорбции паров бензола на ПУМ из опилок древесины березы относятся к изотермам Лэнгмюра или I типа по классификации БЭТ [5], что свидетельствует о его преимущественной адсорбции в микропорах углеродных материалов (рис. 2). Выполнимость уравнения Лэнгмюра для адсорбции паров бензола на ПУМ подтверждается прямолинейными зависимостями  $P/A - P$ , представленными на рис.2 ( $R^2=0,99$ ).

Таблица 1. Основные свойства ПУМ, полученных из опилок древесины березы

| Условия карбонизации | Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup> | Удельная поверхность (по БЭТ), м <sup>2</sup> /г | Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г | Объем микропор, см <sup>3</sup> /г | Доля объема микропор в суммарном объеме пор |
|----------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------------|
| 300 °С, 20°/мин      | 77,3                                  | 1289                                             | 0,64                                    | 0,43                               | 0,67                                        |
| 400 °С, 20°/мин      | 116                                   | 1811                                             | 0,82                                    | 0,61                               | 0,74                                        |
| 500 °С, 20°/мин      | 128                                   | 1274                                             | 0,59                                    | 0,46                               | 0,78                                        |
| 600 °С, 20°/мин      | 136                                   | 1164                                             | 0,56                                    | 0,42                               | 0,75                                        |
| 700 °С, 20°/мин      | 143                                   | 1050                                             | 0,49                                    | 0,35                               | 0,72                                        |
| 700 °С, 2°/мин       | 163                                   | 1317                                             | 0,63                                    | 0,44                               | 0,70                                        |

Предварительно карбонизованные образцы активированы КОН (соотношение уголь :КОН = 1:3, температура 800°С, скорости нагрева 10°/мин

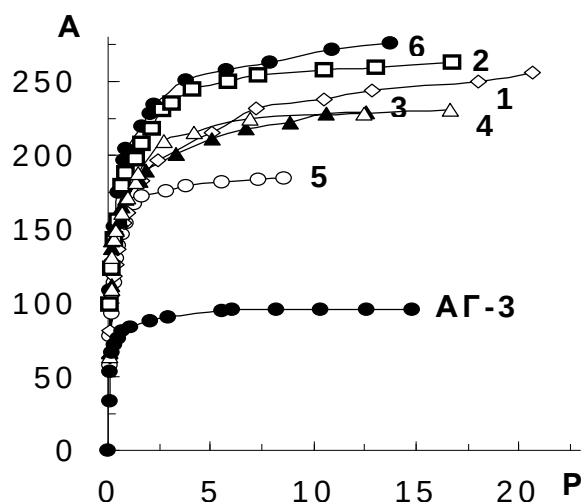


Рис. 1. Изотермы адсорбции (А, мг/г) паров бензола на ПУМ, полученных из опилок древесины березы при температуре карбонизации (°С)/скорости нагрева (°С/мин): 1 – 300/20; 2 – 400/20; 3 – 500/20; 4 – 600/20; 5 – 700/20; 6 – 700/2; АГ-3 – промышленный активный уголь АГ-3; Р – парциальное давление паров бензола, кПа

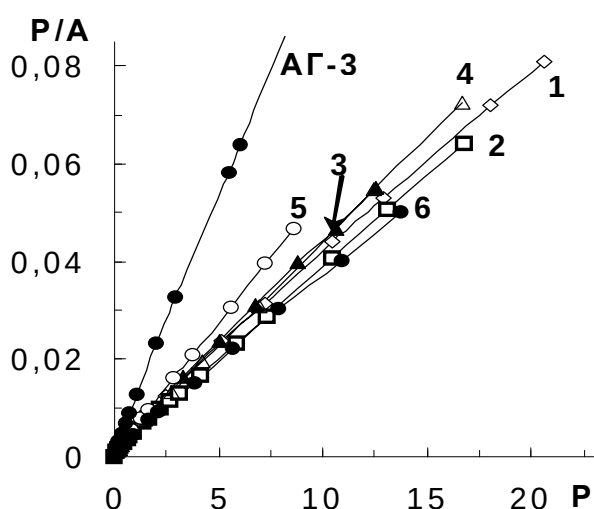


Рис. 2. Выполнимость уравнения Лэнгмюра для адсорбции (А, мг/г) паров бензола на ПУМ, при температуре карбонизации (°С) / скорости нагрева (°С/мин): 1 – 300/20; 2 – 400/20; 3 – 500/20; 4 – 600/20; 5 – 700/20; 6 – 700/2; АГ-3 – промышленный активный уголь АГ-3; Р – парциальное давление паров бензола, кПа; Р/А – кПа/(мг/г)

Таблица 2. Параметры уравнения Лэнгмюра для адсорбции паров бензола на ПУМ из опилок древесины березы и на промышленном активном угле АГ-3 (температура 100 °С)

| Условия карбонизации опилок древесины березы | $\Gamma_{\infty}$ , мг/г | $\beta$ , кПа <sup>-1</sup> |
|----------------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| 300 °С, 20°/мин                              | 256,4                    | 2,167                       |
| 400 °С, 20°/мин                              | 263,2                    | 3,167                       |
| 500 °С, 20°/мин                              | 232,6                    | 3,583                       |
| 600 °С, 20°/мин                              | 232,6                    | 3,909                       |
| 700 °С, 20°/мин                              | 185,2                    | 6,750                       |
| 700 °С, 2°/мин                               | 277,8                    | 3,273                       |
| Уголь АГ-3                                   | 97,1                     | 7,923                       |

При парциальном давлении до 25 кПа (изученный интервал парциальных давлений паров бензола) все ПУМ, полученные из опилок древесины березы, превосходят промышленный активный уголь АГ-3 по адсорбции паров бензола в 1,9–2,9 раза. Предельная адсорбция паров бензола на ПУМ составляет 185–277 мг/г (табл. 2), а на промышленном активном угле АГ-3 – 97 мг/г. Хотя промышленный активный уголь АГ-3 имеет существенно больший суммарный объем пор (0,90 см<sup>3</sup>/г). ПУМ из опилок древесины березы обладают более развитой микропористой структурой: доля объема микропор в суммарном объеме пор составляет от 0,67 до 0,81; а у промышленного активного угля не превышает 0,29.

По убыванию величины адсорбционной емкости бензола ПУМ из опилок древесины березы можно расположить в следующий ряд в зависимости от условий карбонизации исходного сырья (температура карбонизации (°С)/скорость нагрева (°С/мин)): 700/2 > 400/20 > 300/20 > 600/20 ≈ 500/20 > 700/20.

Таким образом, ПУМ, полученные методом термохимической активации КОН предварительно карбонизованных опилок древесины березы, существенно (в 1,9–2,9 раза) превосходят по сорбционной активности промышленный активный уголь АГ-3 и могут быть использованы для очистки промышленных газообразных выбросов от паров летучих органических веществ. При этом, наибольшей адсорбционной емкостью по отношению к парам бензола обладают образцы ПУМ, полученные при температуре карбонизации 400 и 700 °С и скорости нагрева 20 и 2°/мин, соответственно.

### Список литературы

1. Кузнецов Б.Н. Катализ химических превращений угля и биомассы. Новосибирск, 1990. 301 с.
2. Кузнецов Б.Н. Некоторые актуальные направления исследований в области химической переработки древесной биомассы и бурых углей // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т. 9. С. 443–459.
3. Burg P., Abraham M.H., Cagniant D. Methods of determining polar and non-polar carbonaceous adsorbents. The contribution of the linear solvation energy relationship approach // Carbon. 2003. V. 41. Pp. 867–879.
4. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии: под ред. Ю.С. Никитина, Р.С. Петровой. 2-е изд. перераб. и доп. М., 1990. 318 с.
5. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М., 1984. 592 с.

# ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА БИОСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ СТЕБЛЕЙ ТОПИНАМБУРА

Л.М. Солдаткина

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026  
(Украина), e-mail: soldatkina@onu.edu.ua

Эффективность активных углей в водоочистке общеизвестна. Однако на практике применение активных углей для очистки сточных вод сдерживается их высокой стоимостью и необходимостью регенерации. В последние годы активно проводятся исследования по поиску новых дешевых и высокоэффективных адсорбентов, в частности биосорбентов из сельскохозяйственных растительных отходов [1, 2]. Такие отходы являются ежегодно возобновляемыми, экологически чистыми и характеризуются высоким содержанием природных биополимеров (целлюлозы и лигнина). Необходимо учитывать, что получение биосорбентов из растительных отходов должно отличаться простотой, не требовать сложной аппаратуры и малораспространенных химических реактивов.

Во многих странах, включая Украину и Россию, в сельском хозяйстве широко распространено такое многолетнее растение, как топинамбур, применяемое для пищевых, кормовых, лекарственных, технических целей, а также в качестве фитомелиоранта при рекультивации почв вокруг промышленных зон [3]. Вегетативная (надземная) часть топинамбура имеет пористую (губчатую) сердцевину и является перспективным сырьем при получении новых биосорбентов [4]. К сожалению, сведения о применении стеблей топинамбура в качестве адсорбента в практике водоочистки отсутствуют. Известно только применение измельченных стеблей топинамбура в качестве адсорбента для очистки вина от ионов меди [4].

Цель данной работы – получить образцы биосорбентов на основе стеблей топинамбура (СТ-К, СТ-М и СТ-Ц) и изучить их адсорбционные свойства на примере анионных красителей.

В качестве анионных красителей выбраны кислотный красный (КК) и прямой бордо (ПБ), широко применяемые на предприятиях текстильной промышленности для окрашивания тканей и содержащиеся в сточных водах красильно-отделочных цехов.

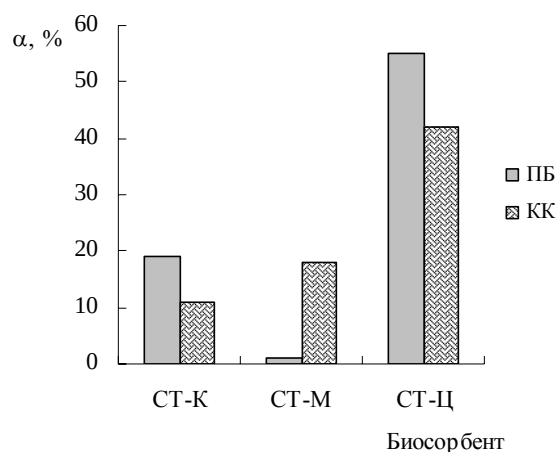
Адсорбцию анионных красителей на биосорбентах проводили в статических условиях на аппарате для встряхивания. Концентрация красителей  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л, расход биосорбентов 10 г/л.

Химический состав исходных стеблей топинамбура: целлюлоза – 28%, лигнин – 17%. Размер частиц всех биосорбентов < 150 мкм. Образцы биосорбентов: стебли топинамбура, отмытые водой (СТ-К), обработанные мочевиной (СТ-М) и обработанные бромидом цетилпиридиния (СТ-Ц).

В результате отмывки водой измельченных стеблей топинамбура происходит активация растительного сырья, суть которой заключается в растворении водорастворимых веществ, входящих в состав растительного сырья. При этом увеличивается внутренняя поверхность биосорбента. При взаимодействии стеблей топинамбура с мочевиной модификация растительного сырья протекает с образованием карбамата целлюлозы. При обработке стеблей топинамбура бромидом цетилпиридиния происходит модификация поверхности биосорбента в две стадии: 1) взаимодействие катионов ПАВ с отрицательно заряженными центрами на поверхности растительного сырья; 2) гидрофобное взаимодействие углеводородных радикалов катионного ПАВ на поверхности биосорбента с образованием на ней положительного заряда.

Из рисунка видно, что биосорбенты на основе стеблей топинамбура обладают различной адсорбционной активностью по отношению к анионным красителям. Установлено, что наибольшая степень выделения анионных красителей наблюдается при использовании образца СТ-Ц, а наименьшая – при использовании образца СТ-М. В дальнейшем в работе проводились исследования адсорбционных свойств только образцов СТ-Ц и СТ-К.

При изучении влияния значения pH раствора на адсорбционное выделение анионных красителей установлено, что при pH=2 достигается максимальная степень выделения ПБ и КК на биосорбенте СТ-Ц (соответственно 90 и 95%). В этих условиях степень выделения ПБ и КК на биосорбенте СТ-К равна соответственно 60 и 73%. Установлено, что применение биосорбентов СТ-Ц и СТ-К для очистки нейтральных и щелочных сточных вод, содержащих анионные красители, нецелесообразно.



Эффективность биосорбентов на основе стеблей топинамбура (pH = 6)

При использовании биосорбента СТ-К высокая степень выделения анионных красителей в кислой среде, по-видимому, обусловлена тем, что анионы красителей взаимодействуют с протонированным азотом, который входит в состав растительного сырья. При использовании биосорбента СТ-Ц более высокая степень выделения анионных красителей в кислой среде по сравнению с биосорбентом СТ-К, по-видимому, обусловлена тем, что анионы красителей взаимодействуют с катионами цетилпиридиния, которые являются активными положительными центрами на поверхности биосорбента. Снижение степени выделения анионных красителей при увеличении значения pH очищаемой воды связано с изменением заряда поверхности.

Полученные в данной работе при разных температурах изотермы адсорбции на биосорбенте СТ-К, хорошо описываются уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра, а на биосорбенте СТ-Ц – уравнением изотермы адсорбции Фрейндлиха. Следовательно, у образца СТ-К поверхность энергетически более однородна, чем у образца СТ-Ц. Возможно, неоднородность поверхности образца СТ-Ц связана с неполным покрытием поверхности бромидом цетилпиридиния. Следовательно, варьируя соотношение стебли топинамбура: бромид цетилпиридиния можно увеличивать адсорбционную емкость биосорбента.

### Список литературы

1. Gupta V.K., Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review // Journal of Environmental Management. 2009. V. 90, N8. Pp. 2313–2342.
2. Demirbas A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review // Journal of Hazardous Materials. 2008. V. 157, N2-3. Pp. 220–229.
3. Кочнев Н.К., Калиничева М.В. Топинамбур – биоэнергетическая культура XXI века. М., 2002. 76 с.
4. Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Багровская Н.А., Родионова М.В. Сорбционная очистка вин // Химия растительного сырья. 2007. №1. С. 69–73.

## ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ КОРЫ БЕРЕЗЫ ВЗРЫВНЫМ АВТОГИДРОЛИЗОМ НА СВОЙСТВА ЭНТЕРОСОРБЕНТОВ

**Е.В. Веприкова, С.А. Кузнецова, Н.В. Чесноков**

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

Растительные отходы являются ценным сырьем для получения сорбентов различного назначения, в том числе для использования в медицине. Так, из луба и коры березы были получены энтеросорбенты, по своим свойствам не уступающие промышленным образцам марки «Полифепан» [1, 2]. В настоящее время большое внимание уделяется модификации известных энтеросорбентов различными способами. Это позволяет увеличить их общую сорбционную активность, придать селективности к определенным токсинам и др. [3, 4].

Цель данной работы – изучение свойств энтеросорбентов, полученных из коры березы, предварительно активированной взрывным автогидролизом.

В качестве исходного сырья для получения энтеросорбентов использовали измельченную воздушно-сухую кору березы (остаточная влажность 6,5%) следующего фракционного состава: 0 – 1 мм – 8,1%; 1 – 2 мм – 6,0%; 2 – 3 мм – 31,5%; 3 – 5 мм – 33,1%, 5 – 7 мм – 21,3%. Содержание бересты в такой смеси составляло  $35 \pm 1$  %. Максимальный размер частиц луба в смеси – (3–5) мм. Фракция размером 5–7 мм представлена только берестой. Содержание бересты в смеси варьировали от  $25 \pm 1$  до  $70 \pm 1$  % за счет отсева фракции 5–7 мм или добавлением бересты размером 2–3 мм.

Предварительную активацию коры березы осуществляли при следующих условиях взрывного автогидролиза: температура 130–190 °С, давление водяного пара 2,5–4,0 МПа, время обработки 30–120 с. Образцы автогидролизованного луба и бересты получали разделением автогидролизованной коры флотацией в воде. Воздушно-сухие автогидролизированные кору, луб и бересту использовали для получения сорбентов обработкой 2% раствором NaOH при температуре  $70 \pm 5$  °С по известной схеме получения энтеросорбентов из луба коры березы [1].

Определение сорбционной активности энтеросорбентов проводили по маркерным веществам, традиционно используемым для характеристики таких материалов: йоду ( $A_{I_2}$ ), метиленовому синему ( $A_{MC}$ ), витамину  $B_{12}$  ( $A_{I_2}$ ) и желатину ( $A_{жел}$ ). Сорбцию желатина проводили из 0,6% раствор маркера с 0,9% NaCl при pH 6,5 [5].

Данные таблицы 1 показывают, что предварительная активация коры березы взрывным автогидролизом приводит в значительному увеличению сорбции метиленового синего (МС). По сорбции данного маркера энтеросорбенты из автогидролизованной коры березы превосходят «Полифепан» и энтеросорбент из неактивированной коры березы в 2,3–2,5 раза.

Таблица 1. Влияние активации коры березы и ее составляющих взрывным автогидролизом на свойства энтеросорбентов

| Условия автогидролиза     | Материал энтеросорбента | Сорбционные свойства |                 |                     |                    |
|---------------------------|-------------------------|----------------------|-----------------|---------------------|--------------------|
|                           |                         | $A_{J_2}$ , %        | $A_{MC}$ , мг/г | $A_{B_{12}}$ , мг/г | $A_{жел}^*$ , мг/г |
| 150 °С, 2,5МПа, 30 с      | Кора березы*            | 23,8±1,1             | 149,8±3,2       | 0,44±0,03           | 43,5±2,1           |
|                           | Луб                     | 20,2±0,9             | 143,7±2,9       | 0,51±0,04           | 36,7±1,7           |
|                           | Береста                 | 26,1±1,2             | 53,1±1,8        | 0,48±0,04           | 62,3±2,5           |
| 170 °С, 2,5МПа, 30 с      | Кора березы*            | 28,8±1,2             | 136,8±2,8       | 0,38±0,04           | 46,3±1,9           |
|                           | Луб                     | 23,4±1,2             | 145,8±3,1       | 0,36±0,05           | 36,8±1,8           |
|                           | Береста                 | 30,6±1,4             | 67,1±2,7        | 0,40±0,05           | 78,7±2,4           |
| 190 °С, 2,5МПа, 30 с      | Кора березы*            | 24,1±1,2             | 148,2±3,1       | 0,34±0,04           | 53,6±2,3           |
|                           | Луб                     | 22,6±0,9             | 167,3±3,4       | 0,29±0,05           | 37,7±1,7           |
|                           | Береста                 | 28,5±1,2             | 60,7±2,1        | 0,56±0,04           | 93,8±3,2           |
| 220 °С, 2,5 МПа, 30 с     | Кора березы*            | 25,1±1,2             | 118,3±2,7       | 0,36±0,05           | 68,6±2,6           |
|                           | Луб                     | 21,4±0,8             | 129,7±3,3       | 0,26±0,04           | 39,1±2,2           |
|                           | Береста                 | 27,7±1,3             | 67,5±2,6        | 0,57±0,04           | 121,5±3,7          |
| Нет автогидролиза         | Кора березы*            | 27,8±1,2             | 59,8±2,2        | 1,93±0,07           | 45,5±1,9           |
|                           | Луб                     | 25,7±1,1             | 58,3±2,2        | 1,82±0,06           | 40,6±1,8           |
|                           | Береста                 | 35,9±1,3             | 56,7±2,1        | 2,36±0,08           | 48,8±2,1           |
| Полифепан, ООО «Экосфера» |                         | 26,5±1,2             | 56,8±2,3        | 2,48±0,08           | 34,8±1,4           |
| Полифепан, АО «Сайнтекс»  |                         | 29,2±1,3             | 57,1±2,2        | 2,35±0,07           | 35,6±1,5           |

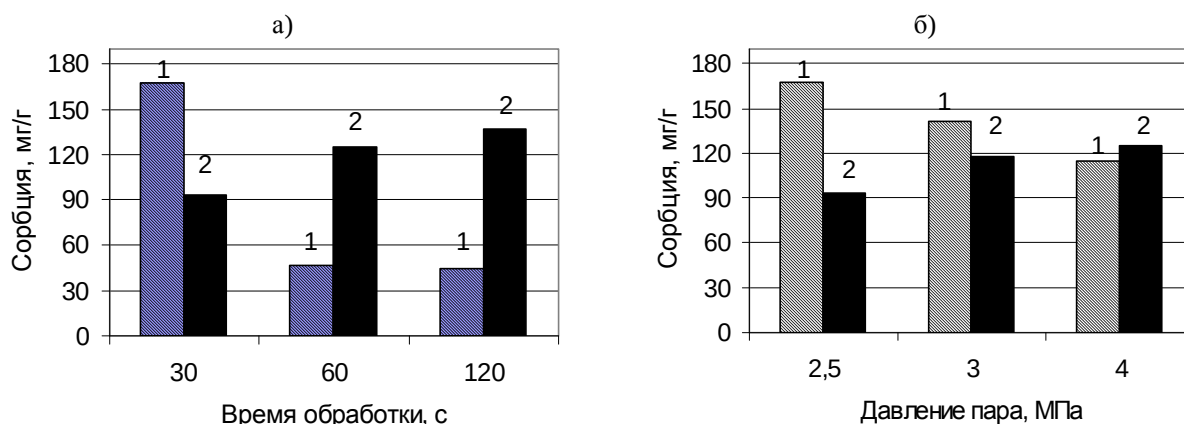
Примечание. \* кора березы содержит 25±1 % бересты.  $A_{J_2}$ ,  $A_{MC}$ ,  $A_{B_{12}}$ ,  $A_{жел}$  – сорбционная емкость по йоду, метиленовому синему, витамину В<sub>12</sub>, желатину соответственно (в пересчете на а.с.м. сорбента).

Также наблюдается увеличение сорбции желатина по сравнению с энтеросорбентами «Полифепан». Энтеросорбенты, полученные из автогидролизованной коры березы при 190 и 220 °С (давление пара 2,5 МПа, времени обработки 30 с), по сорбции желатина превосходят сорбент из коры без предварительной активации. Используемый способ активации не приводит к позитивным изменениям в способности исследованных энтеросорбентов сорбировать йод. Однако наблюдается резкое снижение сорбции витамина В<sub>12</sub>. Причем, это характерно для энтеросорбентов как из коры березы, так и из луба и бересты (табл. 1).

Как следует из таблицы 1, предварительный автогидролиз коры березы оказывает различное влияние на сорбционную активность по метиленовому синему и желатину энтеросорбентов, полученных из ее составляющих – луба и бересты. Существенное увеличение сорбции метиленового синего наблюдается только для сорбентов, полученных из автогидролизованного луба. Активация бересты взрывным автогидролизом приводит к увеличению сорбционной активности энтеросорбентов только в отношении желатина. Было установлено, что сорбционная емкость по данному маркеру для энтеросорбентов из луба не превышает 39,1 мг/г. Также сорбция метиленового синего для энтеросорбентов из активированной бересты не превышает 67,5 мг/г.

Изменение температуры в процессе автогидролиза оказывает разное влияние на сорбционную активность энтеросорбентов из луба и бересты. Например, зависимость сорбции метиленового синего от температуры для энтеросорбента из луба имеет экстремальный характер. Максимальная сорбция достигается при 190 °С. Сорбция желатина на сорбенте из бересты возрастает с увеличением температуры автогидролиза в исследованном интервале (табл. 1).

Установлено, что изменения давления пара и времени обработки в процессе взрывного автогидролиза так же оказывают различное влияние на сорбционные свойства лубяной и берестяной составляющих энтеросорбента из коры березы (рис. 1).



Зависимость сорбционных свойств энтеросорбентов из автогидролизованных луба и бересты от времени обработки при 190 °С, 2,5 МПа (а) и давления пара при 190 °С, 30 с. (б). 1 – сорбция метиленового синего энтеросорбентами из луба; 2 – сорбция желатина энтеросорбентами из бересты

Так, повышение продолжительности обработки энтеросорбентов в условиях взрывного автогидролиза и давления насыщенных водяных паров в реакторе приводят к снижению сорбции метиленового синего энтеросорбентом из луба коры березы. Причем, наиболее существенное снижение сорбции наблюдается при увеличении времени. При увеличении продолжительности автогидролиза с 30 до 60–120 с, сорбция метиленового синего снижается более чем в 4 раза. Сорбция желатина энтеросорбентом из бересты увеличивается при увеличении как продолжительности обработки, так и давления водяного пара при обработке энтеросорбентов в условиях взрывного автогидролиза и достигает наибольших значений 120–170 мг/кг при продолжительности 120 сек и давлении водяного пара 4 МПа.

Были определены условия взрывного автогидролиза, обеспечивающие сочетание высокой сорбции метиленового синего и желатина для энтеросорбента из коры березы (содержание бересты  $25 \pm 1\%$ ): температура 190 °С, давление пара 2,5 МПа, время обработки 30 с. Такой энтеросорбент сорбирует 148,2 мг/г метиленового синего и 53,6 мг/г желатина. По этим показателям он превосходит образцы «Полифепанов» в 2,5 и 1,5 раза соответственно.

Увеличивая содержание бересты в исходном сырье для получения энтеросорбентов, можно существенно повысить их сорбционную емкость по желатину (табл. 2).

Таблица 2. Влияние содержания бересты на свойства энтеросорбентов из коры березы (условия автогидролиза: температура 190 °С, давление пара 2,5 МПа, время обработки 30 с)

| Содержание бересты<br>в коре, % мас. | Сорбционная активность |                 |                  |
|--------------------------------------|------------------------|-----------------|------------------|
|                                      | $A_{J_2}$ , %          | $A_{MC}$ , мг/г | $A_{жел}$ , мг/г |
| 25±1                                 | 24,1 ± 1,2             | 148,2 ± 3,1     | 53,6 ± 2,3       |
| 35±1                                 | 24,9 ± 1,2             | 86,7 ± 2,8      | 58,8 ± 2,5       |
| 50±1                                 | 26,2 ± 1,2             | 74,2 ± 2,6      | 70,4 ± 3,1       |
| 70±1                                 | 28,5 ± 1,3             | 56,9 ± 2,1      | 80,9 ± 3,3       |

Примечание.  $A_{J_2}$ ,  $A_{MC}$ ,  $A_{жел}$  – сорбционная емкость по йоду, метиленовому синему, желатину соответственно (в пересчете на а.с.м. сорбента).

Одновременно происходит существенное снижение сорбции метиленового синего. Однако, по сорбции этого маркера исследованные энтеросорбенты не уступают «Полифепанам» (табл. 1).

Таким образом, предварительная активация коры березы взрывным автогидролизом позволяет эффективно модифицировать сорбционную активность получаемых энтеросорбентов. В зависимости от условий автогидролиза и содержания бересты в коре можно получать энтеросорбенты, превосходящие по сорбции метиленового синего и желатина промышленный аналог из гидролизного лигнина «Полифепан».

### Список литературы

1. Патент №2311954 (РФ). Энтеросорбент и способ его получения / С.А. Кузнецова, М.Л. Щипко, Б.Н. Кузнецов и др. / БИ. №34. 10.12.2007
2. Патент №2389498 (РФ). Энтеросорбент / С.А. Кузнецова, Б.Н. Кузнецов, Н.М. Ковальчук, Г.П. Скворцова / 20.05.2010.
3. Пьянова Л.Г. Углеродные энтеросорбенты в медицине и протеомике // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. №1. С. 113–122.
4. Николаев В.Г. Энтеросорбция: состояние вопроса и перспективы на будущее // Вестник проблем биологии и медицины. 2007. №4. С. 7–17.
5. Маркелов Д.А., Ницак О.В., Герашенко И.И. Сравнительное изучение адсорбционной активности медицинских сорбентов // Химико-фармацевтический журнал. 2008. Т. 42. №7. С. 30–33.

## ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОРОЙ БЕРЕЗЫ И ЛИСТВЕННИЦЫ, ДЛЯ ОЧИСТКИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ

**Т.А. Тихонова, О.С. Федорова, Т.В. Рязанова**

*Сибирский государственный технологический университет, ул. Мира, 82, Красноярск, 660049  
(Россия), e-mail: tikhonova.89@mail.ru*

Одним из распространенных веществ, загрязняющих окружающую природную среду, в том числе почву, являются нефть и продукты ее переработки. Источниками загрязнения являются места хранения, транспортировки.

Нефтепродукты не сбраживаются в анаэробных условиях и могут быть только окислены, поэтому лимитирующим фактором биоокисления является газозооусный режим – наличие молекулярного кислорода в среде,



поэтому требуется дополнительная обработка почвы механически, либо внесение структурирующих мелиорантов, что увеличит также поверхность соприкосновения углеводородов с биологическими структурами почвы.

Одним из самых эффективных методов удаления нефтепродуктов является применение нефтяных сорбентов.

Сорбционные технологии используются в целях ограничения распространения и сбора нефтепродуктов с водоемов, почв, грунтов, снежного покрова и других нефтезагрязненных поверхностей. Качество сорбентов определяется, главным образом, их емкостью по отношению к нефти, плавучестью после сорбции нефти и возможностью десорбции, регенерации или утилизации сорбента.

Неорганические сорбенты: угольная пыль, песок, цеолиты, туфы, пемза и другие. Органоминеральные: древесная щепа, опилки, модифицированный торф, камыш, зерновые отходы, шерсть. Их недостатком является низкая нефтеемкость (от 2 до 8-кратное), и трудность утилизации.

Синтетические сорбенты полимерной природы в виде гранулированных, губчатых и рулонных материалов более эффективны по нефтеемкости и регенерации, но в целом их производство и применение дорого и требует дополнительных трудовых затрат при утилизации сорбированной нефти.

Карбамидные пенопласты получают воздушно-механическим способом из растворов смолы, отвердителя и поверхностно-активных веществ. Применение карбамидформальдегидных смол обуславливается их преимуществами по сравнению с другими видами синтетических смол: высокая адгезионная способность, большая скорость отверждения, низкая вязкость при высокой концентрации, хорошая смешиваемость с водой, низкое содержание в смолах в свободном состоянии веществ с токсическими свойствами.

В СибГТУ разработана технология для производства пеносорбента «Униполимер» на основе карбамидной смолы. Производство является безотходным, поскольку все компоненты взаимодействия, кроме воды, полностью остаются в составе готового продукта. Вода выделяется в виде пара в процессе сушки пеносорбента.

Сорбционная емкость пеносорбентов составляет до 60 кг нефти на один кг сорбента при температуре около 20 °С и уменьшается в два-три раза при снижении температуры окружающей среды до 0–5 °С. Пеносорбенты имеют плавучесть 100%.

Сорбированные нефтепродукты из пеносорбента не вымываются даже при длительном пребывании их на водной поверхности. При внесении в почву структурирует ее и является мелиорантом. Сорбент дополняет среду с избытком углеводородов доступным азотом и фосфором в соотношении 0,5 : 0,03. Это соотношение биогенных элементов благоприятно для эффективной деятельности микроорганизмов и позволяет им успешно справляться даже с высокими концентрациями нефти в среде.

Карбамидные пенопласты обладают высоким водопоглощением и гигроскопичностью, доля воды поглощенной из воздуха составляет от 15 до 30% (мас.), что необходимо для живых клеток. Имея высокоразвитую пористую структуру, эти сорбенты могут быть и носителями для иммобилизации адаптированной к нему микрофлоры с формированием комбинированного биопрепарата, способного не только удерживать нефтепродукты, но и вести их ферментативную деградацию в условиях *in situ*.

Подобные сорбенты применяемые в процессе очистки, сочетают сорбцию с последующей биodeградацией углеводородов, сорбент не требует уборки и регенерации, продукты разложения обогащают почву органическими соединениями и стимулируют рост растений.

Главную роль в процессах биodeградации нефтепродуктов играют микроорганизмы. В тех случаях, когда удаление или ликвидация загрязнения известными способами невозможны или не эффективны, или могут нанести еще больший вред окружающей среде, единственно приемлемой является только биodeградация.

При внесении дополнительной нефтеокисляющей микрофлоры на загрязненную территорию в первую очередь необходимо предотвратить вымывание внесенных клеток, создать для них условия микроокружения, провести структурирование почвы для дополнительной аэрации, удержать влагу, расширить зону контакта нефти с кислородом, все эти факторы усиливают процессы биоокисления. Контактное взаимодействие микроорганизмов с твердыми материалами при иммобилизации является основным способом их функционирования в природных условиях. Такой способ жизнедеятельности бактерий существенно изменяет их физиологическую активность и усиливает эффективность действия по отношению к углеводородным субстратам.

Поскольку из карбамидных сорбентов при определенных условиях возможна миграция свободного формальдегида, то для его предотвращения была проведена серия экспериментов, где в качестве связующего ингридиента была использована кора древесины хвойных и лиственных пород. Кроме того, внесение в состав композиции тонко измельченной коры улучшают свойства сорбента-носителя, повышая его гидрофильность.

Была изготовлена опытная партия карбамидного полимерного сорбента с введением в состав композиции измельченной коры березы и лиственницы. Физико-химические показатели представлены в таблице.

При введении в композицию материалов древесного происхождения между полимерными композициями и древесными частицами происходит сразу три типа взаимодействия: чисто физическое сцепление, основанное на термодинамическом взаимодействии между двумя типами поверхности; физико-химическое сцепление, соединяющее специфические полярные группы, образуя водородную связь; химические реакции на поверхности раздела, приводящие к образованию ковалентной связи, которая необратимо соединяет два первоначально независимых компонента.

| Показатель                                              | ТУ 2223-001-02067907-96 | Экспериментальный образец с корой |        |
|---------------------------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|--------|
|                                                         |                         | лиственницы                       | березы |
| Объемная масса, г/дм <sup>3</sup>                       | 12-35                   | 19,8                              | 10     |
| Нефтеемкость, г/г                                       | 40-60                   | 40                                | 60     |
| Пористость по воде, см <sup>3</sup> /г                  | 2,0-2,2                 | 2,1                               | 2,2    |
| Плавучесть, %                                           | 100                     | 100                               | 100    |
| Содержание свободного формальдегида, %                  | 0,03-0,45               | 0,06                              | 0,1    |
| pH водной вытяжки, ед. pH                               | 5,5                     |                                   |        |
| Адсорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г | Не нормируется          | 506,5                             | 538,4  |
| Адсорбционная активность по иоду, %                     | Не нормируется          | 12,5                              | 13,5   |

В сочетании с актиномицетами модифицированный сорбент в виде сухого биопрепарата испытывался на почвах, загрязненных мазутом в концентрации 30%. Внесение проводили в разных количествах 1, 2, 3% от массы загрязненной почвы.

Именно актиномицеты доминируют на поздних стадиях микробной сукцессии, когда создаются условия для использования труднодоступных субстратов. Жидкую суспензию, полученную на синтетической среде с нефтью в качестве единственного источника углерода и энергии, из расчета  $10^8$  клеток на 1 г сорбента нанесли на сорбент с величиной частиц 8–15 мм и высушивали на воздухе.

Наличие 30% (мас) мазута в почве является сильным загрязнением и процессы окисления углеводов *in situ* протекают медленно, в нашем случае процесс биодegradации протекал 3,5 месяца. Если учитывать, что естественный процесс, может быть, растянут на несколько 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.

Результаты показывают, что внесение 1% сорбента недостаточно – в любом варианте модификации сорбента. С корой березы максимальная деструкция за три месяца составляет менее 50%, с корой лиственницы сразу в первые 20 сут она составила 52,6% и практически осталась на этом уровне, несмотря на повторное внесение биомассы. Лимитируется процесс видимо недостатком азота и (или) кислорода в среде.

В варианте с модификацией сорбента корой березы протекает более успешно, и даже при 3% концентрации на момент окончания эксперимента количественно превышает утилизацию сорбентом в модификации с корой лиственницы более чем на 16%. При 5%-ном внесении модифицированных сорбентов разница деструкции мазута сорбентами с разными наполнителями составила 7,3%.

Более полное разрушение углеводов мазута происходит при участии в процессе биодеструкции сорбента, модифицированного измельченной корой березы и составляет 82,7% за 95 сут.

Таким образом, внесение исследуемого коросодержащего биосорбента с иммобилизованной нефтеокисляющей микрофлорой позволяет начать незамедлительную борьбу с нефтезагрязнением, существенно сократить время ремедиации почвы. Его можно рекомендовать для ликвидации нефтенного загрязнения и восстановления почвы.

## СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ, КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННОЙ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

**М.Ю. Чепрасова, А.М. Михаилиди, В.И. Маркин, Н.Г. Базарнова**

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

Карбоксиметилированные производные древесины могут проявлять сорбционные свойства по отношению к ионам тяжелых металлов [1, 2]. Установлено, что модифицированные образцы древесины сосны, полученные под воздействием микроволнового излучения (МВИ), также обладают способностью сорбировать ионы металлов. Для выявления этого свойства у полученных нами образцов была исследована сорбционная способность карбоксиметилированной древесины по отношению к ионам железа (III).

Карбоксиметилирование проводили двумя способами. I. Карбоксиметилирование в две стадии: предварительная обработка древесины NaOH в течение определенного времени при различной мощности МВИ, а затем обработка монохлорацетатом натрия (Na-MХУК); II. Карбоксиметилирование в одну стадию: обработка NaOH

и Na-MХУК в течение определенного времени при различной мощности МВИ. Полученные продукты переводили в кислую форму [3], промывая раствором состоящим из этилового спирта, воды и соляной кислоты.

По сравнению с исходной древесиной, сорбционная способность модифицированных образцов повысилась весьма существенно (табл. 1). Причем сорбционная способность закономерно изменяется в зависимости от способа обработки образца. С уменьшением мощности МВИ, при которой проходило модифицирование, уменьшается сорбционная способность полученного образца.

Чтобы оценить количество слабосвязанных, обменных, прочно связанных, а также количество зафиксированных ионов, которые остаются в сорбенте, проводили десорбцию. Процесс десорбции осуществляли в три стадии путем последовательной обработки водой, водным раствором ацетата аммония и раствором соляной кислоты.

Таблица 1. Сорбционная способность образцов в отношении ионов Fe (III)

| № | Способ обработки образца |                      |              | Содержание КМГ, % | Сорбировано ионов Fe(III) в |    |
|---|--------------------------|----------------------|--------------|-------------------|-----------------------------|----|
|   | Тип загрузки*            | Продолжительность, с | Мощность, Вт |                   | мг/г                        | %  |
| 1 | I                        | 20 / 20              | 560          | 18,9              | 28,5                        | 48 |
| 2 | I                        | 20 / 20              | 350          | 11,6              | 16,1                        | 29 |
| 3 | I                        | 20 / 20              | 210          | 11,1              | 11,6                        | 21 |
| 4 | I                        | 20 / 120             | 700          | 20,4              | 22,7                        | 41 |
| 5 | II                       | 20                   | 700          | 15,2              | 18,4                        | 33 |
| 6 | II                       | 20                   | 560          | 13,9              | 16,2                        | 29 |
| 7 | Исходная древесина       |                      |              |                   | 7,1                         | 12 |

Примечание. Тип загрузки I – постадийная обработка NaOH и Na-MХУК, в графе «Продолжительность» через дробь указана продолжительность на первой и второй стадиях, II – одновременная обработка NaOH и Na-MХУК, реакция в водной среде.

Таблица 2. Результаты десорбции образцов сорбента

| №* | Десорбировано Fe(III) в % от поглощенного |                                        |         | Связано Fe (III), % |
|----|-------------------------------------------|----------------------------------------|---------|---------------------|
|    | H <sub>2</sub> O                          | 1 н CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> | 1 н HCl |                     |
| 1  | 1,4                                       | 1,2                                    | 73,0    | 24,3                |
| 2  | 1,3                                       | 1,1                                    | 64,0    | 33,48               |
| 3  | 0,5                                       | 1,0                                    | 69,7    | 28,8                |
| 4  | 0,7                                       | 0,8                                    | 63,4    | 34,9                |
| 5  | 0,3                                       | 0,2                                    | 59,9    | 39,5                |
| 6  | 0,3                                       | 0,3                                    | 56,7    | 42,5                |

Примечание. Номера образцов соответствуют таблице 1.

Данные, приведенные в таблице 2, показывают, что под действием воды и раствора ацетата аммония удаляется очень небольшая часть сорбированных ионов железа (менее 2%). Основная десорбция происходит под действием раствора соляной кислоты.

Низкие показатели вымывания сорбированных ионов водой и раствором ацетата аммония говорят о том, что доля сорбата, связанного по механизму физической сорбции, невелика. Это подтверждает предположение о том, что происходящие сорбционные процессы имеют ионообменный характер и осуществляются главным образом, путем химического связывания ионов железа карбоксильными группами в прочные комплексы.

Таким образом, продукты карбоксиметилирования растительного сырья, полученные при воздействии МВИ, как и продукты, полученные суспензионным способом при конвекционном нагреве, проявляют сорбционную емкость по отношению к ионам железа (III) и могут быть использованы в качестве сорбента.

### Список литературы

1. Колосов П.В. Модифицирование продуктов карбоксиметилирования, полученных из исходной древесины и обработанной реагентами: дис. ... канд. хим. наук. Красноярск, 2008. 157 с.
2. Колосов П.В., Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Юсупов В.Р., Генералова Е.Н. Свойства продуктов карбоксиметилирования, полученных из древесины сосны, модифицированной раствором формальдегида в щелочной среде // Химия растительного сырья. 2009. №3. С. 39–42.
3. Карпова Е.В. Изучение состава и структуры модифицированной древесины осины методом ИК-спектроскопии: дис. ... канд. хим. наук. Красноярск, 2002. 107 с.

# КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПИРОЛИЗ ДРЕВЕСИНЫ И ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

**В.А. Белый, Е.В. Удорткина**

*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, 167000 (Россия),  
e-mail: skeyling@yandex.ru*

Альтернативой сжиганию отходов механической и химической переработки древесины является пиролиз – разложение древесины без доступа воздуха под действием высокой температуры. Преимуществом пиролизной переработки отходов является широкий спектр полезных продуктов на выходе – помимо угля, продуктами пиролиза являются уксусная кислота, метиловый спирт, смола и неконденсируемые газы. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии является общепризнанным для изучения процесса пиролиза, он позволяет судить о температурной стабильности вещества, о происходящих процессах и образующихся промежуточных продуктах пиролиза.

Цель данной работы – изучение влияния условий процесса пиролиза на термохимические превращения растительного сырья, а именно влияние скорости нагрева, вида катализаторов на температуру начала и окончания термодеструкции, потерю массы древесины березы, ели и гидролизного лигнина.

Исследования проводились на приборе STA 409 PC (NETZSCH, Германия) в атмосфере аргона в диапазоне температур 25–1000 °С. Эксперименты без катализатора проводили в платиновых тиглях со скоростью нагрева 5 и 50 °С/мин, эксперименты с катализатором – в алундовых тиглях со скоростью нагрева 10 °С/мин. Концентрация катализатора в образцах составляла 2% по массе.  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{KHSO}_4$  вносили в водном растворе, сушили под вакуумом.  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  – механическим перемешиванием.

Анализ ТГ-ДСК кривых, описывающих процесс термодеструкции древесного сырья при скорости нагрева 5 °С/мин, показывает некоторые отличия параметров процесса. Установлено, что в диапазоне температур 280–400 °С отмечен процесс интенсивной термодеструкции древесины ели, который сопровождается резким снижением массы (68%). Существование двух тепловых эффектов (285 и 350 °С) на кривой ДСК в этом интервале температур свидетельствует о разложении компонентов углеводного комплекса древесины – гемицеллюлоз и целлюлозы – с образованием газообразных продуктов. При дальнейшем повышении температуры (диапазон 400–800 °С) процесс термодеструкции замедляется, потеря массы при конечной температуре пиролиза составляет 73%. Показано, что термостабильность образца древесины березы меньше, чем ели, о чем свидетельствует снижение в низкотемпературную область (260 °С) температуры начала интенсивного разложения образца. На кривой ДТГ березы зафиксировано наличие двух минимумов (300 и 350 °С). Это объясняется меньшим количеством лигнинной составляющей в образцах древесины березы, а также наличием сиригильных фрагментов в лигнине, обуславливающих уменьшение термостабильности эфирных связей, что приводит к более быстрому процессу термического разложения древесины березы. Кроме того, это может быть связано с наличием в листовых породах большого количества пентозанов, наименее устойчивых к нагреванию, и поэтому разлагающихся первыми. Потеря массы при термодеструкции древесины березы в диапазоне температур 300–400 °С составляет 72%, при конечной температуре пиролиза (800 °С) 76%.

Термограммы гидролизного лигнина существенно отличаются от термограмм древесных образцов. Незначительные изменения в массе при температуре 150–200 °С соотносятся, в основном, с гетеролитическим расщеплением  $\beta$ -О-4-эфирных связей в структуре лигнина. Процесс интенсивной термодеструкции органических веществ лигнина происходит с эндотермическим эффектом с минимумом при 260 °С в диапазоне температур 230–300 °С и приводит к потере 20% массы лигнина. На этом этапе разрушаются менее термоустойчивые связи фенилпропановых цепей  $\text{C}\beta\text{-C}\gamma$  и  $\text{C1-C}\alpha$  и связи  $\alpha$ -О-4. Пиролиз лигнина в диапазоне температур 300–500 °С характеризуется разрывом  $\text{C}\alpha\text{-C}\beta$  связей лигнина. Скорость потери массы лигнина на этой ступени низкая (24%), по сравнению с аналогичной для древесного сырья (68 и 72%). На кривой ДСК зафиксирован сильный экзотермический эффект с максимумом при 390 °С, что соотносится с гомолитическим расщеплением связей  $\text{O-CH}_3$  в метоксильных группах лигнина. Выше 450 °С начинается переход аморфизированной структуры лигнина в карбонизованную. При конечной температуре пиролиза (800 °С) 57% органических веществ лигнина разлагается с выделением летучих продуктов.

Повышение скорости нагрева образцов древесины ели и березы до 50 °С/мин влияет в большей степени на смещение температуры начала процесса интенсивной термодеструкции образцов в область более высоких температур (312 и 300 °С – древесина ели и березы соответственно). В условиях более быстрого нагревания процесс пиролиза гидролизного лигнина характеризуется меньшим значением потери массы образца (15%) на первом этапе термодеструкции, чем при сравнительно медленном нагревании (20%). В диапазоне температур 300–

500 °С наблюдается противоположный эффект – более быстрый нагрев приводит к большей потере массы (33%) по сравнению с медленным (24%).

В таблице 1 представлена оценка термогравиметрических параметров процесса термической деструкции растительного сырья в зависимости от его происхождения и скорости роста температуры процесса.

Таким образом, на начальном этапе пиролиза наиболее устойчивым к термодеструкции среди исследованных образцов является еловая древесина. Максимальный выход летучих газообразных продуктов деструкции зарегистрирован при пиролизе древесины березы (75,7%) при 800 °С и скорости нагрева 5 °С/мин. Потеря массы при термодеструкции древесины заканчивается, в основном, к 500 °С, в случае лигнина – к 600 °С, далее потеря массы незначительна. Образцы гидролизного лигнина отличаются от образцов древесины большим интервалом температуры интенсивного разложения.

При исследовании влияния катализаторов ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) на процесс пиролиза растительного сырья (еловые опилки и гидролизный лигнин) были получены результаты, приведенные в таблице 2.

Таблица 1. Термогравиметрические параметры процесса пиролиза растительного сырья

| Образец            | Т нач. потери массы, °С |           | Потеря массы, % от а.с.с. (500 °С) |           | Потеря массы, % от а.с.с. (800 °С) |           |
|--------------------|-------------------------|-----------|------------------------------------|-----------|------------------------------------|-----------|
|                    | 5 °С/мин                | 50 °С/мин | 5 °С/мин                           | 50 °С/мин | 5 °С/мин                           | 50 °С/мин |
| Ель                | 283                     | 312       | 69,0                               | 69,2      | 73,4                               | 74,0      |
| Береза             | 259                     | 299       | 72,0                               | 71,3      | 75,7                               | 75,2      |
| Гидролизный лигнин | 230                     | 252       | 45,2                               | 48,4      | 57,4                               | 58,4      |

Таблица 2. Параметры процесса интенсивной термодеструкции растительного сырья, обработанного катализатором

| Сырье  | Катализатор             | Температурный интервал, °С | Потеря массы, % а.с.с. (500 °С) |
|--------|-------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| Ель    | –                       | 286÷379                    | 71,5                            |
|        | $\text{AlCl}_3$         | 272÷354                    | 66,1                            |
|        | $\text{KHSO}_4$         | 284÷360                    | 67,4                            |
|        | $\text{Mn}_2\text{O}_3$ | 284÷375                    | 68,5                            |
| Лигнин | –                       | 235÷432                    | 50,3                            |
|        | $\text{AlCl}_3$         | 241÷435                    | 49,9                            |
|        | $\text{KHSO}_4$         | 245÷446                    | 49,8                            |
|        | $\text{Mn}_2\text{O}_3$ | 235÷427                    | 49,2                            |

Анализ термограмм пиролиза ели в присутствии хлорида алюминия показывает, что процесс деструкции образца начинается уже при 270 °С и сопровождается лишь небольшим экзоэффектом при 316 °С. Пропитка опилок ели раствором  $\text{AlCl}_3$  приводит к снижению температуры начала процесса деструкции образца на 25 °С. На кривых ДТГ образцов гидролизного лигнина в отсутствие и присутствии катализатора  $\text{AlCl}_3$  наблюдается соответственно два (270 и 370 °С) и три (270, 330 и 380 °С) ярко выраженных минимума, характеризующих многоступенчатый процесс термодеструкции образцов. Причем, наибольшая скорость потери массы в первом случае наблюдается в интервале температур 250–280 °С, во втором – 250–360 °С. В присутствии  $\text{AlCl}_3$  на кривой ДСК отмечено уменьшение и смещение максимума экзоэффекта в сторону более низких температур, что, вероятно, связано с активированием реакции расщепления связей  $\text{O}-\text{CH}_3$  в метоксильных группах лигнина.

Установлено, что применение растворов катализаторов для пиролиза древесины снижает потери массы ели на 4–5%, и не влияет на потерю массы лигнина. Пропитка раствором  $\text{AlCl}_3$  древесины ели способствует снижению температурного интервала процесса пиролиза в область более низких температурных значений. В присутствии  $\text{AlCl}_3$  температурный интервал процесса пиролиза лигнина существенно не изменяется. Использование для пропитки образцов растительных материалов раствора  $\text{KHSO}_4$  более заметно сказывается на термодеструкции лигнина, что приводит к смещению температурного интервала его интенсивного распада в сторону более высоких значений. Используемый в качестве катализатора порошок  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  заметных изменений на процесс термодеструкции исследованных образцов не оказывает.

*Работа выполнена при поддержке проекта президиума РАН «Получение энергоемких продуктов в результате термохимической переработки возобновляемого лигноцеллюлозного сырья» (№12-П-3-1036).*

## КАВИТАЦИЯ КАК ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

**И.Б. Катраков, Н.Г. Базарнова, В.И. Маркин, А.С. Лазарев**

*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656047 (Россия),  
e-mail: katrakov@chem.asu.ru*

Проблема получения плитных материалов на основе растительного сырья без использования синтетических связующих веществ постоянно привлекала внимание ученых. В настоящее время существует несколько технологий, прошедших глубокую проработку и внедрение в производство: пьезотермопластики; гидролизованные опилки; лигноуглеводные древесные пластики; автогидролиз; биопластики.

Одной из перспективных способов предобработки как древесного, так и недревесного растительного сырья является технология кавитационного воздействия. На кафедре органической химии Алтайского государственного университета успешно применяется данный метод обработки отходов переработки древесины (опилки) в различных средах с целью получения плитных материалов.

Цель работы – получение плитных материалов на основе кавитированной древесины сосны и установление влияния на свойства готовых изделий условий проведения предобработки и прессования. Выявить закономерность влияния содержания основных компонентов древесины на свойства получаемых пластиков.

В условиях экономического кризиса производство древесных плитных материалов без использования связующих становится весьма актуальной. Ведь доля стоимости связующего в готовом изделии составляет около 30%. Его «региональное» производство, хранение и использование имеют слабую экологическую составляющую. Эксплуатация таких материалов ограничена стандартами Е1 и Е2 по эмиссии формальдегида, а плиты класса эмиссии Е0 практически не вырабатываются в России.

В ходе кавитационной предобработки воздействие на древесину осуществляется посредством нескольких факторов: механического истирания резцами ротора и статора, гидролиз под действием добавленной серной кислоты, деструкция вследствие воздействия высоких давлений и температур ударных волн, появляющихся при схлопывании каверн, взаимодействие с пероксидом водорода и ион-радикалами, образующимися при механотермолизе воды, и воздействие ультразвука. Такое «комплексное» воздействие затрагивает все основные компоненты древесины. Относительное содержание целлюлозы уменьшается на 6%, степень ее полимеризации снижается на 38%. Содержание лигнина практически не меняется. Относительное содержание легкогидролизуемых полисахаридов на всем протяжении предобработки уменьшается на 22%, а трудногидролизуемых полисахаридов – убывают на 28%.

Свойства изготовленных плиток изменяются в широких пределах, в зависимости от условий проведения предобработки и прессования. Были получены плитные материалы серо-коричневого цвета, толщиной 2,4–6,0 мм, и плотностью 1107–1419 кг/м<sup>3</sup>. Предел прочности на изгиб 20,6–46,6 МПа, водопоглощение за 24 ч 25–91%, разбухание в воде по толщине за 24 ч 23–143%.

Таким образом, внедрение нового технологического процесса получения плитных материалов на основе отходов растительного сырья (древесины лиственных и хвойных пород, отходы злаковых и однолетних растений) достигающий 35–65% с использованием кавитационной предобработки позволяет отказаться от применения экологически небезопасных связующих, получить продукты, склеивающие пресс-материал, отличающийся по свойствам как от исходного растительного сырья, так и от плитных материалов с добавлением связующих, снизить энергозатраты при производстве.

Полученные плитные материалы на основе растительного сырья являются нетоксичными и хорошо обрабатываются. Это эффективный заменитель пиломатериалов, ДСтП и ДВП во многих отраслях промышленности: строительстве, автомобиле- и машиностроении, при изготовлении композиционных материалов компрессионного и литьевого прессования.

*Авторы выражают благодарность за помощь в проведении экспериментов В.Г. Резинову.*

# ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЧАСТИЦ-СОРБЕНТОВ СОСТАВА «ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОЕ ЯДРО – ГУМИНОВАЯ ОБОЛОЧКА»

**Т.С. Уразова<sup>1,2,3</sup>, А.Л. Бычков<sup>1</sup>, О.В. Шуваева<sup>2,3</sup>, О.И. Ломовский<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 (Россия)*

<sup>2</sup>*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск (Россия)*

<sup>3</sup>*Новосибирский государственный университет, Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 (Россия),  
e-mail: urazovatanya@mail.ru*

К настоящему времени предложено большое число способов и материалов для очистки окружающей среды от загрязнений тяжелыми металлами, отходами нефтепереработки, и другими органическими и неорганическими соединениями. Для рассеянных загрязнений разработаны многочисленные сорбционные методы, позволяющие сконцентрировать и затем провести их утилизацию или уничтожение. Центральной проблемой остается стоимость и доступность сорбента, необходимость его регенерации, в том числе, когда он сам становится источником загрязнения окружающей среды.

В связи с этим, наиболее перспективным предполагается использовать в качестве сорбентов неорганических и органических загрязнений природные объекты, например гуминовые вещества, лигноцеллюлозные отходы сельского хозяйства и деревообработки. Оптимальной конструкцией подобных сорбентов является искусственная частица, состоящая из лигноцеллюлозного несущего ядра и нанесенных на поверхность гуминовых кислот [1–3].

Подобная структура позволяет управлять поверхностными свойствами и плавучестью (что особенно важно при использовании в водоемах) полученных частиц. А использование в качестве ядра лигноцеллюлозных материалов из отходов сельского хозяйства (например, лузга риса, солома злаковых) и деревообработки позволит решить проблему их экологически чистой утилизации.

Целью данной работы на первом этапе является выделение из бурого угля различных гуминовых веществ, изучение их сорбционных свойств по отношению к тяжелым металлам, что поможет в дальнейшем создать механохимическую технологию получения эффективных частиц-сорбентов.

Для начала был проведен физико-химический анализ исходного гуминсодержащего сырья – бурого угля (Кемеровская область). Установлено, что исходный уголь содержит около 26% гуминовых кислот, извлекаемых щелочными растворителями. По сравнению с содержанием гуминовых кислот в других источниках, выбранный вид сырья можно признать перспективным для дальнейшей переработки [4].

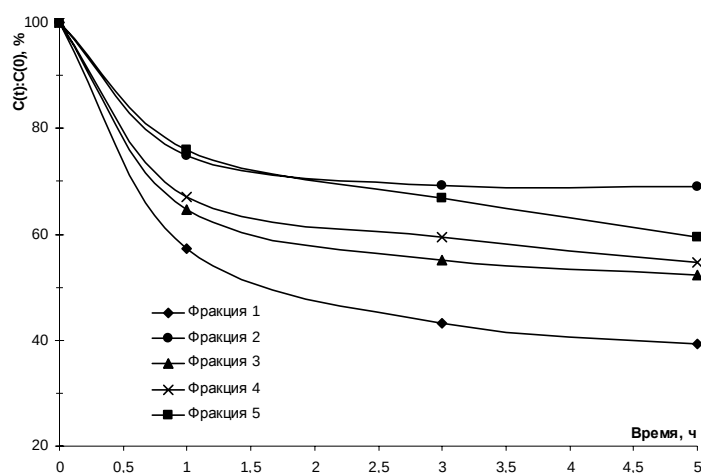
С целью изучения химической структуры и ее влияния на сорбционные свойства были выделены «модельные» фракции гуминовых кислот. Экстракция проводилась водными растворителями с постепенно убывающей основностью (от щелочного раствора пирогенфосфата натрия до разбавленного раствора гидроксида натрия с pH 8). Установлено, что в виде выделенных фракций извлекаются практически все щелочедоступные ГК, содержащиеся в угле.

Для выделенных фракций был проведен CHN-анализ. Отдельного внимания заслуживают соотношения C/H и O/H для фракции 1 (табл.). То, что индекс C/H существенно выше, чем у других фракций может говорить о большем содержании во внутреннем ядре гуминовых молекул ароматических фрагментов, а повышенный индекс O/H свидетельствует о высокой (по сравнению с остальными фракциями) концентрации –ОН и –СООН групп. Так как именно эти группы в большей мере отвечают за связывание ионов металлов, для гуминовых кислот фракции 1 можно прогнозировать повышенную сорбционную способность по отношению к тяжелым металлам.

Для определения сорбционных свойств фракций гуминовых кислот к раствору кадмия, заведомо взятого в избытке, добавляли навеску ГК и инкубировали при 25 °С и механическом встряхивании. Результаты эксперимента наглядно представлены на рисунке. Показано, что процесс сорбции наиболее эффективно протекает в течение первых 3 ч, в дальнейшем процесс замедляется и приходит к равновесию. Наибольшая емкость (212 мг Cd на 1 г ГК) отмечена у гуминовых кислот фракции 1, выделенной из угля щелочным раствором пирогенфосфата натрия.

Характерные соотношения элементов в составе гуминовых кислот

| Фракция ГК | C/H  | C/O | O/H |
|------------|------|-----|-----|
| № 1        | 15,2 | 1,7 | 9,1 |
| № 2        | 13,3 | 1,6 | 8,2 |
| № 3        | 13,9 | 2,7 | 5,1 |
| № 4        | 13,6 | 1,9 | 7,2 |
| № 5        | 13,1 | 1,8 | 7,3 |



Определение емкости ГК по отношению к кадмию:  
 $c(t)$  – текущая концентрация кадмия,  $c(0)$  – исходная концентрация кадмия

Изучена временная динамика сорбции кадмия гуминовыми кислотами Фракции 1 при различных концентрациях адсорбата. Установлено, что при избытке кадмия гуминовые кислоты сорбируют его до достижения максимальной емкости. В остальных случаях (когда концентрация кадмия равнялась и была менее емкости соответственно) наблюдается практически полное выведение ионов кадмия из раствора, но с разной скоростью, причем скорость пропорциональна исходной концентрации кадмия.

Таким образом, получены результаты, позволяющие более детально представлять методы получения необходимых частиц-микрореакторов, содержащих лигноцеллюлозное ядро и гуминовую оболочку на поверхности. Охарактеризованное исходное гуминсодержащее сырье – бурый уголь представляется перспективным источником гуминовых кислот. Выделенные из угля гуминовые кислоты проявляют хорошую сорбционную способность по отношению к кадмию. Показана корреляция между химическим строением гуминовых молекул и равновесной емкостью. Наиболее активные гуминовые кислоты обогащены ароматическими гидроксидными и карбоксильными группами, являющимися центрами сорбции. Можно предположить, что механическая обработка гуминовых кислот совместно с лигноцеллюлозными материалами в изученных ранее условиях [5–6] позволит создать требуемые частицы-сорбенты с высокой эффективностью по отношению к неорганическим загрязнениям.

### Список литературы

1. El-Eswed B., Khalili F. // Journal of Colloid and Interface Science. 2006. V. 299. Pp. 497–503.
2. Kar S., Maity J.P., Jean J.S. et al. // Journal of Environmental Science and Health. Part A. 2011. V. 46. N11. Pp. 1231–1238.
3. Перминова И.В., Жилин Д.М. Гуминовые вещества в контексте зеленой химии // Зеленая химия в России. М., 2004. С. 146–162.
4. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М., 1990. 325 с.
5. Мамылов С.Г., Ломовский О.И., Юдина Н.В. Моделирование состояния полифенольной системы при механохимической обработке // Гуминовые вещества в биосфере: матер. конф., СПб, 2010. С. 277–281.
6. Мамылов С.Г., Ломовский О.И. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2010. Т. 7, №2. С. 98–103.

## ИССЛЕДОВАНИЕ НЕФТЕЁМКОСТИ ТОРФА

**Н.В. Чухарева, О.Л. Блохина, С.Г. Маслов**

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Институт природных ресурсов, пр. Ленина, 30, Томск, 634034 (Россия), e-mail: natasha@tpu.ru*

В настоящее время увеличивающиеся объемы добычи углеводородов, строительство и эксплуатация значительных по протяженности трубопроводных систем и хранилищ, несмотря на внедрение новых инновационных технологий, все же являются факторами повышенных рисков возникновения аварийных ситуаций и инцидентов с разливами нефти и нефтепродуктов. В свою очередь, предприятия в обязательном порядке разрабатывают комплекс мер, направленных на локализацию и ликвидацию аварийных разливов, а так же восстановление (рекультивацию) нефтезагрязненных земель. Все это требует разработки не только новых технических средств и устройств, но и различных сорбционных материалов, к которым предъявляется ряд достаточно жестких требований: доступность, нетоксичность, высокая нефтеемкость, дешевизна, устойчивость к действию перепада температур (сохранение свойств), достаточная ресурсная база для их получения.



В ранее проведенных исследованиях [1] показано, что сорбенты на основе торфа являются хорошими материалами для очистки от нефти грунта, водной поверхности и обладают биодеструкционной активностью. Тем не менее, согласно [1–4], наилучшими сорбционными характеристиками по нефти и нефтепродуктам обладают материалы на основе слаборазложившихся (малой степени разложения) верховых торфов. Объяснение данного факта сводится к высокой пористости и высокой удельной поверхности сорбентов. Следовательно, авторы учитывают физическую природу сорбции. Однако нельзя отрицать влияние свойств самой поверхности сорбционных материалов, обусловленное ее групповым составом. Об этом указано исследованиях в [5, 6].

Кроме того, использование только верховых торфов в качестве сорбентов, для поглощения нефти и нефтепродуктов сужает сырьевую базу.

Цель данной работы – исследование сорбционной способности по отношению к нефтям и стабильному газовому конденсату верхового фускум торфа малой степени разложения ( $R = 5\%$ ) и низинного осокового торфа высокой степени разложения ( $R=35\%$ ) с определением их группового состава (табл. 1). Сорбционную способность (нефтеемкость) торфа определяли гравиметрическим методом, согласно методике, изложенной в ТУ 241-10942238-03-95. Исследования проводились на 3 образцах товарной нефти с разных месторождений и стабильном газовом конденсате. Плотность углеводородов определяли согласно ГОСТ 51-858-2002.

Для увеличения гидрофобности торфа как сорбционного материала к органическим веществам [7] его высушивали до воздушно сухого состояния. Влажность верхового торфа составила  $W^a = 7,9\%$ , зольность  $A^d = 2,1\%$ , выход летучих  $V^{daf} = 76\%$ . Для низинного осокового  $W^a = 8,1\%$ , зольность  $A^d = 7,9\%$ , выход летучих  $V^{daf} = 68,4\%$  соответственно.

Исходя из приведенных данных (табл. 1) следует, что низинный торф характеризуется более высоким содержанием битумов (4,85 % на г.м.) по сравнению с верховым (3,69% на г.м.). Известно, что содержание данных групповых составляющих характеризует более высокую степень гидрофобности торфа. Битумы обладают олеофильными свойствами, которые имеют определенную степень сродства к углеводородам нефти, которые, согласно [5], могут достраивать кристаллические структуры битумов.

Таблица 1. Групповой состав торфов

| Месторождение | Тип, вид торфа    | R, % | Групповой состав, % на горючую массу |         |       |       |                  |
|---------------|-------------------|------|--------------------------------------|---------|-------|-------|------------------|
|               |                   |      | битумы                               | ВРВ+ЛГВ | ГК    | ФК    | лигнин+целлюлоза |
| Темное        | верховой фускум   | 5    | 3,69                                 | 45,72   | 8,00  | 29,70 | 12,89            |
| Таганское     | низинный осоковый | 35   | 4,85                                 | 32,70   | 35,10 | 15,00 | 12,35            |

ВРВ – водорастворимые вещества; ЛГВ – легкогидролизуемые вещества; ГК – гуминовые кислоты; ФК – фульвокислоты.

Таблица 2. Нефтеёмкость верхового и низинного торфа

| Тип торфа | Углеводороды                             | Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup> | Расчетная нефтеемкость $G_N$ , г нефти/1 г торфа | $\Delta G_N$ , г нефти/1 г торфа |
|-----------|------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------|
| верховой  | товарная нефть                           | 824,0                                  | 1,94                                             | +1,30                            |
| низинный  | Средне-Нюрольского месторождения         |                                        | 3,24                                             |                                  |
| верховой  | товарная нефть                           | 796,2                                  | 1,83                                             | +1,12                            |
| низинный  | Лугинецкого месторождения                |                                        | 2,95                                             |                                  |
| верховой  | стабильный газовый конденсат             | 695,6                                  | 1,56                                             | +1,17                            |
| низинный  | Мыльдзинского месторождения              |                                        | 2,73                                             |                                  |
| верховой  | товарная нефть Ванкорского месторождения | 874,0                                  | 1,97                                             | +1,42                            |
| низинный  |                                          |                                        | 3,39                                             |                                  |

Полученные результаты свидетельствуют о том, что низинный осоковый торф ( $R=35\%$ ) характеризуется более высокой нефтеемкостью по сравнению с верховым фускум торфом ( $R=5\%$ ). Это указывает на возможность расширения сырьевой базы для получения сорбционных материалов на основе торфа.

### Список литературы

- Новоселова Л.Ю., Сироткина Е.Е. Сорбенты на основе торфа для очистки загрязненных сред (обзор) // Химия твердого топлива. 2008. №4. С. 64–77.
- Патент №2172645 (РФ). Способ получения торфяного сорбента для очистки воды от нефтепродуктов / Косов В.И.; Суворов В.И.; Испирян С.Р. / 27.08.2001.
- Патент №2270718 (РФ). Способ получения сорбента для очистки воды от легких нефтепродуктов / Испирян С.Р. / 27.02.2006.
- Бурмистрова Т.И., Алексеева Т.П., Середина В.П. Исследование свойств торфа для решения экологических проблем // Химия растительного сырья. 2009. №3. С. 157–160.
- Испирян С.Р. Разработка методики комплексной оценки поглощения торфом нефтемаслопродуктов: дис. ... канд. техн. наук. Тверь, 2001. С. 151.
- Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.И. Нефтяные сорбенты. М.–Ижевск, 2005. С. 268.
- Лиштван И.И. Физико-химические свойства торфа и их трансформация при использовании торфяных месторождений // Химия твердого топлива. 2010. №6. С. 3–10.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА РИСА

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

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

Перспективным источником химических соединений являются возобновляемые сельскохозяйственные отходы, к которым, в частности, относятся и отходы производства риса. Шелуха риса, концентрирующаяся на предприятиях при получении крупы, отличается по химическому составу от плодовых оболочек других злаков высоким содержанием аморфного кремнезема и может быть использована для выпуска ряда кремнийсодержащих продуктов с последующим использованием их в качестве сорбентов для очистки воды. В литературе имеются данные по получению сорбентов из соломы и шелухи риса и извлечению ими ионов таких металлов как железо, свинец, медь, кадмий, никель, кобальт, селен [1–3], однако сведения по очистке ими водных растворов от ионов марганца (II) отсутствуют.

Целью данной работы явилось изучение поглотительной способности продуктов передела рисовой шелухи по отношению к ионам 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 следующими способами: двухстадийный окислительный обжиг рисовой шелухи при 300 и 600 °С (образец **I**); кислотный гидролиз рисовой шелухи с последующим двухстадийным окислительным обжигом при 300 и 1000 °С (образец **II**). Согласно данным РФА образец **I** является аморфным SiO<sub>2</sub> с примесью углерода, образец **II** находится в кристаллическом состоянии, в котором идентифицированы фазы α-кристобалита и тримита.

Сорбцию ионов марганца(II) проводили в статических условиях из водных растворов хлорида марганца при перемешивании в течение 24 ч, согласно [4]. Концентрацию ионов Mn(II) в растворе определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре AA-770 (Nippon Jarrell Ash, Япония) в пламени ацетилен-воздух.

На рисунке 1 показаны изотермы сорбции ионов Mn(II) из водных растворов MnCl<sub>2</sub>. Экспериментальные данные были описаны уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра по формуле, как и в [3]:  $a = (a_{\max} \cdot K_L \cdot C) / (K_L \cdot C + 1)$ , где  $a$  – сорбционная емкость (мг/г),  $a_{\max}$  – максимальная сорбционная емкость (мг/г),  $K_L$  – константа адсорбции (л/мг),  $C$  – равновесная концентрация (мг/л). Установленная сорбционная емкость образцов **I** и **II** составила ≈16 и ≈14 мг/г, соответственно.

Полученные и охарактеризованные таким образом сорбенты до и после сорбции марганца из модельных растворов были проанализированы методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) (спектрометры SPECS, Германия, ЭС-2401, Россия) и энерго дисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭД РФЛА, спектрометр Shimadzu EDX-800, Япония) РФЭ спектры образцов были измерены с использованием AlK<sub>α</sub> и MgK<sub>α</sub> немонахроматизированного излучения. Калибровка спектров проводилась по энергии связи ( $E_{\text{св}}$ ) линии 1s-электронов (285,0 эВ). Спектры Mn2p образцов **I'** и **II'** (после сорбции марганца) представлены на рис. 2. Следует отметить, что значение  $E_{\text{св}}$  Mn2p<sub>3/2</sub>-электронов в образцах **I'** и **II'** (642,3 и 642,4 эВ, соответственно) выше обычно наблюдаемых при исследовании объемных образцов MnO. Для уточнения валентного состояния марганца в образце **I'** нами были изучены также спектры Mn3s-электронов. Известно, что в системах, имеющих неспаренные электроны на валентных уровнях, наблюдается расщепление пиков основных уровней (мультиплетное расщепление). После испускания 3s-электрона в системе появляется еще один неспаренный электрон. Обменное взаимодействие неспаренных 3d-электронов и оставшегося после фотоионизации электрона на 3s-уровне обуславливает появления двух возможных конечных состояний, зависящих от взаимной ориентации спинов неспаренных 3d-электронов и оставшегося 3s-электрона. Величина мультиплетного расщепления  $\Delta E_m$  (энергия обменного взаимодействия) зависит от валентного состояния атома. При этом, на измерение  $\Delta E_m$  не влияет способ калибровки шкалы  $E_{\text{св}}$  спектрометра.

Получение спектров 3s-электронов марганца в случае исследуемых кремнезёмов затруднено тем, что на спектр Mn3s «накладываются» дополнительные сателлиты, обусловленные немонахроматичностью источника рентгеновского возбуждения.

Для выделения полезного сигнала Mn3s-электронов нами была использована процедура вычитания сателлитной структуры, описанная в [5]. Результат ее применения наглядно демонстрируется на рисунке 3. Величина мультиплетного расщепления линии Mn3s (≈ 6,0 эВ) указывает, что подавляющая часть марганца на поверхности образцов находится в степени окисления 2+ [6, 7]. На основании данных фактов можно предположить, что ионы двухвалентного марганца присутствуют в составе «поверхностных» комплексов. При этом координационная сфера ионов металла формируется как атомами кислорода поверхности кремнезема, так и атомами кислорода воды (рис. 4) [8]. Сложный спектр O1s-образца **I'** позволяет предположить, что в формировании координационной сферы Mn<sup>2+</sup> могут принимать участие и функциональные группы остаточных органических кислородсодержащих фрагментов, присутствующих на поверхности кремнезема.

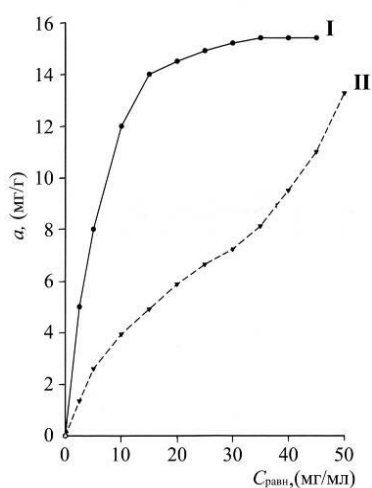


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов  $Mn^{2+}$  сорбентами **I** и **II**

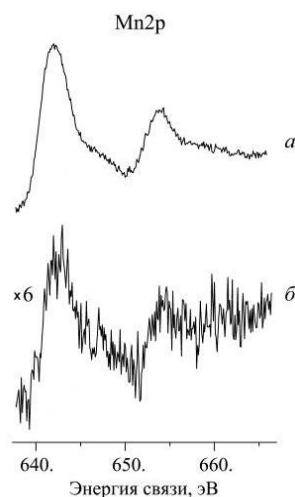


Рис. 2. РФЭ-спектры  $Mn2p$  образцов **I'** (а) и **II'** (б)

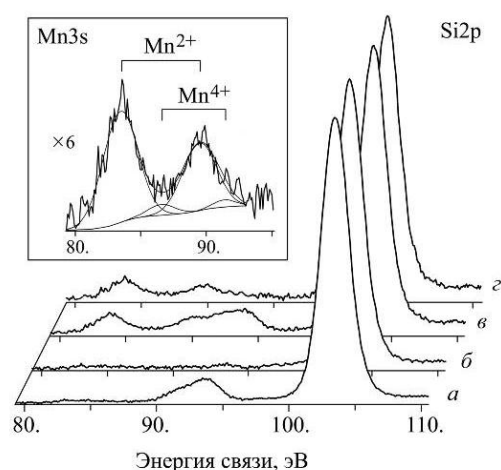


Рис. 3. РФЭ-спектры  $Si2p$ -электронов: а, б – спектры  $Si2p$  образца **I** до и после вычитания спутниковой структуры; в, г – спектры  $Si2p$  образца **I'** до и после вычитания спутниковой структуры; вставка – спектр  $Mn3s$

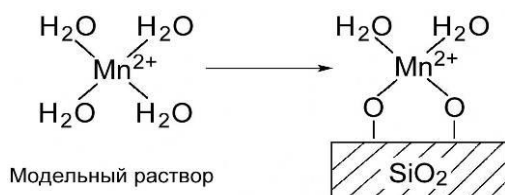


Рис. 4. Схематичное представление форм нахождения ионов марганца(II) в модельном растворе и на поверхности кремнезема

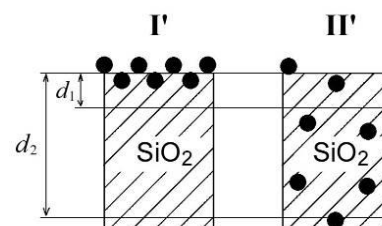


Рис. 5. Схематичное представление распределения  $Mn^{2+}$  (черные кружки) в образцах **I'** и **II'**.  $d_1$  и  $d_2$  – условные толщины слоев, анализируемые методами РФЭС и ЭД РФЛА, соответственно

Отдельного внимания требует сравнение количества сорбированного марганца в образцах **I'** и **II'**, рассчитанного по данным различных методов анализа, использованных в настоящей работе. Так, изотермы сорбции показывают, что сорбционные емкости образцов **I** и **II** являются величинами одного порядка. По данным ЭД РФЛА содержание марганца в образце **II'**, оцененное относительно кремния, примерно в пять раз меньше соответствующей величины для образца **I'**. Количественный анализ по спектрам РФЭС показывает, что аналогичные величины отличаются уже на порядок. Данный факт можно объяснить особенностями использованных методов, а именно различной анализируемой толщиной образца. Наглядно причина возникающей разницы в количественных оценках демонстрируется на рисунке 5. Одновременно можно сделать вывод, что в случае образца **I'** марганец сорбируется на поверхности кремнезема. В случае образца **II'** сорбция, вероятно, происходит по всему объему пористого материала.

Любопытным также представляется вид изотермы сорбции образца **II** (рис. 1). Возможно, это связано со способностью ионов  $Mn^{2+}$  входить в состав ассоциатов, образующихся в модельных растворах различной концентрации, обладающих при этом разной подвижностью и способностью проникать в поры кристаллического сорбента.

### Список литературы

1. Marshall W.E., Champagne E.T., Evans W.J. Use of rice milling byproducts (hulls & brain) to remove metal ions from aqueous solution // Journal of environmental science and health. 1993. V. 28, N9. Pp. 1977–1992.
2. Srivastava V.C., Mall I.D., Mishra I.M. Removal of cadmium(II) and zinc(II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash. // Colloids and surfaces A: Physiochem. 2008. N312. Pp. 172–184.
3. Шевелева И.В., Холomeйдик А.Н., Войт А.В., Моргунов Н.П., Земнухова Л.А. Извлечение ионов металла сорбентами на основе рисовой шелухи // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82, №10. С. 1688–1692.
4. Холomeйдик А.Н., Земнухова Л.А. Удаление ионов марганца из водных растворов сорбентами на основе рисовой шелухи // Экология и промышленность России (ЭКиП). 2011. Ноябрь. С. 34–35.

5. Зеленский Ю.В., Юдин Д.В. Предварительная обработка рентгеноэлектронных спектров // Журнал прикладной химии. 1991. Т. 54, №1. С. 40–45.
6. Chigane M., Ishikawa M. Manganese oxide thin film preparation by potentiostatic electrolyses and electrochromism // Journal of The Electrochemical Society. 2000. V. 147, N6. Pp. 2246–2251.
7. Cerato J.M., Hochella M.F., Knoke W.R., Dietrich., Cromer T.F. Use of XPS identify the Oxidation state of Mn in solid surfaces of filtration media oxide samples from drinking water treatment plants // Environmental Science & Technology. 2010. V. 44, N15. Pp. 5881–5886.
8. Yi Wang, Zhen Song, Ding Ma, Hongyuan Luo, Dongbai Liang, Xinhe Bao Characterization of Rh-based catalysts with EPR, TPR, IR and XPS // Journal of molecular catalysis A:Chemical. 1999. V. 149. Pp. 51–61.

## К ВОПРОСУ ОБ УТИЛИЗАЦИИ ДРЕВЕСНОЙ ХВОЙНОЙ ЗЕЛЕНИ БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

**Ф.П. Балдынова, А.Т. Бубеев**

*Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, ул. Ключевская, 40б, Улан-Удэ, 670013 (Россия), e-mail: feodocia@rambler.ru*

В настоящее время утилизация древесной зелени хвойных растений для извлечения биологически активных веществ (БАВ) является актуальной проблемой во всем мире. Огромное количество БАВ растительного сырья может стать источником сырья для выработки лечебно-профилактических и косметических средств, кормовых и пищевых продуктов, а также биотоплива, тепловой и электрической энергии. Возрастает интерес к изучению и эффективному использованию всех элементов биомассы дерева, и экологически безопасному процессу их извлечения.

Биотехнологический способ переработки древесной зелени предусматривает утилизацию древесной зелени бактериями. Этот процесс позволяет получить не только прирост биомассы, который может быть включен в полезные продукты (в качестве кормовой добавки), но и сырье для пищевой и фармацевтической промышленности.

Цель работы – практическое изучение способности утилизировать хвойную зелень микроорганизмов рода *Bacillus* для получения биопрепаратов.

Для достижения цели поставлены следующие задачи:

- скрининг микроорганизмов, утилизирующих древесную зелень;
- идентификация выделенных микроорганизмов по морфологическим и культуральным, физиолого-биохимическим признакам;
- количественное и качественное определение БАВ, экстрагируемое в культуральную жидкость известными методами;
- исследование хвойной зелени до и после ферментации.

В данной работе для выделения микроорганизмов, способных утилизировать древесную зелень, эксперимент проводили по специально подобранной схеме. На первом этапе исследования был подобран режим культивирования микроорганизмов, интенсивный рост которых наблюдался при температуре 28 °С. На последующих этапах методом накопительных культур добились развития желаемых микроорганизмов и выделения чистой культуры из отдельной колонии.

Выделенные бактерии по морфологическим и культуральным свойствам отнесены к роду *Bacillus* [1].

Для определения принадлежности выделенных микроорганизмов к тому или иному виду проводились исследования физиолого-биохимических свойств, что позволило отнести их к виду *Bacillus macerans* [1, 2].

Из литературных данных известно, что хвойная зелень содержит богатый комплекс биологически активных веществ, представляющих интерес для получения экстракционных препаратов (хлорофилл, фенольные соединения, витамины) [3].

Анализ исследуемой культуральной жидкости после ферментации, показал, что биотехнологический способ переработки древесной хвойной зелени также позволяет получить столь ценные для лечебно-профилактических целей биологически активные вещества (табл.).

Состав БАВ в свежей хвое, шроте и исследуемой пробе культуральной жидкости

| БАВ                  | Содержание, мг % |                       |                                    |
|----------------------|------------------|-----------------------|------------------------------------|
|                      | Свежая хвоя [3]  | Шрот зелени пихты [3] | Исследуемая культуральная жидкость |
| Аскорбиновая кислота | 150–175          | 114,00 ± 5,2          | 18,56                              |
| Хлорофилл            | 150–300          | 115,5 ± 2,13          | 0,34                               |
| Флавоноиды           | 21–171           | 1,19 ± 0,01           | 2,674                              |
| Каротиноиды          | 140–320          | 115,00 ± 0,72         | 50,4                               |

Электронно-микроскопическое исследование [4] свежей хвои и хвои после культивирования в присутствии бактерий рода *Bacillus* при температурах 28, 37 °C (14 суток культивирования) показало, что хвоя, являясь составляющим элементом ферментационной среды, в процессе культивирования и наращивания биомассы микроорганизмами при этих температурах значительно отличается по строению от свежей хвои (рис. 1, 2).

Такие признаки как набухание хвои, уменьшение полостей (поперечный срез), уменьшение размера эпидермы, позволяют сделать вывод о том, что в процессе ферментации происходит выход экстрактивных веществ, а также веществ необходимых для роста микроорганизмов, т.е. происходит потребление субстрата. Уменьшение полостей в хвое также можно объяснить разрушением основных тканей – паренхимы, смоляные ходы лишены эпителиальных клеток. Являясь носителем пигментосодержащих систем пластид и ассимиляционной тканью, мезофилл под воздействием температуры подвергается разрушению, т.е. происходит высокий выход зеленых пигментов – хлорофилла и желтых – каротиноидов. Характер разрушения этого типа согласуется с более ранними наблюдениями о том, что в тканях древесины бактерии предпочитают недревесневшие участки.

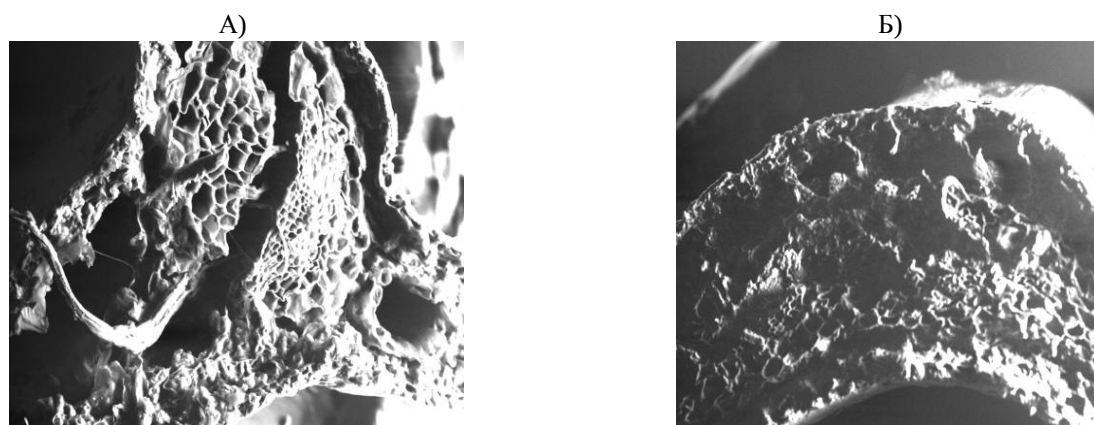


Рис. 1. Электронограмма свежей древесной зелени (А) и культивированной при T=28 °C (Б) (внешний, внутренний и поперечный срезы) увеличение  $\times 200$

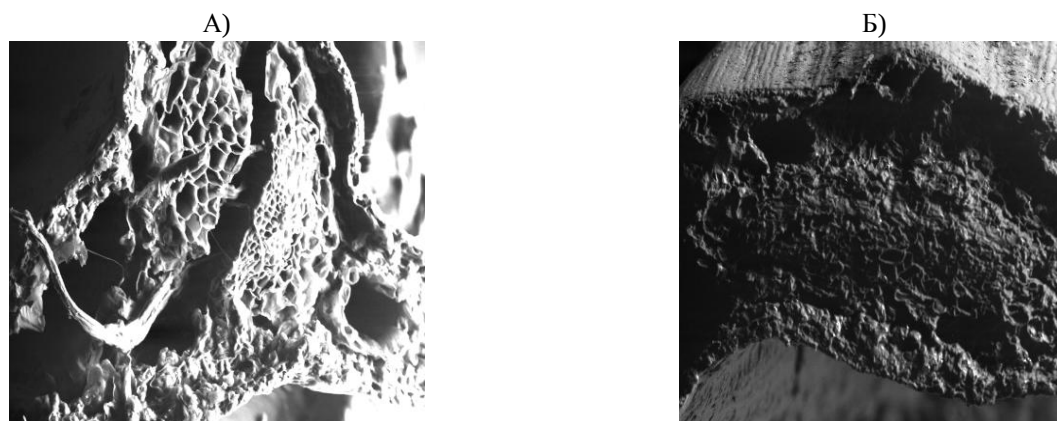


Рис. 2. Электронограмма свежей древесной зелени (А) и культивированной при T=37 °C (Б) (внешний, внутренний и поперечный срезы) увеличение  $\times 200$

Таким образом, предлагаемый процесс биотехнологической переработки древесной зелени подтверждает способность выделенных микроорганизмов рода *Bacillus* утилизировать хвойную зелень. Этот процесс позволяет получить не только прирост биомассы, но и ценные для лечебно-профилактических целей биологически активные вещества.

#### Список литературы

1. Хоулт Дж., Криг Н., Снит П. Определитель бактерий Берджи. т. 1, т. 2. М., 1997. 800 с.
2. Герхардт Ф. Методы общей бактериологии. М., 1983. 536 с.
3. Журавлева Л.Н., Девятловская А.Н. Биологически активные вещества древесной зелени сосны обыкновенной // Актуальные проблемы лесного комплекса. Брянск, 2010. С. 60–63.
4. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Ф. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в двух книгах. М., 1984. 303 с.

## ВЫБОР СПОСОБА ЭКСТРАКЦИИ ТРУТОВЫХ ГРИБОВ

А.И. Носов<sup>1</sup>, М.А. Сысоева<sup>1</sup>, Г.К. Зиятдинова<sup>2</sup>, Г.К. Будников<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса, 68, Казань, 420015 (Россия), e-mail: nosovanig@mail.ru

<sup>2</sup>Казанский федеральный университет, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008 (Россия)

Для получения биологически активных веществ из природного сырья перспективно использование трутовых грибов. В настоящее время наиболее изученными видами являются чага, рейши, шиитаке и др. [1]. Значительное количество трутовых грибов мало или практически не изучено. К таким видам грибов относятся трутовик плоский (*Ganoderma applanatum*), трутовик ложный (*Phellinus igniarius*) и трутовик окаймленный (*Fomitopsis pinicola*).

Проведена экстракция трутовиков плоского, ложного и окаймленного с использованием кипячения, экстракции с перемешиванием, мацерации и ремацерации. В экстрактах определено содержание сухих, зольных веществ, хромогенного комплекса, определена антиоксидантная активность экстрактов и хромогенных комплексов кулонометрическим методом.

Ранее установлено, что для извлечения большего количества сухих веществ и хромогенного комплекса из чаги целесообразно применение ремацерации [2]. В отношении трутовиков ложного, плоского и окаймленного целесообразно использование кипячения, экстракции с перемешиванием, мацерации для получения максимального выхода комплекса. Однако, хромогенные комплексы, полученные данными методами, обладают антиоксидантной активностью 9–12 кКл/100 г. Применение ремацерации для экстракции изучаемых грибов позволяет повысить их антиоксидантную активность в 2 раза и она находится на одном уровне с этим показателем хромогенных комплексов чаги (27 кКл/100 г).

Проведена экстракция трутовых грибов экстрагентом основного характера с применением следующих методов: мацерация, ремацерация, а также мацерация после удаления из сырья хлороформом гидрофобных компонентов. Применение экстрагента основного характера не привело к увеличению выхода сухих веществ, но позволило увеличить выход хромогенного комплекса с 0,3 до 0,5% и его антиоксидантную активность с 20 кКл/100 г до 35 кКл/100 г.

Перспективно использовать грибы трутовики плоский, ложный и окаймленный для получения на их основе биологически активных добавок с антиоксидантными свойствами.

### Список литературы

1. Wasser S.P. // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2002. V. 60. Pp. 258–274.
2. Сысоева М.А., Кузнецова О.Ю., Гамаюрова В.С., Халитов Ф.Г. и др. // Вестник Казанского технологического университета (КГТУ). 2003. №2. С. 172–176.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАДИОНУКЛИДОВ С МЕЛАНИНОМ ГРИБНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

И.Е. Велешко<sup>1</sup>, Е.В. Румянцева<sup>1</sup>, А.Н. Велешко<sup>1</sup>, Н.А. Буданцева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», пл. Ак. Курчатова, 1, Москва, 123182 (Россия), e-mail: veleshko@irtm.kiae.ru

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Ленинский пр., 31, Москва, 119071 (Россия)

Практическое использование ядерной энергии выдвинуло сложную проблему экологической безопасности окружающей среды и населения, проживающего в районах предприятий ядерно-топливного цикла. Мероприятия по ограничению проникновения вредных веществ обеспечиваются не только усовершенствованием технологии переработки отходов и уменьшением объемов промышленных стоков и выбросов, но и проведением пострадиационной и токсикологической реабилитации человека и объектов окружающей среды.

На фоне широкого использования соединений природного происхождения особое внимание исследователей привлекают меланиновые полимеры, которые могут служить действенным средством для связывания тяжелых металлов. Меланины представляют собой высокомолекулярные соединения нерегулярной структуры фе-

нольной и (или) индольной природы. По химическому строению они подразделяются на три класса: эу-, фео- и алломеланины. Для меланиновых полимеров характерно наличие высокостабильных парамагнитных центров, разнообразных реакционноспособных функциональных групп, а также системы сопряженных двойных связей в их молекулах. В настоящее время широкое использование меланинов сдерживается отсутствием систематических сведений о структуре и физико-химических свойствах этих полимеров. Тем не менее низкая токсичность, широкий спектр биологического действия, в том числе возможность связывания тяжелых металлов, открывают большие перспективы их использования в медицине, пищевой промышленности, сельском хозяйстве и биотехнологии, а также для защиты окружающей среды.

Целью работы является изучение взаимодействия радионуклидов с водорастворимым меланином, выделенным из препарата Микотон – хитин-меланин глюканового комплекса, в процессах соосаждения в растворах различного химического состава.

Меланин из препарата Микотон – хитин-меланин глюканового комплекса получен в лаборатории прикладных проблем биологического факультета Белорусского государственного университета. Согласно предоставленным данным значение содержания N в нем составляло 0,86%, что сравнимо с количеством азота в алломеланинах (0,3–0,7%). Полученный препарат хорошо растворим в нейтральных и щелочных средах, растворимость в воде составляла 50 г/л. Понижение кислотности до pH 3 вызывало выпадение осадка темно-коричневого цвета.

В экспериментах по соосаждению использовали химические реактивы марки х.ч., о.с.ч. и радионуклиды:  $^{233}\text{U}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ . Степень соосаждения  $\alpha$  (%) радионуклидов на меланине из раствора рассчитывали по формуле:

$$\alpha = (A_0 - A_t) / A_0 \cdot 100, \quad (1)$$

где  $A_0$  и  $A_t$  – содержание радионуклида в растворе до и после соосаждения на меланине к определенному моменту времени. Для исследования продуктов взаимодействия меланина с металлами использовали метод ИК-спектроскопии.

Для оценки связывающей способности меланина по отношению к урану получена зависимость изменения концентрации  $^{233}\text{UO}_2^{2+}$  от pH раствора в присутствии полимера (рис. 1). Как видно из рисунка 1, 0,1% раствор меланина количественно удерживал до 100 мг/л урана в интервале значений pH 1–9,5. В растворах с концентрацией  $^{233}\text{UO}_2^{2+}$  более 100 мг/л с ростом pH сначала наблюдалось изменение соотношения уран – меланин и частичное выпадение образовавшегося комплекса в осадок, а в интервале pH 5–9,5 происходила стабилизация его состава в растворе. Полученный осадок имел коричневую окраску, а раствор надосадочной жидкости изменял свой цвет на светло-коричневый. Такое поведение урана, вероятно, объясняется тем, что при повышении его концентрации в растворе может происходить сшивка полимера ионами металла, приводящая к уменьшению растворимости комплекса  $^{233}\text{UO}_2^{2+}$  – меланин и образованию осадка. Ход кривых в интервале pH 5–9,5 указывал на близость составов растворов в надосадочной жидкости независимо от исходной концентрации урана.

Для сравнения связывающей способности меланином элементов различной электронной конфигурации нами получены данные по соосаждению  $^{90}\text{Sr}^{2+}$  и  $^{152}\text{Eu}^{3+}$  в аналогичных условиях (рис. 2, 3). Там же приведены кривые осаждения гидролизных форм обоих радионуклидов. Как и в случае уранил-иона,  $\alpha$  для  $^{90}\text{Sr}^{2+}$  и  $^{152}\text{Eu}^{3+}$  зависела от содержания меланина и увеличивалась с ростом его концентрации в растворе. При этом соосаждение обоих элементов протекало в интервале pH 2–9,5.

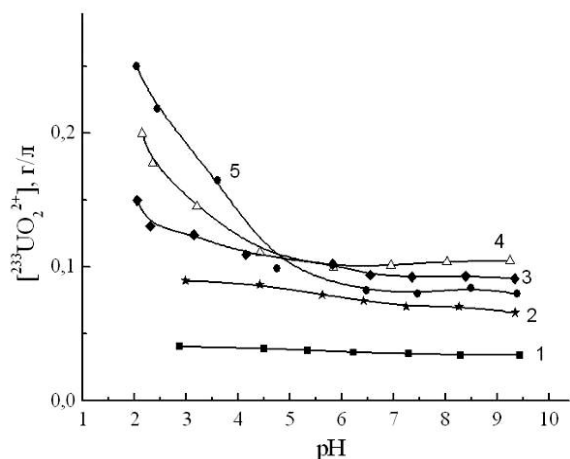


Рис. 1. Зависимость степени соосаждения  $\alpha$   $^{233}\text{UO}_2^{2+}$  в растворах  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  от концентрации меланина в интервале pH 1–10. Концентрация  $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ , мг/л: 250; меланина, %: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,8; 4 – 5,0

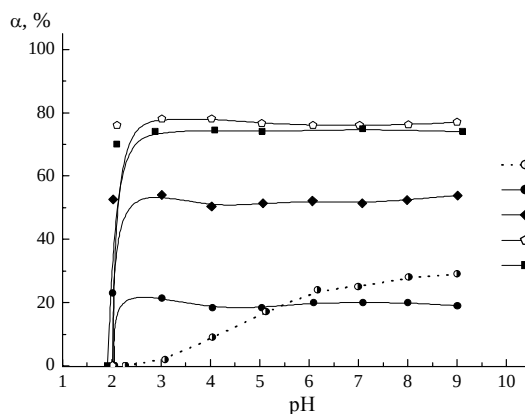


Рис. 2. Зависимость степени соосаждения  $\alpha$   $^{90}\text{Sr}^{2+}$  в растворах  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  от концентрации меланина в интервале pH 1–10. Концентрация  $^{90}\text{Sr}^{2+}$ , мг/л: 250; меланина, %: 1 – 0; 2 – 0,1, 3 – 0,4, 4 – 0,8, 5 – 5,0

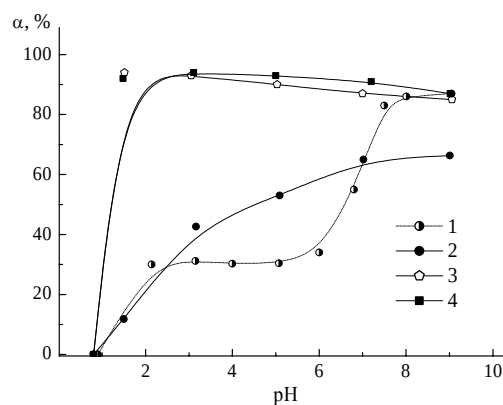


Рис. 3. Зависимость степени соосаждения  $\alpha$   $^{152}\text{Eu}^{3+}$  в растворах  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  от концентрации меланина в интервале pH 1–10. Концентрация  $^{152}\text{Eu}^{3+}$ , мг/л: 250; меланина, %: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,8; 4 – 5,0

Максимальные величины степеней осаждения для  $^{90}\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  – 80 и 85% соответственно, достигались при содержании полимера 0,8% и не менялись при увеличении концентрации меланина до 5%. Изменение pH практически не влияло на  $\alpha$   $^{90}\text{Sr}^{2+}$ , а ее величина зависела от соотношения металл – меланин и растворимости образовавшегося комплекса в растворе. Для  $\text{Eu}^{3+}$  ход кривых соосаждения имел аналогичный характер, кроме зависимости, полученной в растворе с концентрацией меланина 0,1%. В этом случае стабилизация состава комплекса происходила в интервале pH 7–10, а значение  $\alpha$  составляло 65–70%. Полученные результаты указывают на возможность связывания  $^{90}\text{Sr}^{2+}$  и  $^{152}\text{Eu}^{3+}$  с меланином в растворе. Отсутствие взаимодействия приводило бы к образованию осадков нерастворимых гидролизных форм  $^{152}\text{Eu}^{3+}$  при pH 7 (кривая 1, рис. 3), в то время как  $^{90}\text{Sr}^{2+}$  оставался бы в растворе во всем исследуемом интервале pH, поскольку полное выпадение его гидролизных форм в водных растворах наблюдается при pH 11.

Для выяснения характера взаимодействия ионов металлов с меланиновыми полимерами получены ИК-спектры исходного меланина и его осадков после контакта с растворами  $\text{UO}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ . На основании ИК-спектров соединений меланина с металлами высказано предположение, что связывание ионов  $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  меланином возможно, прежде всего, за счет карбоксильных и фенольных групп полимера.

Для определения возможностей практического применения меланина проведены эксперименты по соосаждению  $^{233}\text{UO}_2^{2+}$  в растворах различного химического состава. В таблице 2 представлены данные по влиянию присутствия  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , а также ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и ЭДТА на связывание урана.

Согласно полученным данным (табл.), влияние солей на эффективность соосаждения  $^{233}\text{UO}_2^{2+}$  можно охарактеризовать следующей последовательностью:  $\text{NaNO}_3 = \text{Na}_3\text{PO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4$ . При этом с ростом концентраций  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  происходило увеличение  $\alpha$   $^{233}\text{UO}_2^{2+}$  по сравнению с полученным значением в исходном растворе  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  (рис. 1). В то же время присутствие  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  существенно снижало эту величину. Для сред, содержащих ионы  $\text{Ca}^{2+}$ , степень соосаждения урана оставалась высокой даже при концентрации кальция 1,0 г/л. Можно видеть, что существенное влияние на соосаждение оказывает присутствие такого сильного комплексообразователя как ЭДТА. Введение в раствор ЭДТА в количестве 0,01 г/л снижало  $\alpha$   $^{233}\text{UO}_2^{2+}$  до 56,7%. Тем не менее, в интервале концентраций 0,01–100 мг/л ЭДТА степень соосаждения урана изменялась незначительно.

Влияние химического состава растворов на степень соосаждения  $\alpha$   $^{233}\text{UO}_2^{2+}$  от концентрации меланина при pH 9,0. Концентрация  $^{233}\text{UO}_2^{2+}$  – 250 мг/л, меланина – 0,1%.

| Химический состав раствора | Концентрация, г/л | Степень осаждения $\alpha$ , % | Химический состав раствора | Концентрация, г/л | Степень осаждения $\alpha$ , % |
|----------------------------|-------------------|--------------------------------|----------------------------|-------------------|--------------------------------|
| $\text{NaNO}_3$            | 0,1               | 87,3                           | $\text{Na}_3\text{PO}_4$   | 0,5               | 96,9                           |
|                            | 0,5               | 87,9                           |                            | 2,5               | 84,3                           |
|                            | 1,0               | 88,0                           |                            |                   |                                |
|                            | 5,0               | 88,8                           |                            |                   |                                |
| $\text{Na}_2\text{SO}_4$   | 0,1               | 57,1                           | ЭДТА*                      | 0,01              | 56,7                           |
|                            | 0,2               | 56,9                           |                            | 0,02              | 55,2                           |
|                            | 0,5               | 52,7                           |                            | 0,05              | 54,1                           |
|                            | 2,0               | 42,5                           |                            | 0,10              | 44,9                           |
|                            | 5,0               | 39,5                           | $\text{Ca}^{2+}$ *         | 0,5               | 80,8                           |
|                            |                   |                                |                            | 1,0               | 70,5                           |

\* Данные получены в растворе 5 г/л  $\text{NaNO}_3$



Таким образом, установлена эффективность использования водорастворимого меланина из хитин-меланинового глюканового комплекса Микотон для извлечения U, Eu и Sr из растворов с низким содержанием солей в широком интервале pH растворов. Меланин может найти практическое применение в процессах выделения и концентрирования U, Eu и Sr из низкосолевых растворов при реабилитации природных и техногенных сред.

## ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ОТХОДОВ ВАРКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

**В.И. Торгашов, Ф.Н. Капуцкий, О.В. Зубец, Е.В. Герт**

*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, ул. Ленинградская, 14, Минск (Беларусь),  
e-mail: cell@niks.by*

В условиях естественной среды трансформация растительных остатков является основным процессом, отвечающим за накопление в почве гуминовых веществ. Их колоссальный вклад в плодородие земель и поддержание экологического равновесия на планете общеизвестен [1]. Напротив, различные промышленные процессы переработки биомассы растений характеризуются накоплением значительных объемов отходов, представляющих существенную экологическую угрозу. В качестве подобных примеров могут служить такие производства как варка целлюлозы по натронному, сульфатному и сульфитному способам, а также гидролизный процесс, сопровождающийся накоплением отходов в виде терриконов гидролизного лигнина. Проблема утилизации подобных отходов весьма актуальна.

На наш взгляд, варочный процесс целлюлозы с применением азотнокислого реагента в значительно меньшей степени может быть отягощен подобными проблемами. При соответствующем подходе побочные продукты делигнификации могли бы выполнять аналогичную роль в почве, что и естественные гуминовые вещества. Эта точка зрения обоснована результатами нашего исследования продуктов водной и щелочной экстракции соломы различных растений в процессе азотнокислотонатронной делигнификации.

В нашей работе были взяты для исследования следующие основные материалы: солома ржи, пшеницы, рапса. Кроме того, был использован промышленный отход – гидролизный лигнин, а также гумат натрия, полученный из торфяного сырья.

Согласно данным изучения ИК-спектров можно сделать вывод о весьма близком функциональном сходстве гуминовых веществ с щелочными экстрактами продуктов азотнокислой варки растительного сырья. Кроме того эксперименты с модельными компонентами – лигнином и водными экстрактами из растительного сырья, показывают, что ИК-спектры щелочных экстрактов после азотнокислой стадии обработки соломы, по существу представляют собой суперпозицию соответствующих спектральных картин сухих водных экстрактов растительного сырья и продуктов азотнокислой и щелочной обработки гидролизного лигнина.

Еще одним важным аргументом в пользу близкой природы гуминовых веществ продуктам азотнокислотонатронной делигнификации являются результаты оценки обменной емкости изучаемых образцов. Так, обменная емкость (мг-экв/г) для гуминовой кислоты, водного экстракта ржи, а также полиуроновой кислоты (25,57% -COOH групп) соответственно равна: 3,0; 5,1; 5,7. Приведенные величины хорошо согласуются с составом гуминовых веществ образовавшихся на основе лигнина и полиуронидов, в пропорциях, присущих исходному растению. Хотя, несомненно, экстракты многих растений богаты азотистыми веществами, а также различными соединениями главным образом фенольной природы (флавоноиды, дубильные вещества), в составе изучаемых объектов, основной вклад в обменную емкость внесен именно уроновыми компонентами («полиуронидные гemicеллюлозы»), о чем свидетельствуют их ИК-спектры, как нами было установлено ранее [2]. Причем ИК-спектры претерпевают незначительные изменения при переходе от исходных компонентов (лигнин и полиурониды) растительного сырья к их «ископаемым» формам.

На основании рассмотренного логичным представляется вывод о целесообразности исследования отходов азотнокислотонатронной варки растительного сырья в качестве веществ аналогичных гуматам, т.е. в качестве мелиорантов. Другим реальным направлением утилизации, по крайней мере, части отработанных щелоков азотнокислой варки может быть их использование в сельском хозяйстве в качестве комплексных удобрений.

### Список литературы

1. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М., 1990. 325 с.
2. Торгашов В.И., Зубец О.В., Герт Е.В., Капуцкий Ф.Н. О роли полиуронидных компонентов растительной ткани в связывании минеральных компонентов почвы // Химия растительного сырья. 2011. №4. С. 25–31.

## КРАШЕНИЕ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ХЛОРОФИЛЛОВЫМИ ПИГМЕНТАМИ И ИХ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ

Д.Б. Березин<sup>1</sup>, С.В. Звездина<sup>2</sup>, М.Б. Березин<sup>2</sup>, А.В. Кустов<sup>2</sup>, Б.Д. Березин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Научно-исследовательский институт макрогетероциклов Ивановского государственного химико-технологического университета, пр. Ф. Энгельса, 7, Иваново, 153000 (Россия),  
e-mail: berezin@isuct.ru

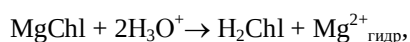
<sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, ул. Академическая, 1,  
Иваново, 153045 (Россия)

В настоящее время в странах с развитой экономикой наблюдается стойкий интерес к применению пигментов природного происхождения, что позволяет уменьшить техногенное воздействие на окружающую среду в процессе производства, модификации и утилизации красителя, а также создать низкотоксичные натуральные материалы для текстильной и пищевой промышленности [1]. Мировое производство природных красителей составляет около 1% от общего выпуска их синтетических аналогов и продолжает увеличиваться.

Основным источником сырья для производства природных красителей являются растения. В [2] приведены сведения о нескольких десятках растений, используемых для получения красителей, описаны технологии приготовления и применения красильных составов. Краситель зеленого листа хлорофилл является наиболее распространенным в природе хромофором, характеризующимся интенсивным поглощением в синей (около 400 нм) и красной (около 670 нм) областях видимого спектра, а также малой токсичностью и наличием в молекуле координирующих функциональных групп, в связи с чем применение его производных в текстильной промышленности в качестве экологичных природных красителей представляется перспективным [3].

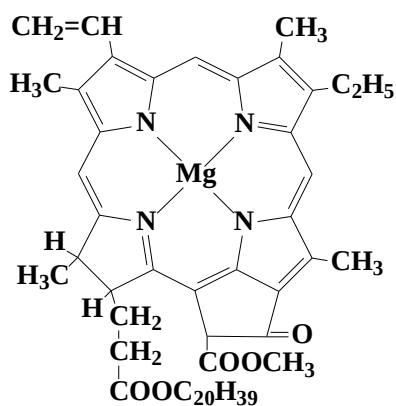
Хлорофилл *a* (I) или их смесь (обычно *a* и *b*) выделяют из ацетоновых или спиртовых экстрактов крапивы, травяной муки, хвойной лапки, зеленых и сине-зеленых водорослей, выделений тутового шелкопряда [4, 5]. Первый опыт по успешному применению хлорофилловых производных в качестве экологически чистых красителей освещается в [3]. В настоящей работе обобщены результаты использования феофорбида (II), хлорина *e*<sub>6</sub> (III) и их модифицированных производных (включая металлокомплексные) для крашения изделий из хлопкового, ацетатного и шерстяного волокон.

Использование непосредственно хлорофилла (MgChl) в качестве красителя текстильных материалов нецелесообразно в силу ряда причин, в частности, из-за невысокой устойчивости комплекса к отщеплению иона магния уже в слабокислой среде (1),

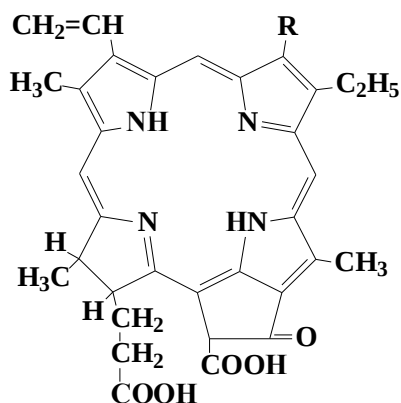


а также к щелочной обработке, при которой высока вероятность расщепления цикlopentanонного фрагмента молекулы и необратимого изменения окраски пигмента [4]; кроме того, фотохимическая устойчивость MgChl в присутствии окислителей и восстановителей также невелика [6], а наличие в составе молекулы хлорофилла объемистого неполярного фитильного фрагмента (–C<sub>20</sub>H<sub>39</sub>) препятствует эффективному проникновению хромофора вглубь волокна в процессе крашения. Избежать некоторых недостатков хлорофилла как красителя можно за счет модификации структуры его молекулы, приводящей к феофорбиду (II), хлорину *e*<sub>6</sub> (III) и их производным. Использование металлсодержащих аналогов этих соединений (M = Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>) повышает устойчивость красителей к различным видам внешних воздействий, а также упрочняет связь пигмента с волокном за счет дополнительных координационных взаимодействий металла с функциональными группами на поверхности ткани, понижает растворимость красителя. Некоторые *d*-металлы способствуют дезактивации синглетного кислорода <sup>1</sup>O<sub>2</sub><sup>\*</sup> и фотостабилизации макроциклического пигмента [7].

Феофорбид (II) получали кислотной обработкой ацетонового экстракта хлорофилла, выделенного из листьев крапивы. Перед экстракцией крапиву вымачивали в кипящем 5%-м растворе соды, промывали холодной водой, отжимали, затем дважды экстрагировали ацетоном. Обнаружено, что 1 кг свежей крапивы содержит 170 г сухого вещества, 20 г пигментов и воду. Хлорин *e*<sub>6</sub> (III) получали из феофорбида (*a*+*b*) путем раскрытия экзо-цикла в 30%-м метанольном растворе КОН [4]. Возможен также селективный синтез амидных производных III путем раскрытия цикlopentanонного кольца феофорбида (II) в растворе 70%-го этилендиамина и применение таких соединений в качестве красителей [5].



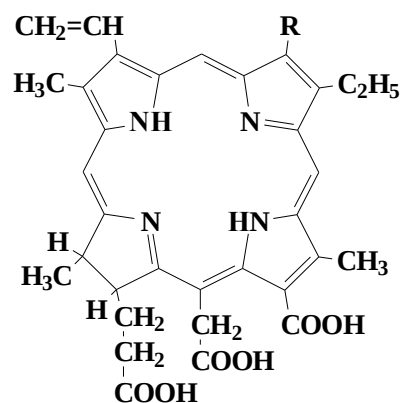
I. Хлорофилл *a* (MgChl)



II. Феофорбид ( $H_2Phb$ ):

$R=CH_3$  (*a* - ряд);

$R=COH$  (*b* - ряд)



III. Хлорин  $e_6$  ( $H_2Chn\ e_6$ )

$R=CH_3$

Перед крашением шерсти проводили предварительную обработку ее в кипящем водном растворе 4%-го дихромата натрия в кислой среде. Поскольку соединения II и III слабо растворимы в нейтральных водных средах вследствие гидрофобности молекул, крашение шерсти этими хлоринами проводили в растворе 5%-го  $NH_4OH$ . Во всех случаях концентрация красителя составляла 2,5 г/л ( $\approx 10^{-4}$  моль/л). Образец шерстяного волокна, хлопчатобумажной или ацетатной ткани обрабатывали в горячей (70 °C) красильной ванне методом плюсования. Окрашенные образцы промывали горячей водой, раствором моющего средства (5 г/л), холодной водой и высушивали [3]. Все образцы шерсти, ацетатного и хлопчатобумажного волокна после окрашивания производными хлорофилла оказались устойчивы к мокрым щелочным обработкам и свету [8]. Степень фиксации металлосодержащего красителя на волокне после его промывки подтверждается методом электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (микроскоп LEO 1455 VP, Carl Zeiss). Нами установлен элементный состав поверхности ткани, позволяющий оценить количество связанного красителя, например, по содержанию иона-комплексообразователя. На рисунке приведены образцы волокон или тканей, окрашенные хлорином  $e_6$  (1) или его медным комплексом (2–4).



1. Шерсть



2. Шерсть



3. Хлопок



4. Ацетатное волокно

Образцы текстильных материалов, окрашенные хлорином  $e_6$  (III) в 10% водном  $NH_4OH$ : 2–4 - с последующей обработкой  $Cu(OAc)_2$ ; 1 – без обработки. Цвет выкрасок (слева направо): зеленовато-коричневый, сине-зеленый, светло-зеленый, ярко-зеленый

Анализ полученных результатов позволяет сделать ряд выводов, касающихся целесообразности крашения различных текстильных материалов хлорофилловыми пигментами:

1. Модифицированные хлорофилловые производные, их комплексы с медью (II), никелем (II) и некоторыми другими металлами перспективны в качестве природных пигментов для крашения шерсти, ацетатного и хлопчатобумажного волокон. Оттенки получаемой цветовой гаммы красителей (основной цвет – зеленый) зависят от строения пигмента, типа волокна и характера его обработки.

2. Крашение тканей металлохлорофиллами имеет значительные преимущества перед крашением лигандами по стойкости и глубине окрасок. Для получения более интенсивных окрасок, в особенности, на хлопчатобумажной ткани, а также изделиях из шерстяного и ацетатного волокна при крашении следует использовать безметалльные пигменты, растворимость которых (т.е. концентрация в красильной ванне), как правило, повышена, с последующей обработкой волокна водным раствором соли металла. У ряда металлокомплексов возрастает фо-

тохимическая устойчивость, необходимая для подавления фотовыцветания тканей [6]. Обработка окрашенной ткани солями кобальта (II) и цинка (II) не приводит к заметному росту фиксации красителя на волокне.

3. Применение в процессе крашения методов печати или последующей термообработки тканей, а также добавление в красильную ванну мочевины в большинстве случаев неэффективно. Вместе с тем показано, что метод печати с использованием целлюлозной загустки повышает степень фиксации хлорина  $e_6$  на волокне.

### Список литературы

1. Калинин Ю.А., Вашурина И.Ю. // Росс. химич. журн. 2002. Т. XLVI, Т1. С. 77.
2. Cannon J., Cannon M. Dye plants and dyeing. London, 1994. 128 p.
3. Березин Б.Д., Березин М.Б., Морыганов А.П., Румянцев С.В., Дымникова Н.С. // Журнал прикладной химии. 2003. Т. 76, вып. 12. С. 2008.
4. Койфман О.И., Семейкин А.С., Березин Б.Д. Порфирины: структура, свойства, синтез; под ред. Н.С. Ениколопяна. М., 1985. 334 с.
5. Белых Д.В., Карманова Л.П., Кучин А.В. / Химия древесины, лесохимия и органический синтез: сб. тр. Коми НЦ УрО РАН. №162. Сыктывкар, 1999. С. 13.
6. Berezin B.D. Coordination compounds of porphyrins and phthalocyanines. Toronto, 1981. 314 p.
7. Гуринович Г.П., Севченко А.А., Соловьев К.Н. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск, 1968. 520 с.
8. Звезда С.В., Березин М.Б., Березин Б.Д. // Координационная химия. 2010. Т. 36, №9. С. 717.

## НАКОПЛЕНИЕ ИНУЛИНА СЫРЬЕМ ДЕВЯСИЛА ВЫСОКОГО В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВОЗРАСТА РАСТЕНИЙ

И.Д. Семенхин, Е.Ю. Бабаева, В.И. Зверева, И.Е. Копылова

*Всероссийский институт лекарственных и ароматических растений, ул. Грина, 7, Москва, 117216 (Россия)*

*Российский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая, 8, Москва, 117198 (Россия),  
e-mail: babaevaelena@mail.ru*

В последнее время в пищевой промышленности широкое применение находят различные подсластители, выделяемые из нетрадиционного растительного сырья [1]. Одним из таких веществ является фруктоза, образующаяся при кислотном гидролизе содержащегося в сырье полимера — инулина. Количество остатков фруктофуранозы в нем составляет более 90%. Преимущества фруктозы перед традиционным подсластителем — сахарозой, заключаются, во-первых, в повышенном индексе сладости 1,7 (у сахарозы 1,0), а во-вторых, в безвредности для организма человека, что позволяет использовать ее в рецептуре продуктов лечебно-профилактического питания [2]. Сам инулин используется как биологически активная добавка к пище для коррекции состояния при сахарном диабете II типа.

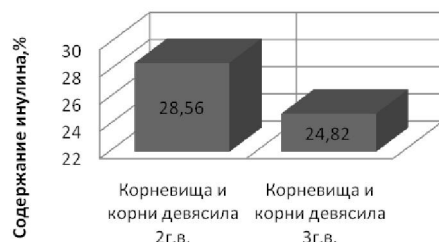
Как известно, отличительной особенностью растений семейства Астровые является накопление в подземных органах в качестве запасного полисахарида полифруктана инулина [3]. Количество и степень полимеризации инулина в подземных органах растений семейства Астровые значительно варьирует. В частности, не изучено содержание инулина в корневищах и корнях девясила высокого (*Inula helenium L.*) в зависимости от года вегетации растений. Заготовка сырья ведется в основном с дикорастущих растений, небольшой объем корневищ с корнями получают от культивируемых особей. Подлинность и качество сырья регламентируются ГФ XI [4]. В медицине применяется отвар корневищ и корней девясила, сырье также используют для получения представляющего собой сумму сесквитерпеновых лактонов препарата «Алантон» [5]. Можно предположить, что при получении этого препарата инулин остается в шроте. Выделение и дальнейшее использование этого полисахарида или продуктов его гидролиза могло бы послужить элементом безотходной технологии переработки сырья.

Было изучено в сравнительном аспекте содержание инулина в корневищах и корнях девясила высокого 2 и 3 гг. вегетации, выращенных на территории опытного севооборота ВИЛАР в 2009–2010 гг. и заготовленных в фазу окончания вегетации. Количественное определение содержания полифруктанов в пересчете на фруктозу проводили согласно методике, изложенной в работе [6]. Метрологические характеристики анализа приведены в таблице. При заготовке сырья образцы брали в 4-кратной повторности, аналитическая повторность 3-кратная.

Нами установлено, что в среднем за 2 года проведения исследований по каждому возрасту растений накопление инулина в корневищах и корнях девясила 2 года вегетации достоверно больше, чем в корневищах и корнях 3 года (рис.).

Метрологические характеристики количественного определения содержания полифруктанов в пересчете на фруктозу в корневищах и корнях девясила высокого 2 и 3 гг. вегетации

| Наименование ЛРС    | f | $\bar{x}$ | $S^2$ | S     | P, % | t(f, P) | $\Delta X$ | E, % |
|---------------------|---|-----------|-------|-------|------|---------|------------|------|
| Сырье девясила 2 г. | 2 | 28,56     | 0,009 | 0,097 | 95   | 12,7    | 1,23       | 4,84 |
| Сырье девясила 3 г. | 2 | 24,82     | 0,000 | 0,007 | 95   | 12,7    | 0,09       | 0,35 |



Изменение содержание инулина в корневищах и корнях

Корневища и корни девясила высокого в среднем по годам содержали 26,69% инулина, что соответствует данным литературы [7].

Из полученных нами результатов следует, что при культивировании девясила в условиях Нечерноземной зоны РФ уборку урожая следует проводить на второй год вегетации растений. При заготовке сырья от дикорастущих растений также по возможности лучше выкапывать растения 2 года жизни.

### Список литературы

1. Подпоронова Г.К., Верзилина Н.Д., Полянский К.К. Подсластители и сахарозаменители: технология получения стевииол-гликозидов. Воронеж, 2006. 155 с.
2. Полянский К.К., Родионова Н.С., Глаголева Л.Э. Топинамбур: перспективы использования в молочной промышленности. Воронеж, 1999. 104 с.
3. Ананьина Н.А. Использование клубней георгины простой как альтернативного источника получения инулина : автореф. ... канд. фарм. наук. Пятигорск, 2011. 22 с.
4. Государственная Фармакопея СССР XI издания (выпуск 1 и 2). М., 1989.
5. Машковский М.Д. Лекарственные средства. Издание 15. М., 2008. 2006 с.
6. Оленников Д.Н., Танхаева Л.М., Чехирова Г.В., Петров Е.В. Методика количественного определения суммарного содержания полифруктанов в корневищах и корнях девясила высокого *Inula helenium* L.) // Химия растительного сырья. 2008. №1. С. 95–99.
7. Багаутдинова Р.И., Федосеева Г.П., Оконешникова Т.Ф. Фруктозосодержащие углеводы растений разных семейств – локализация и состав // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2005. №5. С. 13–16.

### ПРИМЕНЕНИЕ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ В ПОЧВАХ, УДОБРЕНИЯХ И РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ

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

Медь относится к важнейшим микроэлементам. Она является активатором ферментов и ферментных систем растений, связанных с окислительно-восстановительными реакциями хлоропластов, участвует в метаболизме фенольных соединений, активирует реакцию восстановления нитритов, фиксацию молекулярного азота [1]. В организме человека ионы меди в качестве кофакторов ферментов также участвуют в окислительно-восстановительных процессах, в частности в митохондриальном дыхании, способствуют абсорбции железа, синтезу белков соединительных тканей, играют важную роль в деятельности нервной системы [2].

Недостаточное содержание меди в почвах вызывает у растений хлороз листьев, потерю тургора, увядание, задержку стеблевания и слабое образование семян [3]. Дефицит меди у людей приводит к гипохромной анемии, плохому состоянию костной и соединительной тканей, а также к потере пигментации кожи и волос [2].

Вместе с тем медь, как и другие тяжелые металлы, является экотоксикантом. Поступление в окружающую среду больших ее количеств, связанное, главным образом, с хозяйственной деятельностью человека, приводит к накоплению металла в почвах, растениях и последующей аккумуляции в пищевой цепи, что оказывает неблагоприятное влияние на весь спектр экологических систем.

По токсичности для растений медь уступает лишь ртути. Токсичность меди связана с подавлением активности ферментов фосфатазы, каталазы, оксидазы, рибонуклеазы. Элемент взаимодействует с клеточными мембранами, изменяя их проницаемость и может вызвать недостаточность ряда необходимых элементов (цинк, железо, кальций). У растений при этом могут проявляться хлороз, задержка роста побегов, ненормальное развитие корневой системы и увядание [3]. Токсичное действие меди на организм человека проявляется в низком содержании гемоглобина, остановке роста, нарушении тканей печени, почек и мозга [2]. Содержание меди в воздухе,

водах и почвах, пищевых продуктах и напитках нормируется законодательно [4], и необходимы экспрессные и чувствительные методики ее определения в объектах различной природы.

Разработана простая и доступная методика электрофоретического определения ионов меди (II) в растворах после комплексообразования с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА). Электрофоретический анализ проводили на системе капиллярного электрофореза «Капель 105М». Общая длина капилляра составляла 60 см, эффективная длина – 50 см, внутренний диаметр – 75 мкм. В качестве ведущего электролита применяли 0,01 моль/дм<sup>3</sup> раствор тетрабората натрия (рН 9,18). Условия анализа: напряжение +20 кВ, температура 25 °С, гидродинамический ввод пробы при давлении 30 мбар в течение 5 с, прямое фотометрическое детектирование при 190 нм. Предел обнаружения меди составляет около 0,05 мг/дм<sup>3</sup>, предел определения – 0,27 мг/дм<sup>3</sup>.

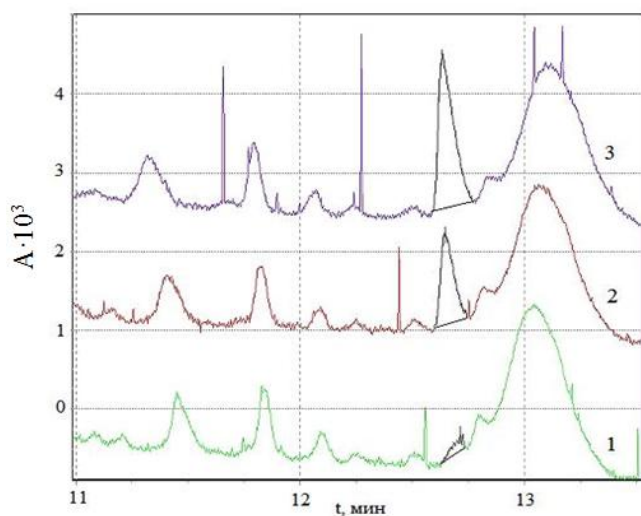
Показана возможность применения данной методики для определения меди в водах [5] и чае [6]. В данной работе показано, что методика может быть применена для анализа почв, удобрений и напитков, приготовленных из растительного сырья, без сложной пробоподготовки, предварительного концентрирования или отделения мешающих компонентов.

Пробы почв (торфогрунт «Пересвет») высушивали на воздухе и просеивали через сито с диаметром отверстий 1 мм. Подвижные формы меди извлекали аммиачно-ацетатным буферным раствором с рН 4,8, выдерживая в течение 6 ч. Вытяжку фильтровали через целлюлозно-ацетатный фильтр с размером пор 45 мкм.

Пробы удобрений («Здравень Турбо» и «Биомастер») и фунгицидов («Ордан, СП») растворяли в деионизованной воде и фильтровали.

Напитки (апельсиновый сок с мякотью «Добрый», холодный чай «Lipton» и «Nestea», водка «Метелица», пиво «Клинское светлое») центрифугировали на скорости 5000 оборотов в минуту в течение 5 мин.

Подготовленные таким образом пробы подвергали электрофоретическому анализу длительностью 11–13 минут. Относительное стандартное отклонение времен выхода пика Cu-ЭДТА для однотипных проб составило около 5%. Для проб различной природы времена миграции компонентов несколько различаются, что можно объяснить влиянием матрицы анализируемого объекта. Величина электрофоретической подвижности комплекса Cu-ЭДТА хорошо воспроизводится для всех проб: относительное стандартное отклонение обычно не превышает 1,5%. Примеры полученных электрофореграмм приведены на рисунке.



Электрофореграммы пива «Клинское светлое» с добавлением 10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup> ЭДТА и 1) 0, 2) 3·10<sup>-5</sup>, 3) 6·10<sup>-5</sup> моль/дм<sup>3</sup> Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ведущий электролит: 0,01 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, рН 9,18. U=+20 кВ, λ=190 нм, ввод пробы 150 мбар·с, t°=25 °С. «Капель 105М», d = 75 мкм, L<sub>общ</sub> = 60 см, L<sub>эфф</sub> = 50 см

Содержание меди в напитках, почвах и удобрениях, определенное методами КЗЭ и ААС (n = 3, P = 0,95)

| Проба                                           | КЗЭ                                                     | ААС        | Производитель |
|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|------------|---------------|
|                                                 | C <sub>Cu</sub> ·10 <sup>6</sup> , моль/дм <sup>3</sup> |            |               |
| Апельсиновый сок                                | 4,0                                                     | 4,5        | –             |
| Чай «Липтон»                                    | 1,1                                                     | 1,5        | –             |
| Чай «Nestea»                                    | 0,51                                                    | 0,46       | –             |
| Водка                                           | 0,30                                                    | 0,32       | –             |
| Пиво                                            | 0,91                                                    | 0,86       | –             |
|                                                 | C <sub>Cu</sub> , мг/г                                  |            |               |
| Торфогрунт                                      | 0,62±0,32                                               | 0,57±0,37  | <3            |
| Фунгицид                                        | 359±18                                                  | 364±4      | 393           |
| «Здравень Турбо» для комнатных цветов           | 166,6±19,3                                              | 174,4±83,8 | 200           |
| «БиоМастер» для цветущих растений               | 14,5±0,9                                                | 14,3±3,4   | –             |
| «БиоМастер» для декоративно-лиственных растений | 20,8±4,6                                                | 21,2±15,3  | –             |

Концентрацию ионов меди (II) в пробе определяли по величине исправленной площади ( $S/t$ ) пика комплекса Cu–ЭДТА, используя метод стандартных добавок. Для проверки правильности электрофоретической методики рассчитанные концентрации сравнивали с результатами анализа тех же проб методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) с атомизацией в пламени ацетилен – воздух. Сравнение средних результатов для почв и удобрений с использованием  $t$ -критерия показало, что электрофоретическая методика не несет в себе систематической погрешности. Установлено, что во всех исследованных пробах содержание меди не превышало установленных норм ПДК [4].

#### Список литературы

1. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М., 1989. 439 с.
2. Trace elements in human nutrition and health. Geneva: World Health Organization, 1996. 343 p.
3. Бингам Ф.Т., Коста М., Эйхенбергер Э. и др. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов. М., 1993. 368 с.
4. Протасов В.Ф. Экология, охрана природы. М., 2006. 375 с.
5. 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.
6. 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.

### ЭКСТРАКЦИЯ ВЕРХОВОГО ТОРФА СУБАРКТИЧЕСКОЙ ЗОНЫ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

**С.Б. Селянина, Л.Н. Парфенова, М.В. Труфанова**

*Институт экологических проблем Севера УрО РАН, наб. Северной Двины, 23, Архангельск, 163000 (Россия), e-mail: smssb@yandex.ru*

Торф является уникальным природным ресурсом, который, в отличие от других полезных ископаемых, может служить возобновляемым источником сырья для получения широкого спектра ценных продуктов [1, 2].

Для изучения структуры торфа и разделения его полидисперсной, многокомпонентной, капиллярно-пористой матрицы на отдельные компоненты используются растворители различной природы: воду и водные растворы щелочей и кислот, водно-солевые растворители, этанол, бензол, гексан, ДМСО и др. [3, 4]. Для выделения экстрактивных смолистых веществ (именуемых в химии торфа битумами) применяют бензол, гексан, этанол, смешанные растворители [3].

Поскольку торф в зависимости от своей типовой принадлежности, степени разложения может иметь разное соотношение гидрофильных и гидрофобных компонентов, характер взаимодействия препаратов торфа с растворителями различной природы может быть сложным и многостадийным.

Ранее нами были подробно исследованы особенности взаимодействия полимерной матрицы торфа с водой, раствором гидроксида натрия и этанолом [5], экспериментально доказана многостадийность процесса и установлена прямая связь между энтальпией взаимодействия и извлекающей способностью растворителей.

В представляемом исследовании в качестве экстрагентов были выбраны растворители, используемые в химии торфа для извлечения экстрактивной части: вода, этанол, гексан, а также этоксизтан, как растворитель, отличающийся высокой извлекающей способностью по отношению к различным группам компонентов в составе смолистых веществ.

В качестве объекта использовали репрезентативный образец верхового торфа мохового типа, отобранный на Илесском болоте (Архангельская обл., Приморский район) с глубины 50–70 см. Основное растение-торфообразователь – сфагнум. Степень разложения 15–20%, зольность 5,7%. Групповой состав органических веществ исследованного образца: водорастворимых веществ 2,1%, экстрактивных смолистых веществ 3,4%, биополимеров гумусовой природы 42,4% (в том числе, фульвовых кислот 14,0%, гуминовых кислот 20,1%, гиомателановых кислот 8,3%), негидролизующего остатка (гумина) 8,2%.

Для экстракции торф после высушивания до воздушно-сухого состояния (влажность 7,1%) и просеивали на сите с отверстиями 2 мм, удаляя крупные растительные остатки. Экстракцию проводили при температуре кипения растворителей методами настаивания и дефлегмации с настаиванием, для сравнения проведена экстракция водой и этанолом при температуре 25 °С. Результаты представлены на рисунках 1 и 2.

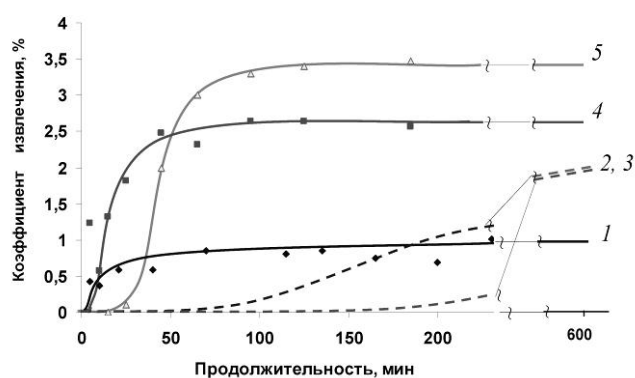


Рис. 1. Зависимость извлечения компонентов из торфа от продолжительности экстракции: 1\* – гексаном, 2\*\* – водой, 3\*, 4\*\* – этанолом, 5\* – этоксизтаном. \*при температуре кипения растворителя, \*\* при 25 °C

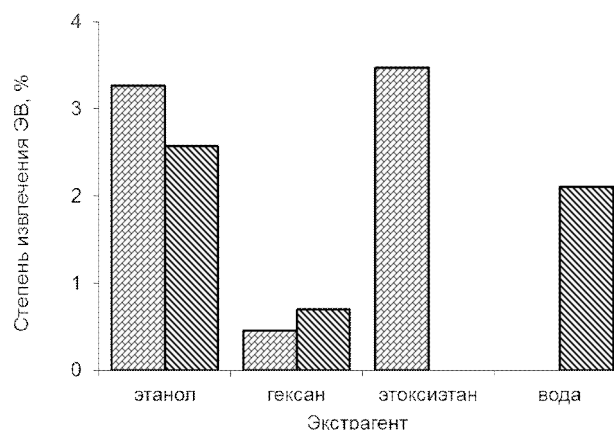


Рис.2 – Зависимость степени извлечения компонентов из торфа от способа экстракции и вида экстрагента.  
 – дефлегмация с настаиванием; – настаивание

На рисунке 1 представлены зависимости коэффициента извлечения экстрактивных веществ от продолжительности настаивания при 25 °C и при температуре кипения исследуемых растворителей. Отчетливо прослеживается стадийность процесса экстракции, рассмотренная ранее при термокинетических исследованиях взаимодействия торфа с водой, этанолом и 0,1 М раствором NaOH [5]. Повышение температуры экстракции, как видно на примере этанола, значительно увеличивает скорость всех стадий и, в некоторой степени, глубину экстракции. Интересно, что индукционный период в начале процесса наиболее выражен при экстракции этоксизтаном, что может быть отчасти связано с низкой температурой кипения этого растворителя (35,6 °C по сравнению с 68,7 °C у гексана и 78,4 °C у этанола). Подобная закономерность указывает на то, что процесс экстрагирования торфа лимитирует внутренняя диффузия.

Вместе с тем, извлекающая способность этоксизтана, как свидетельствуют данные, представленные на диаграмме 2, наиболее высокая в ряду использованных для экстракции растворителей, даже, не смотря на то, что в этанольный экстракт должен содержать и водорастворимые компоненты и часть гуминовых веществ. Гексан проявляет наименьшую экстрагирующую способность. В случае экстракции гексаном более эффективен метод настаивания, тогда как при экстрагировании этанолом более высокий выход экстрактивных веществ обеспечивает дефлегмационный метод.

Для оценки состава выделенных битумов зачастую используются показатели кислотное число (КЧ), число омыления (ЧО) и эфирное число (ЭЧ), характеризующие в комплексе содержание свободных и связанных кислот. В таблице проведены характеристики выделенных битумов. Несмотря на значительную разницу в экстрагирующей способности рассмотренных экстрагентов состав экстрактов различается незначительно.

Высокое содержание восков в выделенных битумах подтверждается тем, что при охлаждении во всех экстрактах выпадает светлый хлопьевидный осадок.

Обращает на себя внимание тот факт, что характеристики выделенных торфяных битумов соответствуют требованиям ТУ для рафинированного торфяного воска, тогда как обычно для достижения необходимых характеристик требуется многостадийная очистка. Можно предположить, что это связано с особенностями состава торфа субарктического региона, однако для подтверждения данного предположения требуется накопление статистического материала.

#### Характеристики выделенных битумов

| Экстрагент | Метод       | КЧ,<br>мг КОН / г | ЧО,<br>мг КОН / г | ЭЧ,<br>мг КОН / г | Содержание, %      |                    |                    |
|------------|-------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|            |             |                   |                   |                   | –COOH<br>свободных | –COOH<br>связанных | –ОН спир-<br>товых |
| Этанол     | настаивание | 59                | 223               | 164               | 4,71               | 13,21              | 4,99               |
| Этанол     | дефлегмация | 53                | 194               | 141               | 4,29               | 11,34              | 4,28               |
| Этоксизтан | дефлегмация | 61                | 214               | 153               | 4,92               | 12,28              | 4,64               |
| Гексан     | настаивание | 64                | 183               | 119               | 5,15               | 9,56               | 3,61               |
| Гексан     | дефлегмация | 45                | 210               | 165               | 3,62               | 13,26              | 5,01               |



Таким образом, при варьировании методов (настаивание, дефлегмация), температуры экстракции, природы растворителя подобран индивидуальный режим выделения биологически ценных торфяных восков. Установлено, что при экстракции органическими растворителями верхового торфа субарктических территорий извлекаются торфяные воски с содержанием свободных карбоксильных групп 3,6–5,1%, связанных карбоксильных – 9,6–13,2%, связанных гидроксильных – 3,6–5,0%.

*Исследования выполнены при поддержке программы Президиума РАН (№ 12-П-5-1021) и Программы межрегиональных и межведомственных фундаментальных исследований УрО РАН (№ 12-С-5-1017)*

### Список литературы

1. Косов В.И. Торф. Ресурсы, технологии, геоэкология. М., 2007. 452 с.
2. Инишева Л.И., Маслов С.Г. Концепция рационального использования торфяных ресурсов России // Химии растительного сырья. 2003. №3. С. 5–10.
3. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: дисс. ... докт. хим. наук. М., 2000.
4. Лиштван, И.И., Базин Е.Т., Гамаюнов Н.И., Тереньтьев А.А. Физика и химия торфа. М., 1989. 304 с.
5. Боголицын К.Г., Парфенова Л.Н., Селянина С.Б., Труфанова М.В., Хвиюзов С.С. Физико-химические характеристики процессов взаимодействия полимерной матрицы торфа с растворителями различной природы // Химии растительного сырья. 2011. №4. С. 277–282

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ «ПРИОРИТЕТНЫХ» ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СТОЧНЫХ ВОДАХ ПРОИЗВОДСТВА СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

**А.А. Слобода, М.А. Гусакова, К.Г. Боголицын**

*Институт экологических проблем Севера УрО РАН, наб. Северной Двины, 23, Архангельск (Россия), e-mail: sloboda.iepn@yandex.ru*

Одной из задач сохранения экологического равновесия в зоне хозяйственной деятельности предприятий химико-лесного комплекса было и остается совершенствование механизма экологического мониторинга и контроля. Но следует учитывать, что для формирования адекватного и корректного механизма нормирования качества жидких технологических сред (стоков) предприятий-природопользователей необходимо иметь всестороннее и полное понимание процессов, протекающих при их образовании, при биологической очистке сточных вод, а также воздействия сбрасываемых загрязняющих веществ на водную экосистему.

В настоящее время для экологического контроля качества сточных вод предприятий ЦБП включены такие специфические показатели как лигнинные вещества, скипидар, метанол, летучие фенолы, смоляные и жирные кислоты и др., т.е. вещества, которые образуются в процессе химической переработки древесины. Фенол довольно токсичен для животных, человека, а также губителен для многих микроорганизмов, к тому же промышленные сточные воды с высоким содержанием фенола плохо поддаются биологической очистке. Токсическое действие метанола обусловлено метаболическим окислением в организме до очень ядовитого формальдегида. Скипидар, особенно сульфатный скипидар, в основном токсичен за счет многочисленных примесей. При разложении лигнина в водную среду выделяются токсичные низкомолекулярные продукты распада (фенолы, метанол, карбоновые кислоты). Соли смоляных и жирных кислот, принадлежат к классу синтетических поверхностно-активные вещества, которые попадая в водные объекты, оказывают значительное влияние на их биологическое состояние, ухудшая кислородный режим и органолептические свойства, и сохраняются там очень долгое время, так как очень медленно разлагаются.

Для решения задачи получения оперативных данных при проведении экологического мониторинга требуется оценка количественного содержания групп органических компонентов самой различной химической природы. Разработать метод определения индивидуального состава такой многокомпонентной смеси, как сточная вода целлюлозно-бумажной промышленности, очень сложно, так как химическая природа данных соединений очень близка, поэтому классические методы без предварительного четкого разделения неприемлемы.

Методы газо- и жидкостной хроматографии с масс-детектированием являются основными современными методами идентификации и количественного определения органических веществ в водных средах вследствие высокой степени разделения, чувствительности и возможности использования малых количеств вводимой пробы.

Из используемых методов извлечения органических соединений из сточной воды следует отметить жидкостную экстракцию, основные достоинства которой: низкие рабочие температуры; возможность весьма полного разделения азеотропных смесей и смесей близких по свойствам компонентов; эффективность извлечения цен-

ных и токсичных компонентов из разбавленных растворов; относительная простота аппаратного оформления и возможность полной автоматизации.

В данной работе для извлечения органических веществ сточных вод производства сульфатной целлюлозы были выбраны следующие экстрагенты – диэтиловый эфир и хлороформ.

Химический состав выделенных фракций был определен методом хромато-масс-спектрометрии на системе хромато-масс-спектрометрии GCMS-QP2010 Plus фирмы Shimadzu, состоящей из газового хроматографа и масс-спектрального детектора. Для разделения веществ использовали колонку Zebtron ZB-Wax длиной 60 м, диаметром 0,25 мм и толщиной неподвижной фазы 0,25 мкм. Скорость газа носителя (гелия) – 1 мл/мин, начальная температура колонки 60 °С, далее до 250 °С со скоростью 15 °С в минуту, затем 40 °С в минуту при 250 °С. Идентификация масс-спектров индивидуальных соединений проводилась по базе масс-спектров MS08.

Результаты анализа показали, что в результате 3-кратной экстракции диэтиловым эфиром и хлороформом метод ГХ/МС не позволяет увидеть достаточно интенсивные пики, соответствующие определяемым веществам, лишь несколько пиков на хроматограммах, полученных данным методом были идентифицированы с низкими значениями вероятности. Можно сделать предположение о недостаточном количестве экстракций и слишком малых количествах веществ в экстракте.

Использование 10х экстракции диэтиловым эфиром с применением в качестве деривата – метанола (для получение производных анализируемого вещества, обладающих иными (лучшими с точки зрения используемого аналитического метода) аналитическими свойствами (в случае метода ГХ - летучестью)) позволяет извлечь из сточной воды ароматические соединения (фенол; 1-(4-метилтио)ацетофенон; 4-гидрокси-3,5-диметоксибензальдегид; 1-(4-гидрокси-3,5-диметокси)ацетофенон и др.), высшие карбоновые кислоты (олеиновая кислота; стеариновая кислота; гексадекановая кислота; 7-гексадеценная кислота; октадекановая кислоты; 9-октадеценная кислота; 9,12-октадекадиеновая кислота и др.), углеводороды (тетрадекан; гексадекан; *альфа*-калакорен и др.).

Использование 10-кратной экстракции диэтиловым эфиром с применением в качестве дериватизации – силилирование позволяет извлечь из сточной воды ароматические соединения (бензойная кислота, фталевая кислота; галловая кислота и др.), карбоновые кислоты (октадекановая кислота; гексадекановая кислота; азелаиновая кислота; лауриновая кислота; пеларгоновая кислота; гексановая кислота; малоновая кислота; дегидроабиетиновая кислота; эйкозановая кислота; миристиновая кислота и др.) и производные углеводородов (1,6-диоксациклодекан-7,12-дион; октанол-3).

Следует отметить, что указанных выше условиях при дериватизации метанолом извлекается больше углеводородов, а при силилировании – больше соединений ароматической природы и органических кислот.

Таким образом, установлено, что органические вещества сточных вод производства сульфатной целлюлозы разнообразны по качественному составу (идентифицировано более 50 соединений). Основные группы – ароматические соединения, органические кислоты, алифатические углеводороды. Основной компонент в группе смоляных кислот – дегидроабиетиновая кислота, в группе жирных кислот – олеиновая и стеариновая кислоты. Существенную роль при выделении органических веществ играют подбор экстрагента (диэтиловый эфир извлекает больше соединений, чем хлороформ), количество проведенных экстракций (при 10-кратной экстракции извлекается больше соединений, чем при 3-кратной экстракции) и способ дериватизации пробы (силилирование пробы позволяет обнаружить смоляные кислоты в отличие от метилирования).

*Исследования выполнены на оборудовании ЦКП НО «Арктика», (САФУ). Авторы выражают благодарность сотрудникам ЦКП НО «Арктика», (САФУ) за помощь в проведении эксперимента.*

## УДАЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ГИДРОЛИЗЕ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

**О.Д. Арефьева<sup>1</sup>, А.А. Ковшун<sup>1</sup>, Е.В. Щитовская<sup>1</sup>, Л.А. Земнухова<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова, 8, Владивосток, 690950 (Россия),  
e-mail: arefieva.od@sns.dvfu.ru*

<sup>2</sup>*Институт химии ДВО РАН, пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток 690022 (Россия)*

Во всех процессах гидролизного производства, за исключением сухого способа изготовления бумаги, вода играет важную роль. Сточные воды представляют собой сложную полидисперсную систему за счет извлечения из древесины растворимых веществ и характеризуются высоким содержанием взвешенных веществ, изменяю-

щимся значением pH, значительной цветностью и повышенным биохимическим потреблением кислорода (БПК). Разнообразие видов загрязнений сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности и их концентраций привело к необходимости использования различных методов очистки: химических, биологических и физико-химических. В последнее время все больший интерес вызывают электрохимические методы очистки сточных вод в связи с их эффективностью удаления трудноокисляемых органических веществ, присутствующих в сточных водах целлюлозно-бумажной промышленности [1, 2]. Авторами [3] показано, что электрохимическое окисление сточных вод бумажных фабрик на Ti/RuPb(40%)Ox аноде значительно снижает содержание органических веществ, цветность и содержание полифенолов.

Сточные воды, образующиеся при гидролизе однолетних растений, практически не изучены. Ранее нами был исследован состав сточных вод кислотного и щелочного гидролиза рисовой шелухи [4, 5]. В настоящей работе исследовано электрохимическое разрушение органических соединений на различных анодах в сточных водах, полученных при щелочном гидролизе рисовой шелухи.

Из щелочного гидролизата (использован 1 N раствор гидроксида натрия,  $t = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau \sim 1\text{ ч}$ ) предварительно извлекали кремниевую кислоту концентрированной соляной кислотой при  $\text{pH} = 6$ . Процесс электрохимического окисления обескремненного раствора проводили в электролитической ячейке при анодной плотности тока  $100\text{ mA/cm}^2$ . В качестве анодов были использованы платина, лабораторный и промышленный окисные рутиниево-титановые электроды (ОРТА), состоящие из 30%  $\text{RuO}_2$  и 70%  $\text{TiO}_2$ . Процесс окисления проводили в присутствии электролита NaCl с концентрациями 50, 80, 90 г/л. Степень очистки оценивалась по обесцвечиванию раствора (определялась по цветности, градусы) и снижению перманганатной окисляемости (ПО) в процентах.

Изменение цветности и перманганатной окисляемости было исследовано как функция времени электролиза. Влияние концентрации электролита на снижение цветности показан на рисунке 1, из которого следует, что для электрохимического окисления органических веществ на лабораторном ОРТА концентрации NaCl 50 г/л не достаточно для эффективного обесцвечивания. При добавлении хлорида натрия в концентрациях 80 и 90 г/л динамика снижения цветности растворов сходна, и эффективность процесса обесцвечивания раствора к 90 мин. достигает 90–97%.

На рисунке 2 представлена зависимость влияния материала анода на процесс электрохимического окисления при концентрации хлорида натрия 90 г/л. Процесс обесцвечивания раствора на ОРТА анодах начинается раньше по сравнению с платиновым анодом. На платиновом аноде эффективность процесса составляет 83%. Кривые окисления на ОРТА через 60 мин сходятся, и эффективность обесцвечивания достигает  $\sim 98\%$ . При этом цветность обескремненного раствора снизилась до 40 градусов, что удовлетворяет требованиям I группы потребителей свежей воды.

На рисунке 3 представлены зависимости изменения перманганатной окисляемости обескремненного раствора на различных анодах. Скорость разрушения органических соединений на промышленном ОРТА наиболее низкая. При сравнении скорости разрушения на Pt-анод и лабораторном ОРТА, в первые 40 мин. скорость этого процесса выше на лабораторном ОРТА. Начиная с 60 мин. эффективность процесса разрушения органических соединений практически сходна и достигает к окончанию процесса электролиза  $\sim 79\%$ .

Таким образом, наилучшие результаты электрохимического окисления органических веществ в обескремненном растворе, полученном из сточных вод щелочного гидролиза рисовой шелухи, по эффективности обесцвечивания и снижения перманганатной окисляемости получены на лабораторном ОРТА при концентрации NaCl 90 мг/л в течение 90 мин. при плотности тока  $50\text{ mA/cm}^2$ .

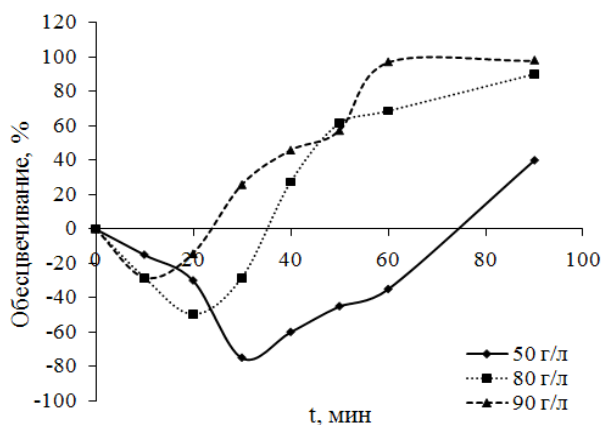


Рис. 1. Обесцвечивание обескремненного раствора на лабораторном ОРТА аноде в зависимости от времени окисления при различных концентрациях NaCl

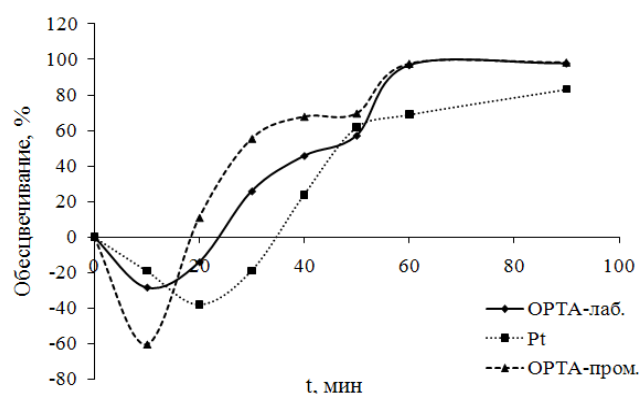


Рис. 2. Влияние материала анода на процесс обесцвечивания обескремненного раствора при концентрации NaCl 90 г/л

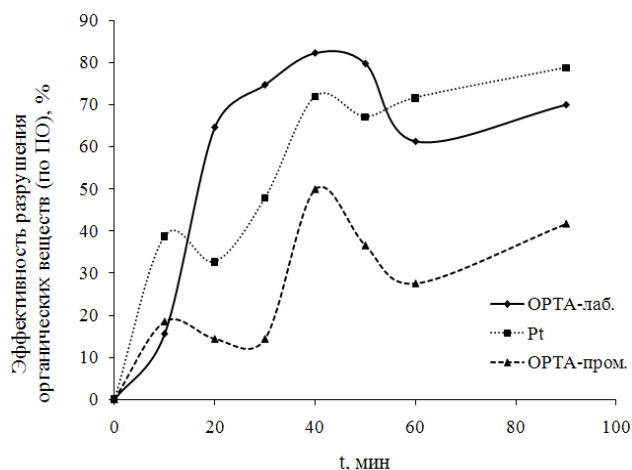


Рис. 3. Влияние материала анода на процесс разрушения органических соединений по данным ПО в обескремненном растворе при концентрации NaCl 90 г/л

### Список литературы

1. Zaied M., Bellakhal N. Electrocoagulation Treatment of Black Liquor from Paper Industry // Journal of Hazardous Material. 2009. V. 163, N2-3. Pp. 995–1000.
2. Mahesh S. and ets. Electrochemical Degradation of Pulp and Paper Mill Wastewater. Part 1. COD and Color Removal // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2006. V. 45, N48. Pp. 2830–2839.
3. Teresa Zayas, Mario Picazo, Leonardo Salgado Removal of Organic Matter from Paper Mill Effluent by Electrochemical Oxidation // Journal of Water Resource and Protection. 2011. N3. Pp. 32–40.
4. 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.
5. Земнухова Л.А., Арефьева О.Д., Федорищева Г.А., Ковшун А.А. Исследование возможности использования оборотной системы водоснабжения в процессе получения аморфного кремнезема из рисовой шелухи // Экология и промышленность России. 2011. №2. С. 49–51.

## К ВОПРОСУ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОКАЗАТЕЛЯ ХПК ДЛЯ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ ЦБП

**Н.А. Гаврилова, М.А. Гусакова, К.Г. Боголицын**

*Институт экологических проблем Севера УрО РАН, наб. Северной Двины, 23, Архангельск (Россия), e-mail: gavrilova.iepn@yandex.ru*

Оценка качества сточных вод интегрированных целлюлозно-бумажных предприятий (ЦБП), производящих волокнистый полуфабрикат механическим и химическим способом, полностью перерабатывая его в готовую продукцию, затруднена сложностью их состава. Из-за особенностей, реализуемых технологий, сточные воды ЦБП содержат три основные группы веществ: взвешенных веществ, растворенные органические и неорганические соединения. Объем и качество их зависит от значительного числа факторов, и определяется главным образом, химическими процессами, происходящими с основными компонентами древесины, природой используемых реагентов, культурой ведения технологических процессов и степенью замкнутости схемы водопользования [1, 2].

Принимая во внимание многокомпонентный состав сточных вод целлюлозно-бумажных предприятий, основная задача экологического контроля заключается в выделении ограниченного числа репрезентативных интегральных показателей, с помощью которых можно получить объективную оценку качества воды, имеющую связь с источником загрязнения. Такой принцип рассматривается как основополагающий при реализации в России системы технологического нормирования сброса загрязняющих веществ со сточными водами ЦБП в соответствии с европейским экологическим законодательством [3].

Из перечня приоритетных нормируемых показателей для характеристики сточных вод производства ЦБП нами был выбран показатель химическое потребление кислорода (ХПК), который характеризует меру общей загрязненности воды. Согласно международному стандарту ISO и методик ПНД Ф, параметр ХПК соответствует количеству кислорода, равному количеству бихромата калия, который восстанавливается за счет окисления компонентов различной химической природы и агрегатного состояния, т.е. не только растворенных, но и взвешенных компонентов [4].

Целью настоящей работы является выявление приоритетных компонентов-загрязнителей сточных вод и определение их вклада в суммарное значение показателя ХПК для различных технологий производства волокнистых полуфабрикатов.

В качестве объектов исследования нами были выбраны сточные воды производства беленой сульфатной целлюлозы и сточные воды производства полуфабрикатов высокого выхода (производство химико-термомеханической массы (ХТММ)). Сточные воды, образующиеся в процессе производства полуфабрикатов химическим и химико-термомеханическим способом, содержат большое количество взвешенных веществ и растворимых соединений органической и неорганической природы. Взвешенные вещества сточных вод представляют собой волокна целлюлозы, древесной массы, кусочки коры, ила и нерастворимые минеральные компоненты (к примеру, непрореагировавшие химикаты и др.). Около 70–90% этих материалов легко оседают, остальные носят коллоидный характер. Согласно полученным данным взвешенные вещества вносят наибольший вклад в значение показателя ХПК для обоих исследуемых объектов, который находится примерно на одном уровне и составляет 42–46 отн. %.

В условиях механического воздействия на древесину происходит лишь частичная делигнификация лигно-углеводной матрицы (выход массы составляет более 90%). В результате в сточную воду попадают растворенные органические вещества, состоящие из продуктов распада легкогидролизуемых полисахаридов (гемицеллюлозы), низкомолекулярный лигнин и экстрактивные вещества [2]. Наши исследования показали, что вклад растворенных органических веществ в общее значение ХПК для сточных вод производства ХТММ составляет 17–19 отн. %, тогда как на растворенные минеральные вещества (остатки химических реагентов и добавок) приходится до 41 отн. % общего значения ХПК.

В процессе химической переработки растительного сырья более 50% компонентов древесины переходит в варочный раствор. Органические вещества, попадающие в сточную воду в процессе производства беленой сульфатной целлюлозы, включают сульфатный лигнин, соединения фенольной природы, нейтральные вещества, смоляные и жирные кислоты. Суммарный вклад растворенных органических веществ в общий баланс ХПК для исследуемых стоков в среднем составляет 24 отн. %. Вклад растворенных минеральных компонентов в общее значение ХПК находится на уровне 20–30 отн. %, что вдвое меньше по сравнению со стоком производства ХТММ, где минеральная часть является доминирующей составляющей растворенных компонентов производственных сточных вод. Как следует из представленных данных, состав сточных вод в процессе реализации того или иного способа получения волокнистого полуфабриката будет различен как в количественном содержании индивидуальных компонентов, так и в их химической, функциональной природе.

Таким образом, приведенные результаты исследований свидетельствуют о том, что показатель ХПК действительно является интегральной величиной, т.е. функцией концентрации содержащихся в стоке загрязняющих веществ различной химической природы, и может быть использован как наиболее информативный показатель экологического состояния качества сточных вод целлюлозно-бумажных предприятий.

#### Список литературы

1. Гусакова М.А., Боголицын К.Г., Почтовалова, А.С., Селиванова Н.В. Гаврилова Н.А. Эколого-аналитические аспекты формирования и оценки состава сточных вод предприятий ЦБП // ЦБК. 2011. №7. С. 52–55.
2. Коровин Л.К., Гермер Э.И., Макарова Л.А. Наилучшие существующие технологии в целлюлозно-бумажной промышленности. СПб, 2004. 204 с.
3. Личутина Т.Ф., Мискевич И.В., Бровко О.С., Гусакова М.А. Оптимизация нормирования сброса стоков предприятий ЦБП. Екатеринбург, 2005. 211 с.
4. Боголицын К.Г., Соболева Т.В., Гусакова М.А., Почтовалова А.С., Личутина Т.Ф. Научные основы эколого-аналитического контроля промышленных сточных вод. Екатеринбург, 2010. 168 с.

# ХАРАКТЕРИСТИКА СКОПА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ ЛОКАЛЬНОЙ ОЧИСТКЕ ВОЛОКНОСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД

**Е.В. Белых<sup>1</sup>, А.А. Жданов<sup>1</sup>, Е.В. Новожилов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Филиал ОАО «Группа Илим» в г. Коряжма, ул. Дыбцына, 42, Коряжма, Архангельская обл., 165651 (Россия)*

<sup>2</sup>*Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия), e-mail: biotech@narfu.ru*

Мировые тенденции производства бумаги и картона характеризуются созданием и развитием систем локальной очистки оборотных вод для снижения потерь волокна и уменьшения сброса загрязнений на очистные сооружения [1]. Для улавливания волокна нашел применение процесс флотации. Отделяемое при этом волокно (скоп) может быть возвращено в основной цикл производства. Недостаток данной технологии заключается в том, что в составе скопа наряду с качественным волокном содержится много очень мелких волокон, обрывков волокон, которые обладают большой водоудерживающей способностью. В результате этого скоп имеет высокую степень помола (до 80°ШР) и отличается исключительно плохой обезвоживаемостью.

Добавление скопа в композицию бумаги и картона вызывает ряд затруднений: замедление водоотдачи бумажной массы, снижение прочности бумажного листа во влажном состоянии, увеличение расхода пара в сушильной части и снижение производительности БДМ и КДМ. По этим причинам некоторые предприятия уже отделенное волокно сбрасывают на очистные сооружения, существенно увеличивая общее количество отходов, вывозимых на свалки.

Состав скопа определяется видом бумаги и картона, он может периодически меняться в зависимости от композиции бумажной массы. В большей степени изучен скоп, образующийся при переработке вторичного волокна [1–3]. Меньше известно о свойствах скопа, полученного при выработке картонно-бумажной продукции из первичных полуфабрикатов. Цель работы – оценить состав и свойства этого вида скопа, дать характеристику волокна, уловленного методом флотации.

В экспериментах было использован скоп, уловленный при очистке методом флотации сточных вод картонной фабрики ЦБК, продукцией которой являются тарный картон и бумага для гофрирования (флутинг). Основными компонентами бумажной массы являются сульфатная хвойная небеленая целлюлоза и нейтрально-сульфитная полуцеллюлоза, кроме того, к ним в небольшом количестве добавляют отходы производства сульфатной лиственной беленой целлюлозы.

Суспензия скопа имеет температуру около 30 °С, значение pH 7,0–7,2. Концентрация волокна в пробах находилась в пределах 1,3–1,5%, степень помола составляла 73–76 °ШР. В отобранных пробах скопа состав по волокну был следующим: сульфатная хвойная небеленая целлюлоза – 29–48%, нейтрально-сульфитная полуцеллюлоза – 50–69%, сульфатная лиственная беленая целлюлоза – 2–5%. У волокон сульфатной целлюлозы, нейтрально-сульфитной полуцеллюлозы и скопа определяли на приборе FQA их характеристики (табл. 1) и фракционный состав (табл. 2).

Таблица 1. Характеристики волокон целлюлозы, полуцеллюлозы и скопа

| Проба скопа                         | Степень помола, °ШР | Число Каппа | Средневзвешенная длина волокна, Мм | Средняя ширина волокна, мм |
|-------------------------------------|---------------------|-------------|------------------------------------|----------------------------|
| Сульфатная небеленая целлюлоза      | 14–15               | 51–53       | 2,32–2,35                          | 35,6–38,7                  |
| Нейтрально-сульфитная полуцеллюлоза | 12–14               | 110–120     | 1,17–1,33                          | 31,3–38,6                  |
| Волокно с флотатора (скоп)          | 12–13               | 71–100      | 1,75–1,80                          | 33,4–35,3                  |

Таблица 2 - Фракционный состав волокон целлюлозы, полуцеллюлозы и скопа

| Вид волокна                         | Массовая доля фракций волокон, % |           |           |           |           |          |
|-------------------------------------|----------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|
|                                     | 0,1–0,2мм                        | 0,2–0,6мм | 0,6–1,6мм | 1,6–2,5мм | 2,5–4,5мм | > 4,5 мм |
| Сульфатная небеленая целлюлоза      | 22,5                             | 18,7      | 23,5      | 17,1      | 18,1      | 0,1      |
| Нейтрально-сульфитная полуцеллюлоза | 11,7                             | 20,1      | 60,5      | 6,0       | 1,7       | –        |
| Волокно I с флотатора (скоп)        | 17,4                             | 21,1      | 45,5      | 8,6       | 7,3       | 0,1      |
| Волокно II с флотатора (скоп)       | 20,8                             | 20,2      | 42,1      | 8,3       | 8,3       | 0,3      |

Число Каппа и фракционный состав волокон скопа примерно соответствуют соотношению в композиции бумажной массы волокон первичных полуфабрикатов. Преобладают фракции коротких и средних волокон, доля волокон длиной более 1,6 мм всего около 15%.

Способность к обезвоживанию контролировали по скорости фильтрования суспензии волокна. В отдельных экспериментах было установлено, что при добавлении к сульфатной хвойной небеленой целлюлозе скопа в количестве 5–10% к волокну обезвоживающая способность бумажной массы ухудшалась на 14–32%.

При фильтрации суспензии скопа по мере удаления оборотной воды способность уловленного волокна к обезвоживанию улучшалась: при концентрации волокна 11,2% степень помола составляла 63°ШР, а при концентрации волокна 20,2% степень помола снижалась до 29 °ШР. Это свидетельствует о том, что основное влияние на обезвоживающую способность оказывают вещества, содержащиеся в водной среде.

Были получены две пробы фильтратов путем отделения волокна двумя методами: фильтрованием на бумажном фильтре и на металлической сетке. У фильтрата, отделенного на сетке и содержащего растворенные и коллоидные вещества, ХПК составляло 1610 мг/л, у фильтрата, который после фильтрования на бумажном фильтре содержал только растворенные вещества, ХПК равнялось 440 мг/л. Таким образом, в суспензии скопа установлено относительно высокое содержание коллоидных веществ, способных значительно ухудшать ее водоотдачу.

Изготовить отливки и определить показатели прочности волокон, содержащихся в суспензии скопа, не удалось из-за слишком высокой степени помола и плохой обезвоживаемости. Так как уловленное волокно добавляется в композицию бумажной массы, было проверено, как влияет его введение на характеристики бумаги. Для этого приготовили отливки из смеси небеленой сульфатной хвойной целлюлозы и скопа, долю скопа в композиции массы задавали в количестве 5 и 10% от волокна. Было установлено, что основные показатели механической прочности при добавлении скопа практически равны показателям контрольного образца.

Таким образом, установлено, что в скопе, отделенном от оборотной воды флотацией, высокое содержание коротких и средних по длине волокон, но при небольшой добавке скопа показатели механической прочности не снижаются. Ухудшение водоотдачи скопа связано главным образом с наличием коллоидных и растворенных веществ в оборотной воде.

#### Список литературы

1. Дулькин Д.А., Спиридонов В.А., Комаров В.И. Современное состояние и перспективы использования вторичного волокна из макулатуры в мировой и отечественной индустрии бумаги. Архангельск, 2007. 1118 с.
2. Яблочкин Н.И., Ковернинский Н.И., Овчинников М.Д., Дулькин Д.А. Проблема переработки макулатуры, содержащей катионные и анионные виды крахмалов // Технология переработки макулатуры: научн. тр. 6-ой научн.-техн. конф. Караваево – Правда, 2005. С. 19–21.
3. Лапин В.В., Смоляков А.И., Кудрина Н.Д. Проблема прочностных свойств бумаги для гофрирования и картона для плоских слоев из 70–100% макулатуры: роль помола // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2002. №9-10. С. 34–37.

#### О КАЧЕСТВЕ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ТЕРРИТОРИИ БОРЕАЛЬНОЙ ЗОНЫ ЛЕСОВ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ

**Н.С. Веселкова, О.Г. Морозова, П.В. Миронов, Р.З. Пен, Ж.А. Стародубцева, О.В. Устинович**

*Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия),  
e-mail: otmorozova45@mail.ru*

Исследование экологического состояния поверхностных водотоков и подземных вод в зависимости от природных и антропогенных условий формирования качества водных ресурсов необходимо для оценки качества воды, используемой во всех сферах человеческой деятельности: от производства сельскохозяйственной и промышленной продукции до использования для хозяйственно-питьевого водоснабжения. Качество природных вод является одним из важных факторов, влияющих на здоровье человека.

Снабжение населения питьевой водой надлежащего качества – важный элемент обеспечения социально-экономического развития территории и санитарно-эпидемиологического благополучия населения.

Задачей настоящего исследования явилась оценка экологического состояния поверхностных водотоков и подземных вод территории Дзержинского района Красноярского края. Население района использует воду подземных источников для питьевого водоснабжения и полива сельскохозяйственных растений. Территория района относится к бореальной зоне хвойных лесов, обладает природными специфическими особенностями, с которыми связаны факторы, влияющие на условия формирования качества поверхностных и подземных вод.

Конечной целью исследования являлась разработка и реализация программы мониторинга природных вод, предусматривающей изучение физико-географических, почвенно-геологических характеристик местности, влияющих на формирование качества воды; инвентаризация источников загрязнения; оценка качественных, количественных характеристик загрязнителей, санитарно-гигиенического состояния вод. Результаты исследования использованы при формировании банка данных для разработки схем водоочистки и кондиционирования питьевой воды;

Согласно программе мониторинга отбор проб воды проводился из скважин и колодцев на территории населенных пунктов района круглогодично в период 2008–2010 гг. Анализ проб воды производился в сертифицированных лабораториях Центра коллективного пользования Сибирского федерального университета и Центра контроля качества воды ООО КрасКом. По стандартным методикам осуществлялся аналитический контроль следующих гидрохимических показателей: ионный состав, содержание сероводорода, сульфидов, растворенных органических веществ, тяжелых металлов, алюминия, фенолов, нефтепродуктов.

В качестве источников водоснабжения населения Дзержинского района используются подземные артезианские и грунтовые воды, поверхностные водотоки (р. Усолка).

Анализ опубликованных данных и результаты экспедиционных исследований позволяют констатировать, что на территории края проблема доступа населения к качественной воде имеет локальный характер. Качество питьевой воды поверхностных водоисточников и подземных вод по краю существенно различается. Сочетание природных и антропогенных условий формирования качества природных вод обуславливает наличие участков водотоков с высокой степенью загрязнения.

Неблагоприятные природные факторы способствовали формированию хлоридного, сульфатно-гидрокарбонатного, магниев-кальциевого и кальциево-натриевого гидрохимического состава вод с минерализацией до  $1,9 \text{ г/дм}^3$ , общей жесткостью до  $11,8 \text{ мг-экв/дм}^3$ , содержанием железа до  $0,8 \text{ мг/дм}^3$  и с неоптимальным содержанием микро- и макроэлементов. В подземных водах на территории северо-восточных районов края отмечается повышенное природное содержание ионов жесткости, железа, марганца. В некоторых пробах отмечено повышенное содержание растворенного органического вещества (РОВ) – до  $8,16 \text{ мг/дм}^3$  по величине окисляемости сухого остатка.

Результаты анализа проб воды свидетельствуют о превышении нормативов, в том числе по жесткости, растворенному органическому веществу, содержанию ионов железа, марганца, нитратов. Превышение нормативов по показателю жесткости наблюдается в пробах воды из скважин (с максимальным значением до  $11,0 \text{ мг-экв/дм}^3$ ), в пробах из колодцев (с максимальным значением до  $7,3 \text{ мг-экв/дм}^3$ ); по содержанию ионов железа в пробах из скважин (с максимальным значением до  $13,0 \text{ мг/дм}^3$ ) и из колодцев (с максимальным значением до  $0,54 \text{ мг/дм}^3$ ); по содержанию марганца в пробах из скважин (с максимальным значением до  $0,58 \text{ мг/дм}^3$ ) и из колодцев (с максимальным значением до  $0,20 \text{ мг/дм}^3$ ).

На состояние поверхностных водотоков и подземных вод значительное влияние оказывает лесохозяйственная и сельскохозяйственная деятельность человека, что отчетливо прослеживается на территориях таежной зоны.

Количество растворенного органического вещества местами значительно превышает нормативы. Так, в пробах из скважин этот показатель достигал величины  $9,2 \text{ мг/дм}^3$ , в пробах из колодцев он значительно выше – до  $24,5 \text{ мг/дм}^3$ . Содержание нитратов в пробах воды из колодцев превысило нормативы более чем в два раза ( $124 \text{ мг/дм}^3$ ).

Основными антропогенными источниками поступления РОВ являются многочисленные частные лесопильные предприятия, которые находятся на территории населенных пунктов Дзержинского района, где общая площадь лесов составляет около 130 тыс. га. На этих и прилегающих территориях, на которых аккумулируется и перерабатывается древесина, в больших количествах скапливаются лесосечные отходы, продукты окорки и отходы механической переработки древесины. Опилки и кора не утилизируются, в течение многих десятилетий складываются, являясь источником поступления экстрактивных веществ и органических продуктов разложения в поверхностные и грунтовые воды. Наибольший вред наносят экстрактивные вещества коры. Количество водорастворимых веществ в сосновой коре может достигать 22%, в еловой коре – 28–34%. В их составе много пектиновых, дубильных, красящих веществ.

Таким образом, качество питьевой воды на обсуждаемой территории стабильно не соответствует нормативам СанПиН по лимитирующим показателям: жесткости, растворенным органическим веществам, содержанию ионов железа, марганца.

Результаты исследований подтверждаются санитарно-химическим контролем Роспотребнадзора, проведенном в Дзержинском районе в 2009 г., который свидетельствует о высокой доле проб воды из разводящей сети водопроводов, не отвечающих гигиеническим нормативам по санитарно-химическим показателям, которая составила 46,7%. В Канском районе, расположенном по соседству, но имеющем более благоприятные гидро-геологические и антропогенные условия формирования химического состава подземных вод, этот показатель значительно ниже и составил 25,0%.



Общепризнано, что на здоровье человека влияют факторы наследственности, качество питьевой воды и продуктов питания, условий труда и быта, режима жизни. Не представляется возможным дифференцировать долю отрицательного эффекта от потребления некачественной питьевой воды, но нозологические формы заболеваемости коррелируют с качественными и количественными характеристиками питьевой воды.

Токсичность вышеуказанных загрязнителей не настолько велика, чтобы вызвать острое отравление организма человека, но при постоянном и длительном употреблении воды с концентрациями нежелательных веществ, превышающими регламентируемые нормы, высока вероятность развития хронических интоксикаций, приводящих к патологиям, о чем свидетельствуют результаты сравнения структуры и удельного веса заболеваемости населения.

## **К ВОПРОСУ О СОДЕРЖАНИИ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ТЕРПЕНОИДОВ В ВОЗДУХЕ ХВОЙНОГО ЛЕСА**

**Е.А. Ефремов, А.А. Ефремов**

*Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия),  
e-mail: AEfremov@sfu-kras.ru*

Известно, что воздух хвойного леса является наиболее стерильным вследствие содержания в своем составе разнообразных летучих терпеноидов, вырабатываемых лесными растениями древесного и недревесного происхождения – летучих фитонцидов [1–2]. Механизм действия летучих фитонцидов (в виде эфирных масел) заключается в том, что они вызывают разнообразные изменения микробной клетки: подавляют дыхание, растворяют и разрушают поверхностные слои и составные части протоплазмы. Фитонциды не дают возможности микроорганизмам создать собственные механизмы защиты. Существенно, что при этом не происходит изменений генетического аппарата микроорганизмов, т.е. фитонциды не обладают мутагенными свойствами. Следовательно, широкое использование фитонцидов не способствует селекции видоизмененных, устойчивых форм бактерий. Развитие живых организмов в естественной атмосфере на протяжении всей эволюции, тесный контакт в течение многих тысячелетий привели к формированию определенной зависимости живых систем (и организм человека) от летучих биологически активных веществ растительного происхождения. В пользу этого свидетельствует целый ряд факторов, в частности, значительное сходство химической структуры некоторых компонентов фитонцидов (и эфирных масел) и некоторых важных регуляторных факторов организма, например, предшественников стероидных гормонов, простагладина и др.

Кроме того, летучие фитонциды являются одними из регуляторов физико-химических свойств воздушной среды. Так, они повышают радиоактивный фон, что сопровождается возрастанием концентрации легких отрицательных ионов, благоприятно действующих на человека, и снижением количества тяжелых ионов [3–5]. Фитонциды выполняют функцию по «обеспечению» атмосферного воздуха биологически активным кислородом. Под влиянием фитонцидов повышается бактерицидность воздуха, они способствуют оседанию пылевых частиц, уменьшают электрический показатель загрязненности воздуха и др. Кроме того, эти вещества обуславливают неповторимый аромат и свежесть воздуха, что положительно влияет на эмоциональное состояние человека. И, наконец, летучие фитонциды являются поставщиками необходимых для человека веществ: витаминоподобных, гормоноподобных, а также компонентов, идущих на построение биологических комплексов. Коррекция состава воздуха помещений с помощью фитонцидов проводится и с другой целью – установлено положительное действие этих паров на общую неспецифическую реактивность и работоспособность людей, возможность снятия стрессовых состояний и снижение утомляемости.

Таким образом, летучие фитонциды являются одними из природных факторов, обуславливающих целебные свойства воздуха, его благоприятное воздействие на здоровье и самочувствие человека. Многофункциональность (профилактический, лечебный), экологическая обоснованность и доступность (малозатратность) этого метода определяют его преимущества перед обычными техническими средствами. Тем не менее, эффективное использование эфирных масел, как источника летучих фитонцидов, требует исследований по их количественному содержанию в лесном воздухе хвойных. Анализ литературных данных показывает, что такие данные отсутствуют, а содержание индивидуальных терпеноидов в лесном воздухе представляет весьма не простую и актуальную задачу для исследователей, так как концентрация терпеноидов составляет не более мг/м<sup>3</sup>, что должно предполагать предварительное концентрирование воздуха с использованием очень чувствительного метода их определения.

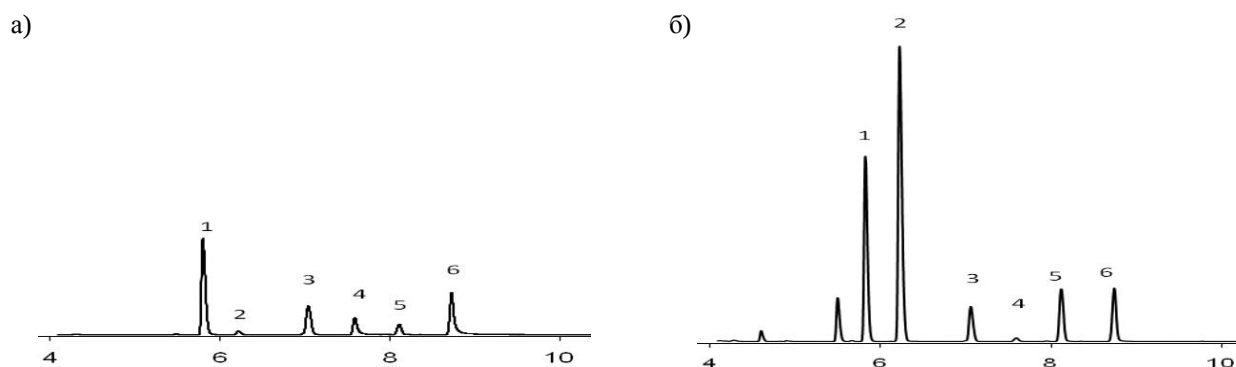
Нами показано, что летучие терпеноиды могут быть количественно сконцентрированы в жидкие среды с использованием этанола, гексана и толуола, причем оказалось, что полнота улавливания терпеноидов определя-

ется объемом жидкой фазы и скоростью прокачки воздуха. Установлено, что оптимальной скоростью подачи воздуха через жидкий реагент является скорость порядка 40–60 мл/мин. Такая скорость обеспечивает прохождение 3,0 л воздуха в час, которая не вызывает выноса жидкой фазы и является достаточной для полного улавливания всех летучих терпеноидов воздуха леса. Однако хроматографическое определение индивидуальных терпеноидов в режиме полного ионного тока оказалось недостаточным для их надежной фиксации. Тем не менее, в режиме спектроскопии индивидуальных масс (SIM-режиме) с использованием хромато-масс-спектрометра Agilent Technologies 7890 идентификация летучих терпеноидов оказалась весьма успешной. На рис. представлена хроматограмма в SIM-режиме индивидуальных терпеноидов, сконцентрированных из лесного воздуха сосны обыкновенной (а), и пихты сибирской (б) в этанол. Установлено, что в лесном воздухе хвойных присутствуют: альфа-пинен, камфен, сабинен, бета-пинен, 3-карен и лимонен+фелландрен.

С использованием предварительной калибровки прибора по альфа-пинену определена концентрация вышеуказанных индивидуальных терпеноидов.

Состав индивидуальных терпеноидов лесного воздуха хвойных приведен в таблице.

Очевидно, что данная концентрация терпенов является максимально возможной, так как определялась непосредственно у дерева. Реальная концентрация терпенов в лесу будет естественно несколько меньше, и зависеть от плотности насаждения деревьев, времени года, температуры и силы ветра.



Фрагмент хроматограммы спиртового концентрата, через который пропущено 9 л воздуха сосны обыкновенной (а) и пихты сибирской (б): 1 –  $\alpha$ -пинен, 2 – камфен, 3 – сабинен, 4 –  $\beta$ -пинен, 5 – 3-карен, 6 – лимонен+фелландрен

Компонентный состав лесного воздуха хвойных, определенный непосредственно у дерева в феврале месяце 2012 года при концентрировании 9 литров воздуха в этанол

| № п/п  | Компонент воздуха  | Состав воздуха пихты сибирской, мг/м <sup>3</sup> | Состав воздуха сосны обыкновенной, мг/м <sup>3</sup> | Состав воздуха сосны сибирской, мг/м <sup>3</sup> |
|--------|--------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 1      | $\alpha$ -пинен    | 11,2                                              | 6,3                                                  | 103,6                                             |
| 2      | камфен             | 19,5                                              | 0,27                                                 | 5,2                                               |
| 3      | Сиби́нен           | 2,5                                               | 2,4                                                  | 33,3                                              |
| 4      | $\beta$ -пинен     | –*                                                | 1,3                                                  | 5,0                                               |
| 5      | 3-карен            | 3,8                                               | 0,8                                                  | 3,5                                               |
| 6      | лимонен+фелландрен | 3,6                                               | 3,2                                                  | 68,4                                              |
| ИТОГО: |                    | 40,6                                              | 14,2                                                 | 219,0                                             |

\* – не обнаружен (проведенные исследования показали, что нижний предел обнаружения монотерпенов в SIM режиме составляет ~ 0,3 мкг/м<sup>3</sup>).

#### Список литературы

- Токин Б.П. Губители микробов – фитонциды. М., 1954. 176 с.
- Вишнякова З.В. Микрофлора кедровников Западного Саяна. Новосибирск, 1974. 141 с.
- Шидловская И.Л. Об участии растений в ионизации воздуха // Физиология растений. 1969. Т. 16, вып. 3. С. 535–541.
- Сверчков А.Н. Влияние летучих органических выделений на ионизацию воздуха. Ташкент, 1960. 193 с.
- Сверчков А.Н. Ионизация приземных слоев воздуха в связи с жизнедеятельностью растений // Фитонциды. Киев, 1960. С. 174–176.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ПИХТЫ СИБИРСКОЙ ЛЕСОСИБИРСКОГО ЛЕСОПРОМЫШЛЕННОГО КОМПЛЕКСА В ЦЕЛЯХ ПРОМЫШЛЕННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

**С.О. Медведев, Р.А. Степень**

*Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049  
(Россия), e-mail: medvedev\_serega@mail.ru*

Существенным резервом повышения экономики и улучшения социальной сферы лесосибирского промышленного комплекса, особенно его лесных районов может стать переработка хвойных лесосечных отходов, преимущественно древесной зелени с получением эфирного масла и других товарных продуктов. Перспективы развития данного направления серьезно возрастают с запуском на данной территории гидролизного завода. Его строительство позволяет благодаря выработке на нем этилового спирта и в качестве побочного продукта углекислого газа организовать выпуск ценных и востребованных этанольных и  $\text{CO}_2$ -экстрактов.

При рассмотрении способов утилизации древесной зелени пихты лесосибирского региона оценивались возможности ее утилизации посредством пихтоварения и экстрагирования углекислым газом и этиловым спиртом. Полученные данные сравнивали с результатами переработки этого сырья лесостепной зоны. Органолептические и физико-химические свойства пихтового масла среднеенисейской тайги практически не отличаются от таковых других регионов и выше стандартных показателей [1] (табл. 1).

При близких органолептических свойствах плотность и содержание борнилацетата в пихтовом масле лесосибирского региона выше, а кислотность ниже, чем у высшего сорта стандартного продукта. Это означает, что он качественнее и дороже последнего и может обеспечить высокую прибыльность предприятия.

Получаемый из древесной зелени лесосибирского региона  $\text{CO}_2$ -экстракт – приятно пахнущая с пихтовым оттенком масляная жидкость зеленовато-коричневого цвета. Сопоставление данных показывает, что при некотором различии выхода физико-химические показатели  $\text{CO}_2$ -экстрактов лесосибирского региона и Красноярской лесостепи практически одинаковы и могут одинаково применяться [2]. Выделенное из обоих препаратов эфирное масло также характеризуется близкими, хотя и более высокими показателями в случае северного региона.

Подробнее исследовано влияние на выход эфирного масла и липидов из древесной зелени лесосибирского региона возрастной и эндогенной изменчивости, как реального сырья для выработки товарной продукции. С промышленной точки зрения информация о ее качестве обладает наибольшей экономической ценностью. Она определяется в основном возрастом дерева и расположением зелени в кроне, которые возможно объективно оценивать при заготовке сырья. Средние результаты количественного определения содержания компонентов усредненной древесной зелени приведены в таблице 2 [3].

Максимальное содержание как липидов, так и эфирного масла отмечается в древесной зелени всех частей кроны 30–35-летних деревьев пихты сибирской среднеенисейского региона. Ниже и выше этого возрастного уровня уменьшается вклад обоих продуктов. Результаты анализов показывают, что для получения липидов и эфирного масла наиболее выгодна переработка охвоенных побегов пихтовых древостоев I–III классов возраста.

Существенным образом отличается и содержание этих продуктов в древесной зелени по высоте кроны. Если средний вклад липидов и эфирного масла в ее нижней части составляет соответственно 10,1 и 3,2%, то в верхней – 12,6 и 4,5%, то есть возрастает на 23 и 41%. Отсюда очевидно, что качество сырья определяется не только возрастом деревьев, но и уровнем размещения древесной зелени по высоте ствола. Ее насыщенность экстрактивными веществами увеличивается по мере приближения к вершине дерева. Поэтому при прочих равных условиях предпочтение отдается сырью более близкому этому уровню.

Для получения максимального выхода продуктов необходимо учитывать оба данных фактора. Выход липидов ( $y_1$ ) и эфирного масла ( $y_2$ ) при учете возрастной ( $x_1$ ) и эндогенной ( $x_2$ ) изменчивости в древесной зелени пихты среднеенисейской тайги описывается оптимизированными уравнениями (1), (2) и графически изображены на рисунке.

Таблица 1. Основные показатели пихтового масла

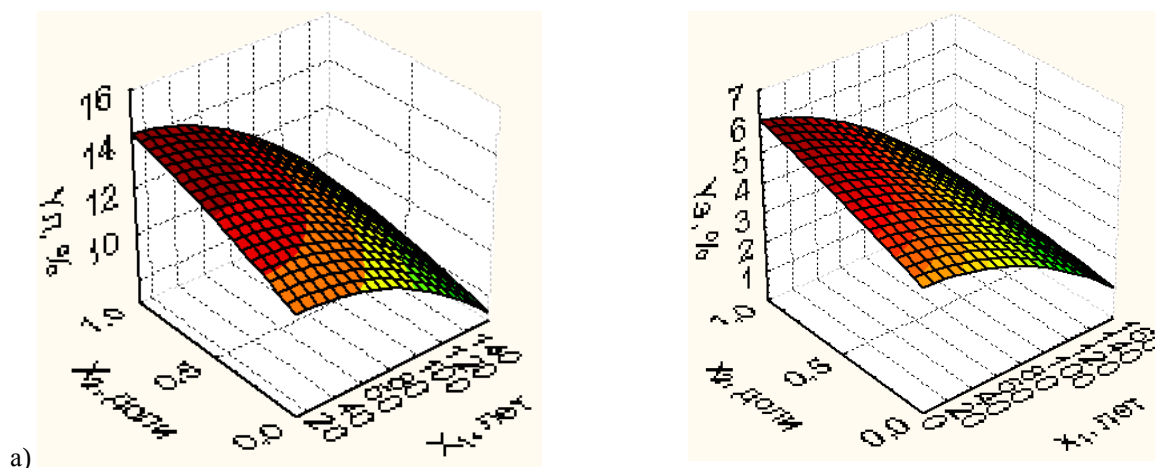
| Показатель                               | Лесосибирский регион                        | Норма по ОСТ 13-221-86 для марки                                                                        |        |     |
|------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|-----|
|                                          |                                             | А                                                                                                       |        | Б   |
|                                          |                                             | Высший сорт                                                                                             | 1 сорт |     |
| Внешний вид                              | Зеленоватая прозрачная маслянистая жидкость | Прозрачная жидкость без примесей воды и осадков от бесцветного до светло-желтого или зеленоватого цвета |        |     |
| Запах                                    | Приятный смолистый                          | Характерный пихтовый без постороннего неприятного оттенка                                               |        |     |
| Плотность при 20±2 °С, г/см <sup>3</sup> | 0,9042                                      | 0,894                                                                                                   |        |     |
| Показатель преломления при 20±2 °С       | 1,4668                                      | 1,462–1,472                                                                                             |        |     |
| Кислотное число, мг/г                    | 0,42                                        | 0,5                                                                                                     | 0,5    | 1,0 |
| Массовая доля борнилацетата              | 35                                          | 33                                                                                                      | 30     | 27  |

Таблица 2. Содержание липидов и эфирного масла в древесной зелени пихты среднеенейской тайги, %

| Класс возраста,<br>лет | Липиды                                      |            |            | Эфирное масло |            |           |
|------------------------|---------------------------------------------|------------|------------|---------------|------------|-----------|
|                        | расположение древесной зелени в части кроны |            |            |               |            |           |
|                        | нижней                                      | средней    | верхней    | нижней        | средней    | верхней   |
| 15–20 (1)              | 11,0 ± 0,7                                  | 12,5 ± 0,6 | 13,8 ± 0,7 | 4,0 ± 0,4     | 4,9 ± 0,4  | 5,7 ± 0,4 |
| 30–35 (2)              | 11,9 ± 0,6                                  | 14,0 ± 0,5 | 14,9 ± 0,7 | 4,2 ± 0,3     | 5,2 ± 0,4  | 5,9 ± 0,3 |
| 50–60 (3)              | 10,5 ± 0,6                                  | 11,8 ± 0,6 | 12,7 ± 0,6 | 3,5 ± 0,3     | 4,3 ± 0,3  | 4,9 ± 0,3 |
| 100–120 (6)            | 9,3 ± 0,5                                   | 10,4 ± 0,5 | 11,4 ± 0,5 | 2,7 ± 0,3     | 3,4 ± 0,3  | 3,8 ± 0,2 |
| 130–150 (7)            | 7,7 ± 0,4                                   | 8,6 ± 0,5  | 9,2 ± 0,6  | 1,7 ± 0,2     | 2,0 ± 0,3  | 2,3 ± 0,2 |
| $\bar{x} \pm m$        | 10,1 ± 0,5                                  | 11,5 ± 0,5 | 12,4 ± 0,6 | 3,5 ± 0,3     | 4,06 ± 0,3 | 4,5 ± 0,3 |
| $x_{\min} - x_{\max}$  | 7,3–12,5                                    | 8,1–14,5   | 8,6–15,6   | 1,5–4,5       | 1,7–5,6    | 2,1–6,2   |
| $\sigma_x$             | 1,63                                        | 2,06       | 2,21       | 1,03          | 1,29       | 1,49      |
| $v, \%$                | 16,16                                       | 17,96      | 17,82      | 31,93         | 32,66      | 32,98     |

$$y_L = 11,2758 + 0,0066 x_1 + 3,9892 x_2 - 0,0002 x_1^2 - 0,928 x_2^2 - 0,0104 x_1 \cdot x_2. \quad (1)$$

$$y_E = 4,0629 + 0,0009 x_1 + 2,2665 x_2 - 0,0001 x_1^2 - 0,368 x_2^2 - 0,0085 x_1 \cdot x_2. \quad (2)$$



Влияние возраста и яруса кроны на содержание: а – липидов, б – эфирного масла

Компонентный состав эфирного масла пихты среднеенейской тайги и лесостепной зоны одинаков. Не найдено компонентов, свойственных для одного из этих пихтарников. Вместе с тем вклад некоторых из них различается в сравниваемых продуктах.

В процессе онтогенеза и с высотой яруса размещения древесной зелени эфирное масло обогащается монотерпеновыми и сесквитерпеноидными соединениями и обедняется кислородсодержащими продуктами, в том числе борнилацетатом. При этом если снижение его вклада в масле охвоенных побегов нижнего и верхнего ярусов для деревьев I и II классов возраста составляет около 1%, III – 2%, то VI и далее – 3%, то есть относится к разным сортам [4]. Отсюда следует, что если в первых двух случаях следует учитывать лишь возраст деревьев, то далее и размещение сырья по стволу. Причем влияние этих биоценологических факторов противоположно. Так, в спелых пихтарниках содержание масла в древесной зелени от нижнего яруса к верхним частям кроны возрастает на 1,3%, в то время как вклад борнилацетата убывает на 3,1%.

В лабораторных условиях исследовано влияние технологических факторов на выход пихтового масла. Согласно результатам анализа, наибольший выход масла получается при размере частиц 5 мм. Как увеличение, так и уменьшение размера ведет к снижению выхода. При отгонке из частиц в 1 мм в основном из-за их слипания он снижается на 2% отн.; при увеличении до 100 мм в связи с задержкой в высокотемпературной зоне – на 21% отн. При температуре рабочей зоны 98, 110, 120 и 130 °C выход пихтового масла составлял соответственно 3,92, 4,74, 5,22 и 4,01% от абс. сухой массы. Скорость его выделения из данного сырья при подъеме температуры возрастала таким же образом, что и в опытах со сравниваемой древесной зеленью. Полная отгонка масла завершалась при 98 °C – за 3,05 ч, при 120 °C – за 2,55 ч и при 130 °C – за 2,77 ч. Для полученных зависимостей составлены регрессионные уравнения, удовлетворительно описывающие влияние параметров на выход эфирного масла.

## Список литературы

1. Степень Р.А. Биохимия терпеноидов. Хвойные эфирные масла: свойства, получение, основные методы исследования, анализ. Красноярск, 1994. 36 с.
2. Ушанова В.Н., Ушанов С.В., Репах С.М. Состав и переработка древесной зелени и коры пихты сибирской. Красноярск, 2008. 257 с.
3. Медведев С.О. Влияние возраста и размещения в кроне древесной зелени на выход липидов пихтового масла пихты лесосибирского региона // Химия растительного сырья. 2011. №3. С. 133–136.
4. Лобанов В.В., Степень Р.А. Влияние биоценотических факторов на содержание и состав пихтового масла // Хвойные бореальные зоны. 1995. №2. С. 148–155.

## ЗАГРЯЗНЕНИЕ АТМОСФЕРЫ КРАСНОЯРСКА ПРОМЫШЛЕННЫМИ И АВТОТРАНСПОРТНЫМИ ВЫБРОСАМИ

**Л.В. Ставникова, О.А. Есякова, Р.А. Степень**

*Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049  
(Россия), e-mail: Olga-LA83@yandex.ru*

Считается, что снижение вредности атмосферы в крупных городах нашей страны происходит в ряду тепловые станции – промышленные предприятия – автотранспорт. Возможно, это оправдано по массе поллютантов, поскольку многие станции работают на буром угле с высоким содержанием летучей золы. Однако, большую роль в распределении аэрогенных загрязнителей сыграла перестройка экономики и быстрый рост автомобилизации. К тому же, масса и токсичность промышленной (и энергетической) и автотранспортной эмиссии, а также уровень попадания загрязнителей в атмосферу в сравниваемых случаях существенно различаются. Данный вопрос актуален для Красноярска, так как он входит в список наиболее загрязненных городов России [1].

Сведения о загрязнении промышленными выбросами преимущественно взяты из Государственных докладов о состоянии и охране окружающей среды и санитарно-гигиенической обстановке в Красноярском крае и других официальных источников. Автотранспортные выбросы в основном рассчитывались по количеству автомобилей у физических и юридических лиц, потребляемому топливу, нормативным показателям пробега разных типов транспорта [2]. Для объективной оценки агрессивности сравнивался характер их действия на ассимиляционный аппарат ели сибирской. Анализ проводили комплексом биоиндикационных методов [3]. Рабочие насаждения деревьев одного возраста (30–35 лет) располагались: одно под действием крупнейшей в Красноярске ТЭЦ-1, целлюлозно-бумажного комбината и химкомбината «Енисей» (уч. 1), другой – в непосредственной близости от мощной автомагистрали (пр. Красноярский рабочий, мкр. «Каменный квартал», уч. 2). Фоновым служил участок (№ 3) на лесной территории.

В качестве базового взят 2009 г., который в полной мере характеризует сложившееся в последний период экологическое положение и по которому имеется значительная информация.

Значение индекса загрязнения атмосферы (ИЗА<sub>5</sub>) в Красноярске в 2009 г., равное 15,9 ед., является близким для последнего времени и относится к очень высоким. На среднем уровне, характеризующемся тенденцией к понижению, изменяется и вклад эмиссии промышленных источников.

Основная экологическая нагрузка стационарных эмиссентов связана с функционированием расположенных на жилой территории КраЗа и тремя мощными тепловыми станциями, входящими в список 10 главных загрязнителей Красноярского края. На их долю в 2009 г. приходилось соответственно среди стационарных поставщиков и в целом города 79 и 43% выбросов. До настоящего времени, несмотря их постоянное совершенствование, закрытие устаревших и снижение производительности ряда предприятий, объем поллютантов промышленного-энергетического хозяйства остается высоким.

Значительное и всевозрастающее количество эмиссентов поступает от автотранспорта. Их опасность усиливается в связи с низким уровнем поступления. Напротив, негативное влияние промышленных выбросов снижается в связи с поступлением газов на высоте 40–80 м и их рассеянию, а также наличию санитарно-защитных зон и регулированию режимов при застойных явлениях. Выхлопы же автомобилей выделяются на уровне дыхания и в непосредственной близости от человека, практически без рассеяния. Кроме того, многие автомобили находятся в неисправном состоянии и в связи с учащением «пробок», дополнительно повышающих содержание вредных веществ в приземной воздушной среде.

Для сопоставления негативного воздействия промышленной и автотранспортной эмиссии помимо количественного содержания необходимо располагать данными по их составу и токсичности компонентов. Информация о содержании конкретных соединений в смеси с учетом коэффициентов опасности позволяет рассчитать опасность отдельных компонентов, а суммирование этих показателей – оценить негативное влияние эмиссии

в целом. Информация о качественно-количественном составе промышленной эмиссии Красноярска, ежегодно поступающей в атмосферный воздух, может быть получена при анализе Государственных докладов.

Подобные данные для автотранспорта в большей мере получаются расчетным путем. Их основой служат пробеговые выбросы веществ разных типов автотранспортных средств (автобусы, легковые и грузовые машины), работающие на бензине, дизельном топливе и газе. Масса загрязнителей находится при сочетании этих данных с численностью автомобилей физических и юридических лиц, отличающихся ежегодными пробегами. Расчет массы выбросов проведен, в соответствии с опросом специалистов, при условии, что парк города представлен одинаковым количеством карбюраторных и дизельных легковых автомобилей и автобусов и в соотношении 2 : 7 : 1 карбюраторных, дизельных и газобаллонных грузовых машин.

Произведение массы вещества и коэффициента опасности представляет его потенциальную агрессивность, их суммирование для компонентов выброса – опасность эмиссии автомобиля. При перемножении этого значения и численности автотранспорта оценивается негативное воздействие функционирования автопарка на атмосферу города, которое для решения вопроса надо сравнить с агрессивностью промышленной эмиссии. Сравнимые данные по массе и агрессивности исследуемых видов эмиссии в 2009 г. приведены в таблице 1.

Эмиссия промышленных (совместно с энергетическими) поллютантов превышает автотранспортную по массе вдвое, по опасности – в 6 раз. Приоритетным в обоих случаях является оксид углерода, на который в первом случае приходится половина, во втором – две трети всей массы. За ним в промышленных выбросах следуют при сравнительно близком содержании диоксид серы, взвешенные вещества и оксиды азота, совместно составляющие 49,2%. Из остальных компонентов в заметном количестве в атмосферу попадают фтористые соединения, достаточно значимых – бенз(а)пирен. В автотранспортных выбросах значительное и практически равное количество принадлежит оксидам азота и углеводородам. Гораздо меньше содержится в них сажи, формальдегида. Еще ниже концентрация производных свинца и бенз(а)пирена.

Иное распределение компонентов эмиссии по опасности. На оксид углерода приходится в промышленных выбросах 2%, автотранспортных – 8%. Приоритетными становятся соответственно бенз(а)пирен (52,4%) и оксиды азота (40,8%). Существенное место в последнем случае принадлежит углеводородам, производным свинца и формальдегиду. Меньшее негативное влияние оказывают диоксид серы и сажа. В промышленной эмиссии порядок по агрессивности остальных компонентов совпадает с вкладом их массы: диоксид серы, взвешенные вещества и оксиды азота. Вместе с тем, заметное место здесь принадлежит и фторидам. Несмотря на существенное превышение агрессивности промышленной эмиссии над автотранспортной, представление о таком же характере воздействия на население не соответствует действительности в связи с их различной высотой поступления в воздушную среду и, следовательно, концентрацией компонентов этих выбросов в приземном слое. Его проводили биоиндикационными способами, сравнивая размеры, массу и некоторые компоненты хвои ели в загрязненных промышленными и автотранспортными выбросами районах Краевого центра и фоновом участке.

Длина, ширина, объем и масса хвои ели на участках, находящихся соответственно преимущественно под воздействием промышленной и автотранспортной эмиссии и близкого по возрасту участки внутри лесного массива приведены в таблице 2.

Таблица 1. Масса и потенциальная агрессивность компонентов промышленной и автотранспортной эмиссии Красноярска

| Компоненты эмиссии  | Промышленная |      |                    |      | Автотранспортная |      |                    |      |
|---------------------|--------------|------|--------------------|------|------------------|------|--------------------|------|
|                     | масса        |      | агрессивность      |      | масса            |      | агрессивность      |      |
|                     | тыс.т        | %    | 10 <sup>9</sup> ед | %    | тыс.т            | %    | 10 <sup>9</sup> ед | %    |
| Взвешенные вещества | 27,4         | 18,7 | 548,0              | 14,7 | 0,3              | 0,4  | 6,3                | 1,0  |
| Диоксид серы        | 28,2         | 19,3 | 546,0              | 15,2 | 1,3              | 1,8  | 26,6               | 4,3  |
| Оксиды азота        | 16,4         | 11,2 | 410,0              | 11,0 | 10,2             | 14,5 | 255,6              | 40,8 |
| Фториды, т          | 1769         | 1,2  | 170,9              | 4,6  | –                | –    | –                  | –    |
| Бенз(а)пирен, т     | 1,95         | –    | 1950,0             | 52,4 | 8,6*             | –    | 9,0*               | –    |
| Сероводород, т      | 7,9          | –    | 1,0                | –    | –                | –    | –                  | –    |
| Формальдегид, т     | 6,9          | –    | 2,3                | –    | –                | 0,3  | 66,1               | 10,6 |
| Оксид углерода      | 72,5         | 49,5 | 72,5               | 1,9  | 47,8             | 67,8 | 47,8               | 7,6  |
| Соед. свинца, т     | –            | –    | 0,1                | –    | 0,02             | 0,1  | 72,3               | 11,5 |
| Толуол, т           | 14,9         | –    | 0,1                | –    | –                | –    | –                  | –    |
| Углеводороды, т     | –            | –    | –                  | –    | 10,6             | 15,1 | 151,9              | 24,2 |
| Хлор, т             | 12,9         | –    | 0,4                | –    | –                | –    | –                  | –    |
| Аммиак, т           | 44,8         | –    | 1,1                | –    | –                | –    | –                  | –    |
| Всего, тыс.т        | 146,4        |      | 3720,4             |      | 70,4             |      | 626,6              |      |

Таблица 2. Влияние загрязнения на биоиндикационные показатели хвои ели

| Участок | Длина, мм | Ширина, мм | Объем, мм <sup>3</sup> | Биомасса абс. сухая, мг |
|---------|-----------|------------|------------------------|-------------------------|
| 1       | 16,5±0,4  | 0,94±0,04  | 12,1±0,3               | 4,6±0,2                 |
| 2       | 15,3±0,3  | 0,90±0,03  | 10,6±0,3               | 5,8±0,2                 |
| 3       | 19,1±0,3  | 1,10±0,03  | 19,5±0,4               | 6,2±0,2                 |

Размеры хвои снижаются в направлении от лесного участка (№3) к посадкам, воздушная среда которых загрязнена выбросами целлюлозно-бумажного комбината и ТЭЦ-1 (№ 1) и автотранспортом (№2). Однако у биомассы хвои загрязненных участков эта зависимость обратная. Ее промывка водой показывает, что отмечаемое расхождение обусловлено различной запыленностью хвои. Заключение о большей угнетенности развития ассимиляционного аппарата ели уч. №2 (автотранспортного) по сравнению с уч. №1 (промышленного) свидетельствуют и результаты исследования содержания и состава пигментов и эфирного масла в них [4].

Проведенные исследования свидетельствуют о существенном превышении массы и агрессивности компонентов промышленной эмиссии над автотранспортными выбросами и обратной зависимостью их негативного воздействия на приземном уровне.

### Список литературы

1. Фрумин Г.Т. Загрязнение атмосферного воздуха в крупных городах России и риск здоровью // Экологическая химия. 2002. №11(2). С. 73–77.
2. Лобанов А.И., Степень Р.А. Воздействие автотранспортных выбросов на воздушную среду г. Красноярск. Красноярск, 2005. 120 с.
3. Есякова О.А., Степень Р.А. Зонирование загрязнения воздушной среды биоиндикационными методами. LAP Lambert. 2011. 124 с.
4. Ставникова Л.В., Рогов А.В., Рогов В.А., Степень Р.А. Оздоровление городской воздушной среды летучими выделениями сосны // Вестник КрасГАУ. 2011. № 8. С. 145–148.

## ОСОБЕННОСТИ НАКОПЛЕНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В *EMPETRUM HERMAPHRODITUM* HAGER. В РАЗЛИЧНЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Н.А. Артемкина

Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского НЦ РАН, ул. Академгородок, 14<sup>а</sup>, Мурманская обл., г. Апатиты, 184209 (Россия) E-mail: artemkina@inep.ksc.ru

В связи с широким распространением в растительном мире и хорошо известной защитной функцией фенольные соединения являются наиболее изучаемыми вторичными метаболитами. Количество фенолов, синтезируемых в растениях, зависит от их физиологического состояния и условий местообитания [1]. Воздействие на растения различных стрессовых факторов (техногенное загрязнение, УФ-излучение, влияние озона, механическое повреждение и др.), обычно, вызывает усиление синтеза фенольных соединений [2–4]. Увеличение содержания соединений фенольной природы признается неспецифической реакцией на стресс [5, 6].

*Empetrum hermaphroditum* Hagerup является одним из доминантов нижнего яруса растительности северотаежных лесов Кольского полуострова [7] и, как и все представители семейства вересковых (*Ericaceae*), накапливает значительные концентрации фенольных соединений [8]. Вороника отличается высоким уровнем устойчивости к аэротехногенному загрязнению, и как следствие этого, ее присутствие в зоне сильного разрушения лесных экосистем значительно, в то время как многие другие виды напочвенного покрова практически выпадают из состава сообщества [7].

Цель данной работы – установление особенностей изменения содержания фенольных соединений в *E. Hermaphroditum*, произрастающей в еловых и сосновых лесах Кольского полуострова в фоновых условиях и в условиях промышленного загрязнения выбросами медно-никелевого комбината «Североникель».

Объектом исследований послужили листья и побеги *E. Hermaphroditum*, произрастающей в северотаежных лесах Кольского полуострова. Главные лесообразующие породы на выбранных площадках *Picea obovata* Ledeb и *Pinus sylvestris* L. Отбор образцов проводили в ельнике зеленомошном и сосняке кустарничково-лишайниковом (фоновые условия; оба 260 км от комбината) и в еловом и сосновом редколесье (площадки, подверженные воздушному промышленному загрязнению, 7 и 10 км от комбината). Результаты многолетних исследований свидетельствуют об увеличении концентрации тяжелых металлов в органогенных горизонтах почв северотаежных лесов, росте содержания соединений серы в атмосферных выпадениях, повышении их кислотности по мере приближения к источнику загрязнения [9].

Отбор проб производился в пятикратной повторности в конце августа (конец периода вегетации) 2010 г. в межкروновых пространствах. Листья от побегов отделяли вручную, заготовленные элементы хранили в холодильнике при температуре -15 °С. Определение проводили в листьях и побегах 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 общего содержания фенольных соединений в образцах проводили фотоколориметрическим методом Свейна-Хиллиса с реактивом Фолина-Чокальтеу на КФК-3 при длине волны 730 нм в кюветах с толщиной слоя 10 мм. Расчет количества фенольных соединений производили по калибровочному графику, построенному по галловой кислоте.

В результате проведенных исследований установили, что максимальное содержание фенольных соединений характерно для листьев и стеблей *E. Hermaphroditum* первого (текущего) года и второго года (рис. 1). Происходит значительное уменьшение концентраций фенольных соединений в органах вороники по мере их старения, что подтверждает предыдущие работы по растворимым в воде общим фенолам [8] и одному из основных индивидуальных веществ вороники – бататасину-III [10]. Такое очевидное сокращение количества фенольных соединений с возрастом объясняют несколькими процессами [11]: микробиологической деструкцией конденсированных танинов и дигидростильбенов, входящих в химический состав вороники; формированием танинами прочных комплексов с белками в ходе старения органов растения (в результате разрушения тонопласта происходит смешивание содержимого вакуоли и цитоплазмы); вымыванием осадками фенольных соединений из живых тканей кустарничка.

Данные, представленные на рисунке 1, указывают на увеличение концентраций фенольных соединений в листьях и стеблях *Empetrum hermaphroditum*, произрастающей в условиях промышленного загрязнения. Необходимо отметить, что такое усиление синтеза фенольных соединений происходит в органах вороники всех возрастов.

Изучение динамики накопления фенольных соединений в 2003 и 2010 гг. показало, что динамика и уровень содержания суммы фенолов в различных органах *E. hermaphroditum* могут быть неодинаковы в разные годы (рис. 2). Концентрации фенольных соединений в многолетних (старше 3-го года) стеблях *E. hermaphroditum*, произрастающей в различных экологических условиях, в 2003 и 2010 гг. практически не изменяются (рис. 2 (б, г)). Подобную тенденцию в содержании фенолов можно отметить и для листьев первого (текущего) года *E. hermaphroditum*, которая растет в ненарушенных еловых биогеоценозах (рис. 2 (а)). В условиях промышленного загрязнения в 2010 году, в листьях первого (текущего) года *E. hermaphroditum* еловых и сосновых лесов происходит значительное накопление фенольных соединений по сравнению с 2003 годом (рис. 2 (а, в)). На рис. 2 (а) видно, что динамика содержания суммы фенолов в листьях первого (текущего) года *E. hermaphroditum* ельников изменяется в разные годы, т.е. при увеличении техногенной нагрузки концентрации фенольных соединений в 2003 году снижаются, а в 2010 году повышаются. Что, возможно, свидетельствует об изменении физиологических процессов в *E. hermaphroditum* в условиях некоторого смягчения техногенной нагрузки (уменьшения выбросов диоксида серы и твердых веществ в атмосферу) [12].

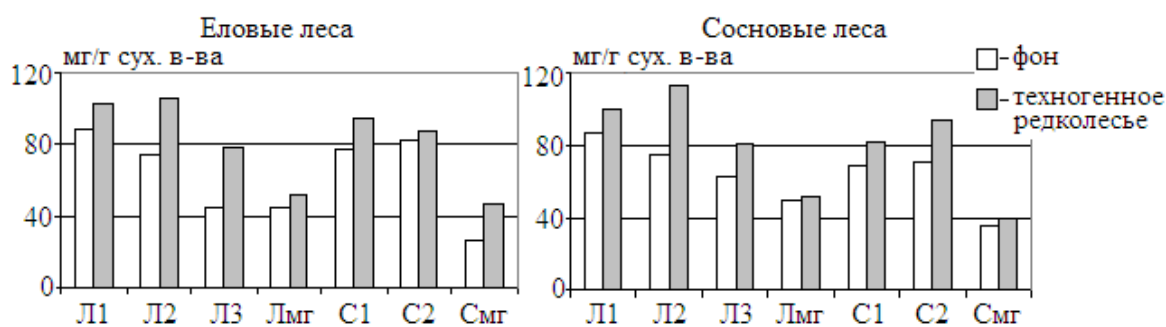


Рис. 1. Содержание фенольных соединений в листьях и стеблях *E. Hermaphroditum* в различных условиях произрастания. Примечание: Л1 – листья первого (текущего) года, Л2 – листья второго года, Л3 – листья третьего года, Лмг – многолетние листья (старше 3-го года), С1 – стебли первого (текущего) года, С2 – стебли второго года, Смг – многолетние стебли (старше 3-го года)

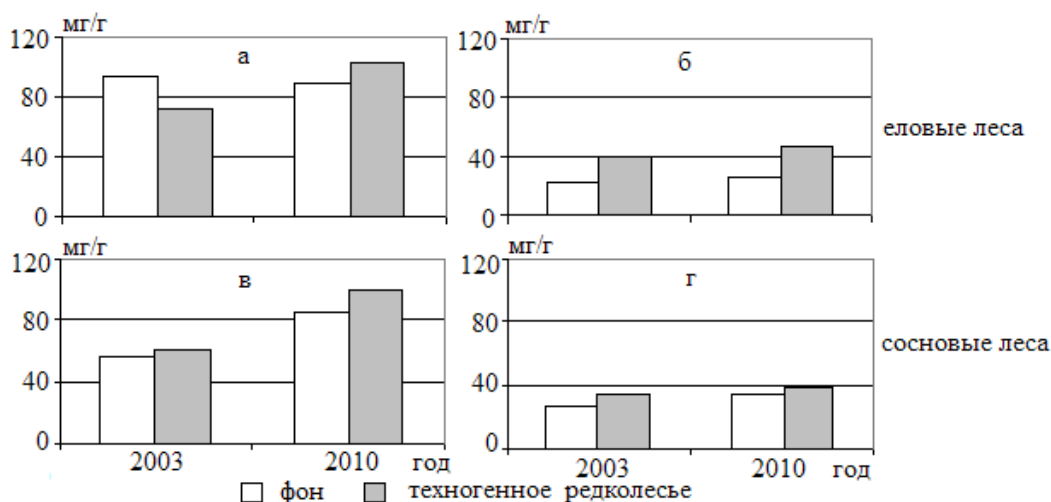


Рис. 2. Сравнение динамики накопления фенольных соединений в листьях первого (текущего) года (а, в) и многолетних (старше 3-го года) стеблях (б, г) *E. hermaphroditum* в 2003 и 2010 гг. (межкروновое пространство ельников и сосняков)



Таким образом, содержание фенольных соединений в *E. hermaphroditum* зависит от места их локализации в кустарничке и условий произрастания. Максимальное содержание фенольных соединений характерно для листьев и стеблей *E. hermaphroditum* первого (текущего) года и второго года. Происходит значительное уменьшение концентраций фенольных соединений в органах вороники по мере их старения. Динамика накопления фенольных соединений при приближении к источнику загрязнения в разные годы является довольно постоянной для корней (неопубликованные данные) и многолетних ветвей и значительно изменяется в фотосинтезирующих органах *E. hermaphroditum*. Поэтому, в дальнейшем, целесообразно использовать показатель содержания фенольных соединений именно в листьях *E. hermaphroditum* для определения некоторых экофизиологических ответов данного вида на повышение уровня содержания тяжелых металлов в почвах и атмосферных выпадениях. Следует объединить в одну фракцию листья первого (текущего) и второго года, в другую фракцию – листья третьего года и многолетние листья, как и было предложено в более ранних исследованиях химического состава *E. hermaphroditum* в ненарушенных экосистемах [8, 10, 11].

### Список литературы

1. Запроматов М.Н. Фенольные соединения. Распространение, метаболизм и функции в растениях. М., 1993. 272 с.
2. Turunen M., Heller W., Stich S., Sandermann H., Sutinen M.-L., Norokorpi Y. The effects of UV-exclusion on the soluble phenolics of young Scots pine seedlings in the subarctic // *Environmental Pollution*. 1999. V. 106, №2. P. 219–228.
3. Loponen J., Ossipov V., Lempa K., Haukioja E., Pihlaja K. Concentrations and among-compound correlations of individual phenolics in white birch leaves under air pollution stress // *Chemosphere*. 1998. V. 37, N8. Pp. 1445–1456.
4. Saleem A., Loponen J., Pihlaja K., Oksanen E. Effects of long-term open-field ozone exposure on leaf phenolics of European silver birch (*Betula pendula* ROTH) // *Journal of Chemical Ecology*. 2001. V. 27, N5. Pp. 1049–1062.
5. Chapin F., Autumn K., Pugnaire F. Evolution of suites of traits in response to environmental stress // *Am. Nat.* 1993. V. 142, N1. Pp. 78–92.
6. Фуксман И. Л., Новицкая Л.Л., Исидоров В.А., Рощин В.И. Фенольные соединения хвойных деревьев в условиях стресса // *Лесоведение*. 2005. №3. С. 4–10.
7. Лукина Н.В., Никонов В.В. Биогеохимические циклы в лесах Севера в условиях аэротехногенного загрязнения. В 2-х частях. Апатиты, 1996. Ч. 1. 216 с.
8. Nilsson M.-C., Gallet C., Wallstedt A. Temporal variability of phenolics and batatasin-III in *Empetrum hermaphroditum* leaves over an eight-year period: interpretations of ecological function // *Oikos*. 1998. V. 81. Pp. 6–16.
9. Лукина Н.В., Сухарева Т.А., Исаева Л.Г. Техногенные дигрессии и восстановительные сукцессии в северотаежных лесах. М., 2005. 245 с.
10. Wallstedt A., Nilsson M.-C., Odham G., Zackrisson O. A method to quantify batatasin-III in extract from *Empetrum hermaphroditum* using gas chromatography: applied on extracts from leaves of different ages // *J. Chem Ecol.* 1997. V. 23. Pp. 2345–2355.
11. Gallet C., Nilsson M.-C., Zackrisson O. Phenolic metabolites of ecological significance in *Empetrum hermaphroditum* leaves and associated humus // *Plant and Soil*. 1999. V. 210. Pp. 1–9.
12. Черненко Т. В., Басова Е. В., Бочкарев Ю. Н., Пузаченко М. Ю. Оценка биоразнообразия лесов в зоне влияния горно-металлургического комбината «Североникель» // *Лесоведение*. 2009. №6. С. 32–45.

### О ВОЗМОЖНОСТИ ВТОРИЧНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ РАСТЕНИЕВОДСТВА

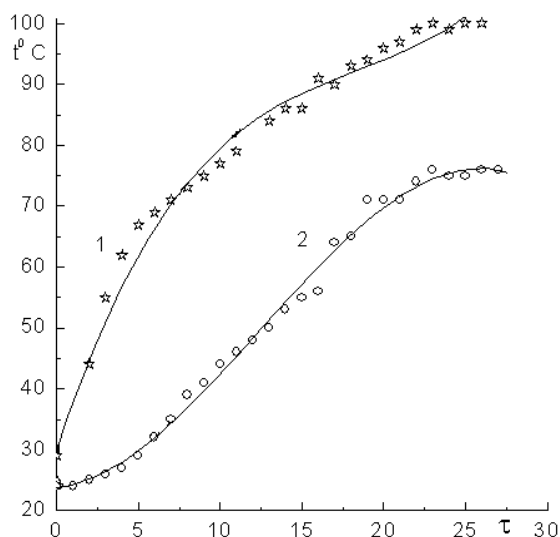
А.Н. Романов, М.В. Куликова

Институт водных и экологических проблем СО РАН, ул. Молодежная, 1, Барнаул, 656038 (Россия),  
e-mail: ran@iwer.asu.ru

Разработка и внедрение новых современных способов рационального использования и утилизации отходов растениеводства является одной из важных проблем экологии и охраны окружающей среды. В работах [1, 2] приведены результаты исследований по использованию отходов растениеводства для изготовления цементных и гипсовых материалов с древесно-минеральным наполнителем из соломы и кристаллогидратов минеральных солей. Для очистки водных растворов от соединений тяжелых металлов используют природный сорбент на основе пористого диатомита (опоки), с поверхностью, модифицированной продуктами сгорания соломы [3]. Разработаны способы очистки воздуха [4], сточных вод [5].

В данной работе изучена возможность вторичного применения соломы, ранее использованной для фильтрации воды, загрязненной продуктами нефтепереработки, в качестве растительных добавок при изготовлении цементных и гипсовых материалов. Показано, что измельченная солома, пропитанная машинным маслом, может быть вторично использована как наполнитель при изготовлении строительных материалов, предназначенных для технического строительства.

На рисунке приведены графики зависимостей температуры  $t$  на удаленной от нагревателя поверхности гипсовых материалов, приведенных в соприкосновение с нагревателем, разогретым до 350°C, от времени нагревания  $\tau$ .



Зависимости температуры  $t$  от времени нагрева  $\tau$  (мин.) для плоскостойких гипсовых материалов (объяснения в тексте)

Из графиков 1–2 видно, что температура на удаленной от нагревателя поверхности исследованных образцов возрастает нелинейным образом. Установленные зависимости были аппроксимированы полиномами 3 степени:

$$\begin{aligned} \text{график 1: } t(^{\circ}\text{C}) &= 30 + 8,1\tau - 0,38\tau^2 + 0,007\tau^3, \sigma = 2,9, \\ \text{график 2: } t(^{\circ}\text{C}) &= 23 + 0,35\tau - 0,21\tau^2 - 0,006\tau^3, \sigma = 1,52, \end{aligned}$$

где  $\sigma$  – среднеквадратическая погрешность.

На графике 1 приведена зависимость  $t(\tau)$  для гипсового материала без наполнителей, а на графике 2 – зависимость  $t(\tau)$  для гипсового образца, содержащего прослойку, состоящую из измельченной соломы, пропитанной машинным маслом и смешанной с кристаллогидратом соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10 \text{H}_2\text{O}$ .

Таким образом, в случае растительно-минеральной добавки температура поверхности материала, удаленной от нагревателя ( $350^{\circ}\text{C}$ ), не превышает  $80^{\circ}\text{C}$ . Из этого следует вывод, что гипсовый материал с растительно-минеральными добавками не ухудшает своих термостойких свойств.

Из сравнения графиков видно, что гипсовый материал с добавкой соломы, пропитанной машинным маслом, является достаточно термостойким, и может быть использован при изготовлении строительных материалов, предназначенных для технического строительства (утепление трубопроводов, цементирование полов в нежилых помещениях и т.п.).

### Список литературы

1. Зеленцова М.В., Романов А.Н. Использование отходов растениеводства для изготовления цементных и гипсовых материалов // Ползуновский вестник 2011. №4-2. С. 177–179.
2. Романов А.Н., Романова Н.А. Влияние фазовых переходов на теплофизические свойства дисперсных древесно-минеральных материалов // Ползуновский вестник. 2010. №1. С. 156–159.
3. Патент №2241536 (РФ). Способ получения сорбента / Р.Э. Тугушев, А.Р. Тугушева / 2002.
4. Патент №2407781 (РФ). Способ очистки воздуха от вредных веществ / Тен Хак Мун, Б.А. Воронов, Д.К. Куренщиков // 2009.
5. Патент №2311220 (РФ). Фильтрующий материал для очистки промышленных сточных вод / В.И. Васильев, П.В. Казилов, Е.А. Волошук, Н.А. Васильева / 2006.

# ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОВЫШЕНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ПИЩЕВОЙ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

Л.В. Новинюк

*Всероссийский научно-исследовательский институт пищевых ароматизаторов, кислот и красителей, Санкт-Петербург (Россия), e-mail: vniipakk@peterlink.ru*

Пищевую лимонную кислоту в России получают путем биосинтеза, используя в качестве сырья свекловичную мелассу и классический цитратный способ выделения кристаллической кислоты из ферментированных растворов. Существенным недостатком этой технологии в экологическом отношении является образование значительных объемов отходов производства, сточных вод и газовых выбросов, которые при использовании гексацианоферрата калия могут быть загрязнены цианидами. При цитратном способе на 1 т кристаллической лимонной кислоты образуется от 1,0 до 1,2 т мицелия влажностью 75–80%, от 2,5 до 3,0 т гипсового шлама влажностью 40–50% и до 15 м<sup>3</sup> фильтрата цитрата кальция с содержанием сухих веществ 5–6%.

*Мицелий* гриба-продуцента, накапливаемый в процессе ферментации углеводсодержащего сырья в лимонную кислоту, содержит «сырой протеин», в котором присутствуют практически все незаменимые аминокислоты, углеводы, ферменты, витамины, в том числе группы В и провитамин Д<sub>2</sub>, а также минеральные вещества.

Использование мицелия связано с получением кормового продукта в сухом виде, так как в «нативном» влажном состоянии он подвержен микробиологической порче и не может длительное время храниться. В связи с этим, влажную мицелиальную массу сушат до остаточной влажности (10–12)% и полного удаления свободных цианидов. Питательная ценность 1 кг сухого мицелия составляет 0,9–1,1 корм.ед., что позволяет использовать его в качестве эффективной белково-витаминной добавки к кормам животным.

*Фильтрат цитрата кальция (ФЦК)* и *гипсовый шлам (ГШ)* образуются на стадии выделения кристаллической лимонной кислоты. ФЦК – наиболее многотоннажный отход производства лимонной кислоты. Большие объемы этого жидкого отхода сбрасываются на поля фильтрации или направляются на очистные сооружения совместно со сточными водами. Однако, фильтрат содержит ценные азотистые соединения, бетаин и другие питательные компоненты. Хранение и транспортирование ФЦК в «нативном» виде также, как и мицелия, недопустимо, поэтому предложено его упаривать до содержания сухих веществ 50–60% и использовать как кормовую добавку. Режим выпаривания при этом определен исходя из необходимости сохранения питательной ценности фильтрата как белкового продукта.

Третий отход производства лимонной кислоты – гипсовый шлам образуется в процессе химического разложения цитрата кальция серной кислотой. ГШ представляет собой пастообразную массу с содержанием двухводного сульфата кальция от 82 до 90%, но не обладает вяжущими свойствами. Одно из основных направлений использования гипсового шлама – применение его в производстве строительных материалов. Для этого необходима предварительная сушка шлама с целью снижения влажности и придания вяжущих свойств.

Все способы утилизации отходов производства связаны с необходимостью удаления избыточной влаги и содержащихся примесей, а следовательно, и с серьезными энергозатратами.

Важный вопрос в производстве лимонной кислоты – очистка сточных вод. Объем сточных вод от замывов оборудования достигает (24–25) м<sup>3</sup>, от промывки цитрата кальция (25–26) м<sup>3</sup> на 1 т кристаллической кислоты. *Сточные воды* имеют низкий pH, содержат мицелиальные остатки, значительное количество взвешенных веществ органического и минерального происхождения. Химический состав сточных вод зависит не только от исходного сырья, но и используемых при ферментации питательных солей и реагентов, применяемых для очистки мелассы и растворов лимонной кислоты. В стоках присутствуют редуцирующие сахара, аммонийные соединения, сульфаты, нитраты и ферроцианиды. Высокое содержание органических соединений в стоках позволяет использовать биологические методы их очистки.

*Газовые выбросы* в небольших объемах образуются в отделении ферментации от варочных котлов, посевных и основных ферментаторов. В их составе содержатся лимитируемые по токсичности аммиак, хлор и цианид водорода. Количество максимального выброса этих соединений, образующихся во время внесения реагентов, невелико, продолжительность выброса составляет всего 10–20 мин. В химическом отделении имеют место выбросы от нейтрализаторов, реакторов разложения цитрата кальция, участков приготовления известкового молока, сушки и фасовки готовой продукции, помещений и емкостей хранения реагентов. В составе их могут быть сернистый ангидрид, циановодород, аэрозоль серной и лимонной кислот, угольная пыль.

Среднесуточные концентрации веществ, загрязняющих промывные воды производства лимонной кислоты, в целом, не превышают среднесуточных предельно допустимых значений (ПДК) для воздуха населенных мест. Для ликвидации выбросов в атмосферу в местах их образования предусмотрены локальные очистные системы.

Вместе с тем до сих пор наиболее проблемной остается полная утилизация отходов производства лимонной кислоты. Несмотря на имеющиеся решения по переработке отходов, они в настоящее время практически не реализуются. Объясняется это прежде всего тем, что организация производств по переработке отходов требует высоких материальных и энергетических затрат.

Наиболее эффективный путь улучшения экологического состояния производства – это переход на принципиально новую технологию лимонной кислоты, позволяющую сократить объемы образования отходов, сточных вод и газовых выбросов. Такая технология разработана специалистами ГНУ ВНИИ пищевых ароматизаторов, кислот и красителей. Основные принципы ее базируются на использовании потенциально более чистого по сравнению с мелассой углеводсодержащего сырья, современных мембранных и сорбционных методов очистки ферментированных растворов и бесцитратного способа выделения из них кристаллической кислоты [1].

В качестве углеводсодержащего сырья возможно использование сахара-песка, сахара-сырца, полупродуктов сахарного производства, крахмала, концентрированных соков сахаросодержащих растений, в частности, сока сорго и других перспективных в этом отношении источников углерода [2]. При бесцитратном способе выделения лимонной кислоты осуществляется без стадии нейтрализации и разложения цитрата кальция. При этом исключается образование многотоннажных отходов производства – ФЦК и ГШ, снижается количество мицелля (табл. 1).

Технология не предусматривает использование токсичных и агрессивных химических реагентов, таких как гексацианоферрат калия, концентрированные серная и соляная кислоты, известь, а также позволяет сократить количество стоков и газовых выбросов, снизить степень их загрязнения. Сравнительный анализ данных, представленных в таблицах 1 и 2, показывает, что при бесцитратном способе на чистом сырье объем стоков сокращается практически вдвое, исключается загрязнение газовых выбросов сернистыми газами и, что особенно важно цианидами, повышается безопасность использования в качестве кормовой добавки мицелля и белкового концентрата, образующегося при ультрафильтрации.

С точки зрения соответствия современным требованиям рационального природопользования разработанная технология обеспечивает высокий уровень безотходности [3]. Внедрение данной технологии является одним из эффективных направлений повышения экологической безопасности производства пищевой лимонной кислоты.

Таблица 1. Сравнительные данные по объемам образования отходов производства и сточных вод при различных способах получения пищевой лимонной кислоты

| Наименование отхода                         | Объемы образования          |                                     |
|---------------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|
|                                             | цитратный способ на мелассе | бесцитратный способ на сахаре-песке |
| Мицеллий, т/т                               | 1,0–1,2                     | 0,5–0,6                             |
| Белковый концентрат, т/т                    | –                           | 0,30–0,31                           |
| Фильтрат цитрата кальция, м <sup>3</sup> /т | 14–15                       | –                                   |
| Гипсовый шлам, т/т                          | 2,5–3,0                     | –                                   |
| Сточные воды, м <sup>3</sup> /т             | 50–55                       | 24–25                               |

Таблица 2. Состав газовых выбросов при получении лимонной кислоты на мелассе и сахаре-песке

| Наименование показателя | Пределы значений показателей (среднесуточные)  |                                                        | ПДК (среднесуточная) в воздухе населенных мест, мг/м <sup>3</sup> |
|-------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
|                         | цитратный способ на мелассе, мг/м <sup>3</sup> | бесцитратный способ на сахаре-песке, мг/м <sup>3</sup> |                                                                   |
| Аммиак                  | 0,06–0,08                                      | 0,03–0,04                                              | 0,04                                                              |
| Цианиды                 | 0,001–0,005                                    | –                                                      | 0,01                                                              |
| Хлор                    | 0,005–0,01                                     | –                                                      | 0,03                                                              |
| Сернистый ангидрид      | 0,01–0,03                                      | –                                                      | 0,05                                                              |
| Аэрозоль серной кислоты | 0,01–0,05                                      | –                                                      | 0,01                                                              |
| Угольная пыль           | 0,01–0,04                                      | 0,01–0,04                                              | 2,0                                                               |

### Список литературы

1. Новинюк Л.В., Новицкая И.Б., Кулёв Д.Х. Особенности мембранной очистки ферментированных растворов лимонной кислоты // Хранение и переработка сельхозсырья. 2005. №12. С. 23–25.
2. Никифорова Т.А., Мушников Л.Н., Львова Е.Б. Основы микробного синтеза лимонной кислоты. СПб., 2005. 178 с.
3. Новинюк Л.В., Кулёв Д.Х. Повышение экологической безопасности производства пищевой лимонной кислоты // Пищевая промышленность. 2007, №7. С. 46–47.

## **V. БИОЭКОНОМИКА: ГЛУБОКАЯ ПЕРЕРАБОТКА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В ПРОДУКТЫ С БОЛЬШОЙ ДОБАВЛЕННОЙ СТОИМОСТЬЮ**

---

### **ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ – ВАЖНЕЙШИЙ ИННОВАЦИОННЫЙ ФАКТОР БИОЭКОНОМИКИ РОССИИ**

**Т.В. Верещагина**

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

Концепция устойчивого развития, сформированная в 70-е годы прошлого столетия в рамках системы ООН под эгидой ЮНЕСКО, во втором десятилетии XXI века выразилась в построении Биоэкономики как глобального явления и как направления преобразования экономик стран мира. В обращении к участникам технологической платформы, предваряющем стратегию Российской технологической платформы «Биоиндустрия и биоресурсы BioТех 2030», сопредседатели технологической платформы академик М.П. Кирпичников и д.э.н. П.С. Каныгин отметили, что XXI век по праву считается временем наук о жизни, когда биотехнологии начинают играть все возрастающую роль в защите окружающей среды, создании новых материалов, повышении продуктивности сельского хозяйства, улучшения качества жизни в целом. Мир стремительно идет к новому экономическому укладу, основанному на использовании ресурсов возобновляемого сырья, к построению биоэкономики.

Наряду с нанотехнологиями и информационными технологиями последнего поколения, биотехнологии стали существенным направлением шестого технологического уклада и ведущим производительным фактором биоэкономики. Парадигма биоэкономики основана на включении биотехнологий в процесс глубокой безотходной переработки возобновляемого биосырья способами, обеспечивающими наивысшую эффективность использования и воспроизводства биоресурса при производстве продуктов с заданными свойствами, полученными посредством биотехнологий. В отличие от пятого технологического уклада, в котором экономическая эффективность достигалась индустриальными подходами, реализуемыми крупномасштабными производствами, биоэкономика ориентирована на гармонизацию деятельности малых, средних и крупных предприятий, скооперированных в едином научном, производственном и бизнес-процессе.

Важнейшая область биоэкономики – глубокая переработка растительного сырья, в ней задействованы такие секторы биоэкономики, как промышленные биотехнологии, сельскохозяйственные биотехнологии, пищевые биотехнологии, лесные биотехнологии. В настоящее время как прорывные направления переработки растительного сырья выделены производство биотоплива, биополимеров, биопластиков, биофармпрепаратов, получение на базе дешевой глюкозы из зернового крахмала биопродуктов, заменяющих промышленные химические вещества, производство полисахаридов, биodeградируемых полимеров, безотходная глубокая переработка лигноцеллюлозного сырья в вещества с новыми физиологическими свойствами.

В переработке растительного сырья не утрачивают своей актуальности технологии «зеленой химии». Разработка биотехнологических процессов получения биоматериалов и продуктов органического синтеза из возобновляемого сырья с целью замещения экологически вредных и экономически неэффективных химических производств, а также получение новых продуктов и материалов с уникальными свойствами включена в состав стратегических направлений программы исследований технологической платформы «Биоиндустрия и биоресурсы – BioТех2030».

В данном направлении в России образовался весомый потенциал научно-технических разработок, востребованных биоэкономикой, но для их реализации, по мнению большинства специалистов и экспертов в данной области, в России мало что делается. Россия по финансированию разработок, преобразованию и развитию научно-технической и производственной базы, приобретению правообладания объектами интеллектуальной собственности, формированию инновационной инфраструктуры и выстраиванию политики, направленной на построение биоэкономики, по сравнению с наращиванием данных ресурсов в США, Европе и Китае сильно отстает.

В феврале 2012 г. Европейская Комиссия приняла стратегию «Инновации для устойчивого роста: биоэкономика для Европы». План действий стратегии сфокусирован на трех ключевых аспектах: разработке новых технологий и процессов для биоэкономики, развитии рынка и конкурентоспособности в секторах биоэкономики, привлечении политиков и заинтересованных сторон к более тесному сотрудничеству. Реализация стратеги

направлена на содействие к переходу от общества, основывающегося на углеводородном топливе, к «биообществу», используя исследования и инновации как двигатель.

Китай ориентирован на создание новых знаний и продуктов для эффективной биоиндустрии и интенсивно создает научно-промышленные центры, рассчитанные на будущий рост.

В США сектор биоэкономики – мощнейший научно-технический ресурс биоиндустриального лидерства в мире. Биотехнология стала системообразующим, ведущим фактором развития экономики США.

В стратегии США и ЕС Ведущие позиции сегодня отведены промышленной биотехнологии, на которую направлены основные инвестиции. Масштабность и интенсивность распространения промышленной биотехнологии обусловлена двумя стратегическими задачами: в ближайшие 15 лет сделать биотопливо основной мировой топливной промышленностью и превратить нефтехимию в «биохимию», основываясь на том, что практически все полимерные изделия могут быть изготовлены из биологического, главным образом из растительного сырья. Возобновляемая биомасса становится базовым сырьем, из которого производится биотопливо и большинство полимерных изделий.

Промышленная биотехнология основывается на инновационном потенциале. Наряду с биоресурсами и технологиями их переработки, существенным производительным фактором в биоэкономике являются права на технологические решения. Глобальные процессы по формированию биоэкономики выстраиваются так, что права на технические решения, будут принадлежать нескольким крупнейшим экономикам мира, как сейчас в колоссальной индустрии ИТ, права на объекты интеллектуальной собственности сконцентрированы в основном в американских компаниях. Станет ли Россия выгодоприобретателем прорывных технологий биоэкономики или ей достанется роль лишь поставщика сырья, потребителя готовых научно-технических решений, и экспортера конечных биотехнологических продуктов?

Большинство российских регионов обладают значительными ресурсами разнообразного растительного сырья, которое пригодно для производства конечных экологически безопасных продуктов различного назначения. По большинству видов растительного сырья, в том числе с целью утилизации отходов его переработки, российскими учеными разработан большой арсенал продуктов и технологий, применимых в промышленной биотехнологии. Многие из них ориентированы на использование малыми предприятиями и позволяют производить продукты с большой добавленной стоимостью. Это технологические решения, на основе которых возможна организация производственной базы, состоящей из множества малых и средних предприятий-переработчиков, расположенных в местах образования сырья, включенных в единый бизнес-процесс организации, которая является игроком на рынке конечного продукта.

К сожалению, в последнее двадцатилетие в России в сферу интересов частных капиталов такие технологии и продукты в большей части не включались. Ограниченная государственная поддержка была ориентирована и направляется в настоящее время только на разработку научно-технических решений с доведением их до стадии НИОКР. Финансовые ресурсы на формирование рынка для реализации технологий по переработке растительного сырья, которые не применяются такими гигантами, как целлюлозно-бумажная и фармацевтическая промышленность, ни со стороны государства, ни тем более со стороны частного капитала не направлялись. Не находя возможности выйти на рынки, подавляющая часть разработок осталась на экспериментальной стадии и не выведена за пределы лабораторий. Их практическое применение (включение в бизнес-процессы) может иметь перспективы, если их вовлечение в рыночный оборот будет целенаправленно протекционироваться государством.

Научно-технические разработки по переработке растительного сырья могут найти результативную реализацию не в глобальных индустриальных системах, около которых не используемые в глобальных проектах технологические решения угнетаются, а в региональных недорогих проектах, поддерживаемых государственными программами. Развертывание региональных и межрегиональных сетей малых и средних предприятий для переработки растительного сырья в продукт, реализуемый на рынке сильным игроком, объединяющим их, приведет к решению ряда важнейших для экономики России задач: распространение производств глубокой переработки растительного сырья в продукты с большой добавленной стоимостью, создание рабочих мест в отдалении от крупных городов, уменьшение рисков техногенных катастроф, присущих крупным химическим производствам, перемещение трудового ресурса в сферу биоэкономики.

Следует иметь в виду, что для России при выстраивании бизнес-процессов биоэкономики быстрое и повсеместное включение научно-технических разработок в хозяйственный оборот только – часть задачи. Не менее важным является наращивание государством инновационного потенциала в части закрепления за субъектами, находящимися под российской юрисдикцией, прав на научно-технические решения, которые могут быть применимы в биоэкономике. Только решение этой задачи позволит России сохранить и нарастить научно-технический ресурс и войти в мировую биоэкономику в качестве влиятельного игрока.

## РОЛЬ АЛТАЙСКОГО БИОФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО КЛАСТЕРА В ИСПОЛЬЗОВАНИИ БИОРЕСУРСОВ РЕГИОНА

**И.С. Попова, Е.Ф. Шарахова**

*Управление пищевой, перерабатывающей и фармацевтической промышленности Алтайского края, Пролетарская, 63, Барнаул, 656056 (Россия), e-mail: piscevik@ab.ru*

Биоэкономика - новый термин, появившийся сравнительно недавно в развитых странах мира, для определения экономики, связанной с производством и переработкой биоресурсов, а также с масштабным применением биотехнологий.

Проблемы, решаемые с помощью инновационной биоэкономики, – это обеспечение населения оптимальным питанием, качественным здравоохранением, предотвращение деградации среды обитания, восполнение убыли минеральных ресурсов для промышленности за счет использования возобновляемых биоресурсов.

Некоторые задачи, которые ставятся в развитие данного направления, обеспечиваются внедрением механизмов кластерного подхода (кластерной политики) в социально-экономическом развитии региона.

По определению Майкла Портера, автора кластерного подхода, «кластер, или промышленная группа, – это группа соседствующих взаимосвязанных компаний и связанных с ними организаций, действующих в определенной сфере и характеризующихся общностью деятельности и взаимодополняющих друг друга» [1].

Кластер предполагает выход за рамки единой отраслевой схемы и объединение вокруг системы взаимосвязанных продуктов предприятий из разных отраслей (химической, фармацевтической, косметической, пищевой, медицинского приборостроения).

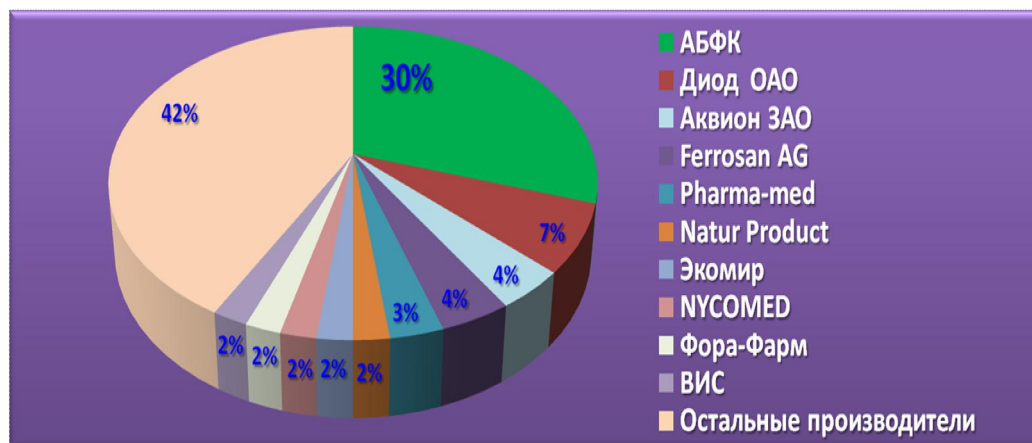
Территориальная концентрация предприятий, наличие устойчивых связей с поставщиками сырья и разработчиками технологий, осознание необходимости координации усилий привели к тому, что в 2008 г. по инициативе Губернатора Алтайского края [2] и крупнейших фармпроизводителей в городе Бийске создано некоммерческое партнерство «Алтайский биофармацевтический кластер» (далее – НП «АБФК»), объединившее 25 участников, осуществляющих деятельность в рамках следующих направлений:

- координация и управление;
- разработка технологий производства препаратов и инжиниринг;
- производство лекарственных средств и субстанций;
- производство биологически активных добавок;
- производство лечебной косметики;
- производство медицинской техники.

Одним из приоритетных направлений НП «АБФК» является производство различных оздоравливающих продуктов – биологически активных добавок, продуктов функционального питания, основанных на использовании природного сырья (растительного и животного происхождения), что позволяет оптимально использовать уникальное природное сырье Алтайского края.

Флора Алтайского края богаче, чем в прилегающих регионах и насчитывает 2186 видов высших сосудистых растений, среди которых лекарственными является более 900, из них широко используются в официальной медицине около 100 видов.

Доля предприятий – переработчиков растительного сырья Алтайского биофармацевтического кластера в производстве данной продукции составляет около 30 %, при этом доля ЗАО «Эвалар» в период с 2009 по 2010 г. занимала от 20 до 25% российского рынка БАД (рис.) [3].



Таким образом, деятельность НП «АБФК» приобретает все большее значение для развития бизнэкономии Алтайского края и наукограда Российской Федерации города Бийска и усиливает конкурентные преимущества туристического кластера, ОЭЗ ТРТ «Бирюзовая Катунь» и «Сибирская монета» за счет предложения отечественным и зарубежным туристам уникальной продукции региона.

#### Список литературы

1. Майкл Портер «Конкуренция». М., 2001. 207 с.
2. ФедералПресс. URL: [www.fedpress.ru](http://www.fedpress.ru).
3. Аналитический обзор. Фармацевтический рынок России. Выпуск – декабрь 2009, 2010. 27 с.

### БИОМАССА ЛИСТВЕННИЦЫ: ОТ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ДО ИННОВАЦИОННЫХ ПРОДУКТОВ

**В.А. Бабкин, Л.А. Остроухова, Е.Н. Медведева, С.З. Иванова, Н.Н. Трофимова, Н.В. Иванова, Ю.А. Малков**

*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 (Россия), e-mail: babkin@irioch.irk.ru*

Комплексная схема технологии безотходной переработки биомассы лиственницы и разработанные технологические схемы производства основных инновационных продуктов из древесины – результат почти 20-летней работы коллектива авторов. Реализация предлагаемого комплексного проекта позволит отечественному лесопромышленному комплексу сделать принципиально новый шаг в использовании лесных ресурсов Сибири и Дальнего Востока, где сосредоточено более 97% естественных запасов лиственницы.

Основной приоритет данного исследования – создание непосредственно в регионе произрастания сырья предприятий комплексной глубокой переработки древесины по принципу био-рефайнинга (biorefinery) с производством наукоемкой продукции с высокой добавленной стоимостью. К таким продуктам относятся экстрактивные вещества древесины лиственницы, производство которых доведено авторами до промышленного уровня (дигидрокверцетин, арабиногалактан и др.).

Впервые в России осуществляется в промышленном масштабе глубокая переработка всех компонентов древесного сырья с выпуском широкого круга медицинских препаратов по экологически безопасным технологиям. Разработаны способы выделения отдельных компонентов экстрактивных веществ – дигидрокверцетина и арабиногалактана, созданы технологические схемы их промышленного производства. Предложенные методы анализа компонентов биомассы лиственницы удовлетворяют всем современным требованиям сертификации лекарственных веществ. В лечебной практике уже показано, что биологически активные препараты из лиственницы имеют важнейшее значение для профилактики и лечения социальных болезней, таких как грипп, ОРВИ, инфаркт, инсульт, сахарный диабет, злокачественные новообразования.

Использование природных соединений в лечении простудных заболеваний и гриппа – это общемировая тенденция. Натуральные биологически активные вещества, и в первую очередь флавоноиды, постепенно занимают одно из ведущих мест на рынке противовирусных и противовоспалительных препаратов. Примером может служить успешное исследование протективной активности флавоноида дигидрокверцетина и полисахарида арабиногалактана при экспериментальной гриппозной инфекции, вызванной вирусами различных типов: А(Н1N1), А(Н5N2) и В. В области неврологии для лечения ранних форм сосудистых заболеваний головного мозга целесообразно широко использовать препарат Диквертин, созданный на основе дигидрокверцетина по уникальной технологии. Диквертин, обладая антиагрегантным, гипополипидемическим, вазоактивным и ноотропным действием, оказывает существенное влияние на механизмы развития церебральной ишемии. Препарат может применяться в комплексной терапии острой сосудистой мозговой недостаточности, а также для их вторичной профилактики. Перспективным представляется использование Диквертина при ишемической болезни сердца, сахарном диабете, как с целью терапии этих заболеваний, так и для профилактики возникающих при них осложнений.

Пищевые волокна на сегодняшний день являются одними из самых востребованных и наиболее широко применяемых пищевых ингредиентов благодаря их многофункциональности. С одной стороны, пищевые волокна используют как технологические добавки, изменяющие структуру и химические свойства пищевых продуктов, с другой стороны, пищевые волокна являются прекрасными функциональными ингредиентами, кото-



рые способны оказывать благоприятное воздействие, как на отдельные системы организма человека, так и на весь организм в целом.

Всемирная организация здравоохранения определила рекомендуемую дозу потребления пищевых волокон – не менее 30 г в сутки. Однако фактически ни в одной стране в мире население не потребляет такое количество пищевых волокон. В России арабиногалактан, предлагаемый к производству из древесины лиственницы, полностью может удовлетворить рынок этих препаратов, так необходимых для повышения качества жизни населения.

Интерес представляет и кора лиственницы в качестве промышленного, до сих пор не утилизируемого, легкодоступного источника таких ценных продуктов, как антиоксидантный комплекс, биологически активный парфюмерный воск, а также как источник высококачественных дубителей и пектинов.

По сравнению с древесиной, кора более богата полифенольными соединениями, в том числе впервые выделенными и описанными флавоноидами спиранового типа (рис. 1).

Шрот коры, полученный в результате исчерпывающей экстракции вышеперечисленных соединений, может использоваться в качестве сорбента фенолов и нефтепродуктов из сточных вод и открытых природных водоемов.

Необходимо отметить, что на сегодняшний день огромный потенциал глубокой химической переработки биомассы лиственницы не исчерпан и способен дать в будущем новые инновационные медицинские и ветеринарные препараты, стимуляторы роста растений, биологически активные добавки к пище и новые композиционные материалы.

Определение функции выделенных веществ в живом дереве, установление путей их биосинтеза, биологической активности дает возможность не только глубже понять процессы, происходящие в живой природе, но и предложить направление и способы практического применения экстрактивных веществ лиственницы, оценить экономическую целесообразность их использования. Такие знания весьма полезны при разработке технологий по получению на их основе новых видов продукции.

Динамика содержания в древесине лиственницы и в ее корнях, которые до сих пор не утилизируются, как экстрактивных веществ в целом, так и их важных биологически активных составляющих, стала объектом нашей работы.

Корневая система лиственницы в обычных условиях мощная, разветвленная, без резко выраженного стержневого корня. С целью практического использования не утилизируемых в настоящее время корней лиственницы проведен анализ динамики содержания экстрактивных веществ корней на примере одного живого дерева (пробы отбирались от одного дерева *L. Sibirica* Ledeb. Возраста 120 лет в пригороде Иркутска).

Установлено, что минимальное содержание экстрактивных веществ в корнях наблюдается в январе-феврале, возрастает к июлю, достигая максимума в августе. Динамика накопления флавоноидов аналогична динамике содержания экстрактивных веществ в исследуемых органах живого дерева. Содержание дигидрокверцетина, основного флавоноида древесины лиственницы, в корнях на протяжении года превышает таковое для стволовой части в 2–6 раз, и только в мае-июне эти показатели в корнях и в стволе близки по значению.

На протяжении всего периода наблюдения содержание смолистых веществ в корнях несколько меньше, чем в стволовой части.

Количество водорастворимых веществ (полисахарида арабиногалактана) достигает максимума к октябрю-январю, и начинает убывать в феврале, причем в корнях быстрее, чем в стволе, и достигает минимума в марте-июне.

Полученные экспериментальные данные отражены на приведенных ниже диаграммах.

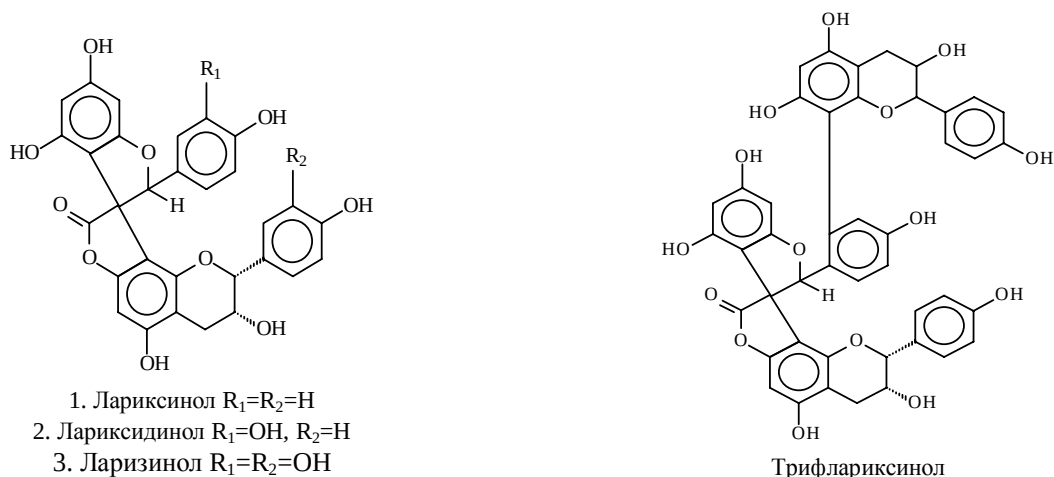


Рис. 1. Спирофлавоноиды коры лиственницы сибирской

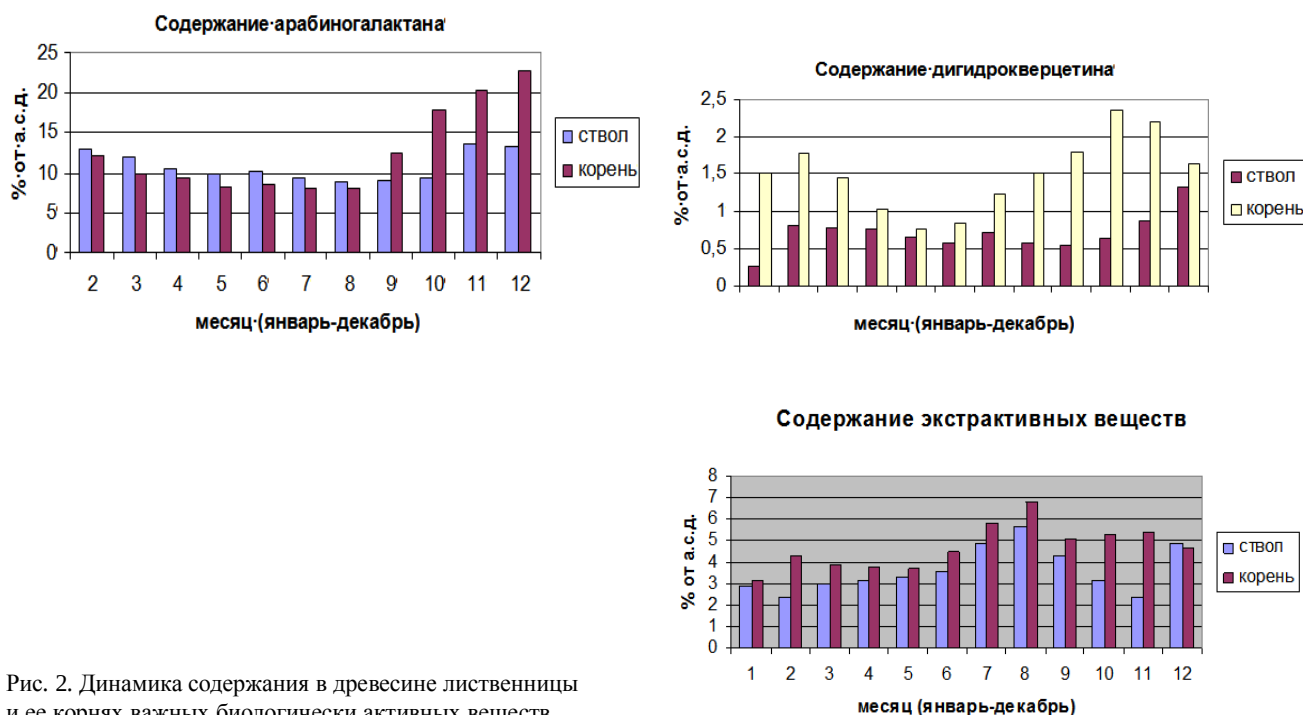


Рис. 2. Динамика содержания в древесине лиственницы и ее корнях важных биологически активных веществ

В корнях содержание экстрактивных веществ на протяжении годового цикла превышает таковое для стволовой части дерева.

Таким образом, корни могут служить дополнительным богатым источником основных ценных продуктов биомассы лиственницы: дигидрокверцетина, фенолокислот и арабиногалактана. ЮЖЮДЖ

## ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ В МЕДИЦИНЕ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ ЦЕННЫХ ПРОДУКТОВ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ

**В.В. Даваа, Я.А. Костыро, К.В. Алексеев, С.А. Лепехова, Е.Н. Петрова, Н.В. Иванова, В.А. Бабкин**

*Республиканский медицинский колледж, ул. Кечил-оола, 2, Республика Тыва, 667003 (Россия)*

*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 (Россия), e-mail: yanakos@irioch.irk.ru*

*Научно-исследовательский институт фармакологии им. В.В. Закусова, ул. Балтийская, 8, Москва, 125315 (Россия)*

*Научный центр реконструктивной и восстановительной хирургии СО РАМН, м/р Юбилейный, 100, Иркутск, 664049 (Россия)*

Использование современных высокоэффективных технологий комплексной переработки древесного сырья хвойных пород, в частности, лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.), позволяет получать в достаточном количестве, промышленно значимых объемах такие ценные продукты, как флавоноиды, водорастворимый полисахарид – арабиногалактан, воск, пектиновые вещества и т.д.

В Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН на основе этих ценных продуктов разработаны оригинальные фармакологически активные препараты широкого спектра действия и вспомогательные вещества фармацевтического назначения.

Проведены исследования безопасности и фармакологической активности данных препаратов, изучены физико-химические и технологические свойства вспомогательных веществ. Полученные результаты позволяют рекомендовать разработанные препараты для применения в хирургии, комбустиологии, для профилактики и лечения сердечно-сосудистых и эндокринологических заболеваний, а также в технологии лекарственных форм.

## ГЛУБОКАЯ ПЕРЕРАБОТКА КОРЫ БЕРЕЗЫ В ПРОДУКТЫ С ДОБАВЛЕННОЙ СТОИМОСТЬЮ

Н.Б. Руденко<sup>1</sup>, С.А. Кузнецова<sup>2,3</sup>, Б.Н. Кузнецов<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>*Красноярский отдел Института экономики и организации промышленного производства СО РАН, Красноярск (Россия)*

<sup>2</sup>*Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, 50-24, Красноярск 660049 (Россия), e-mail: ksa@icct.ru*

<sup>3</sup>*Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск 660041 (Россия)*

Проведен анализ глубокой переработки коры березы в ценные химические продукты: бетулин и энтеросорбент с большой добавленной стоимостью. Выполнена оценка экономической эффективности инновационного проекта.

Актуальность рассматриваемого инновационного проекта обусловлена наличием на территории России больших запасов древесины березы в количестве 25–30 млн тонн. В результате использования березовой древесины на лесоперерабатывающих предприятиях образуется значительное количество коры, которая либо оставляется на лесосеках, либо сжигается. На основе этого дешевого сырья имеется возможность производства уникальных препаратов высокой стоимости, востребованных в фармакологии, ветеринарии, пищевой промышленности, косметологии и других отраслях.

Бетулин, выделяемый из бересты березы, является дорогостоящим биологически активным веществом. Он обладает антисептической, противовирусной, противовоспалительной, противогрибковой, антиоксидантной и гепатопротекторной активностью. Доказаны иммуномодулирующие свойства бетулина.

Энтеросорбент (от латинского слова *sorbens* – поглощающий) – это препарат, эффективно связывающий в желудочно-кишечном тракте эндогенные и экзогенные соединения, надмолекулярные структуры и клетки с целью лечения и/или профилактики болезней. Энтеросорбент, получаемый из луба березы, по своим сорбционным характеристикам наиболее сопоставим с промышленным энтеросорбентом «Полефепаном», а также показывает лучшие результаты по отдельным показателям. Энтеросорбция стала все чаще применяться в комплексе лечебных мероприятий, а также в мероприятиях, направленных на реабилитацию, профилактику и оздоровление населения. В ветеринарии энтеросорбент может быть предложен ветеринарным аптекам и клиникам, а также крупным птицефабрикам и животноводствам по всей России.

Используемые в настоящее время методы выделения химических компонентов из коры березы являются несовершенными. Конкурентные преимущества рассматриваемой технологии связаны с ее ориентацией на повышение эффективности выделения ценных индивидуальных природных продуктов и на комплексную утилизацию всех основных компонентов березовой коры. К преимуществам новой технологии относятся: повышенная производительность по целевым продуктам; пониженные затраты на выделение химических веществ и их очистку, наряду со сниженными затратами на отделение внешнего слоя коры от внутреннего; экологическая чистота технологического процесса; высокая доступность и низкая стоимость исходного сырья в России (особенно в сибирском регионе).

К непосредственным конкурентам для энтеросорбента из березовой коры относятся: активированный уголь, лигнины (полифепан, липефан, лигносорб), энтеросгель и смекта. По своим свойствам получаемый энтеросорбент из березовой коры является наиболее сопоставимым с «Полифепаном», и даже превышает его качество по отдельным характеристикам. Цена на энтеросорбенты составляет 156–500 руб./кг.

Анализ продукции конкурентов показал, что «Полифепан» является самым дешевым энтеросорбентом, и его стоимость составляет от 156 до 208 рублей за 1 кг. Российский рынок медицинских энтеросорбентов, по оценкам ЦМИ «Фармэксперт», составляет не менее 16 млн долл. США и имеет тенденцию роста, объем рынка ветеринарных энтеросорбентов – 60 млн долл. США.

Рынок бетулина в настоящее время развит слабо. Оценка емкости рынка бетулина представляется сложной задачей из-за отсутствия статистической информации в открытом доступе. Однако потенциальный рынок бетулина может быть оценен с учетом его применения в различных отраслях промышленности в объеме не менее 20 млн долл. США.

При организации промышленного производства бетулина и энтеросорбента целесообразно ориентироваться, в первую очередь на фармацевтическую промышленность, производство биологически активных добавок (БАД), косметическую промышленность, а также на ветеринарию, так как в этих отраслях данные препараты наиболее известны.

Масштабы использования производимой по технологии продукции определяются локальными объемами отходов березовой коры, образующимися на предприятиях лесопромышленного комплекса (лесопильные, деревообрабатывающие, фанерные, целлюлозно-бумажные производства). Огромные ресурсы отходов березовой коры способны обеспечить производство лекарственных и пищевых веществ в необходимых количествах.

По предварительной оценке, при масштабе производства 500 тонн продукции в год все полученные из древесной коры препараты будут поглощены российским рынком. По мере роста масштабов производства продукты из березовой коры будут поставляться на рынок ближнего и дальнего зарубежья. Таким образом, производство малотоннажных дорогостоящих продуктов, транспортная составляющая в цене которых относительно невелика, позволит отказаться от импорта некоторых видов БАД, лекарственных и ветеринарных средств, пищевых и кормовых добавок, а также обеспечить их экспортные поставки.

В настоящем инновационном проекте предполагается, что производственная линия по переработке коры березы будет размещена на свободных площадях существующих заводов деревообрабатывающей, химической или фармацевтической промышленности с максимальным использованием имеющегося оборудования, а также существующих тепло-, водо-, энергетических сетей и коммуникаций.

Наиболее оптимальным, по нашему мнению, является размещение производства бетулина и энтеросорбента на базе фанерного комбината, то есть вариант №1 (рис.), который и рассмотрен далее. Определяющими факторами в выборе данного варианта являются близость к сырью для производства инновационной продукции и заинтересованность лесоперерабатывающих предприятий в утилизации отходов производства, то есть, коры. Вместе с тем при данном варианте реализации проекта необходимо налаживать систему продвижения готовой продукции.

Для выхода на рынок энтеросорбента и бетулина нами предлагается стратегия широкого проникновения, подразумевающая установление относительно невысокой цены на продукт и значительных затрат на мероприятия по продвижению продукции (рис.).

В российской практике для оценки эффективности инновационных проектов применяются Методические рекомендации по оценке эффективности инвестиционных проектов (вторая редакция, исправленная и дополненная), утвержденные совместным постановлением Минэкономики РФ, Минфином РФ и Госстроем РФ от 21 июня 1999 г. N BK 477.

Анализ коммерческой эффективности проекта показал, что он является финансово состоятельным и целесообразным для реализации (табл.). Расчетный период составляет 64 месяца, ставка дисконтирования была принята на уровне 25% (определена кумулятивным методом оценки премии за риск). Показатели коммерческой эффективности были рассчитаны с использованием программы Project Expert 7.



Варианты организации производства бетулина и энтеросорбента

#### Показатели коммерческой эффективности инновационного проекта

| Показатели                                   | Значения        |
|----------------------------------------------|-----------------|
| Чистый дисконтированный доход ( <i>NPV</i> ) | 38 559 250 руб. |
| Индекс прибыльности ( <i>PI</i> )            | 2,82            |
| Внутренняя норма доходности ( <i>IRR</i> )   | 97,00%          |
| Срок окупаемости ( <i>PB</i> )               | 31 месяц        |

Для оценки степени влияния риска на коммерческую эффективность проекта по организации производства бетиулина и энтеросорбента был проведен анализ чувствительности. Он показал, что для проекта критическими будут являться снижение цены на 30% и увеличение прямых издержек на 50%.

Результаты анализа инновационного проекта технологии комплексной переработки березовой коры, разработанной Институтом химии и химической технологии СО РАН, показывают, что он является практически значимым и готовым к внедрению.

К преимуществам инновационного проекта, реализуемого на базе фанерного комбината, относятся: наличие бесплатного сырья для выпуска товаров; обеспечение утилизации древесных отходов фанерного производства; производство инновационных препаратов природного происхождения, рынок которых находится на стадии роста; высокая экономическая эффективность, обусловленная низкими затратами на получение бетиулина и энтеросорбента, а также высокой стоимостью бетиулина на рынке; возможность реализации стратегии диверсификации производства в условиях финансового кризиса; готовность технологии к промышленному производству; высокие перспективы для экспорта продукции, учитывая рост мирового спроса на биологически активные добавки.

### ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРЕДОБРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ И ОСИНЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНОЙ СТРУКТУРЫ В ПРИСУТСТВИИ КОН И NaOH

Н.М. Микова, И.П. Иванов, Н.В. Чесноков, Б.Н. Кузнецов, А.М. Жижаяев

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

Расширение использования пористых углеродных адсорбентов (УА) в научных и практических целях требует более масштабного вовлечения в процесс их производства относительно дешевых видов органического сырья, важнейшим источником которого является биомасса. Действующие способы нацелены на получение углеродных адсорбентов преимущественно путем карбонизации древесного и растительного сырья и последующей парогазовой активации угля-сырца, при этом формирование пористости и текстуры в желаемом направлении не поддается точному регулированию [1].

Одним из способов изучения возможности контроля размеров и распределения пор в углеродных материалах является активация частично карбонизованного углеродсодержащего материала в присутствии неорганического агента, позволяющего оказывать воздействие на развитие первично сформированной угольной структуры с момента начала активации и вплоть до ее завершения [2].

Цель настоящего исследования состояла в изучении влияния условий предварительной термообработки на формирование пористой структуры и сорбционных свойств углеродных материалов, получаемых из древесины березы и осины способом щелочной активации.

В качестве исходного сырья были использованы воздушно-сухие опилки древесины березы (ДБ) и осины (ДО) с размером частиц 0,25–1,0 мм. Карбонизацию углеродного предшественника проводили в интервале 300–600 °С и атмосфере аргона. Скорость подъема температуры до конечной температуры составляла 20 °С/мин, с выдержкой при ней 0,5 ч.

Химическую активацию карбонизованных образцов гидроксидами калия или натрия (соотношение сырье : щелочь – 1 : 3) осуществляли со скоростью подъема температуры 10 °С/мин до 800 °С, с последующей изотермической выдержкой 1 ч в атмосфере аргона.

В результате проведенных исследований было установлено, что качество получаемых УА из древесины березы и осины существенно зависит от свойств исходного углеродистого материала, его реакционной способности, природы и концентрации вводимого щелочного агента и условий активирования. С целью выявления влияния реакционной способности исходного и карбонизованного материала из древесного сырья на формирование пористой структуры и сорбционные свойства получаемых в ходе щелочной активации УА методами ИК-спектроскопии (FTIR) и дериватографии (ДТА) исследованы структурные превращения древесины березы и осины

в результате термообработки. Изучение процесса термической деструкции исходных и карбонизованных в интервале 300–600 °C образцов ДБ методом ДТА («Netzsch STA 449F1») позволило установить зависимость между степенью завершенности карбонизационного процесса, условиями формирования углеродной матрицы и реакционностью конечного продукта. Определено, что для образцов исходной и предварительно карбонизованной при 400 °C ДБ интенсивный термораспад с пиком разложения при 352 °C «запускает» процесс превращения продуктов деструкции ДБ в конденсированные полиароматические системы с формированием углеродной матрицы. При этом поэтапная потеря массы в температурном интервале 30–400 °C для исходной ДБ составила 75%, а для карбонизованного образца ДБ-400 на этой стадии не превысила 18%.

ИК-спектроскопическими исследованиями подтверждено усиление интенсивности п.п. плоскостных колебаний  $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$  ( $1590\text{ см}^{-1}$ ) связей в ядрах конденсированных структур, а также внеплоскостных  $\text{C}-\text{H}$  колебаний ароматических фрагментов ( $690-875\text{ см}^{-1}$ ) в спектре КДБ-400 на фоне снижения поглощения  $\text{C}-\text{H}$  связей алифатических структур, а также  $\text{C}=\text{O}$  карбонильных групп. Сравнение ИК-спектров исходной и термообработанной при 400 °C ДБ отчетливо продемонстрировало сохранение в значительной мере широкого набора полос поглощения, относящихся к колебаниям меж- и внутримолекулярных связей  $\text{O}-\text{H}$  и  $\text{C}-\text{O}$  в гидроксильных группах (спиртовых и фенольных) в области  $3440\text{ см}^{-1}$ , а также  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  связей в эфирных группировках ( $1100-1250\text{ см}^{-1}$ ) после термообработки при 400 °C.

Сопоставление данных ДТА с результатами ИК-исследований указывает на присутствие части органических компонентов в составе карбонизованного материала ДБ-400, сохраняющих способность к влиянию на развитие пористой структуры в ходе последующей химической активации, а с другой стороны – на значительную степень завершенности карбонизационного процесса при  $T = \leq 400\text{ °C}$ .

Дериватографическое изучение профилей потери массы образцами ДБ карбонизованными в интервале 500–600 °C выявило отсутствие основной стадии терморазложения. Профили потери массы монотонно снижаются вплоть до 800 °C с общей потерей массы 13–18% масс., что свидетельствует о значительной степени конверсии органической массы ДБ в относительно устойчивую угольную матрицу уже на этих стадиях карбонизации.

Установлено, по мере повышения температуры карбонизации с 300 до 600 °C происходит трансформация органического материала до твердого остатка ароматической структуры с ростом содержания углерода в карбонизатах ДБ до 68,78–92,5 и 70,1–90,2% масс. – для карбонизованной ДО. При этом в ходе термической обработки количество кислорода, напротив, снижается с 27,4 до 5,80 и с 28,3 до 6,4% масс. – для ДБ и ДО соответственно.

Как показали проведенные исследования, снижение количества  $\text{O}$ - и  $\text{H}$ -функциональных групп в составе предшественника с ростом температуры предкарбонизации образцов затрудняет последующую активацию щелочами обуглероженных образцов, что выражается в снижении величин удельной поверхности, пористого объема и адсорбции азота УА. Влияние температуры предварительной карбонизации на развитие удельной поверхности и сорбционных свойств УА ( $S_{\text{БЭТ}}$ ), полученных активированием КОН и NaOH образцов ДБ и ДО в соотношении 3 : 1, показано в таблице.

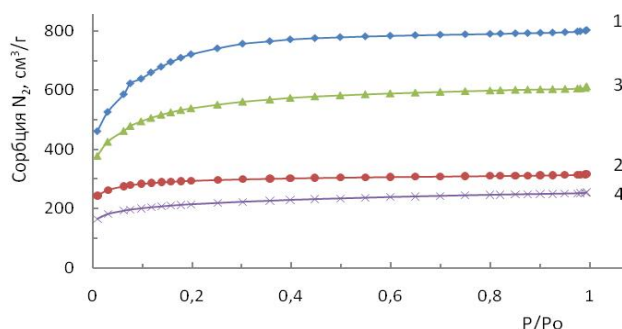
Изучены зависимости, связывающие выход углеродного продукта и удельной поверхности с условиями проведения термической обработки. Выяснено, что предварительная карбонизация ДБ в интервале температур 300–600 °C способствует повышению выходов УА при последующем активировании КОН с 18,5 до 62,3% масс., а при активации NaOH – с 14,3 до 48,5% масс., соответственно. Исследованиями установлена аналогичная зависимость для УА из термообработанной ДО: при активации КОН выходы с ростом температуры карбонизации повышаются от 12,6 до 54,4, а при NaOH – от 10,6 до 43,1% масс.

Пористая структура активированных КОН и NaOH образцов исходной и карбонизованной ДБ (800 °C, аргон, 1 ч) была изучена из изотерм адсорбции  $\text{N}_2$ , снятых при 77 К в диапазоне относительных давлений  $P/P_0$  от 0,005 до 0,995 на приборе «ASAP 2420 Micrometrics». Изотермы адсорбции азота на образцах предкарбонизованной активированной КОН и NaOH древесины березы, имеют вид, присущий изотермам I типа и являются характерными для микропористых систем. Вид изотермы 1 образца ДБ-400/КОН в области относительных давлений  $P/P_0 \leq 0,1$ , указывает на значительное поглощение  $\text{N}_2$ , высокую долю микропор (73%) и на большую пористость образцов, в целом по сравнению с другими УА.

Как показали проведенные исследования, повышение температуры предобработки древесного материала до  $T \geq 500\text{ °C}$  характеризуется снижением удельной поверхности и общего пористого объема и имеет выраженное влияние на адсорбционные свойства УА. Так, активация NaOH карбонизованной при 500 °C ДБ способствует проявлению максимальной активности к сорбции паров бензола (10,04), а для образца ДБ-400/ КОН – 8,42 ммоль/г. Активация NaOH предварительно карбонизованных образцов ДО позволяет увеличить значения сорбции бензола до значений 11,50–15,1 ммоль/г.

Характеристика текстурных и сорбционных свойств УА, полученных активированием КОН и NaOH предварительно карбонизованных при 300–600 °С образцов ДБ и ДО

| Образец      | Суд., м <sup>2</sup> /г | V общ, см <sup>3</sup> /г | Бензол, ммоль/г | Образец      | S уд., м <sup>2</sup> /г | Vобщ, см <sup>3</sup> /г | Бензол, ммоль/г |
|--------------|-------------------------|---------------------------|-----------------|--------------|--------------------------|--------------------------|-----------------|
| ДБ-300/ КОН  | 1290                    | 0,64                      | 6,47            | ДО -300/ КОН | 1192                     | 0,48                     | 6,41            |
| ДБ-400/ КОН  | 2000                    | 0,83                      | 8,42            | ДО -400/ КОН | 1307                     | 0,59                     | 7,30            |
| ДБ-500/ КОН  | 1274                    | 0,59                      | 5,65            | ДО -500/ КОН | 1543                     | 0,65                     | 9,50            |
| ДБ-600/ КОН  | 1164                    | 0,56                      | 5,60            | ДО -600/ КОН | 1390                     | 0,45                     | 7,31            |
| ДБ-300/ NaOH | 1532                    | 0,64                      | 6,0             | ДО-300/NaOH  | 2545                     | 1,26                     | 15,10           |
| ДБ-400/NaOH  | 1154                    | 0,55                      | 5,31            | ДО-400/NaOH  | 2317                     | 0,97                     | 11,50           |
| ДБ-500/NaOH  | 1878                    | 0,93                      | 10,04           | ДО-500/NaOH  | 2440                     | 1,02                     | 11,78           |
| ДБ-600/NaOH  | 1053                    | 0,53                      | 5,15            | ДО-600/NaOH  | 1943                     | 0,85                     | 9,83            |



Изотермы адсорбции N<sub>2</sub> образцов: АДБ-400/ КОН (1), АДБ-700/ КОН (2); АДБ-500/ NaOH (3), АДБ-700/ NaOH (4)

Проведено изучение состояния поверхности карбонизованных образцов методом сканирующей электронной микроскопии (SEM). Установлено, что в первичном угле сохраняется регулярная целлюлярная структура с размером пор 3–15 мкм. Обнаружено, что активация щелочами приводит к образованию дефектов не только во внешних, но внутренних порах микрофибрилл, при этом уменьшение размера частиц предшественника сопровождается увеличением пористого объема и снижением структурной упорядоченности. SEM-исследования образцов свидетельствуют о наличии в УА пор нанометрового диапазона (размером 2–4 нм).

Таким образом, сочетание режимов карбонизации и активирования в предлагаемом способе получения УА из древесной биомассы на стадии формирования скелета угля обеспечивает в ходе последующей активации щелочами избирательное развитие отдельных разновидностей пор, в которых с большой эффективностью могут сорбироваться пары бензола.

#### Список литературы

1. Киселев А.В. Углеродные сорбенты и их применение в промышленности. М., 1983.
2. Carrot P.J.M., Ribeiro Carrot M.M.L., Mourao P.A.M. Pore size control in activated carbons obtained by pyrolysis under different conditions of chemically impregnated cork. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2006. V. 73. Pp. 120–127.
3. Diaz-Teran J., Nevskaja D.N., Fierro J.L.G., Lopez-Peinado A.J., Jerez A. Study of chemical activation process of a ligno-cellulosic material with KOH by XPS and XRD // Microporous and Mesoporous Materials. 2003. V. 60. Pp. 173–181.

#### ВОДНАЯ ВИБРОМАГНИТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ГИДРОФОБНЫХ И ГИДРОФИЛЬНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ПЕЛОИДОВ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗА

К.А. Дычко, Г.Л. Рыжова, М.А. Тюнина, В.А. Коршиков

Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, 634050 (Россия), e-mail: Marinda@rambler.ru

В настоящее время актуальной проблемой является развитие «Зеленой химии», в задачу которой входит поиск альтернативных растворителей взамен органическим, которые являются взрывоопасными, огнеопасными, токсичными. Большая надежда возлагается на использование сверхкритических жидкостей (в основном углекислый газ и вода). Сверхкритический CO<sub>2</sub> уже широко применяется в качестве экологически чистого растворителя [1, 2], например для экстракции кофеина из кофейных зерен, эфирных масел из растений, а также в качестве растворителя для некоторых химических реакций. Однако применение CO<sub>2</sub>-экстрагента нельзя считать безвредным для окружающей среды, поскольку он обладает парниковым эффектом.

Биомассу можно использовать для получения самой разнообразной продукции (медицинских препаратов, изделий для косметической и пищевой индустрии и т.д.). Для этих целей биомассу перерабатывают различными способами. Эффективными энерго-, ресурсосберегающими и экологически безопасными технологиями глубокой переработки биомасс являются ультразвуковые, роторно-пульсационные, вибрационные, механо-химические [3–9] и др. с использованием воды в качестве растворителя. Большая роль «зеленой химии» отводится в Российской технологической платформе «БиоТех 2030».

Гидрофобные соединения, к которым относятся липиды, наиболее трудно синтезируемые соединения, которые обладают биологической активностью, в больших количествах содержатся в биомассе пелоидов различного генеза. Основным способом выделения БАС из биомассы являются экстракционные. Липиды выделяются в основном органическими растворителями [10–12], следовательно, эти способы для технологических целей не являются перспективными, поскольку они наносят огромный вред окружающей среде и здоровью человека.

Нами был разработан способ выделения гидрофобных и гидрофильных БАС из пелоидов различного генеза с помощью вибромагнитного воздействия и создан реактор [13]. В этом способе для выделения липидов (гидрофобных БАС) в качестве экстрагента используется вода. Водная вибромагнитная экстракция липидов протекает по мицеллярному механизму с образованием коллоидных систем. Коллоидная технология переработки биомассы интенсивно разрабатывается компанией ЭД Медицина (Великобритания) и по инициативе научно-экспертного совета Международной Ассоциации Перспективных Технологий Здоровья эти технологии признаны наилучшими, которые позволяют значительно снизить вредное влияние на окружающую среду и отрицательные последствия современной цивилизации на организм человека.

Для разработки технологии выделения БАС из биомассы и сравнение способов их выделения необходим аналитический контроль. Нами для контроля за выходом липидов использовались методы: гравиметрия, тонкослойная хроматография, хромато-масс-спектрометрия. Контроль за водорастворимыми соединениями осуществлялся по выходу гуминовых кислот общеизвестными методами их определения. Каротиноиды определялись спектрофотометрическим методом, антиоксиданты [14].

Проведено сравнительное изучение общих липидов, жирных кислот, выделенных по методу Фолча и вибромагнитной экстракцией из сапропеля озера Карасевое (Томской области) и сульфидно-иловой грязи озера Горькое-Мамонтовское (Алтайский край). Качественный и количественный состав липидов сапропеля отличается от сульфидно-иловой грязи. Так, общее содержание липидов на абсолютно сухое сырье в сапропеле составляет 1,77%, в сульфидно-иловой грязи – 0,63%. Значительна разница состава и количественного содержания жирных кислот, определяемых на молекулярном уровне. Так, сапропель содержит более разнообразный состав жирных кислот ( $C_7$ – $C_{25}$ ), сульфидно-иловая ( $C_{12}$ – $C_{24}$ ). Наблюдаются различия в структуре карбоновых кислот. Сапропель содержит больший набор кислот с нечетным числом углеродных атомов и разветвленного строения ( $C_7$ – $C_{17}$ ), по сравнению с сульфидно-иловой грязью ( $C_{15}$ ). Наблюдаются также значительные различия в содержании насыщенных карбоновых кислот ( $C_{12}$ – $C_{24}$ ), особенно карбоновых кислот с двойными связями (незаменимые  $C_{18:1(9)}$  и  $C_{18:2(9,12)}$ , а также  $C_{16:1(9)}$ ). Их содержание в сульфидно-иловой грязи в разы меньше, чем в сапропеле. Это можно объяснить тем, что образование карбоновых кислот с нечетным числом углеродных атомов и разветвленного строения связано с бактериальным и водорослевым происхождением сапропеля. Образование кислот с большим содержанием двойных связей с более интенсивными окислительно-восстановительными процессами захороненного вещества (высших углеводов). Следовательно эти кислоты могут быть использованы как маркеры для определения физико-химических процессов, протекающих в этих природных биореакторах (озерах), и для определения качества и количества захороненной биомассы липидов. Эти показатели очень важны для оценки качества сырья для получения биопрепаратов промышленного назначения, к которым относятся ферменты, органические кислоты и т.д.

Гуминовые кислоты, которые растворяются в щелочной воде, нами были выделены при вибромагнитной экстракции сапропеля и сульфидно-иловой грязи, которые обладают различной биологической активностью. По содержанию гуминовых кислот эти пелоиды также разнятся, большим содержанием гуминовых кислот на абсолютно сухое сырье обладают сапропели 35,10%, по сравнению с сульфидно-иловой грязью 2,22%.

Водная вибромагнитная экстракция получения коллоидных систем из биомассы пелоидов различного генеза и методы анализа БАС на общегрупповом и молекулярном уровне для многокомпонентных систем могут использоваться для переработки биомасс любого возобновляемого сырья, в том числе целлюлозосодержащего. Развитие этой технологии как альтернативной другим будет способствовать созданию новой биоиндустрии и биоэкономики.

### Список литературы

1. Wang L., Weller C.L. et al. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of lipids from grain sorghum dried distillers grains with solubles // *Bioresource Technology*. 2008. Т. 99. Pp. 1373–1382.



2. Кривonos О.И., Плаксин Г.В., Использование до- и сверхкритического диоксида углерода для извлечения отдельных групп биологически активных веществ из сапропелей // Сверхкритические Флюиды: Теория и практика. 2010. Т. 5. №3. С. 4–14.
3. Патент РФ № 2335918 (РФ) / Г.Л. Рыжова, К.А. Дычко, В.И. Семенов / БИ. №29. 20.10.2008.
4. Патент №1805968 (РФ) / Г.Л. Рыжова, С.С. Кравцова, И.В. Богданова и др. / БИ №12. 30.03.1993.
5. А.с. №1522481 (СССР) / Г.Л. Рыжова, А.С. Саратиков, В.В. Хасанов и др. / 15.07.1989.
6. А.с. №1506666 (СССН) / Г.Л. Рыжова, Т.П. Прищеп и др./ 08.05.1986.
7. Жучков А.В., Андреев А.А. Высокоинтенсивный экстрактор для фармацевтической промышленности // Экстракция органических соединений: каталог докладов IV межд. конф. Воронеж, 2010. С. 257.
8. Яцун С.Ф., Мищенко В.Я. Интенсификация процессов экстракции пектиновых веществ из растительного сырья с применением вибрационного воздействия // Экстракция органических соединений: каталог докладов IV межд. конф. Воронеж, 2010.С. 427.
9. Ломовский О.И., Болдырев В.В. Механохимия в решении экологических задач. РАН, Новосибирск. 2006. 228с.
10. Кейтс М. Техника липидологии. Выделение, анализ и идентификация липидов. М., 1975. 320 с.
11. Folch J., Lees M., Sloane Stanley G.H. A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues // Journal of Biological Chemistry. 1957. V. 226. Pp. 497–509.
12. Цыпленков К.В. Оптимизация технологии процесса извлечения липидов из илово-сульфидной грязи // Химия в интересах устойчивого развития. 2010. №18. С. 87–94.
13. Патент на полезную модель №97363 (РФ) / Дычко К.А., Рыжова Г.Л., Данекер В.А., Тюнина М.А. и др. / БИ. №25. 10.09.2010,
14. Хасанов В.В., Большаков А.М., Рыжова Г.Л. Антиокислительные свойства природных пелоидов // Химия растительного сырья. 2006. №3. С. 53–54.

## **ПРИМЕНЕНИЕ ВИБРОМАГНИТНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОДУКТА «ПАСТА-ПЕЛОИД» ИЗ САПРОПЕЛЯ**

**М.А. Тюнина, Г.Л. Рыжова, К.А. Дычко**

*Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, 634050 (Россия), e-mail:  
Marinda@rambler.ru*

Сапропель – уникальное природное возобновляемое сырье, геологические запасы которого в России превышают 100 млрд. тонн, только в Томской области эти запасы составляют около 4 млрд тонн. Применение сапропеля и продуктов на его основе весьма разнообразно. Так, до интенсивного развития нефтяной промышленности, сапропель являлся сырьем для получения топлива, горюче-смазочных материалов. Не угас интерес исследователей к сапропелю и в настоящее время, продукты на его основе получают и применяют в сельском хозяйстве (кормовые добавки, удобрения почв), медицине (лекарственные препараты [1]), косметологии. Продукты термической обработки сапропеля представлены качественными сорбентами и очистителями вод и почв [2]. В зависимости от способа переработки возможно получение того или иного продукта. Сапропель является возобновляемой биомассой, для которой необходима комплексная переработка. На рисунке 1 представлена разработанная нами схема глубокой переработки сапропеля. Технологии такой переработки соответствуют направлениям «зеленой химии».

В области косметологии и грязелечения встречаются средства, в которых сапропель содержится как основа или как добавка [3–6]. В подобных средствах сапропель используется в нативном виде. Поскольку основными продуцентами сапропелей являются остатки растений, животных, водорослей и др., имеющие клеточную структуру, то большинство БАС находятся внутри клеток и, следовательно, при нанесении на кожу в меньшей степени проникают внутрь и не оказывают должного эффекта.

В НИЛ «Переработки и органического анализа природного сырья» Томского государственного университета на основе сапропеля озера Карасевое Томской области разработана вибромагнитная технология и получен продукт «Паста-пелоид» специального назначения (ТУ 9158-004-02069318-2009г), который прошел сертификацию и допущен к использованию в косметологии: как маска для лица, шеи, рук, волос; как антицеллюлитное и противодерматитное средство; как средство для удаления угревой сыпи и лечения кожных заболеваний (экзема, псориаз). Продукт прошел экспертизы Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека по Томской области и получил положительные санитарно-эпидемиологические заключения №70.ТС.10.000.Т.000707.07.09 от 02.07.2009 года, №70.ТС.10.915.П.000762.07.09 от 09.07.2009 года.

Паста получена с помощью вибромагнитного воздействия на сапропель в водной среде в многофункциональном реакторе [7]. Продукт содержит большее количество как гидрофильных, так и гидрофобных БАС, по сравнению с нативным сапропелем, обеспечивая продукту повышенную биологическую активность. Продукт вибромагнитной переработки не требует добавления стабилизаторов, консервантов и других добавок.



Рис. 1. Направления глубокой переработки сапропеля

Вибро-магнитное воздействие имеет ряд преимуществ при получении продукта:

- температура воздействия комнатная (сохранность термолабильных БАС);
- диспергирование сырья и высвобождение внутриклеточных БАС в водную среду;
- мицеллярный процесс растворения гидрофобных БАС в водной среде;
- безотходность технологического процесса;
- экологическая безопасность для окружающей среды и человека.

Аналитический контроль качественного и количественного содержания БАС осуществлялся по суммарному выходу липидов методом гравиметрии и тонкослойной хроматографией, а также по общему содержанию жирных кислот (ЖК) методом хромато-масс-спектрометрии, используя стандарт метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) фирмы Sigma – Aldrich. Снятие хроматограмм МЭЖК образцов проводилось на приборе Agilent. Оптимальные условия разделения хроматографических пиков были достигнуты с использованием 50 м колонки Ultra 1. Качественный анализ МЭЖК проведен по хроматограммам (полному ионному току) путем сравнения исследуемых и библиотечных масс-спектров. Снятие хроматограмм для нативного сапропеля и продукта вибро-магнитной переработки «Паста-пеллоид» проводилось в идентичных условиях. Для количественной оценки МЭЖК использовался метод внутреннего и внешнего стандарта. Снятие спектров проводилось в режиме ион селективного мониторинга (SIM) по 7 характеристическим ионам. На рисунке 2 приведена хроматограмма в режиме SIM «Пасты-пеллоид» без добавления стандарта.

В результате обнаружено 15 ЖК предельного и непредельного ряда, с четным и нечетным числом атомов углерода. Изменение качественного состава ЖК нативного сапропеля и продукта переработки не наблюдается. Однако наблюдается изменение в количественном соотношении. На рисунке 3 представлена диаграмма сравнения содержания некоторых жирных кислот в нативном сапропеле и в продукте «Паста-пеллоид». Показано, что общее содержание ЖК после вибромагнитного воздействия увеличивается в 2–6 раз относительно нативного сапропеля. Общее содержание жирных кислот в нативном сапропеле составило 0,7 мг/г<sub>а.с.с.</sub>, в пасте – 3,4 мг/г<sub>а.с.с.</sub>.

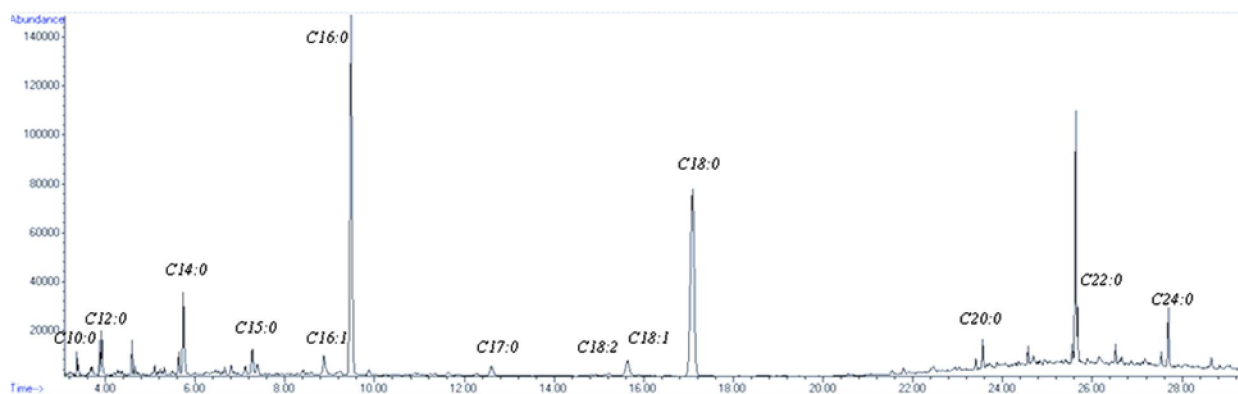


Рис. 2. Хроматограмма МЭЖК продукта «Паста-пеллоид» в режиме SIM без добавления стандарта фирмы Sigma

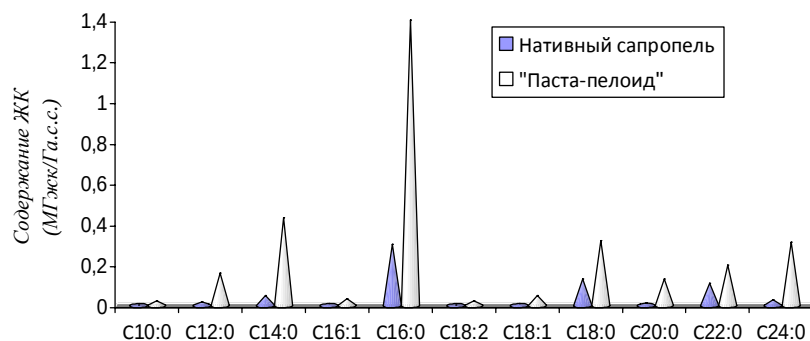


Рис. 3. Сравнительное содержание жирных кислот в нативном сапропеле и продукте «Паста-пеллоид»

Таким образом, повышенная биологическая активность продукта «Паста-пеллоид» достигается не внесением в сапропель дополнительных БАС, а активацией (внутриклеточным высвобождением) уже имеющихся в нативном сырье.

Более того, с помощью вибромагнитного воздействия можно получать высоко биологически активный экстракт из сапропеля (рис. 1), содержащий не только гидрофильные, но и гидрофобные БАС в мицеллярной форме. Твердый остаток после экстракции может использоваться для получения продуктов термообработки и терморастворения. Результаты изучения твердой фазы нативного сапропеля и твердого остатка (ТО) после вибро-магнитной экстракции представлены на рисунке 4. Изображения получены методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе VEGA II LMU фирмы TESCAN. Микроскопические изображения получали и обрабатывали с использованием программного обеспечения «Vega TC», из которых видно, что нативный сапропель (а) имеет включения от 10 до 50  $\mu\text{m}$ , остатки растительных волокон. Сапропель в процессе вибромагнитного воздействия подвергается диспергированию, т.е. измельчению частиц сырья, размер которых не более 10  $\mu\text{m}$  (б).

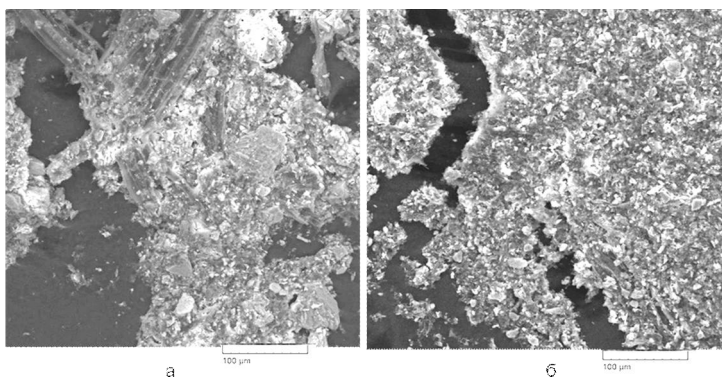


Рис. 4. Микроснимки твердой фазы нативного сапропеля (а) и твердого остатка после вибро-магнитной экстракции (б) при увеличении 500  $\mu\text{m}$  (зоны выбраны случайным образом)

Таким образом, твердый остаток (активированное вторичное сырье) после вибро-магнитной экстракции может использоваться для получения продуктов с наибольшими выходами.

#### Список литературы

1. Саратиков А.С., Буркова В.Н., Венгеровский А.И., Кураколова Е.А. Новые гепатопротективные и противовоспалительные препараты пелоидов. Томск, 2004. 178 с.
2. Плаксин Г.В., Кривонос О.И. Термохимическая переработка озерных сапропелей: состав и свойства продуктов // Российский химический журнал. 2007. №4. С. 140–147.
3. Патент №2197224 (РФ). Косметическая сапропелевая маска / Г.А. Зорин / 26.02.2001.
4. Патент №2180213 (РФ). Косметическое средство / И.Г. Каморзина, Н.В. Назарова, В.В. Назаров / 26.07.2000.
5. Патент №2170094 (РФ) Биологически активная добавка для косметических и лечебно-профилактических изделий / Я.А. Новицкий, В.И. Попов, И.В. Кириленко / 01.11.1999.
6. Патент №2005/070385 (WO). Medicinal soap.
7. Патент на полезную модель №97363 (РФ). Многофункциональное устройство для переработки природного органического сырья в жидкой среде / К.А. Дычко, Г.Л. Рыжова, В.А. Данекер, М.А. Тюнина и др. / БИ. №25. 10.09.2010.

## ГИДРОТЕРМОПЕРЕРАБОТКА ЕЛОВО-ПИХТОВОЙ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ

**Е.В. Петренко, В.Н. Паршикова, Р.А. Степень**

*Красноярский государственный торгово-экономический институт, ул. Л. Прушинской, 2,  
Красноярск, 660075 (Россия) e-mail: evp.2011@yandex.ru*

При 20% запасов древесины вклад России составляет лишь 3% мирового объема лесной продукции [1]. В значительной мере сложившееся положение объясняется тем, что до настоящего времени используется только стволовая часть дерева. Древесная зелень, в которой сосредоточена основная масса биологически активных веществ, остается на лесосеке, провоцируя лесные пожары и размножение насекомых-вредителей. Такое ведение хозяйства из-за уборки территории и штрафных санкций удорожает продукцию и снижает ее конкурентоспособность. Вместе с тем эффект от химической переработки древесной зелени на одном и том же участке превышает стоимость деловой древесины в 3–5 раз, что способно превратить ее в инновационное направление лесной отрасли [2, 3]. Утилизация древесной зелени пихты с выработкой эфирного масла и пихтового экстракта уже освоена [4]. Ее дальнейшему развитию и снижению себестоимости мешает, в том числе и дорогостоящая ручная заготовка сырья. Механическая заготовка охвоенных побегов пихты и ели без их разделения заметно удешевляет и ускоряет этот процесс.

Цель исследования – оценка эффективности совместной гидротермопереработки пихтово-еловой древесной зелени.

При стандартной технологии в качестве товарной продукции получается эфирное масло и представляющие практический интерес отходы – кубовый конденсат и отработанный твердый остаток.

Выход эфирного масла из сентябрьской древесной зелени пихты и ели основных возрастных групп приведен в таблице.

Породный состав и возраст деревьев являются определяющими при переработке охвоенных побегов с получением эфирного масла. Его выход в обоих случаях характеризуется одинаковой динамикой. Насыщенность маслом возрастает от молодняков достигая максимума в жердняках и монотонно убывает при дальнейшем развитии. При этом, если в древесной зелени пихты молодняков и перестойных деревьев вклад масла является близким, то у ели – существенно убывает.

При проведении рубок в спелых и перестойных фитоценозах выход масла при использовании лишь охвоенных побегов пихты составляет 1,8%, при равных объемах с елью снижается до 1,3%, что экономически не оправдано. Включение же в сырье произрастающих на лесосеке молодняков и жердняков обеих пород существенно повышает выход продукта.

Известно, что себестоимость пихтового масла значительно снижается при утилизации образующегося при его отгонке кубового конденсата – вымываемых горячей водой экстрактивных веществ. С учетом близкого родства пихты и ели представляется, что их продукт совместной паровой переработки древесной зелени пихты и ели богат биологически активными и энергетическими компонентами. Первые из них лишь по липидам и водорастворимым углеводам несколько превосходят вторые, а по хлорофиллам, каротиноидам и протеинам одинаковы или уступают им [5].

Результаты опытов по отгонке эфирного масла из октябрьской древесной зелени пихты и ели молодняков и анализу, выделившихся в кубовый конденсат, веществ подтверждает такое представление. Выход пихтового экстракта составляет  $8,83 \pm 0,44\%$ , елового –  $8,01 \pm 0,37\%$ , то есть превышение находится в пределах ошибки эксперимента. Подобная тенденция свойственна этим продуктам, полученным при переработке охвоенных побегов других классов возраста деревьев.

Пихтовый и еловый экстракты, как экстракт, полученный из равного количества древесной зелени пихты и ели, представляют собой темно-зеленые сметанообразные продукты, обладающие приятным запахом и клеящими свойствами.

Значительными факторами таких экстрактов является их компонентный состав и востребованность. Используемый для профилактических целей сосново-еловый экстракт (ТУ 81-05-97-70) представляет препарат с 50%-ным содержанием сухого вещества. С учетом этого и для сравнения с этим товарным продуктом получаемые кубовые конденсаты пихты и ели также концентрировались до такого же состояния.

Влияние возраста деревьев на выход эфирного масла, % от а.с.м.

| Древесная зелень | Возраст деревьев, годы |       |       |       |        |         |         |        |
|------------------|------------------------|-------|-------|-------|--------|---------|---------|--------|
|                  | 10–20                  | 21–40 | 41–60 | 61–80 | 81–100 | 101–120 | 121–140 | больше |
| Пихты сибирской  | 1,52                   | 3,71  | 3,26  | 2,81  | 2,23   | 1,92    | 1,70    | 1,54   |
| Ели сибирской    | 0,73                   | 0,88  | 0,75  | 0,66  | 0,53   | 0,45    | 0,32    | 0,25   |

Результаты анализов свидетельствуют о близком составе пихтового и елового экстрактов и, следовательно, о целесообразности их совместной выработки. Известно, что пихтовый экстракт успешно используется как добавка к кормам животных и для профилактических ванн [6]. При этом, судя по содержанию большинства их компонентов, они предпочтительнее сосново-еловых препаратов.

Вместе с тем такое потребление экстрактов осуществляется в небольших объемах. Для развития данного направления нужен потребитель, масштабно использующий эту продукцию. Представляется, что таковым может стать производство древесных плитных материалов и мебельная промышленность. Использование плит эффективно для внутренне отделки помещений и изготовления мебели, но не безопасно из-за возможного выделения из них токсичных веществ. Опасность осуществляется использованием в качестве связующих в плитах фенолформальдегидных смол и поливинилацетатной (ПВА) дисперсии, выделяющих в воздушную среду признанные канцерогенами фенол, формальдегид и другие вредные для здоровья соединения.

Стимулом для применения хвойного экстракта в качестве клеевого агента послужили свойственные ему клеящая способность и приятный запах. Объектами при формировании плитного материала являлись опилки, при склеивание – пластины кожи и древесины. В качестве клеящей массы в данной серии опытов использовали пихтово-еловый экстракт. Его применение в чистом виде оказалось нецелесообразным, хотя и обеспечивало приятное запаховое окружение. Прочность склеивания пластин и плитных образцов экстрактом оказалось существенно ниже по сравнению с таковыми, изготовленными по одинаковой технологии соответственно с ПВА дисперсией и мочевиноформальдегидной смолой.

Более успешным было применение модифицированной экстрактом ПВА дисперсии для склеивания пластин и мочевиноформальдегидной смолы для склеивания опилок. Образцы, полученные с использованием найденным экспериментально вкладом экстракта не уступают по прочности контролю, но выделяют меньше вредных веществ и их эмиссия приятнее по запаху. Кроме того, наличие экстракта в клеевой композиции обеспечивает ее бактериостатичность.

Производство пихтово-елового экстракта наряду с повышением промышленного потенциала региона выгодно также с экономической, экологической и социальной позиций. Помимо механизации трудоемкой и дорогостоящей заготовки сырья, оно способствует решению вопроса по транспортировке готовой продукции, что немаловажно для Сибири. Выработка дополнительных товарных продуктов и их своевременная доставка потребителям вынуждает расширять и улучшать структуру дорожной сети. Утилизация древесной зелени уменьшает захламленность лесосек, снижает количество пожароопасных ситуаций и штрафных санкций. Важным следствием этого служит создание на лесной территории новых рабочих мест, повышение занятости населения и отчислений в местный бюджет.

Выход пихтового экстракта в 2–2,5 раза выше по сравнению с маслом, стоимость – в 3–3,5 раза ниже. Реализация дополнительного продукта означает повышение рентабельности пихтоварения на 50–60%, пихтово-елового экстракта снижает ее до 30–40%. При востребованности данной продукции организация такого предприятия в лесном регионе правомерна и выгодна. Важно также, что утилизация кубового конденсата, относимого к сильнозагрязняющим сточным водам, снижает штрафы. Отработанный твердый остаток, помимо скормливания животных в зимнее время может размещаться в траншеях и служить в дальнейшем удобрением.

Результаты исследований свидетельствуют о целесообразности организации лесохимических предприятий по совместной переработке древесной зелени пихты и ели с получением эфирного масла и хвойного экстракта. Выработка последнего, использование которого предполагается в производстве древесных плит и мебели, повышает рентабельность предприятий.

### Список литературы

1. Александрова Н., Микошина Т., Посыльный Р. ЛПК России: цифры, тенденции, прогнозы // ООО «Русские инвесторы» – Сибирь. 2007. №8. С. 18–23
2. Монаков В.А., Ляндрис Г.А. Производство кормовых и биологически активных продуктов на основе низкосортной древесины и отходов лесопромышленного комплекса // Производство кормовых и биологически активных продуктов из отходов и низкокачественного древесного сырья. Красноярск, 1990. С. 3–6.
3. Этцэль М.С. К вопросам о концепции перспектив развития лесохимии // Гидролизная и лесохимическая промышленность. 1991. №3. С. 1–3.
4. Черняева Г.М., Метеса В.А., Федюковская Л.В. Исследование возможности утилизации конденсата пихтоваренного производства // Гидролизная и лесохимическая промышленность. 1982. №4. С. 14.
5. Черняева Г.Н., Долгодворова С.Я., Степень Р.А. Утилизация древесной биомассы. Красноярск, 1987. 116 с.
6. Репях С.М., Левин Э.Д. Кормовые продукты кроны дерева. М., 1988. 85 с.

# ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ОТРАБОТАННОЙ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ПИХТЫ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ

С.О. Медведев, Р.А. Степень

*Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049  
(Россия), e-mail: medvedev\_serega@mail.ru*

При пихтоварении и экстрагировании древесной зелени лесосибирского региона в качестве полезной продукции потребляется около 20% сырья. Остальное складывается в лесу, создавая угрозу возникновения пожаров и нападения насекомых-вредителей. На малолесных территориях ее успешно перерабатывают на хвойную муку [1]. В данном случае она не востребована. В связи с этим возникает необходимость использования отработанной древесной зелени в какое-либо достаточное емкое производство.

В условиях лесосибирского промышленного узла, учитывая имеющийся опыт по переработке кусковых отходов, достаточно обоснованным представляется использование этого сырья в производстве ДВП. При решении вопроса о возможности утилизации отработанной древесной зелени в качестве ингредиента ДВП поставлена серия опытов с добавлением в исходную массу разного количества этого сырья [2]. В экспериментах использовали сухую отработанную древесную зелень пихтоварения. После сушки ее перемалывали на мельнице для измельчения древесной зелени и просеивали. В опытах применяли фракции размером 0,2–0,8 мм. Ее добавляли в стандартную, потребляемую для изготовления ДВП смесь на стадии включения прочих добавок в количестве 4–16%. Смесь тщательно перемешивали и в дальнейшем перерабатывали в соответствии с принятой технологией производства плитного материала. Качество полученных плит оценивали по значению их физико-механических показателей определяемых стандартными методами, приведенными в ГОСТ 4598-86.

Проведенные исследования указывают на реальную возможность получения древесноволокнистых плит с добавкой отработанной древесной зелени пихты. Возможно включение в рабочую массу при производстве от 4 до 12% данного вторичного сырья. При этом основные характеристики плит находятся в границах стандарта: плотность – 910–1100 кг/м<sup>3</sup>, предел прочности на изгиб – 25–42 МПа, разбухание – 10–25%, водопоглощение за 24 ч – 20–32,5%. Наиболее чувствительным параметром в данном случае оказался последний параметр. В случае включения добавки в размере 12-15 % существенно падают качественные показатели плит, незначительно выходя за границы нормативов. При добавлении более 15% сухой отработанной зелени в рабочую массу происходит расслаивание получаемых плит, что, по-видимому, объясняется ослаблением связей добавки с волокном. Аналогичные результаты получаются при укрупнении размера добавляемой отработанной зелени. Кроме этого, добавляемое сырье обладает меньшей плотностью, что вызывает его всплывание при формировании древесноволокнистого ковра и неравномерное распределение по телу плиты и ковра, ведущее к отмеченным выше недостаткам.

Полученные данные обрабатывали статистически с использованием стандартных методов и программного комплекса Statistica. Их обработка позволяет построить математические модели, описывающие исследуемые процессы.

Зависимость анализируемых физико-механических показателей полученного материала от исследуемых параметров, с учетом введения отработанной древесной зелени в состав основной древесноволокнистой композиции, представлена выражениями:

– *плотности*

$$\rho = 969,5 - 17,389q - 54,469f + 1,049q^2 + 8,544q \cdot f + 80,469f^2; \quad (1)$$

– *прочности на изгиб*

$$Pr = 36,4 + 2,7q - 21,06f - 0,188q^2 + 10,86f^2 + 0,386q \cdot f; \quad (2)$$

– *набухания*

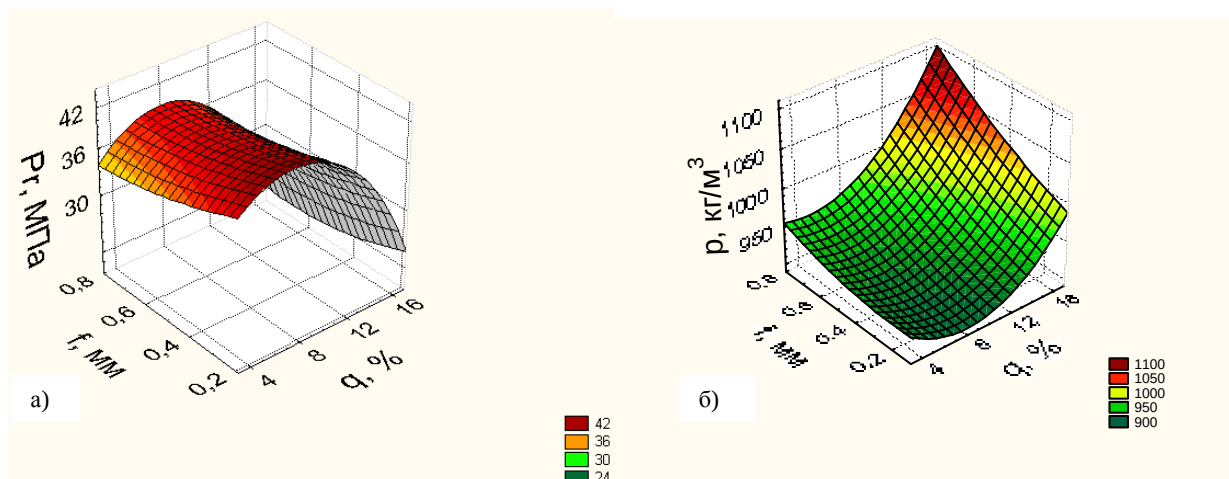
$$R = 16,65 - 1,836q - 5,438f + 0,105q^2 + 0,66q \cdot f + 3,125f^2; \quad (3)$$

– *водопоглощения*

$$S = 24,8188 - 1,5006q - 2,2563f + 0,093q^2 + 0,5337q \cdot f + 2,6563f^2, \quad (4)$$

где  $q$  – вклад древесной зелени в древесноволокнистой композиции, %;  $f$  – фракционный размер древесной зелени, мм;  $x$  – вид отработанной древесной зелени (1 – сырье после пихтоварения, 2 – этанольного экстрагирования).

Графические зависимости полученных моделей прочности на изгиб и плотности, характеризующие влияние входных факторов на выходную величину, представлены на рисунке.



Зависимость а) прочности на изгиб и б) плотности плит от вклада и размера частиц добавляемого сырья

Согласно данным исследования, для изготовления товарной продукции, соответствующей требованиям стандартов по основным оцениваемым параметрам (прочность на изгиб, плотность, водопоглощение и разбухание за 24 ч), допустимо включение в качестве добавки отработанной древесной зелени пихты сибирской после пихтоварения и этанольного экстрагирования. Ее максимальный вклад в плитный материал составляет 12%, размер частиц – от пыли до 0,4–0,6 мм. При соблюдении этих ограничений полученные изделия обладают более высокой плотностью и прочностью на изгиб, хотя и меньшими водопоглощением и разбуханием. Их органолептические показатели не уступают таковым стандартных плит ДВП. В промышленных условиях границы вклада и размера частиц отработанной древесной зелени могут быть расширены вследствие более качественного процесса формирования древесноволокнистого ковра на действующих производствах, нежели чем в лабораторных условиях.

### Список литературы

1. Лобанов В.В., Степень Р.А. Влияние биоценологических факторов на содержание и состав пихтового масла // Хвойные бореальные зоны. 1995. №2. С. 148–155.
2. Медведев С.О. Использование измельченной древесной зелени пихты сибирской в качестве добавки при производстве ДВП // Экология, рациональное природопользование и охрана окружающей среды. Красноярск, 2011. С. 120–121.

## ПОЛУЧЕНИЕ КОРМОВЫХ ПРОБИОТИКОВ НА ОСНОВЕ ФЕРМЕНТОЛИЗАТА ОТРУБЕЙ

**Л.В. Устюжанинова, В.И. Сушкова**

*Вятский государственный университет, ул. Московская, 36, Киров, 610000 (Россия),  
e-mail: ujilucy9i@gmail.com*

Широко известны пробиотические препараты на основе лактобактерий. Лактобактерии применяют в пищевой промышленности, в сельском хозяйстве, здравоохранении и других отраслях [1, 2]. В настоящее время совершенствование технологии получения пробиотических препаратов, содержащих лактобактерии, осуществляют в направлении поиска новых высокоактивных штаммов, оптимизации условий их ферментации и состава питательных субстратов.

Для нормального роста и развития лактобактерий необходимы субстраты со сложными органическими формами азота, с ростовыми веществами, которые они не способны синтезировать. Поэтому в качестве основы питательных субстратов для их ферментации применяют нейтрализованные гидролизаты сырья растительного и животного происхождения [1]. В промышленном производстве пробиотических препаратов используют молочно-гидролизатный питательный субстрат, а кормовых белковых добавок – ферментоллизаты зерноотходов [3, 4]. Пробиотик задают в корма по месту их производства или скармливания, что создает определенные трудности и сдерживает их использование. Поэтому имеет смысл добавлять их в кормовые белковые добавки, которые легче дозировать в комбикорма. В промышленном производстве кормовых белковых добавок с пробиотическими свойствами важно иметь общий субстрат как для ферментации сахаромикетов – продуцентов белка, так и лактобактерий, являющихся пробиотиками [4]. Существуют различные схемы тепловой и ферментативной



обработки крахмалсодержащего сырья с последующим культивированием микроорганизмов. Но в большинстве публикаций отсутствует количественная оценка эффективности данных процессов, что затрудняет выбор оптимальных вариантов.

Целью данной работы было определение оптимальных условий ферментативного гидролиза пшеничных отрубей комплексом ферментных препаратов и изучение возможности использования полученного ферментолизата отрубей в качестве субстрата для культивирования лактобактерий штамма *Lactobacillus casei* ВКПМ В-4990, обладающего пробиотическими свойствами.

Была исследована эффективность ферментативного гидролиза пшеничных отрубей при совместном действии следующих ферментных препаратов: амилазобутилин ГЗх, глюкоамилаза и Оптимаш<sup>TM</sup> BG, содержащего  $\beta$ -глюконазу и ксиланазу. Дозировку данных ферментных препаратов осуществляли согласно рекомендациям производителей в количестве 1,0 г/кг и 0,8 см<sup>3</sup>/кг условного крахмала и 0,05 г/кг сухих веществ соответственно. Ферментативный гидролиз пшеничных отрубей (химический состав: влажность 13,46 $\pm$ 0,21 мас.%; содержание легкогидролизуемых полисахаридов в абсолютно сухих пшеничных отрубях 50,33 $\pm$ 0,46 мас.%; содержание трудногидролизуемых полисахаридов в абсолютно сухих пшеничных отрубях 16,29 $\pm$ 0,42 мас.%) проводили после предварительной термообработки: гидромодуль 1 : 10, выдержка при температуре 100 °С в течение 15 мин. Было изучено влияние условий (время экспозиции, pH затора и температура) проведения процесса ферментативного гидролиза пшеничных отрубей на его эффективность. Эффективность гидролиза оценивали по степени осахаривания и степени конверсии легкогидролизуемых полисахаридов сырья. Результаты исследования представлены на рисунках 1–3.

Из представленных результатов видно, что оптимальными условиями совместного действия ферментных препаратов амилазобутилин ГЗх, глюкоамилаза и Оптимаш<sup>TM</sup> BG являются pH затора 4,7–5,0, температура 55 °С, время экспозиции 2 ч. При этом наблюдалась концентрация РВ и РВИ в ферментолизате 17,0 и 36,0 г/дм<sup>3</sup> соответственно; степень осахаривания ЛГ ПС сырья составила 39,6%, степень биоконверсии ЛГ ПС сырья – 83,7%.

При увеличении дозировки глюкоамилазы концентрация РВ в ферментолизате увеличивается до 27,0 г/дм<sup>3</sup>, при этом степень осахаривания ЛГ ПС сырья составила 62,8%.

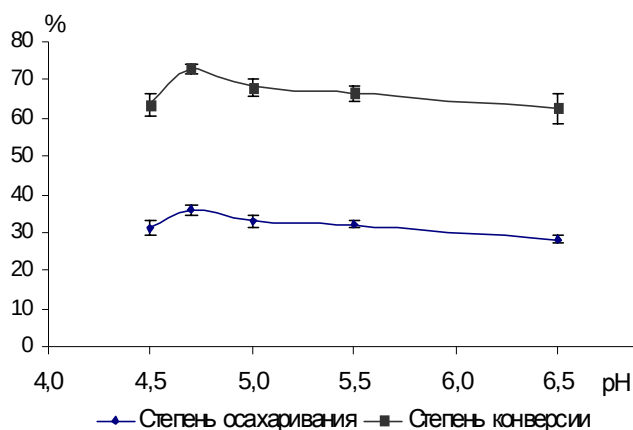


Рис. 1. Влияние pH затора на эффективность ферментативного гидролиза полисахаридов пшеничных отрубей при температуре 50 °С и времени экспозиции 2 ч

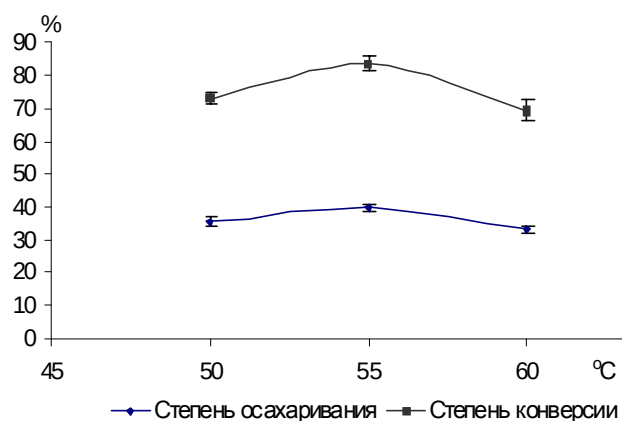


Рис. 2. Влияние температуры на эффективность ферментативного гидролиза полисахаридов пшеничных отрубей при pH затора 4,7 и времени экспозиции 2 ч

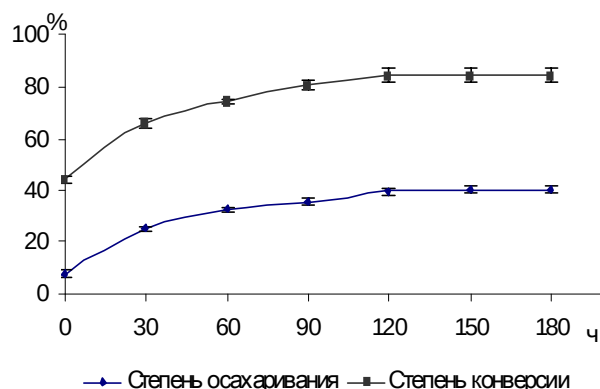


Рис. 3. Влияние времени экспозиции на эффективность ферментативного гидролиза полисахаридов пшеничных отрубей при температуре 55 °С и pH затора 4,7



Согласно паспорту, штамм *L. casei* ВКПМ В-4990 выделен из желудочно-кишечного тракта здорового поросенка, устойчив к полимиксину, мономицину, неомицину, стрептомицину, оксациллину, эритромицину. Нами исследованы следующие свойства данного штамма: антагонистическая активность, устойчивость к ряду веществ и к интервалу изменения pH 2,0–9,0. Антагонистическая активность штамма по отношению к *Bacillus cereus*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli* M17, *Staphylococcus aureus*, и *Pseudomonas aeruginosa* представлена в таблице. Как видно из представленных данных, штамм *L. casei* ВКПМ В-4990 обладает выраженной антагонистической активностью в отношении взятых тест-культур (табл.).

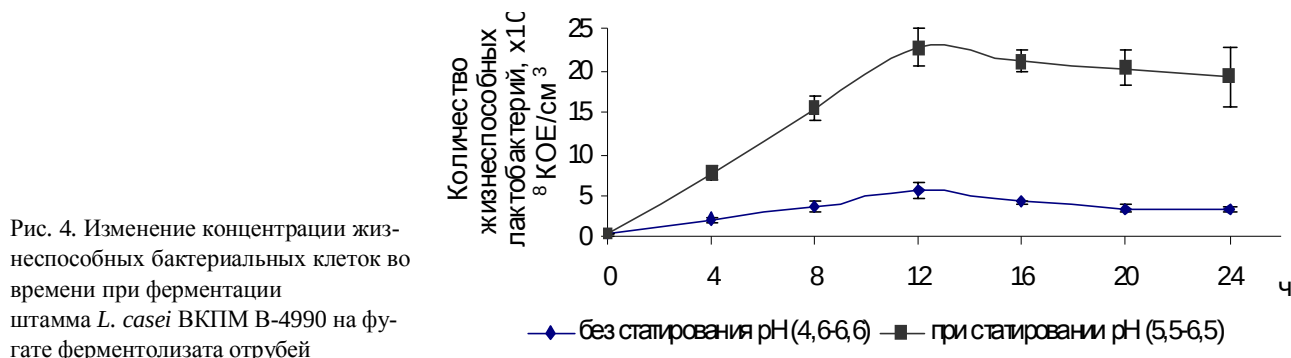
Исследуемый штамм устойчив к действию поваренной соли и желчи, слабоустойчив к фенолу. Максимальные концентрации данных веществ в субстрате, при которой наблюдался рост культуры (количество параллельных определений  $n=5$ ) составили (мас. %): поваренная соль – 9; желчь – 70; фенол – 0,4.

Данный штамм растет при pH от 4,0 до 9,0. При инкубировании в растворе соляной кислоты (pH 2,0) с добавлением пепсина в течение 3,5 часов снижение концентрации живых бактерий по сравнению с исходным значением составило от 2 до 4 lg КОЕ/см<sup>3</sup> в зависимости от активности взятой для исследования культуры, что говорит о достаточной устойчивости данного штамма к желудочному пищеварению.

При культивировании лактобактерий штамма *L. casei* ВКПМ В-4990 на фугате ферментализата отрубей максимальная концентрация жизнеспособных клеток наблюдалась к 12 ч ферментации (рис. 4) и составила  $2,3 \cdot 10^9$  КОЕ/см<sup>3</sup> при статировании pH и  $5,5 \cdot 10^8$  КОЕ/см<sup>3</sup> без статирования pH.

Определение антагонистической активности лактобактерий штамма *L. casei* ВКПМ В-4990 методом перпендикулярных штрихов

| Время инкубирования лактобактерий до посева тест-культур, сут | Зона задержки роста тест-культуры, мм |                          |                             |                              |                               |
|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------|
|                                                               | <i>Bacillus cereus</i>                | <i>Bacillus subtilis</i> | <i>Escherichia coli</i> M17 | <i>Staphylococcus aureus</i> | <i>Pseudomonas aeruginosa</i> |
| 1                                                             | 6,3±2,4                               | 4,0±1,3                  | 2,9±0,7                     | 1,3±0,6                      | 6,4±1,2                       |
| 2                                                             | 12,7±2,0                              | 11,8±1,3                 | 12,5±0,7                    | 1,4±0,7                      | 25,4±2,9                      |
| 3                                                             | 19,2±1,6                              | 20,0±1,2                 | 20,6±1,6                    | 6,3±1,2                      | 29,1±2,8                      |



Таким образом, с помощью биоконверсии зерносырья ферментами и микроорганизмами можно получить пробиотическую кормовую добавку для поросят с содержанием живых лактобактерий не ниже  $10^8$ – $10^9$  КОЕ/см<sup>3</sup>.

### Список литературы

1. Квасников Е.И., Нестеренко О.А. Молочнокислые бактерии и пути их использования. М., 1975. 384 с.
2. Панин А.Н., Малик Н.И. Пробиотики – неотъемлемый компонент рационального кормления животных // Ветеринария. 2006. №7. С. 3–6.
3. Сушкова В.И., Воробьева Г.И. Безотходная конверсия растительного сырья в биологически активные вещества. М., 2008. 216 с.
4. Неминущая Л.А. Технология производства и обеспечение качества синбиотиков ЛАКТОСУБИЛ-ФОРТЕ и АВИ-ЛАКТ-ФОРТЕ, эффективность их применения в птицеводстве: автореф. дис. ... докт. биол. наук. Щелково, 2011. 48 с.

## **ОПЫТ СОЗДАНИЕ МАЛЫХ ИННОВАЦИОННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ В ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ УЧРЕЖДЕНИЯХ НА ПРИМЕРЕ ООО «ЭКОХИМИЯ-УНИВЕРСУМ»**

**И.Б. Катраков, Н.Г. Базарнова, В.И. Маркин, Т.В. Верещагина**

*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656047 (Россия),  
e-mail: katrokov@chem.asu.ru*

С принятием Федерального закона №217-ФЗ от 02.08.2009 г. открыты новые возможности для повышения эффективности взаимодействия системы высшего профессионального образования с высокотехнологичным сектором, направленные на рост конкурентоспособности экономики.

Вузы и научные организации, являющиеся бюджетными учреждениями, получили возможность без согласия собственника быть учредителями (в том числе совместно с другими лицами) хозяйственных обществ в целях практического применения (внедрения) результатов интеллектуальной деятельности (РИД).

На кафедре органической химии АлтГУ более 35 лет ведутся разработки по комплексному использованию и переработке растительного сырья. В результате интеллектуальной деятельности накопился большой потенциал в виде заявок и патентов. Была проведена оценка объектов интеллектуальной собственности (ОИС).

Решение о создании малых инновационных предприятий (МИП) было поддержано на Ученом совете АлтГУ. А для начала регистрации предприятия необходим уставной капитал в виде интеллектуальной собственности и собственных денежных средств.

В декабре 2010 г. была подана заявка на участие в региональном конкурсе проектов «Новый Алтай – 2010»: «Производство и распространение на рынке нового экологически чистого вещества с широким спектром потребительских свойств, изготовленного по технологии безотходной переработке отходов растительного сырья новыми способами химического модифицирования». По результатам конкурса наш проект стал лауреатом (II место) в номинации «Перспективный инновационный проект» и получил финансовую поддержку, которая была направлена на формирование уставного капитала предприятия.

В январе 2011 г. при поддержке Ученого совета АлтГУ было принято решение о создании ООО «Экохимия-Универсум», которое было зарегистрировано в органе Федеральной налоговой службы 17 февраля 2011 г.

В июне 2011 г. был заключен договор с ЗАО «Завод защитных покрытий» (г. Бийск) на создание научно-технической продукции на основе использования пресс-масс, полученных кавитированным способом. Создана новая модификация арболита. Полученные средства пошли на создание опытного производства.

В октябре 2011 г. была подана заявка на участие в конкурсе по получению грантов от администрации Алтайского края на поддержку МИПов. И в ноябре был получен грант и заключен договор с Главным управлением экономики Алтайского края. Все полученные денежные средства пошли на приобретение оборудования для запуска производства биомиметического материала – стимулятора роста растений. В рамках Всероссийского съезда сельской молодежи проходила конференция «Государственная поддержка малого бизнеса» и данный проект вошел в пятерку перспективных инновационных проектов для агропромышленного комплекса Алтайского края, которые будет курировать губернатор. В этом направлении на май месяц запланированы полевые испытания в тепличном комбинате «Индустриальный».

С декабря 2011 г. был заключен договор с МИП «СХМ АлтГТУ», в котором предусматривается разработка строительных материалов на основе модифицированного растительного сырья.

Параллельно с проделанной работой был заключен лицензионный договор с ФГБОУ ВПО «АлтГУ» и представлены сведения в Центр экспертизы проектов для уведомления Министерства образования и науки о созданном предприятии и включения предприятия в реестр Минобрнауки РФ для использования упрощенной системы налогообложения (УСН) и сниженных взносов в фонды страхования, что несомненно благоприятно скажется на работе предприятия.

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

|                     |                                                                 |                  |                                         |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------|-----------------------------------------|
| Абилов Ж.А.         | 344                                                             | Беляков А.С.     | 395                                     |
| Абрамова Л.М.       | 286                                                             | Бенько Е.М.      | 104                                     |
| Авдеева Е.Ю.        | 259                                                             | Береговцова Н.Г. | 87, 90                                  |
| Агеев А.Я.          | 395                                                             | Березин Б.Д.     | 478                                     |
| Агеев М.А.          | 395                                                             | Березин Д.Б.     | 180, 478                                |
| Адекенов С.М.       | 181, 182, 228, 246, 256,<br>257, 343                            | Березин М.Б.     | 478                                     |
| Адекенова А.С.      | 257                                                             | Бессонова Н.М.   | 121                                     |
| Айбулатова С.В.     | 344                                                             | Близнякова Е.И.  | 69, 357                                 |
| Аким Э.И.           | 348                                                             | Блохина О.Л.     | 468                                     |
| Аким Э.Л.           | 399                                                             | Бобылева М.С.    | 239                                     |
| Акмаев Э.Р.         | 209                                                             | Боголицын К.Г.   | 92, 485, 488                            |
| Акушская А.С.       | 311                                                             | Боймирзаев А.С.  | 305                                     |
| Алаудинова Е.В.     | 291                                                             | Болдырев В.В.    | 174                                     |
| Алашкевич Ю.Д.      | 417, 413, 415, 417, 420,<br>422, 424, 425, 427, 429             | Болотник Е.В.    | 198                                     |
| Алексеев К.В.       | 510                                                             | Болотов В.М.     | 337                                     |
| Алексеева Л.И.      | 198                                                             | Боначева В.М.    | 271                                     |
| Алешина Л.А.        | 26, 28                                                          | Бондаренко Г.Н.  | 447                                     |
| Али А.              | 257                                                             | Ботиров Э.Х.     | 270, 271                                |
| Алинкина Е.С.       | 322, 324                                                        | Бубеев А.Т.      | 472                                     |
| Альметкина Л.А.     | 177                                                             | Бугаенко М.Б.    | 436, 438                                |
| Альмурзин Н.Д.      | 181                                                             | Будаева В.В.     | 22, 28, 37, 46, 53, 75, 77,<br>100, 386 |
| Андреева О.В.       | 150                                                             | Буданцева Н.А.   | 474                                     |
| Антонов А.В.        | 427, 429                                                        | Будников Г.К.    | 190, 474                                |
| Анциферова М.В.     | 249                                                             | Буркова В.Н.     | 124, 390                                |
| Арефьева О.Д.       | 486                                                             | Бурлакова Е.Б.   | 322, 324                                |
| Артемкина Н.А.      | 499                                                             | Бывшев А.В.      | 79                                      |
| Асланова М.С.       | 203                                                             | Быховцова Ю.В.   | 31, 32                                  |
| Атабекян Л.В.       | 200                                                             | Бычков А.Л.      | 99, 376, 467                            |
| Атажанова Г.А.      | 181, 228, 235                                                   | Варданян Л.Р.    | 200                                     |
| Атьман О.П.         | 348                                                             | Варданян Р.Л.    | 200                                     |
| Ауглов С.А.         | 110                                                             | Васильева Н.Ю.   | 170                                     |
| Ахмаджонов З.И.     | 355                                                             | Васильева О.Ю.   | 229                                     |
| Бабаева Е.Ю.        | 480                                                             | Васильева С.Ю.   | 208                                     |
| Бабкин В.А.         | 183, 273, 508, 510                                              | Ведерников Д.Н.  | 302                                     |
| Базарнова Н.Г.      | 24, 48, 51, 52, 65, 93, 108,<br>110, 111, 113, 462, 466,<br>526 | Велешко А.Н.     | 474                                     |
| Бакулин В.Т.        | 24                                                              | Велешко И.Е.     | 474                                     |
| Балдандоржиева М.В. | 199                                                             | Великородов А.В. | 249                                     |
| Балдынова Ф.П.      | 472                                                             | Велямов М.Т.     | 257                                     |
| Барбаш В.А.         | 67                                                              | Веприкова Е.В.   | 458                                     |
| Барышников С.В.     | 87                                                              | Верещагина Т.В.  | 505                                     |
| Батов В.А.          | 442                                                             | Веселкова Н.С.   | 491                                     |
| Батчаева Ю.А.       | 249                                                             | Видинеев М.П.    | 320                                     |
| Бахшыева Н.Ч.       | 250                                                             | Винокуров А.Ю.   | 61                                      |
| Белаш Д.Ю.          | 147                                                             | Войнов А.Н.      | 433                                     |
| Беленок М.Г.        | 152                                                             | Войнов Н.А.      | 433, 434                                |
| Белоусов М.В.       | 40                                                              | Волкова О.В.     | 273                                     |
| Белый В.А.          | 464                                                             | Волобой Н.Л.     | 260                                     |
| Белых Е.В.          | 490                                                             | Володченко И.И.  | 60                                      |
|                     |                                                                 | Воробьева А.К.   | 322, 324                                |
|                     |                                                                 | Воробьева Е.А.   | 113                                     |
|                     |                                                                 | Воронин И.А.     | 420                                     |

|                      |              |                  |                                                                                         |
|----------------------|--------------|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| Воронина А.В.        | 357          | Евсеев М.М.      | 408                                                                                     |
| Вураско А.В.         | 69, 357, 449 | Евстафьев С.Н.   | 303                                                                                     |
| Вшивкова И.А.        | 79           | Ерастов А.С.     | 157                                                                                     |
| Высочина Г.И.        | 264          | Еременко О.Н.    | 364                                                                                     |
| Вьюков А.А.          | 239          | Еремина А.О.     | 63, 452, 455                                                                            |
| Вялых Е.А.           | 292          | Еремина В.И.     | 276                                                                                     |
| Габдуллина Г.Т.      | 177          | Ерофеева А.А.    | 424                                                                                     |
| Гаврилова Н.А.       | 488          | Ершова Ю.М.      | 334                                                                                     |
| Гадецкая А.В.        | 344          | Есенбаева А.Е.   | 181, 182                                                                                |
| Галиханов М.Ф.       | 403          | Есякова О.А.     | 497                                                                                     |
| Галкин Е.Г.          | 157, 286     | Ефанов М.В.      | 125                                                                                     |
| Гараев Э.А.          | 265          | Ефимов Н.А.      | 450                                                                                     |
| Гарифуллин Б.Ф.      | 148          | Ефремов А.А.     | 196, 210, 212, 214, 216,<br>218, 220, 222, 223, 230,<br>289, 300, 332, 436, 438,<br>493 |
| Гарынцева Н.В.       | 85           | Ефремов Г.И.     | 442                                                                                     |
| Гатилов Ю.В.         | 256          | Ефремов Е.А.     | 214, 230, 493                                                                           |
| Герасимов В.С.       | 332          | Жабаева А.Н.     | 343                                                                                     |
| Герт Е.В.            | 477          | Жанымханова П.Ж. | 257                                                                                     |
| Гисматулина Ю.А.     | 22           | Жданов А.А.      | 490                                                                                     |
| Гоготов А.Ф.         | 362, 387     | Жданова А.В.     | 292                                                                                     |
| Головина В.В.        | 63, 452, 455 | Жижаев А.М.      | 513                                                                                     |
| Головченко В.В.      | 34           | Жукова О.П.      | 433, 434                                                                                |
| Голубничая М.С.      | 326          | Жуковская Н.А.   | 141                                                                                     |
| Гончаренко О.Э.      | 266          | Жусупова Г.Е.    | 344                                                                                     |
| Горина Я.В.          | 34           | Заболотная А.М.  | 369                                                                                     |
| Горовой П.Г.         | 266, 267     | Завьялкина Д.А.  | 72                                                                                      |
| Григорьева Н.П.      | 19, 346      | Заздравных Л.Ю.  | 111                                                                                     |
| Григорьева О.В.      | 295          | Замай Т.Н.       | 174                                                                                     |
| Гришечко Л.И.        | 87, 90       | Зарипова А.З.    | 41                                                                                      |
| Гришковец В.И.       | 147          | Заяц Ю.Н.        | 348                                                                                     |
| Грязина Е.Ф.         | 83           | Звездина С.В.    | 478                                                                                     |
| Гурьев А.М.          | 40           | Зверева В.И.     | 480                                                                                     |
| Гусакова М.А.        | 92, 485, 488 | Земнухова Л.А.   | 114, 116, 339, 470, 486                                                                 |
| Гуськов С.А.         | 183          | Зенищева А.В.    | 208                                                                                     |
| Даваа В.В.           | 510          | Зибарева Л.Н.    | 273, 276                                                                                |
| Давляшин К.С.        | 71           | Зиганшина Э.Р.   | 190                                                                                     |
| Дам Тхи Тхань Хай    | 362, 387     | Зиновьев Г.О.    | 342                                                                                     |
| Данилов В.Г.         | 83           | Зиятдинова Г.К.  | 190, 474                                                                                |
| Дворникова Л.Г.      | 260          | Знаткова А.В.    | 450                                                                                     |
| Дегтярев О.В.        | 209          | Зобов В.В.       | 152                                                                                     |
| Демакова М.Я.        | 154          | Золовкина А.Г.   | 260                                                                                     |
| Денисова М.Н.        | 33, 35       | Золотухин В.Н.   | 46, 53, 75, 386                                                                         |
| Джалмаханбетова Р.И. | 181, 182     | Зотова Е.Е.      | 187                                                                                     |
| Джан Т.В.            | 295          | Зубарева Н.Д.    | 233                                                                                     |
| Дикусар Е.А.         | 139, 141     | Зубец О.В.       | 477                                                                                     |
| Дирацуян А.А.        | 422          | Зубов А.В.       | 329                                                                                     |
| Дмитрук А.Ф.         | 60, 440      | Зубов В.А.       | 329                                                                                     |
| Докторова Л.Ю.       | 206          | Зубов И.Н.       | 92                                                                                      |
| Домрачев Д.В.        | 229          | Зубов К.В.       | 329                                                                                     |
| Дорогайкина Д.А.     | 111          | Зыкова И.Д.      | 220, 222, 223, 332                                                                      |
| Дрикер Б.Н.          | 69, 357      | Ибраева А.С.     | 333                                                                                     |
| Дубинская В.А.       | 230          | Иванов А.А.      | 390                                                                                     |
| Дудикова Г.Н.        | 257          | Иванов И.П.      | 455, 513                                                                                |
| Дулькин Д.А.         | 401          | Иванова В.Д.     | 206                                                                                     |
| Душкин А.В.          | 183          | Иванова Г.А.     | 206                                                                                     |
| Дымова О.В.          | 287          |                  |                                                                                         |
| Дычко К.А.           | 515, 517     |                  |                                                                                         |
| Евдокимов А.Н.       | 381          |                  |                                                                                         |

|                   |                    |                    |                                                                 |
|-------------------|--------------------|--------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Иванова И.К.      | 327                | Колосов П.В.       | 93, 111                                                         |
| Иванова Н.В.      | 508, 510           | Колташева А.В.     | 449                                                             |
| Иванова С.З.      | 508                | Комарова Е.В.      | 244, 337                                                        |
| Иванченко Н.М.    | 158                | Коновалова Е.Ю.    | 295                                                             |
| Ивасенко С.А.     | 257                | Константинова С.А. | 397                                                             |
| Ивкова А.В.       | 216                | Коптелова Е.Н.     | 165                                                             |
| Илакова А.А.      | 121                | Копылова И.Е.      | 480                                                             |
| Иларионов С.А.    | 292                | Корж А.П.          | 40                                                              |
| Ильин А.А.        | 80                 | Корж Е.Н.          | 147                                                             |
| Ильина С.А.       | 129                | Королева А.А.      | 366                                                             |
| Ильясов С.Г.      | 359                | Королькова И.В.    | 170                                                             |
| Имашева Н.М.      | 293                | Коропачинская Н.В. | 80                                                              |
| Инагамов С.Я.     | 355                | Коротков А.Н.      | 397                                                             |
| Инишева Л.И.      | 121                | Корулькин Д.Ю.     | 297, 298, 318                                                   |
| Исаева Е.В.       | 97                 | Коршиков В.А.      | 515                                                             |
| Итжанова Х.И.     | 343                | Корякина В.В.      | 327                                                             |
| Кавун В.Я.        | 114                | Косман В.М.        | 316                                                             |
| Кадырова Т.В.     | 210                | Костикова В.А.     | 264                                                             |
| Казаков Я.В.      | 350                | Костыро Я.А.       | 273, 510                                                        |
| Кайгородов К.Л.   | 80                 | Котельникова Н.Е.  | 31, 32                                                          |
| Калюта Е.В.       | 48, 52, 108        | Котова Д.Л.        | 208                                                             |
| Каминский И.П.    | 210                | Краснов Е.А.       | 34, 210, 259                                                    |
| Каниболоцкая Л.В. | 326                | Круглов Д.С.       | 335                                                             |
| Каницкая Л.В.     | 362, 387           | Круглова М.Ю.      | 335                                                             |
| Капуцкий Ф.Н.     | 477                | Кручин С.О.        | 180                                                             |
| Карасева А.Ю.     | 277                | Крысанова Т.А.     | 208                                                             |
| Каргин В.Ф.       | 447                | Куатбеков Н.А.     | 135, 137                                                        |
| Каретникова Н.В.  | 79                 | Кувшинова Л.А.     | 31                                                              |
| Каримов А.        | 270                | Кудрикова Л.Е.     | 315                                                             |
| Каримова О.А.     | 286                | Кузиванова О.А.    | 287                                                             |
| Каряка Н.С.       | 206                | Кузнецов А.Г.      | 399                                                             |
| Касумова Г.К.     | 284                | Кузнецов Б.Н.      | 43, 63, 83, 85, 87, 90, 158,<br>161, 167, 170, 452, 511,<br>513 |
| Касымова Д.       | 344                | Кузнецова О.Ю.     | 133                                                             |
| Катаев В.Е.       | 148, 150, 152      | Кузнецова С.А.     | 163, 172, 174, 458, 511                                         |
| Катраков И.Б.     | 113, 432, 466, 526 | Кукина Т.П.        | 253, 293                                                        |
| Кащенко Н.И.      | 262                | Куковинец О.С.     | 41                                                              |
| Каян Е.С.         | 342                | Куликов Н.С.       | 239                                                             |
| Квашнина Е.Ю.     | 51, 52             | Куликова М.В.      | 501                                                             |
| Кедельбаев Б.Ш.   | 135, 137           | Курбанова Ф.К.     | 282                                                             |
| Кемениев Н.В.     | 436, 438           | Курзин А.В.        | 381                                                             |
| Кенесов Б.Н.      | 228                | Курилов Д.В.       | 233                                                             |
| Кенжебеков А.О.   | 343                | Куркин В.А.        | 255, 309, 311                                                   |
| Киселёв В.П.      | 436, 438           | Куркина А.В.       | 307                                                             |
| Кишкентаева А.С.  | 181, 182           | Курчанова Е.А.     | 93                                                              |
| Клименко С.В.     | 295                | Кустов А.В.        | 478                                                             |
| Книгин О.А.       | 348                | Кутакова Н.А.      | 165                                                             |
| Князева Ю.А.      | 399                | Кухленко А.А.      | 373                                                             |
| Ковалев В.И.      | 425                | Куценко С.А.       | 61                                                              |
| Ковалева А.В.     | 326                | Кучин А.В.         | 53, 100, 101, 154, 366                                          |
| Коваленко М.В.    | 348                | Кушнир Е.Ю.        | 110                                                             |
| Ковернинский И.Н. | 401                | Лагуткина Е.В.     | 49, 106                                                         |
| Ковшун А.А.       | 486                | Лазарев А.С.       | 466                                                             |
| Кожевников С.Ю.   | 401, 405, 407      | Ларина Г.В.        | 121                                                             |
| Кожухов В.А.      | 415                | Лашманова Е.А.     | 287                                                             |
| Кожухова Н.Ю.     | 415                | Лебедев Н.А.       | 19, 346                                                         |
| Козлов В.А.       | 450                |                    |                                                                 |
| Козлов Н.Г.       | 141                |                    |                                                                 |

|                     |                                                 |                   |               |
|---------------------|-------------------------------------------------|-------------------|---------------|
| Лебедева Е.Л.       | 481                                             | Минь Нгуен Туан   | 302           |
| Левданский А.В.     | 43, 158, 161, 167                               | Миронов М.Е.      | 145           |
| Левданский В.А.     | 43, 158, 161, 167                               | Миронов П.В.      | 291, 491      |
| Левчук А.А.         | 387                                             | Мирошниченко В.В. | 378           |
| Ледник С.А.         | 434                                             | Мисин В.М.        | 191           |
| Лепехова С.А.       | 510                                             | Митрофанов Р.Ю.   | 28, 46, 72    |
| Лесишина Ю.О.       | 60, 440                                         | Михайленко М.А.   | 174           |
| Лешок А.А.          | 332                                             | Михаилиди А.М.    | 462           |
| Лигостаева Ю.В.     | 185                                             | Мишарина Т.А.     | 322, 324      |
| Литвиненко Ю.А.     | 333, 334                                        | Мовсумов И.С.     | 265           |
| Лобанова М.А.       | 92                                              | Мороз В.Н.        | 407           |
| Ломовский И.О.      | 184                                             | Морозов А.А.      | 177           |
| Ломовский О.И.      | 99, 127, 375, 376, 467                          | Морозов С.В.      | 273           |
| Лубсандоржиева П.Б. | 199                                             | Морозова О.Г.     | 491           |
| Лузина О.А.         | 143                                             | Мударисова Р.Х.   | 41            |
| Лунин В.В.          | 102, 104                                        | Музычкина Р.А.    | 297, 298, 318 |
| Лютикова М.Н.       | 251                                             | Мусина Л.Р.       | 403           |
| Люханова И.В.       | 28                                              | Мустафин Р.Н.     | 319           |
| Магеррамов М.А.     | 203                                             | Мухамедов Г.И.    | 355           |
| Мазко О.Н.          | 260                                             | Мышенцева Ю.Б.    | 237           |
| Макаренко А.А.      | 408                                             | Мягчилов А.В.     | 266, 267      |
| Макаренко Н.В.      | 114, 116                                        | Мяделец М.А.      | 229           |
| Макаров В.В.        | 180                                             | Нагиева Д.Н.      | 250           |
| Макаров В.Г.        | 316                                             | Назмутдинова Е.Е. | 196           |
| Макарова Е.И.       | 53, 55, 386                                     | Наймушина Л.В.    | 268, 277      |
| Макарова О.Г.       | 315                                             | Нарчуганов А.Н.   | 300           |
| Маланина О.О.       | 205                                             | Нестеров Е.Е.     | 429           |
| Малков Ю.А.         | 508                                             | Неудачина Л.К.    | 481           |
| Мальцева Е.В.       | 124                                             | Низамов И.С.      | 177           |
| Маляр Ю.Н.          | 163, 174                                        | Никиташина А.Д.   | 152           |
| Мамлеева Н.А.       | 102                                             | Никитина С.А.     | 305           |
| Мамылов С.Г.        | 127                                             | Никитченко Н.В.   | 237           |
| Манахова Т.Н.       | 350                                             | Никифоров А.Ф.    | 357           |
| Мандре Ю.Г.         | 348                                             | Никифорова Т.Е.   | 450           |
| Манисова О.Р.       | 104                                             | Николаев Е.С.     | 392           |
| Маркин В.И.         | 51, 52, 93, 95, 108, 111,<br>113, 462, 466, 526 | Николаева Н.В.    | 260           |
| Мартьянов Е.М.      | 177                                             | Николенко Ю.М.    | 470           |
| Марченко Р.А.       | 413, 417                                        | Никольский С.Н.   | 397           |
| Маслакова Т.И.      | 357, 449                                        | Новинюк Л.В.      | 503           |
| Масленников П.В.    | 242                                             | Новожинов В.А.    | 125           |
| Маслов С.Г.         | 468                                             | Новожилов Е.В.    | 120, 490      |
| Матвеева В.И.       | 268                                             | Носов А.И.        | 474           |
| Матонина Н.А.       | 120                                             | Нугманов О.К.     | 19, 346       |
| Матцат Ю.В.         | 155                                             | Нусинович Д.С.    | 346           |
| Махотина Л.Г.       | 399                                             | Обрезкова М.В.    | 353           |
| Медведев С.О.       | 495, 522                                        | Оводов Ю.С.       | 34            |
| Медведева Е.Н.      | 183, 508                                        | Огиенко А.Г.      | 33            |
| Мелех Н.В.          | 26                                              | Одинцова О.И.     | 450           |
| Мелкадзе Р.Г.       | 279                                             | Оленников Д.Н.    | 262           |
| Мельник А.В.        | 267                                             | Орлов С.Е.        | 373           |
| Меркулов Е.Б.       | 114                                             | Остапенко А.А.    | 407           |
| Мертин Э.В.         | 69, 357, 449                                    | Остроухова Л.А.   | 183, 508      |
| Метелева Е.С.       | 183                                             | Оффан К.Б.        | 218           |
| Микова Н.М.         | 455, 513                                        | Павлов И.Н.       | 367, 386      |
| Микушина И.В.       | 65, 108                                         | Павлова Л.В.      | 237           |
| Минакова А.Р.       | 69                                              | Пазухина Г.А.     | 71            |
|                     |                                                 | Пай З.П.          | 155           |

|                   |                       |                   |                    |
|-------------------|-----------------------|-------------------|--------------------|
| Панасенко А.Е.    | 339                   | Селянина С.Б.     | 483                |
| Панкова А.С.      | 326                   | Семенихин И.Д.    | 480                |
| Парфенова Л.Н.    | 483                   | Семенов А.А.      | 259                |
| Паршикова В.Н.    | 520                   | Сергеев А.Д.      | 348                |
| Пен Р.З.          | 79, 491               | Серкеров С.В.     | 250, 282, 284      |
| Первова И.Г.      | 449                   | Сиддиков Г.У.     | 270                |
| Петренко Е.В.     | 520                   | Сизова Н.В.       | 193                |
| Петров К.А.       | 152                   | Симкина С.Ю.      | 291                |
| Петрова Е.Н.      | 510                   | Синицина О.И.     | 253                |
| Петрова С.Н.      | 205, 216              | Скворцова А.Е.    | 446                |
| Петрушева Н.А.    | 427, 429              | Скворцова Г.П.    | 163, 170, 172, 174 |
| Пикозина М.А.     | 58                    | Скиба Е.А.        | 53, 100, 384, 386  |
| Пиляева О.С.      | 218                   | Скрипников А.М.   | 63                 |
| Платонов И.А.     | 237                   | Скрипова Н.Н.     | 366                |
| Плехова Е.Л.      | 440                   | Скурыдина Г.П.    | 172                |
| Подрезова А.А.    | 244                   | Слобода А.А.      | 485                |
| Пожарицкая О.Н.   | 316                   | Смаилова Ж.Р.     | 256                |
| Поликарпов А.П.   | 139                   | Смирнов И.В.      | 260                |
| Полина С.А.       | 214, 216              | Смирнова М.А.     | 177                |
| Политов А.А.      | 184                   | Смолин А.С.       | 392                |
| Поляков Н.А.      | 230                   | Соколов Д.Н.      | 143                |
| Полякова Н.В.     | 470                   | Соколова Л.И.     | 266, 267           |
| Пономарева Н.И.   | 187                   | Соколова С.Н.     | 259                |
| Попов С.А.        | 298, 299              | Солдаткина Л.М.   | 457                |
| Попова И.С.       | 507                   | Сонин С.С.        | 433                |
| Поткин В.И.       | 139, 141              | Сопин А.В.        | 432                |
| Правдивцева О.Е.  | 255                   | Ставникова Л.В.   | 497                |
| Прибыткова Л.Н.   | 183                   | Стародубцева Ж.А. | 491                |
| Разговоров П.Б.   | 131, 379              | Степень Р.А.      | 495, 497, 520, 522 |
| Разговорова М.П.  | 131, 379              | Стёпин С.Г.       | 141                |
| Рахимова Б.Б.     | 256, 257              | Степычева Н.В.    | 446                |
| Реутов В.А.       | 369                   | Столповская Е.В.  | 273                |
| Романов А.Н.      | 501                   | Сторожева А.А.    | 449                |
| Роцин В.И.        | 225, 302, 327, 342    | Стрельцова Е.Д.   | 233                |
| Рубцова С.А.      | 154                   | Стреляева А.В.    | 233                |
| Руденко Н.Б.      | 511                   | Стригунов В.В.    | 113                |
| Рудковский А.В.   | 452                   | Стробыкина И.Ю.   | 148, 150, 152      |
| Румянцева Е.В.    | 474                   | Струкова Е.Г.     | 214                |
| Рыжова Г.Л.       | 515, 517              | Струсовская О.Г.  | 320                |
| Рычков Д.А.       | 375                   | Судакова И.Г.     | 85                 |
| Рябинина Е.И.     | 187                   | Судариков Д.В.    | 154                |
| Рязанов М.А.      | 31                    | Сухоженко А.В.    | 382                |
| Рязанова Т.В.     | 58, 97, 129, 364, 460 | Сушкова В.И.      | 382, 523           |
| Рязанова Т.К.     | 309                   | Сысоева М.А.      | 133, 206, 305, 474 |
| Рязанцев О.Г.     | 228                   | Танхаева Л.М.     | 262                |
| Сабирзянова Г.Р.  | 177                   | Тарабанько В.Е.   | 80, 118, 177       |
| Саввин П.Н.       | 244, 337              | Тарасова А.В.     | 41                 |
| Савельева А.В.    | 390                   | Тарасова Л.С.     | 90                 |
| Савченко Ю.А.     | 381                   | Тарчигина Н.Ф.    | 442                |
| Садырбеков Д.Т.   | 228                   | Ташкараев Р.А.    | 135                |
| Сажина Н.Н.       | 191                   | Тигунцева Н.П.    | 303                |
| Сакович Г.В.      | 37, 53, 100, 359, 386 | Титова О.И.       | 48                 |
| Салахутдинов Н.Ф. | 143                   | Тихомирова Г.В.   | 129                |
| Сатаева Ж.И.      | 135, 137              | Тихонова Т.А.     | 460                |
| Селзард А.        | 87, 90                | Тлегенов Р.Т.     | 141                |
| Селиверстова А.А. | 276                   | Толстиков Г.А.    | 145                |
| Селявин А.В.      | 131, 379              | Торгашов В.И.     | 477                |

|                     |                   |                   |                             |
|---------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------|
| Торлопов М.А.       | 101               | Чепрасова М.Ю.    | 51, 52, 462                 |
| Третьяков С.И.      | 165               | Черкасов Р.А.     | 180                         |
| Трифорова А.Д.      | 381               | Черкашин В.А.     | 359                         |
| Трофимова Н.Н.      | 273, 508          | Черкашина О.М.    | 129                         |
| Трошина А.В.        | 225               | Черняк Е.И.       | 273                         |
| Трубников А.Н.      | 239               | Черняк М.Ю.       | 177                         |
| Труфанова М.В.      | 483               | Чесноков Н.В.     | 63, 172, 452, 455, 458, 513 |
| Турдыбеков К.М.     | 256               | Чибиряев Д.А.     | 77                          |
| Турецкова В.Ф.      | 260, 315          | Чижов А.П.        | 434, 437                    |
| Туров Ю.П.          | 251               | Чинь Х.Ф.         | 327                         |
| Тынчерова А.А.      | 313               | Чудина А.И.       | 63                          |
| Тырков А.Г.         | 209               | Чупрова Н.А.      | 58                          |
| Тюлькова Ю.А.       | 364               | Чухарева Н.В.     | 468                         |
| Тюникова Г.А.       | 49, 106           | Чухчин Д.Г.       | 120                         |
| Тюнина М.А.         | 515, 517          | Шабиев Р.О.       | 392                         |
| Удальцов В.А.       | 71                | Шаклеин А.С.      | 395                         |
| Удоратина Е.В.      | 53, 100, 101, 464 | Шалахметова Т.М.  | 344                         |
| Ум Б.Х.             | 298, 299          | Шаполова Е.Г.     | 99                          |
| Умарова А.          | 344               | Шарахова Е.Ф.     | 507                         |
| Уразова Т.С.        | 467               | Шарыпов В.И.      | 87, 90                      |
| Устинов А.Ю.        | 470               | Шахтштейндер Т.П. | 174                         |
| Устинович О.В.      | 491               | Шевченко А.О.     | 397                         |
| Устюжанинова Л.В.   | 523               | Шевченко А.С.     | 297, 298                    |
| Утегенова А.Ж.      | 293               | Шендрик А.Н.      | 326                         |
| Фаткуллина Л.Д.     | 322, 324          | Шернюков А.В.     | 143                         |
| Федоров Н.И.        | 286               | Шиков А.Н.        | 316                         |
| Федорова О.С.       | 460               | Шимова Ю.С.       | 291                         |
| Феллер С.В.         | 93, 95            | Ширеторова В.Г.   | 371                         |
| Фетисова О.Ю.       | 447               | Шиц Е.Ю.          | 327                         |
| Фролова Н.С.        | 93                | Шичкина Е.С.      | 337                         |
| Фролова С.В.        | 31, 101           | Шмидт Э.Н.        | 299                         |
| Фролова Т.С.        | 253               | Шпатов А.В.       | 298, 299                    |
| Хабибрахманова В.Р. | 305               | Шуваева О.В.      | 467                         |
| Хазиев Р.Ш.         | 313               | Шульц Э.Э.        | 145                         |
| Хайбуллин Р.Н.      | 152               | Шункевич А.А.     | 139                         |
| Халилова И.У.       | 286               | Шушеначева А.М.   | 218                         |
| Ханина М.А.         | 185               | Щеглова Т.А.      | 233                         |
| Ханчич О.А.         | 163, 172          | Щербаков Ю.Н.     | 260                         |
| Хардыкайнен А.Н.    | 24, 432           | Щербакова Т.П.    | 31, 32, 53, 100, 101        |
| Харитонов Ю.В.      | 145               | Щипицына О.С.     | 196                         |
| Харичев О.Е.        | 442               | Щитовская Е.В.    | 486                         |
| Харланов А.Н.       | 102               | Ювченко А.П.      | 139                         |
| Харченко У.В.       | 116               | Юдина Н.В.        | 124, 390                    |
| Хвиюзов С.С.        | 92                | Юлдашев М.П.      | 270                         |
| Хлебникова Т.Б.     | 155               | Юмаева Л.Р.       | 133                         |
| Холомейдик А.Н.     | 470               | Юнусов М.С.       | 286                         |
| Хохрина Е.А.        | 298, 299          | Юсенко Е.В.       | 289                         |
| Хуршкайнен Т.В.     | 366               | Юсифова Дж.Ю.     | 265                         |
| Царев Г.И.          | 327               | Юсубов М.С.       | 40                          |
| Цой Е.А.            | 339               | Яковишин Л.А.     | 147                         |
| Цой М.А.            | 297, 298          | Якушева А.А.      | 46                          |
| Цуканов С.Н.        | 77                | Яровой И.Р.       | 147                         |
| Цыганова С.И.       | 447               | Яроцкий С.В.      | 382                         |
| Цыпышева И.П.       | 286               | Яценкова О.В.     | 63, 83                      |
| Челбина Ю.В.        | 80                |                   |                             |



*Научное издание*

**НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ**

*МАТЕРИАЛЫ  
V ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ*

Публикуется в авторской редакции

Подготовка оригинал-макета: В.И. Маркин

Дизайн обложки: Т.И. Котикова

Подписано в печать 22.03.2012. Формат 60 × 84/8. Бумага офсетная. Печать трафаретная. Усл. печ. л. 52,9. Тираж 200 экз. Заказ 77

---

Издательство Алтайского государственного университета:  
656049, г. Барнаул, ул. Димитрова, 66

Типография «Графикс»: Барнаул, ул. Ползунова, 45Б